

Thermochemische Energieversorgungsnetzwerke

Zusammenfassung

Thermochemische Energieversorgungsnetzwerke (TCN) bieten die Möglichkeit einer verlustlosen Langzeitspeicherung und weisen gegenüber thermischen Netzwerken eine hohe Speicherdichte auf. Damit kann diese Technologie einen wesentlichen Beitrag zur Energieversorgung auf Basis fluktuierender, regenerativer Energiequellen im Niedertemperaturbereich (Wärmeversorgung, Klimatisierung und industrielle Trocknungsprozesse) leisten, welche derzeit einen bedeutenden Anteil am Gesamtenergiebedarf aufweist. Grundlegend beruht die Technologie auf dem Prinzip einer Absorptionswärmepumpe. Dabei wird der Prozess jedoch nicht als ein Gesamtprozess, bei dem die Teilprozesse simultan an einem Ort ablaufen, betrachtet, sondern als ein Netzwerk von sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt ablaufender Teilprozesse, welche mit dem jeweils vorherrschenden Umgebungszustand interagieren und über den Austausch von konzentrierten Elektrolytlösungen verbunden sind.

Mit dem vorliegenden Beitrag soll ein möglichst breites Interesse an der bisher wenig bekannten Technologie Thermochemischer Netzwerke initiiert und ein Ausgangspunkt für die Entwicklung technischer Anwendungen zur Verfügung gestellt werden. Deshalb richtet sich der Artikel nicht nur an Wissenschaftler, denen die Thematik vertraut ist, sondern auch an Ingenieure, welche sich mit der Anwendung und Umsetzung von Energieversorgungssystemen beschäftigen. So ist es ein Anliegen der Autoren, im ersten Teil des Artikels zunächst eine Vorstellung von der Wirkung einer chemischen Potentialdifferenz in Form von Konzentrationsunterschieden in Elektrolytlösungen zu vermitteln, was für das Verständnis von Absorptionsprozessen notwendig ist. Dabei wird die exergetische Betrachtung in den Vordergrund gestellt, welche für die Beschreibung von nicht-autarken (d.h. nicht unabhängig vom Umgebungszustand arbeitenden) thermischen Speichersystemen vorteilhaft ist.

Gegenüber autarken Speicher- und Transportsystemen, wie z.B. Fernwärme, ist die Auslegung und der Betrieb Thermochemischer Netzwerke komplizierter, da ein sich ständig in Veränderung befindlicher Umgebungszustand berücksichtigt werden muss. Der zweite Teil des Berichtes beschäftigt sich mit Berechnungsansätzen zur thermodynamischen Auslegung und Optimierung Thermochemischer Energieversorgungssysteme. Dabei werden zunächst anwendungsspezifische Bewertungsgrößen zur Auswahl geeigneter *Thermochemischer Fluide (TCF)* bzw. Elektrolytlösungen definiert. Im Anschluss wird das Vorgehen zur Auslegung und Optimierung von Netzwerkanwendungen anhand von exergetischen Übertragungswirkungsgraden und Speicherdichten behandelt.

Im letzten Teil des Artikels werden die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten Thermochemischer Netzwerke sowie Auswahlkriterien für Thermochemische Fluide betrachtet. Dabei wird eine systematische Einteilung der Teilsysteme vorgenommen. Ergänzt werden die theoretischen Ausführungen durch Hinweise auf praktische Anwendungen, die u.a. aus eigener mehrjähriger Entwicklungstätigkeit resultieren.

1. Motivation

Die Deckung des zunehmenden Bedarfs an Nutzenergie stellt aktuell eine der grössten Herausforderungen für die Menschheit dar. Konventionelle Versorgungsstrukturen auf Basis fossiler und nuklearer Energieträger sind aufgrund der damit verbundenen massiven Beeinträchtigung der Lebensbedingungen (Klimaveränderung, Verschlechterung der Luft- und Wasserqualität) sowie der Konkurrenz um abnehmende und ungleichmässig verteilte Ressourcen nicht mehr in der Lage, den Bedarf langfristig zu befriedigen.

Eine Lösung der Problematik wird bereits seit einigen Jahrzehnten durch die Umgestaltung der Nutzenergieversorgung auf sogenannte regenerative Energiequellen, d.h. einer unmittelbaren, direkten (Solarkraftwerke, Photovoltaik und Solarthermie) und indirekten (Wind- und Wasserkraft) Nutzung der Sonnenenergie, angestrebt. Dies führte zur Entwicklung leistungsfähiger, technischer Energiewandlungssysteme, mit denen es möglich wäre, den Bedarf an Nutzenergie mit den zur Verfügung stehenden regenerativen Ressourcen ohne gravierende Beeinträchtigung der Lebensbedingungen abzudecken. Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, den Verbrauch fossiler und nuklearer Energiereserven zu reduzieren oder die Beeinträchtigung der Lebensbedingungen durch die Erzeugung von Nutzenergie zu reduzieren (z.B. konnte der Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre trotz massiver Bemühungen bisher nicht verhindert werden).

Die Ursache hierfür besteht darin, dass der Nutzen von Energie durch einen Bedarf definiert wird, der nicht nur an eine bestimmte *Qualität* (z.B. Licht, Wärme oder mechanische Arbeit), sondern auch an einen bestimmten *Ort* und einen bestimmten *Zeitpunkt* gekoppelt ist. Neben Energiewandlungsprozessen (Wandlung von Sonnenenergie in eine durch den Bedarf bestimmte Energieform) werden also auch Prozesse zur verlustarmen Speicherung und zum Transport benötigt.

Durch eine thermodynamische Analyse können zielgerichtet Lösungswege für diese Problematik gefunden werden. Mit der Postulierung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz: Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden und ist damit überall und zu jedem Zeitpunkt in ausreichender Menge vorhanden) wird die Energieversorgungsproblematik nicht einfach darauf beschränkt, eine gewünschte Energiemenge zur Verfügung zu stellen. Vielmehr rückt der Nutzwert von Energie, welcher unter Erkenntnis des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik durch die Definition der Entropie eines Systems bzw. deren Veränderung quantifiziert werden kann, in den Vordergrund. Die Qualität von Energie (sowie deren Transport und Speicherbarkeit) lässt sich damit anhand von sogenannten Potentialen quantifizieren. So wird z.B. für den Transport von Materie ein mechanisches Potential (Druckunterschied) und für den Transport von Wärme ein thermisches Potential (Temperaturunterschied) benötigt. Das chemische Potential ist für die Veränderung von Materialeigenschaften (d.h. für chemische Reaktionen und die Änderung von Aggregatzuständen) verantwortlich. Ausgehend von dieser Betrachtungsweise können bei Energieumwandlungs-, Transport- und Speicherprozessen zwar keine Energieverluste auftreten, sehr wohl aber qualitative Verluste (welche quantitativ durch die damit verbundene Entropieproduktion bestimmt werden kann).

Eine weitverbreitete technische Anwendung, welche auf den thermodynamischen Erkenntnissen des zweiten Hauptsatzes beruht, ist die Wärmepumpe (Abbildung 1). In einem Wärmepumpenprozess wird qualitativ hochwertige Energie (z.B. elektrische Energie P_E) zur Anhebung der Qualität von nicht nutzbarer Energie (z.B. der in unserer

Umgebung vorhandenen Wärmeenergie \dot{Q}_0) in nutzbare Wärmeenergie (z.B. Heizwärme \dot{Q}_H) genutzt.

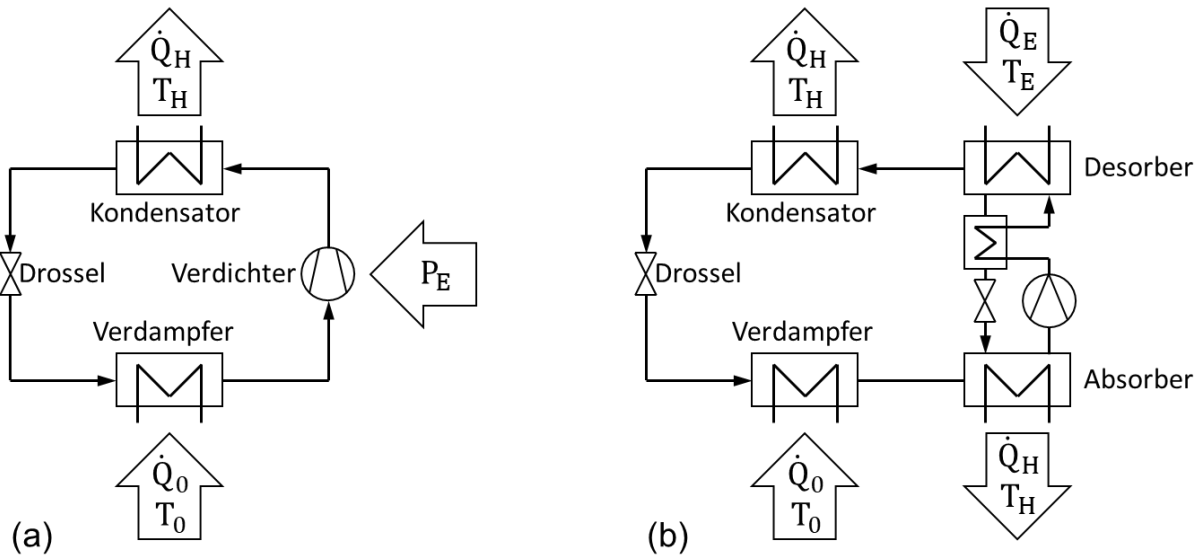


Abbildung 1: Elektrisch (a) und thermisch (b) angetriebene Wärmepumpe

Thermische Energie lässt sich anhand des Temperaturunterschiedes zur Umgebungstemperatur qualitativ bewerten. Eine anschauliche Bewertungsgröße ist dabei die Exergie [1, 2]. Nach der exergetischen Bewertungsmethode lässt sich jede Form von Energie mit Bezug auf einen definierten Umgebungszustand in Exergie und Anergie aufteilen. (Der Anergieanteil kann unter Umständen, z.B. bei einer sehr niedrigen Systemtemperatur, auch einen negativen Wert aufweisen.) Exergie beschreibt den Energieanteil, der sich unter Mitwirkung eines gegebenen Umgebungszustandes vollständig in jede andere Energieform umwandeln lässt. Anergie lässt sich nicht in Exergie umwandeln. Bei jedem natürlichen Prozess findet eine Umwandlung von Exergie in Anergie statt (Exergieverlust), wodurch thermodynamische Verluste anschaulich beschrieben werden können. Mit einer thermodynamischen Analyse lässt sich z.B. sehr einfach die, mit einer elektrischen Wärmepumpe maximal erzeugbare Nutzwärmemenge \dot{Q}_H^{rev} (auf einem Heiztemperaturniveau T_H) in Bezug auf die benötigte elektrische Antriebsenergiemenge P_E berechnen, wenn der Zustand der Umgebung, aus der Wärme entnommen werden kann, bekannt ist (Umgebungstemperatur T_0). (Gleichung 1) Der in den Anlagenkomponenten auftretende Exergieverlust, welcher anhand einfacher Bilanzierung berechnet werden kann, ist genau die Menge an elektrischer Energie, die für den realen Prozess zusätzlich aufgewendet werden muss, um den gleichen Nutzen (Nutzwärmemenge) zu erhalten.

$$\frac{\dot{Q}_H^{\text{rev}}}{P_E} = \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right)^{-1} \quad (1)$$

Ausgehend von dieser Betrachtungsweise können Energiewandlungsprozesse wie z.B. Wärmekraftwerk, Wärmepumpe und Kältemaschine in Dis- und Synproportionsierungsprozesse unterteilt werden (Abbildung 2). [3] Dabei kann das Qualitätsniveau einer (auf einem Temperaturniveau T_H) vorhandenen Wärmeenergie auf ein Nutzenergieniveau ($T_N > T_H$; $T_N = \infty$ für mechanische oder elektrische Energie) erhöht werden, indem deren Anergieanteil durch Wärmeabfuhr an die Umgebung (bei

Umgebungstemperatur T_0) reduziert wird. Andererseits kann die Qualität einer vorhandenen Energiequelle (Temperaturniveau T_E) verringert werden, ohne thermodynamische Verluste (Exergieverlust) hinnehmen zu müssen, wenn diese mit Energie aus der Umgebung (Temperaturniveau T_0) vereinigt wird. Dies wird z.B. in einem Wärmepumpenprozess umgesetzt.

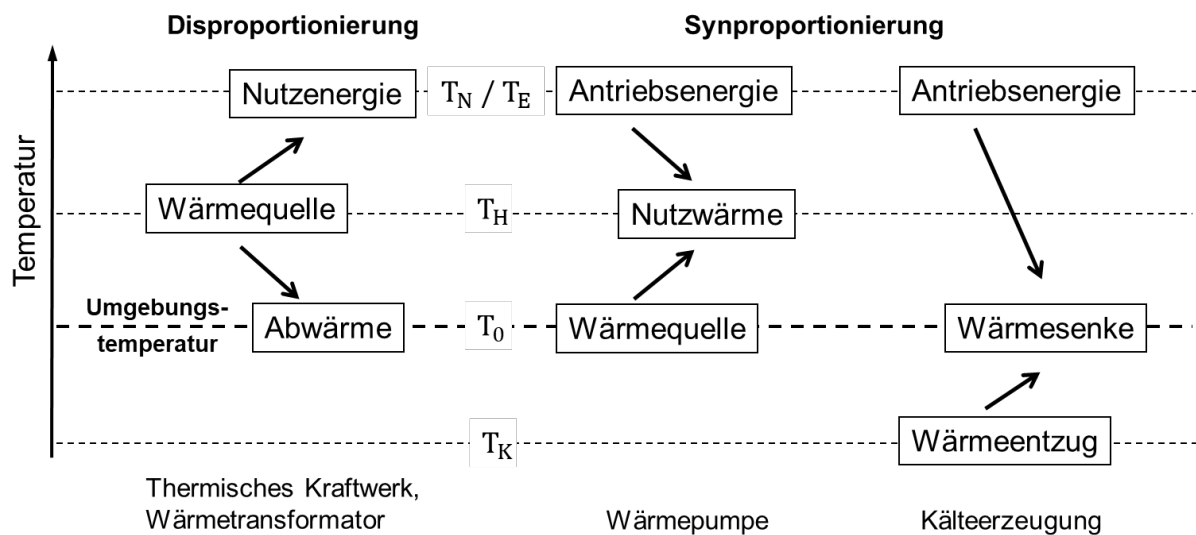


Abbildung 2: Dis- und Synproportionierungsprozesse

Nun gibt es hinsichtlich des Speicher- und Transportvermögens grosse Unterschiede zwischen verschiedenen Energiearten und Potentialen:

- Ein thermisches Potential (Temperaturunterschied) lässt sich nicht über beliebig lange Zeiträume verlustlos speichern (Beispiel: Warmwasserspeicher). Wärmeträger können nicht beliebig langsam transportiert werden, da ansonsten der Nutzen (z.B. hohe Vorlauftemperatur bei der Fernwärmeversorgung) verloren geht.
- Ein mechanisches Potential (Druckunterschied) lässt sich über längere Zeit verlustlos speichern (Beispiel: Druckluftspeicher), jedoch ist die auf das Volumen bezogene Energiedichte niedrig und der Aufwand (Druckbehälter) recht hoch.
- Ein chemisches Potential lässt sich mit geringem Aufwand über sehr lange Zeit verlustlos speichern (z.B. fossile Energieträger oder konzentrierte Salzlösung in einem luftdichten Behälter).
- Elektrische Energie lässt sich über weite Distanzen mit geringem Aufwand und vertretbaren Verlusten transportieren. Die Speicherung elektrischer Energie ist dagegen mit einem sehr hohen Aufwand und grossen Verlusten verbunden.
- Der Transport thermischer Energie ist sehr aufwendig und mit hohen Verlusten verbunden. Die Speicherung thermischer Energie hingegen ist mit vertretbarem Aufwand möglich. Verluste sind bei kleinen Speichern recht hoch.

Der Technische Aufwand für Energiewandlungsprozesse sowie die dabei auftretenden Qualitätsverluste nehmen in der Regel mit dem Qualitätsunterschied zwischen Antriebsenergie und Nutzenergie zu. So sind z.B. technische Anlagen, welche elektrische Energie aus Abwärme niedriger Temperatur generieren (z.B. ORC-

Anlagen), im Vergleich zu Verbrennungskraftanlagen ökonomisch oft nicht sehr effizient.

Für Energieversorgungssysteme können folgende Grundsätze definiert werden:

- Das Energieniveau (bzw. die Energiequalität) des Energieträgers sollte keine grosse Differenz zum benötigten Nutzenergieniveau aufweisen.
- Die im Energieträger gespeicherte Energieform (bzw. das darin gespeicherte Potential) sollte über lange Zeiträume nicht verloren gehen. Dies ist insbesondere bei weiten Transportdistanzen und grossem zeitlichen Versatz zwischen Erzeugung und Nutzung von Bedeutung.
- Der technische Aufwand und der Energiebedarf für den Transport und die Speicherung des Energieträgers soll niedrig sein.
- Der Ressourcenverbrauch und die Umweltbelastung, welche mit der Beschaffung bzw. Herstellung und der Entsorgung (bzw. dem Recycling) der Energieträger und der Transport-, Speicher- und Umwandlungsanlagen verbunden ist, sollte ebenfalls möglichst gering sein.

Betrachtet man Energietransport-, -wandlungs- und -speicherprozesse in natürlichen Organismen, kann man dieses Prinzip einfach erkennen. So wird hier elektrische Energie vordergründig zur Informationsübertragung verwendet, da sich diese Energieform sehr effizient und schnell transportieren lässt. Speicherprozesse nutzen dagegen chemische Energie (d.h. es wird ein chemisches Potential gespeichert). Ausgleichsprozesse zur Stabilisierung von Zelldruck und Temperatur arbeiten dezentral und nutzen oft Elektrolytlösungen.

Der energetische Aufwand für Prozesse zur Regulierung von Wärme, Klima und Feuchte verschlingt derzeit einen grossen Anteil des gesamten Nutzenergiebedarfs. Über 40% des Energiebedarfes der Schweiz [4] und weltweit ca. 50% [5] betrifft Anwendungen in diesem Bereich. Der Anteil des Energiebedarfes von Trocknungsprozessen am gesamten Energiebedarf der Industrie beträgt 12% bis 25% [6].

Betrachtet man solche Prozesse als einen durch jahreszeitliche und im Verlauf eines Tages auftretende Temperatur- und Luftfeuchteschwankungen (welche an verschiedenen Orten auch gegensätzlich auftreten) notwendigen *Ausgleich* anstatt eines Bedarfes an Nutzenergie, so wird klar, dass hierfür vordergründig *Speicher-* und *Transportmöglichkeiten* benötigt werden. Der Einsatz elektrischer Systeme erscheint aus dieser Perspektive weniger sinnvoll, da sich diese Energieform nur mit einem erheblichen Aufwand speichern lässt.

Ein *Speichernetzwerk*, welches in der Lage ist, einen saisonalen *Ausgleich* im Nieder-temperaturbereich (Heiz-, Kühl- und Klimatisierungsprozesse sowie industrielle Trocknungsprozesse) unter vertretbarem Aufwand, ohne den Verbrauch knapper Ressourcen und die Beeinträchtigung unseres Lebensraumes zu ermöglichen, soll im Folgenden vorgestellt werden. Mit einem solchen System lassen sich sehr effizient grosse Energiemengen in langsam ablaufenden Prozessen bewegen. Damit eignet sich die Technologie vordergründig für die Grundlastversorgung. Die Kombination mit Nutzenergieerzeugeranlagen, welche durch eine qualitativ hochwertige Energie (elektrische und chemische Energie) angetrieben werden und eine effiziente Spitzenlastversorgung ermöglichen, ist durchaus sinnvoll.

Ein solches Thermochemisches Energieversorgungsnetzwerk beruht auf der Nutzung eines in konzentrierten Elektrolytlösungen gespeicherten chemischen Potentials (bzw. einem *Potentialunterschied* im Vergleich zum Umgebungszustand mit geringer Elektrolytkonzentration im Wasser), mit dem nicht nutzbare Energie, welche z.B. der Umgebung entnommen wird, in nutzbare Wärme- oder Kälteenergie umgewandelt, oder die Verschiebung eines Aggregatzustandes (Trocknung) bewirkt werden kann. Der Vorschlag, Elektrolytlösungen für Energieversorgungssysteme zu verwenden, ist nicht neu und wurde z.B. bereits in einer 1977 erschienenen Veröffentlichung von N. Isshiki [7] mit verschiedenen Anwendungen beschrieben. Kürzlich wurde das Thema im Rahmen von zwei durch die Europäische Union und den Schweizerischen Nationalfond geförderten Horizon-2020 Projekten, H-DisNet und TheGreefa, wieder aufgegriffen [8, 9, 10, 11], was den Autoren die Möglichkeit gab, sich mit der Thematik tiefer auseinander zu setzen.

2. Betrachtung eines Energieversorgungssystems als Wärmepumpe

Bei dem hier beschriebenen Energieversorgungssystem (Abbildung 3) handelt es sich um die Anwendung einer vielseitig angewandten Technologie (Absorptionswärmepumpenprozess, Abbildung 1b) in einem neuen Kontext. Dieser sieht die Teilprozesse (Verdampfen, Absorbieren, Desorbieren und Kondensieren), welche traditionell als simultan ablaufender Gesamtprozess betrachtet werden, in einer sowohl räumlichen als auch zeitlichen Aufspaltung. Ein Thermochemisches Netzwerk verbindet diverse Desorber-Kondensator-Komponenten (Erzeuger-Anlagen), in denen dezentral vorhandene Energie- bzw. Potentialquellen (z.B. Abwärme, Solarthermie oder überschüssige elektrische Energie) dazu genutzt werden, ein chemisches Potential (bzw. ein *Potentialunterschied* im Vergleich zum Umgebungszustand) zu generieren, über weite Entfernungen mit mehreren Verdampfer-Absorber-Komponenten (Verbraucher-Anlagen), in denen durch Abbau des chemischen Potentials zeitversetzt und dezentral Nutzenergie (Wärme, Kälte, Luftentfeuchtung) gewonnen werden kann.

Als Arbeitsmittel des Wärmepumpenprozesses bietet sich Wasser an, da dies in unserer Umwelt in grossem Masse vorhanden ist. Ein Transport ist somit in reiner Form nicht notwendig (Abbildung 3: Verbindung zwischen Kondensator und Verdampfer) und es lassen sich auch atmosphärisch offene Prozesse integrieren, die entweder das Potential der ungesättigten feuchten Luft nutzen (Erzeuger-Anlagen mit Verdunstungsprozess, Kapitel 5.1.2) oder die Luftfeuchte direkt beeinflussen (Verbraucher-Anlagen mit Absorptionsluftwäscher, Kapitel 5.2.2).

Als Absorbentien können wässrige Salzlösungen, Säuren oder Basen sowie auch organische Substanzen (z.B. Triethylenglycol) eingesetzt werden, welche eine grosse Affinität gegenüber Wasser besitzen (bzw. hygroskopisch reagieren). Dabei sind insbesondere bei atmosphärisch offenen Prozessen gelöste Stoffe zu bevorzugen, welche eine hohe Siedepunktdifferenz gegenüber Wasser aufweisen, wodurch ein Übergang des Absorbats in die Atmosphäre leicht verhindert werden kann. Auch der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten (z.B. 1-Ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphat) ist denkbar, wenn diese mit vertretbarem Aufwand hergestellt werden können.

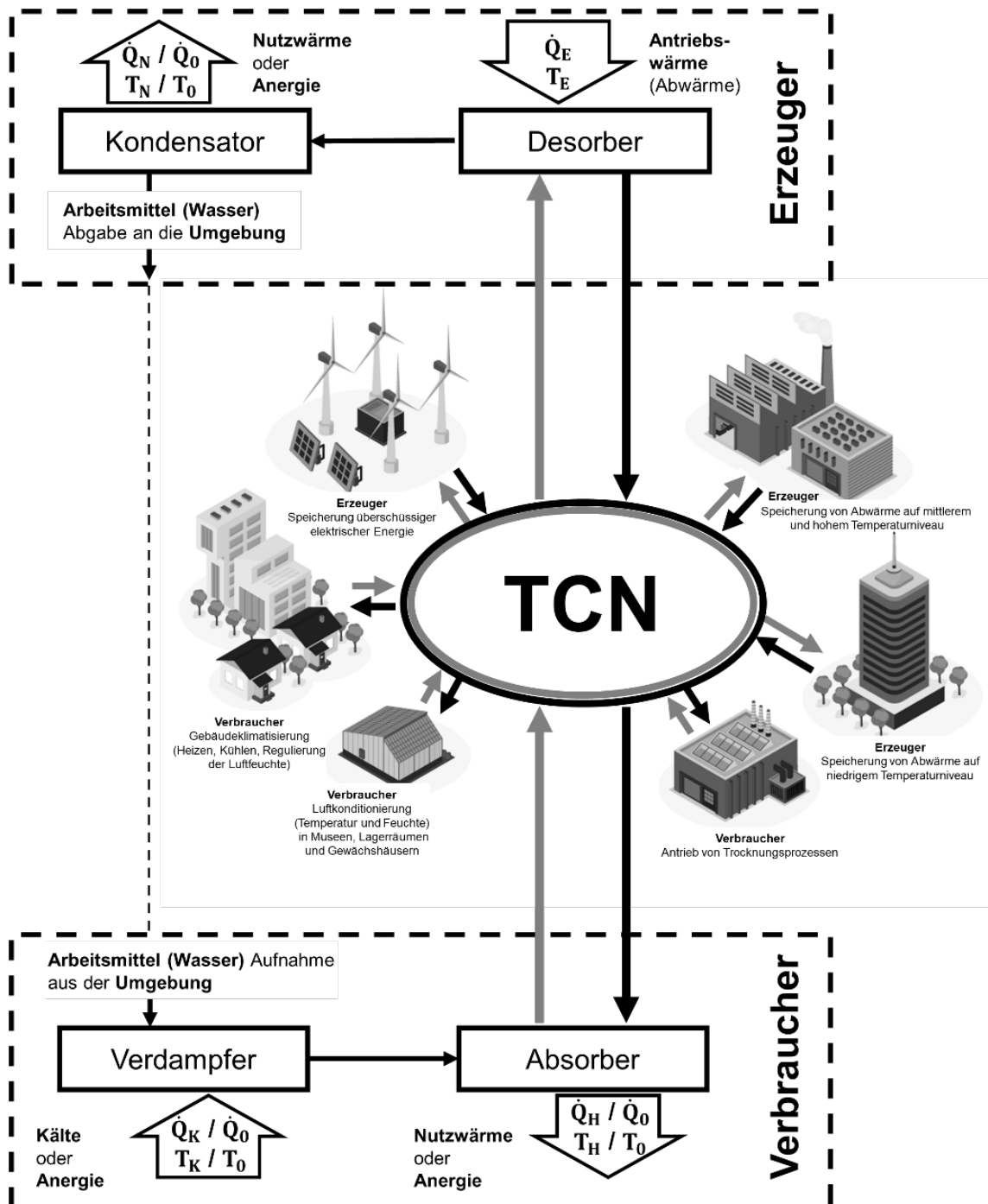


Abbildung 3: Thermochemisches Energieversorgungsnetzwerk (TCN)

In einer Elektrolytlösung besitzt das Arbeitsmittel Wasser gegenüber der reinen Substanz ein niedrigeres chemisches Potential ($\mu_{EL}^W < \mu_W$, siehe Kapitel 3). Der Potentialunterschied vergrößert sich mit zunehmender Stoffkonzentration der gelösten Komponente ξ_E . Bedingt durch die Veränderung des chemischen Potentials vom flüssigen Arbeitsmittel verschiebt sich das Phasengleichgewicht zwischen dem gasförmigen Arbeitsmittel (Wasserdampf) und dem Arbeitsmittel in der Elektrolytlösung gegenüber dem Phasengleichgewicht des Einstoffsystems (Wasserdampf – reines flüssiges Wasser). Je nach Prozessgestaltung kann diese, auf die Wirkung des chemischen Potentials beruhende Verschiebung des Phasengleichgewichtes, in Form eines thermischen Potentials (Temperaturhub ΔT_{EL})

oder in Form eines mechanischen Potentials (Druckabsenkung Δp_{EL} oder Reduzierung der Luftfeuchte ΔX_L bei offener Prozessgestaltung) genutzt werden (Abbildung 4). Im Kapitel 3.2 wird der Zusammenhang zwischen den drei Potentialen anhand von konkreten Rechenbeispielen demonstriert (Abbildungen 12 bis 15).

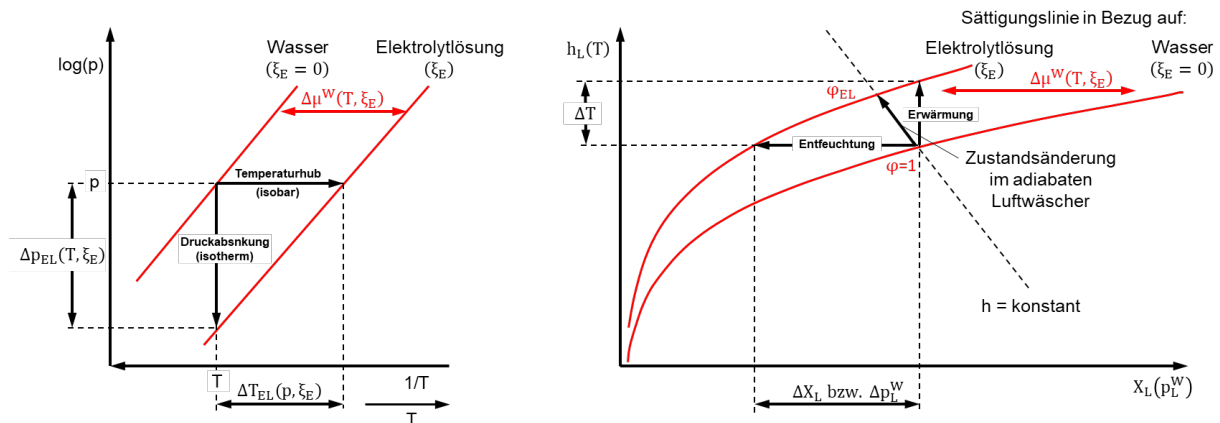


Abbildung 4: Veranschaulichung der Umwandlung eines chemischen Potentialunterschiedes in einen thermischen oder mechanischen Potentialunterschied in einem Dampfdruckdiagramm ($\log(p)$ - $1/T$ -Diagramm) und in einem Mollier-Diagramm (h - X -Diagramm) für feuchte Luft

Das in der Elektrolytlösung gespeicherte chemische Potential wird über ein Rohrleitungsnetzwerk zwischen den Erzeuger-Anlagen (Desorber-Kondensator-Komponente) und den Verbraucher-Anlagen (Verdampfer-Absorber-Komponente) transportiert. Dabei weist der Vorlauf (vom Erzeuger zum Verbraucher) eine niedrigere Konzentration an Arbeitsmittel (Wasser) bzw. eine höhere Elektrolytkonzentration (ξ_E) auf als der Rücklauf (vom Verbraucher zum Erzeuger). In die Vor- und Rücklaufleitungen können zur Pufferung der zeitlichen Diskrepanz zwischen Erzeugung und Bedarf Speicherbehälter installiert werden. Der wesentliche Vorteil einer Elektrolytlösung als "Potentialträger" gegenüber herkömmlichen Wärmeträgermedien (z.B. Heisswasser in Fernwärmenetzen) besteht darin, dass das gespeicherte Potential über beliebig lange Zeiträume verlustlos erhalten bleibt. Daraus resultiert auch ein wesentlich geringerer Energiebedarf für den Transport, da dieser - verglichen mit konventionellen Wärmeversorgungsnetzen - mit einer sehr viel geringeren Strömungsgeschwindigkeit realisiert werden kann.

Im Vergleich zu Adsorptionsprozessen, welche z.B. in sorptionsgestützten Klimatisierungsanlagen eingesetzt werden [12], ist die erzielbare Veränderung des chemischen Potentials beim Absorptionsprozess deutlich geringer. Da jedoch der Transport von Feststoffen wesentlich aufwendiger ist als der von Flüssigkeiten, eignen sich Adsorbentien weniger für eine Netzwerklösung. Eine Kombination ortsfester Adsorptionsspeicher mit einem TCN ist dagegen denkbar.

Möglich ist auch die Kombination eines TCN mit einem Wärme- oder Kältenetz (hybrides Energieversorgungsnetzwerk), indem die Elektrolytlösung mit einer Temperatur ungleich der Umgebungstemperatur transportiert wird. Damit wird die Energiedichte im Transportmedium erhöht, jedoch kann, im Gegensatz zum chemischen Potential, die fühlbare Wärme nicht verlustlos im Medium gespeichert werden.

Das Einsatzspektrum Thermochemischer Netzwerke ist sehr gross und umfasst sowohl industrielle Prozesse (z.B. Trocknungsprozesse) als auch die Gebäudeklimatisierung. Vorteilhaft bei Klimatisierungsanlagen ist die Möglichkeit einer simultanen (d.h. in einem Prozessschritt realisierbaren) Einstellung von Lufttemperatur und -feuchte - darin liegt das Potential für eine neue Generation der Gebäudeklimatisierung.

Ein Nachteil Thermochemischer Energieversorgungsnetze gegenüber thermischen Netzen ist deren Komplexität. Thermische Netze stellen ein *autarkes* System dar, welches nicht durch den jeweils vorherrschenden Umgebungszustand beeinflusst wird. (Der Bedarf an Wärmeenergie hängt dagegen massgeblich vom Umgebungszustand ab.) Beim thermochemischen System handelt es sich um ein *Nicht-autarkes Speichersystem*, welches mit der Umgebung kommuniziert. Dies muss bei der Auslegung und Optimierung solcher Systeme berücksichtigt werden.

3. Speicherung und Nutzung von Exergie in Form eines verminderten chemischen Potentials des Arbeitsmediums Wasser in einem TCF

Thermochemische Energieversorgungs- und Speichernetzwerke nutzen einen chemischen Potentialunterschied des Arbeitsmediums Wasser, um mit dessen Hilfe nicht nutzbare Energie aus der Umgebung (Umgebungswärme = Anergie) in nutzbare Energie (Wärme auf höherem Temperaturniveau, Kälte oder mechanische Energie = Exergie) umzuwandeln.

Das chemische Potential einer Substanz kann als ein Mass für die Fähigkeit, physikalische und chemische Prozesse auszulösen, verstanden werden. Besitzt beispielsweise ein Stoff in der Gasphase ein höheres chemisches Potential als in einer flüssigen Phase, so ist dieser bestrebt, vom gasförmigen zum flüssigen Zustand zu wechseln. Ist das chemische Potential in beiden Aggregatzuständen gleich (d.h. es wechseln zeitgleich genauso viele Teilchen von der flüssigen in die Gasphase wie umgekehrt), spricht man von einem Phasengleichgewicht (Abbildung 5a). Wird der, sich im Phasengleichgewicht zur Gasphase befindlichen flüssigen Phase, ein Fremdstoff zugemischt (schwarze Teilchen in Abbildung 5), welcher aufgrund seines geringen Dampfdruckes nicht in die Gasphase wechseln kann, so entsteht ein Ungleichgewicht, da weniger Teilchen in die Gasphase wechseln als umgekehrt von der Gasphase in die flüssige Phase. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass sich an der Phasengrenzfläche nun weniger Teilchen befinden, welche das Vermögen besitzen, in die Dampfphase zu wechseln (Abbildung 5b). Das Phasengleichgewicht ist wieder hergestellt, wenn sich weniger Teilchen in der Gasphase befinden (niedrigerer Druck, Abbildung 5c). Mit zunehmender Konzentration an Elektrolytionen nimmt folglich der Dampfdruck des Wassers in einer Elektrolytlösung ab. Da Wassermoleküle eine stärkere Bindung zu den Elektrolytionen aufweisen, als zu den benachbarten Wassermolekülen, wird deren Bestreben, in die gasförmige Phase zu wechseln, durch die Präsenz der Elektrolytionen zusätzlich vermindert (Abbildung 5d). Das chemische Potential des Wassers in einer konzentrierten Elektrolytlösung ist geringer als in reinem, flüssigem Wasser.

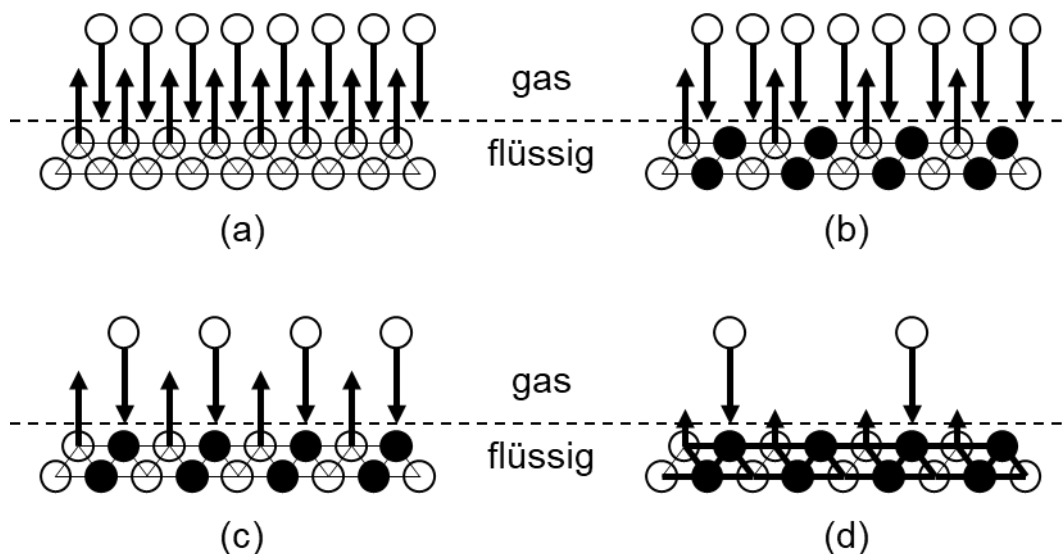


Abbildung 5: Phasengrenze flüssig-gasförmig

- (a) Phasengleichgewicht eines reinen Stoffes
- (b) Ungleichgewicht durch Zumischung eines Stoffes, welcher nicht in die Gasphase übergeht; Wechselwirkungen zwischen allen Teilchen in der Flüssigphase sind gleich
- (c) Phasengleichgewicht zwischen einem reinen Stoff in der Gasphase und einem Stoffgemisch in der flüssigen Phase; Wechselwirkungen zwischen allen Teilchen in der Flüssigphase sind gleich
- (d) Phasengleichgewicht zwischen einem reinen Stoff in der Gasphase und einem Stoffgemisch in der flüssigen Phase, wobei die weissen Teilchen von den schwarzen Teilchen mehr angezogen werden als von den weissen Teilchen

Im folgenden Kapitel wird zunächst erläutert, wie eine solche Potentialdifferenz ($\Delta\mu^W$) dazu genutzt werden kann, Umgebungswärme in Nutzenergie umzuwandeln. Aus einfachen thermodynamischen Zusammenhängen wird die Berechnung des chemischen Potentialunterschiedes und somit der damit gespeicherten Exergie (E_{EL}) abgeleitet. Weitere Kenngrößen, wie das Vermögen eine Temperaturänderung oder eine Luftentfeuchtung zu bewirken (*Temperaturhub* ΔT_{EL} und *Dampfdruckabsenkung* φ_{EL}), werden definiert und beispielhaft für verschiedene Elektrolytlösungen aufgezeigt. Für die Berechnung dieser *Kenngrößen, welche für die Bewertung der Eignung verschiedener Elektrolyte beim Einsatz in speziellen Netzwerkanwendungen* hilfreich sind, werden neben den gut verfügbaren thermodynamischen Stoffeigenschaften des Arbeitsmittels Wasser (IAPWS: International Association for the Properties of Water and Steam [13]) lediglich die Dampfdruckgleichungen der Elektrolytlösungen ($p_{EL}^{LV}(T, \xi_E)$) benötigt.

Für die Berechnung der in den nachfolgenden Kapiteln aufgeführten Funktionsverläufe wurden Stoffdatenfunktionen verwendet, welche am IEFE auf Basis einer Literaturrecherche entwickelt wurden [14]. Die Berechnungen zum Kaliumformiat (HCOOK) und zum ionischen Fluid ([EMIM][DMP]) stützen sich auf Angaben aus [15, 16, 17, 18 und 19].

3.1. Die Wirkung des chemischen Potentials in Phasenänderungsprozessen

Zur Veranschaulichung der Wirkung eines chemischen Potentialunterschiedes wird ein isotherm bei Umgebungstemperatur T_0 ablaufender, reversibler, stationärer Kreisprozess betrachtet, welcher schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist.

Das Arbeitsmittel des Kreisprozesses ist Wasser (\dot{m}_W), welches im Zustandspunkt 1 als Reinkomponente, getrennt von der Elektrolytlösung, in siedend flüssiger Form ($p_{W1} = p_W^{LV}(T_0)$) und im Zustandspunkt 4 vollständig absorbiert in der Elektrolytlösung vorliegt.

Die am Prozess beteiligte Elektrolytlösung wird als unendlich grosse Menge angenommen ($m_{EL} = \infty$), so dass sich deren Elektrolytkonzentration zwischen den Zustandspunkten 4 und 1 nicht verändert ($\xi_{E1} = \xi_{E4}$). Der Druck der Elektrolytlösung entspricht dem Dampfdruck der Elektrolytlösung bei T_0 und wird ebenfalls als konstant betrachtet ($p_{EL1} = p_4 = p_{EL}^{LV}(T_0, \xi_E)$).

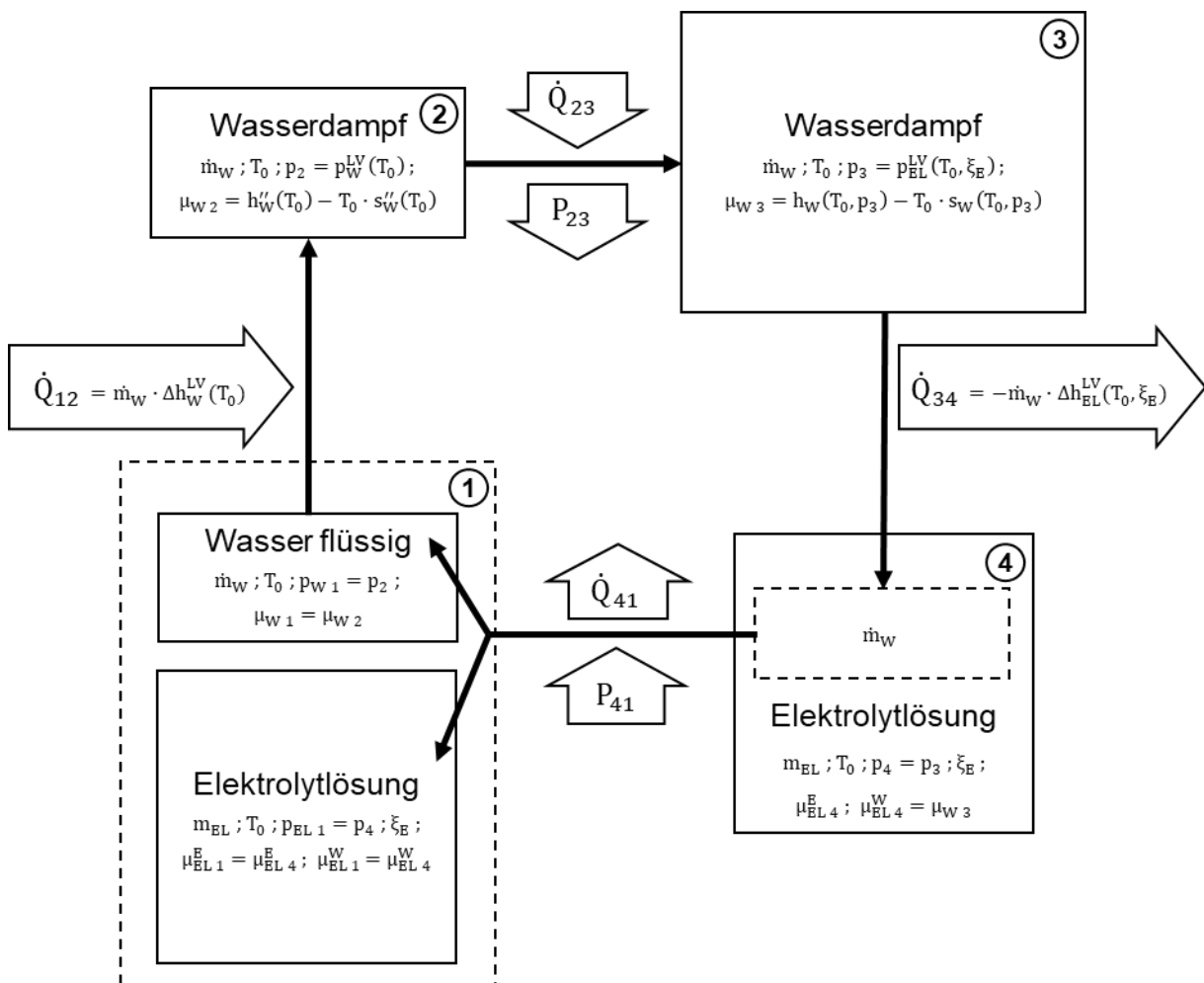


Abbildung 6: Interaktion zwischen den Gleichgewichtszuständen der reinen Komponente Wasser (1-2) und einer Elektrolytlösung (3-4); Darstellung als reversibler, isothermer Kreisprozess; unendlich grosse Lösungsmenge: $m_{EL} \gg m_W \rightarrow \xi_E = \text{konstant}$

Der Unterschied des chemischen Potentials vom Arbeitsmittel Wasser in reiner Form (μ_W) im Zustand 1 zu dem chemischen Potential der gelösten Komponente Wasser in

der Elektrolytlösung (μ_{EL}^W) im Zustand 4 kann durch eine reversible Prozessfolge (Zustandsänderung 1 bis 4), welche mit dem Umgebungszustand (T_0) interagiert, dazu genutzt werden, Arbeit (P_{23}) zu generieren. Somit kann die Expansionsarbeit P_{23} als Exergie \dot{E}_{EL} betrachtet werden, welche durch den Unterschied des chemischen Potentials vom Wasser in der Elektrolytlösung im Vergleich zum reinen Zustand (dies entspricht dem Umgebungszustand, d.h. Wasser weist in der Natur gewöhnlich nur eine sehr geringe Elektrolytkonzentration auf) in der Elektrolytlösung gespeichert ist. Die Arbeit P_{41} , welche zur Regeneration der Elektrolytlösung, d.h. zur Entfernung des zuvor absorbierten Wassers, benötigt wird, ist gleich der gewonnenen Arbeit P_{23} . Genau betrachtet, beinhaltet die Arbeit P_{41} neben der chemischen Arbeit (zur Entfernung des absorbierten Wassers aus der Lösung) noch einen Anteil zur Druckerhöhung des Wassers in der Lösung (Druckunterschied zwischen p_4 und p_{W1}), welcher bei der o.g. Betrachtung zu der, in einer Elektrolytlösung gespeicherten Exergie, noch berücksichtigt (d.h. von P_{23} abgezogen) werden müsste. Aufgrund des grossen Volumenunterschiedes zwischen dampfförmigem und flüssigem Wasser, ist dieser Anteil jedoch sehr gering und wird in der weiteren Betrachtung vernachlässigt.

Die Druckänderungsarbeit P_{23} lässt sich über eine Energiebilanz durch den Unterschied von Enthalpie ($h_2 - h_3$) und Entropie ($s_2 - s_3$) der Dampfphase zwischen den Phasengleichgewichten über der Reinkomponente Wasser und gegenüber der Elektrolytlösung wie folgt darstellen:

$$\dot{E}_{EL} \approx -P_{23} = \dot{H}_2 - \dot{H}_3 + \dot{Q}_{23} = \dot{m}_W \cdot (h_2 - h_3 - T_0 \cdot (s_2 - s_3)) \quad (2)$$

Ein Phasengleichgewicht ist gekennzeichnet durch Konstanz der intensiven Zustandsgrössen Temperatur ($T^L = T^V$), Druck ($p^L = p^V$) und dem chemischen Potential ($\mu_i^L = \mu_i^V$) der am Phasengleichgewicht beteiligten Stoffkomponenten (i). Im speziellen Fall von wässrigen Elektrolytlösungen wird das Phasengleichgewicht allein durch das chemische Potential der Komponente Wasser $\mu_{EL}^W = \mu_W^V$ bestimmt, da der Dampfdruck des gelösten Elektrolyten sehr gering ist und damit dessen Stoffmengenanteil in der Gasphase vernachlässigt werden kann.

Mit Hilfe der von J. W. Gibbs definierten freien Enthalpie G (auch Gibbs-Energie, Gleichung 3) lässt sich die Gesamtentropieänderung $\Delta S_{12 \text{ gesamt}}$ eines thermodynamischen Systems ($\Delta S_{12 \text{ System}}$) und seiner Umgebung ($\Delta S_{12 \text{ Umgebung}}$) allein durch die Zustandsänderung des Systems beschreiben (d.h. eine Information über die Veränderung der Umgebung wird dabei nicht benötigt), wenn der Prozess isotherm und isobar abläuft und keine Temperatur- und Druckunterschiede zwischen System und Umgebung existieren (Gleichung 4).

$$G = H - T \cdot S \quad (3)$$

$$\Delta S_{12 \text{ Gesamt}} = \Delta S_{12 \text{ System}} + \Delta S_{12 \text{ Umgebung}} = -\frac{\Delta G_{12 \text{ System}}}{T} \quad (4)$$

Da nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik alle natürlich ablaufenden Prozesse einen Zustand maximaler Gesamtentropie (S_{gesamt}) anstreben, ist jeder Gleichgewichtszustand durch ein Minimum an Freier Enthalpie im System (G_{System}) gekennzeichnet, solange Temperatur und Druck konstant gehalten werden. Dies impliziert, dass jede Stoffkomponente, welche an einem Phasengleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigphase beteiligt ist (d.h. Moleküle der Stoffkomponente befinden sich sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase) bei unveränderter

Temperatur (Siedetemperatur) und unverändertem Druck (Dampfdruck) in beiden Phasen die gleiche freie Enthalpie besitzen.

Das chemische Potential einer Stoffkomponente i in einer Phase (μ_i) gibt an, um welchen (infinitesimalen) Betrag ∂G sich die Freie Enthalpie der Phase ändert, wenn sich die Stoffmenge der Komponente i in der Phase um den (infinitesimalen) Betrag ∂n_i ändert, wobei die Temperatur T , der Druck p und die Mengen der übrigen Komponenten n_j konstant gehalten werden. Anschauliche und detailliertere Erläuterungen zur freien Enthalpie und zum chemischen Potential in Gleichgewichtszuständen findet man in Lehrbüchern der physikalischen Chemie, z.B. in [20]. Im Gegensatz zur allgemein üblichen Definition des chemischen Potentials μ_i , welches sich auf eine Stoffmenge n_i bezieht, wird zur Vereinfachung in dieser Schrift das chemische Potential auf die Masse des Stoffes (m_i) bezogen (Gleichung 5).

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial m_i} \right]_{T,p,m_j \neq i} \quad (5)$$

Aufgrund der Gleichgewichtsbedingung kann somit der Unterschied des chemischen Potentials vom Arbeitsmittel Wasser in reiner Form (μ_W) zu dem chemischen Potential der Komponente Wasser in einer Elektrolytlösung (μ_{EL}^W) durch die Änderung der freien Enthalpie des jeweils im Phasengleichgewicht stehenden Wasserdampfes beschrieben werden (Gleichungen 6 und 7).

$$\Delta\mu^W(T, \xi_E) = \mu_W(T) - \mu_{EL}^W(T, \xi_E) \quad (6)$$

$$\Delta\mu^W(T, \xi_E) = h_W''(T) - h_W(T, p_{EL}^{LV}(T, \xi_E)) - T \cdot (s_W''(T) - s_W(T, p_{EL}^{LV}(T, \xi_E))) \quad (7)$$

Nun lässt sich anhand der vorangegangenen Überlegungen (Gleichungen 2 und 7) ein einfacher Zusammenhang zwischen der in einer Elektrolytlösung gespeicherten Exergiemenge E_{EL} und dem zuvor beschriebenen Unterschied des chemischen Potentials $\Delta\mu^W$ (Gleichung 6) herstellen:

$$E_{EL}(m_W, T_0, \xi_E) = m_W \cdot \Delta\mu^W(T_0, \xi_E) \quad (8)$$

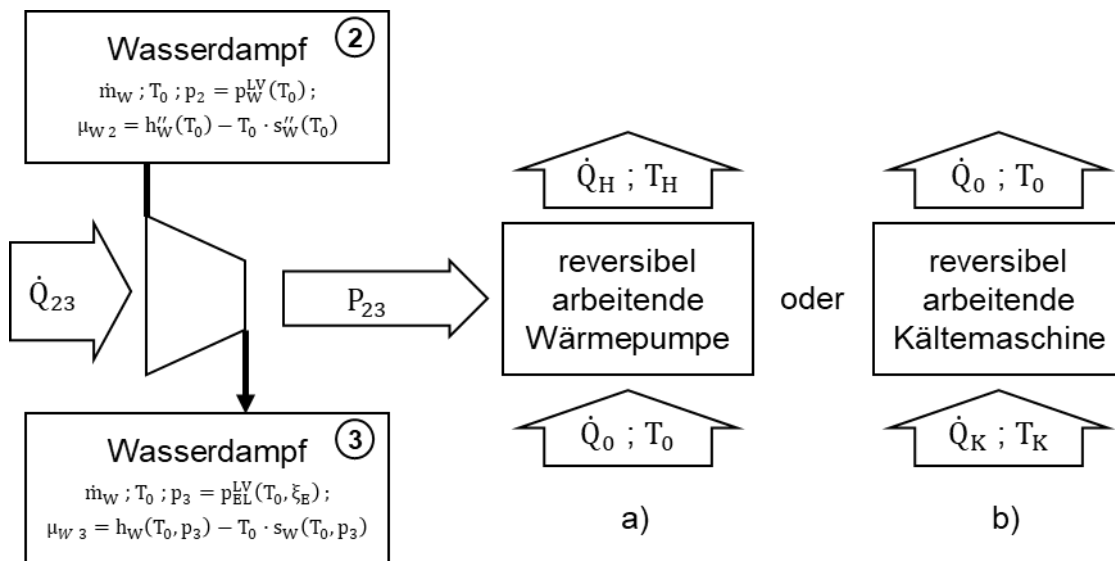


Abbildung 7: Bereitstellung von Nutzwärme oder -kälte unter reversibler Prozessführung (Die Zustandspunkte 2 und 3 beziehen sich auf den in Abbildung 6 dargestellten reversiblen und isothermen Beispielprozess.)

Die in der Elektrolytlösung gespeicherte Exergie E_{EL} kann zur Bereitstellung von Nutzenergie in verschiedenen Prozessen verwendet werden:

- **Bereitstellung mechanischer bzw. elektrischer Energie** (P) (Anwendungsbeispiel: Honigmann-Prozess [21])

$$|P^{rev}(\dot{m}_W, T_0, \xi_E)| = \dot{E}_{EL}(\dot{m}_W, T_0, \xi_E) \quad (9)$$

- **Bereitstellung von Heizwärme** (\dot{Q}_H) auf einem Temperaturniveau T_H unter Nutzung von Umgebungswärme (\dot{Q}_0) mit dem Temperaturniveau $T_0 < T_H$ (Kombination mit einer reversibel arbeitenden Wärmepumpe entsprechend Abbildung 7a)

$$|\dot{Q}_H^{rev}(\dot{m}_W, T_H, T_0, \xi_E)| = \frac{\dot{E}_{EL}(\dot{m}_W, T_0, \xi_E)}{1 - \frac{T_0}{T_H}} \quad (10)$$

- **Bereitstellung von Kälte** durch Wärmetransport (\dot{Q}_K) vom Kühltemperaturniveau T_K auf ein Umgebungstemperaturniveau $T_0 > T_K$ (Kombination mit einer reversibel arbeitenden Kältemaschine entsprechend Abbildung 7b)

$$\dot{Q}_K^{rev}(\dot{m}_W, T_K, T_0, \xi_E) = \frac{\dot{E}_{EL}(\dot{m}_W, T_0, \xi_E)}{\frac{T_0}{T_K} - 1} \quad (11)$$

- **Entfeuchtung von Luft** (Trocknungs- und Klimatisierungsprozesse) durch Absenkung des Sättigungspartialdruckes ($\Delta p_L^W(T, \xi_E) = p_W^{LV}(T) - p_{EL}^{LV}(T, \xi_E)$) des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes. Die bei dem Absorptionsprozess freigesetzte Wärmeenergie (\dot{Q}_{34} , Abbildung 6) steht dabei als Nutzwärme zur Verfügung, wenn der Prozess bei einer höheren Temperatur als der Umgebungstemperatur ($T > T_0$) stattfindet. Die relative Luftfeuchte (φ_L) im Phasengleichgewicht mit einer Elektrolytlösung kann nach Gleichung 12 ermittelt werden.

$$\varphi_L(T, \xi_E) = \frac{p_{EL}^{LV}(T, \xi_E)}{p_W^{LV}(T)} \quad (12)$$

Betrachten wir den im Phasengleichgewicht stehenden Wasserdampf als ideales Gas, was bei einem niedrigen Druck (nahe des Umgebungsdruckes) vertretbar ist, verändert sich dessen Enthalpie bei einer isothermen Zustandsänderung nicht. So kann die in einer Elektrolytlösung gespeicherte Exergie E_{EL} einfach anhand des Dampfdruckunterschiedes (Gleichung 13) berechnet werden.

$$\dot{E}_{EL}(\dot{m}_W, T_0, \xi_E) \approx \dot{m}_W \cdot T_0 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_W^{LV}(T_0)}{p_{EL}^{LV}(T_0, \xi_E)}\right) \quad (13)$$

Aus den Gleichungen 12 und 13 kann eine Beziehung zwischen der relativen Feuchte der Luft φ_L , welche im Phasengleichgewicht mit einer Elektrolytlösung der Konzentration ξ_E steht, und dem chemischen Potentialunterschied $\Delta\mu^W$ aufgestellt werden (Gleichung 14).

$$\varphi_L(T, \xi_E) \approx \exp\left(\frac{-\Delta\mu^W(T, \xi_E)}{T \cdot R}\right) \quad (14)$$

Bei einer isobaren Prozessführung läuft die Absorption mit einer höheren Gleichgewichtstemperatur (T_{EL}^{LV}) ab als die Verdampfung des reinen Arbeitsmittels (T_W^{LV}). Der dabei erzielbare Temperaturhub (Gleichung 15) kann näherungsweise über die Veränderung des chemischen Potentials des Lösungsmittels (Wasser) in einer Elektrolytlösung im Vergleich zu reinem Wasser bei konstantem Druck $\Delta\mu^W(p, \xi_E)$

(Gleichungen 17 und 18) und der mittleren Entropie des Wasserdampfes \tilde{s}_W^V beschrieben werden (Gleichung 16). Die Entropieänderung des Wasserdampfes ist bei kleinen Temperaturänderungen gering, so dass eine ausreichende Genauigkeit erzielt wird, wenn mit einem arithmetisch gemittelten Wert gerechnet wird (Gleichung 19).

$$\Delta T(p, \xi_E) = T_{EL}^{LV}(p, \xi_E) - T_W^{LV}(p) \quad (15)$$

$$\Delta T(p, \xi_E) \approx \frac{\Delta \mu^W(p, \xi_E)}{\tilde{s}_W^V} \quad (16)$$

$$\Delta \mu^W(p, \xi_E) = \mu_W(p) - \mu_{EL}^W(p, \xi_E) \quad (17)$$

$$\Delta \mu^W(p, \xi_E) = h_W''(p) - h_W(T_{EL}^{LV}(p, \xi_E), p) - T_W^{LV}(p) \cdot s_W''(p) + T_{EL}^{LV}(p, \xi_E) \cdot s_W(p, T_{EL}^{LV}(p, \xi_E)) \quad (18)$$

$$\tilde{s}_W^V = \frac{s_W''(p) + s_W(T_{EL}^{LV}(p, \xi_E), p)}{2} \quad (19)$$

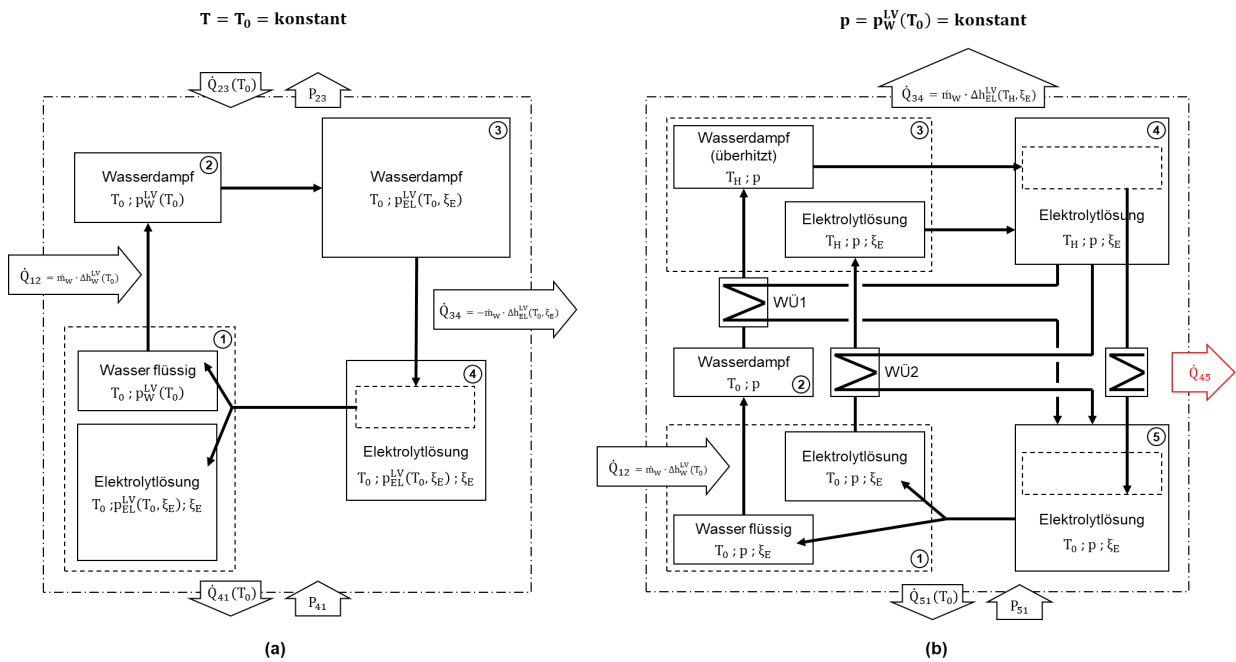


Abbildung 8: Vergleich von isothermer (a) und isobarer (b) Prozessführung (Randbedingungen analog Abbildung 6)

Eine isobare Prozessführung ermöglicht die Nutzung des in einer Elektrolytlösung gespeicherten Potentials zur Erzeugung von Heizwärme unter geringem apparativem Aufwand. Dabei kann nicht die gesamte in der Elektrolytlösung gespeicherte Exergie E_{EL} genutzt werden, da (auch bei intern reversibler Prozessführung) ein Teil der Elektrolytlösung von T_H auf T_0 abgekühlt werden muss (\dot{Q}_{45} , Abbildung 8b), was zwangsläufig mit einer Entropieproduktion verbunden ist. Der durch die isobare Prozessführung bedingte Exergieverluststrom $\Delta \dot{E}_{V EL}$ (Gleichung 20) ist jedoch nicht sehr gross (Abbildung 16).

$$\Delta \dot{E}_{V EL} = \dot{E}_{EL}(\dot{m}_W, T_0, \xi_E) - \left(1 - \frac{T_0}{T_{EL}^{LV}(p_W^{LV}(T_0), \xi_E)}\right) \cdot \dot{m}_W \cdot \Delta h_{EL}^{LV}(p_W^{LV}(T_0), \xi_E) \quad (20)$$

Die Absorptionsenthalpie $\Delta h_{EL}^{LV}(p, \xi_E)$, welche als Wärmeenergie frei wird, wenn Wasserdampf von einer Elektrolytlösung absorbiert wird (\dot{Q}_{34} , Abbildungen 6 und 8), kann über eine Verknüpfung der Clausius-Clapeyron-Gleichung (Gleichung 21) mit der Dühring'schen Regel (Gleichung 22), welche für Elektrolytlösungen mit guter Genauigkeit angewendet werden darf [22], von der Verdampfungsenthalpie reinen Wassers ($\Delta h_W^{LV}(p)$) abgeleitet werden (Gleichung 23). Die spezifische Absorptionsenthalpie Δh_{EL}^{LV} bezieht sich auf die absorbierte Masse an Wasser m_W .

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)^{LV} = \frac{\Delta h^{LV}}{v'' \cdot T^{LV}} \quad (21)$$

$$\left[\frac{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{EL}^{LV}}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_W^{LV}}\right]_{\xi_E} \approx \frac{T_W^{LV}(p+\Delta p) - T_W^{LV}(p-\Delta p)}{T_{EL}^{LV}(p+\Delta p, \xi_E) - T_{EL}^{LV}(p-\Delta p, \xi_E)} = \text{konstant} \quad (22)$$

Für $p = p_{EL}^{LV} = p_W^{LV}$ gilt somit:

$$\Delta h_{EL}^{LV}(p, \xi_E) = \left[\frac{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{EL}^{LV}}{\left(\frac{dp}{dT}\right)_W^{LV}}\right]_{\xi_E} \cdot \frac{v_W(T_{EL}^{LV}(p, \xi_E), p)}{v_W''(p)} \cdot \frac{T_{EL}^{LV}(p, \xi_E)}{T_W^{LV}(p)} \cdot \Delta h_W^{LV}(p) \quad (23)$$

3.2. Bewertungsgrößen zur Auswahl geeigneter TCF in TCN-Anwendungen

Anhand der bisher betrachteten thermodynamischen Zusammenhänge können nun folgende Bewertungskriterien für Arbeitsstoffe (TCF) in TCN-Anwendungen abgeleitet werden:

Spezifische Exergie:

Die Bewertungsgröße "Spezifische Exergie" (e_{EL}^W , Gleichung 24) gibt die Exergiemenge E_{EL} an, welche von einem TCF mit einer Elektrolytkonzentration ξ_E durch die Abgabe (Desorption) bzw. Aufnahme (Absorption) einer Wassermenge m_W (bei der Desorption) aufgenommen bzw. (bei der Absorption) abgegeben wird. Die Exergie bezieht sich auf einen durch die Temperatur T_0 definierten Umgebungszustand.

$$e_{EL}^W(T_0, \xi_E) = \frac{E_{EL}}{m_W} = \Delta\mu^W(T_0, \xi_E) \quad (24)$$

Abbildung 9 stellt die in der Elektrolytlösung gespeicherte spezifische Exergie des Wassers e_{EL}^W für verschiedene TCF in Bezug zur Elektrolytkonzentration ξ_E bei unterschiedlichen Temperaturen (1, 10 und 50°C) dar. Wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert, nimmt das chemische Potential des Wassers im Stoffgemisch mit zunehmender Elektrolytkonzentration ab. Bei den anorganischen TCF lässt sich bei gleicher Elektrolytkonzentration und Temperatur ein Zusammenhang zwischen der in der Elektrolytlösung gespeicherten spezifischen Exergie und der mittleren Molmasse der Elektrolytionen in der Lösung feststellen (Abbildung 10). Die im TCF gespeicherte Exergie nimmt mit der Konzentration an Elektrolytionen zu, was sich wiederum mit der in Kapitel 3.1 erläuterten einfachen Modellvorstellung verbinden lässt.

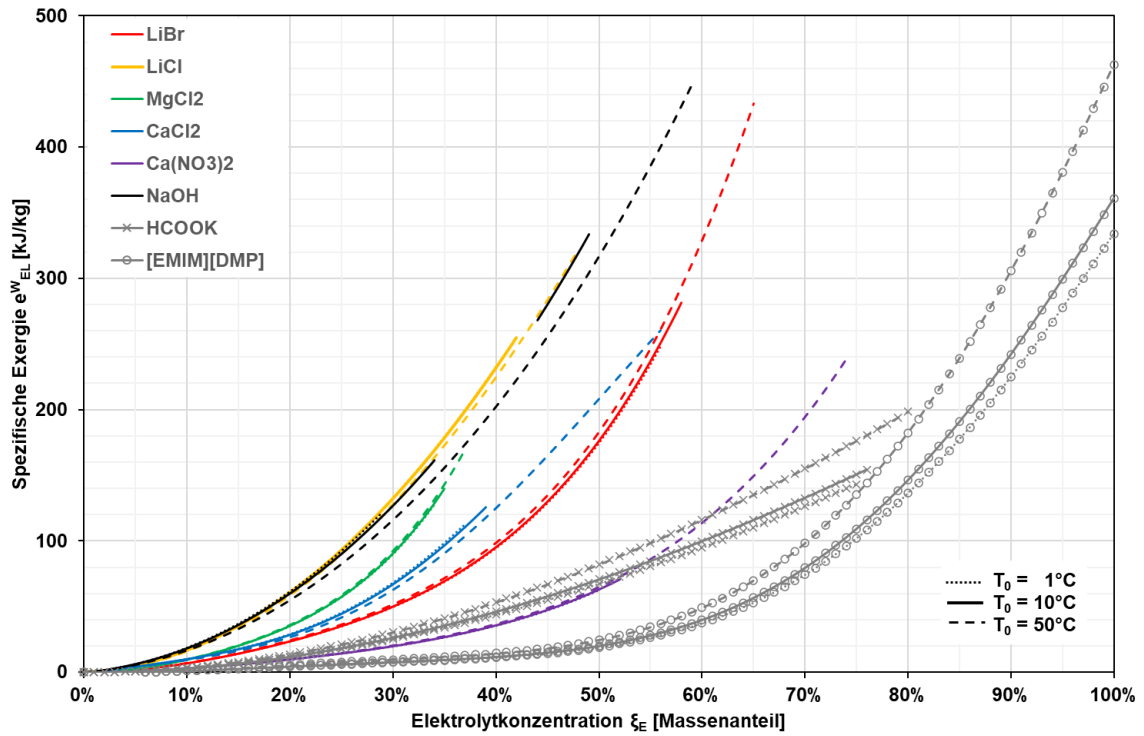


Abbildung 9: Spezifische Exergie vom Wasser in verschiedenen TCF in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen

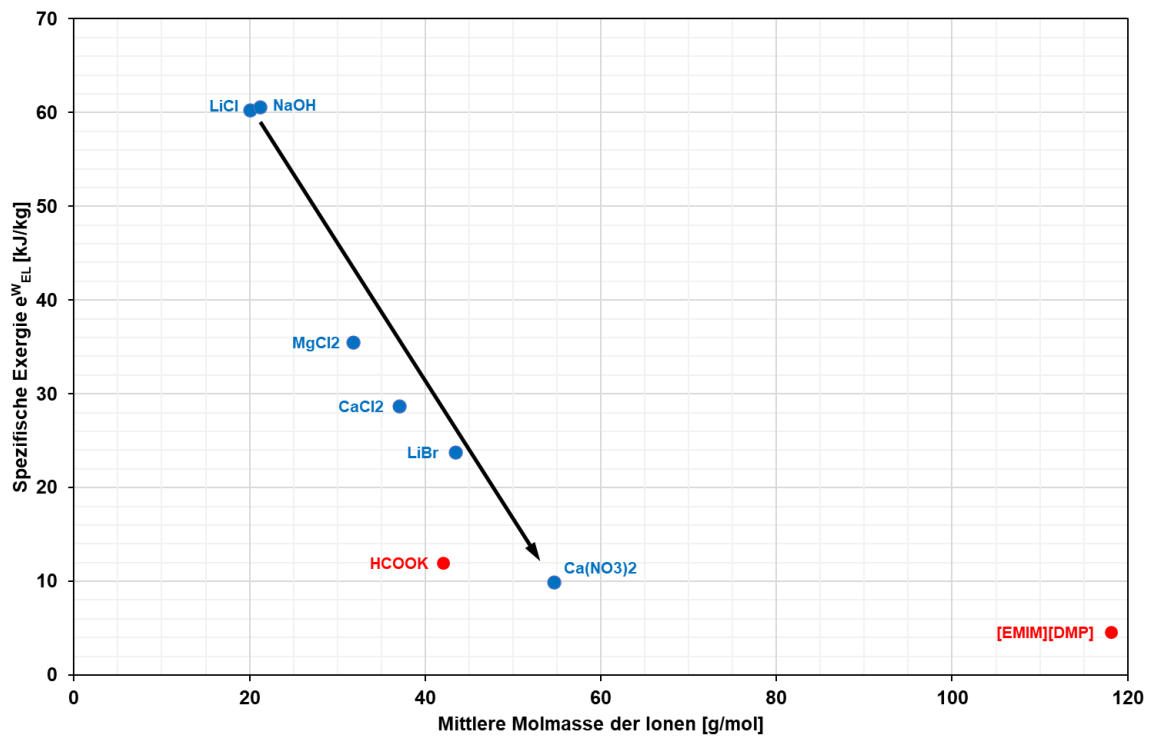


Abbildung 10: Spezifische Exergie vom Wasser in verschiedenen TCF bei einer Elektrolytkonzentration von $\xi_E = 20\%$ und einer Temperatur von 10°C in Abhängigkeit von der mittleren Molmasse der Elektrolytionen

Ein Einfluss der Temperatur auf die Spezifische Exergie lässt sich nur bei den organischen TCF und der Natronlauge bei hohen Elektrolytkonzentrationen feststellen. Dagegen wird - mit Ausnahme der ionischen Flüssigkeit ([EMIM][DMP]) - die maximal erreichbare Spezifische Exergie durch die Löslichkeit des Elektrolyten, welche u.U. stark temperaturabhängig ist (Abbildung 11), begrenzt.

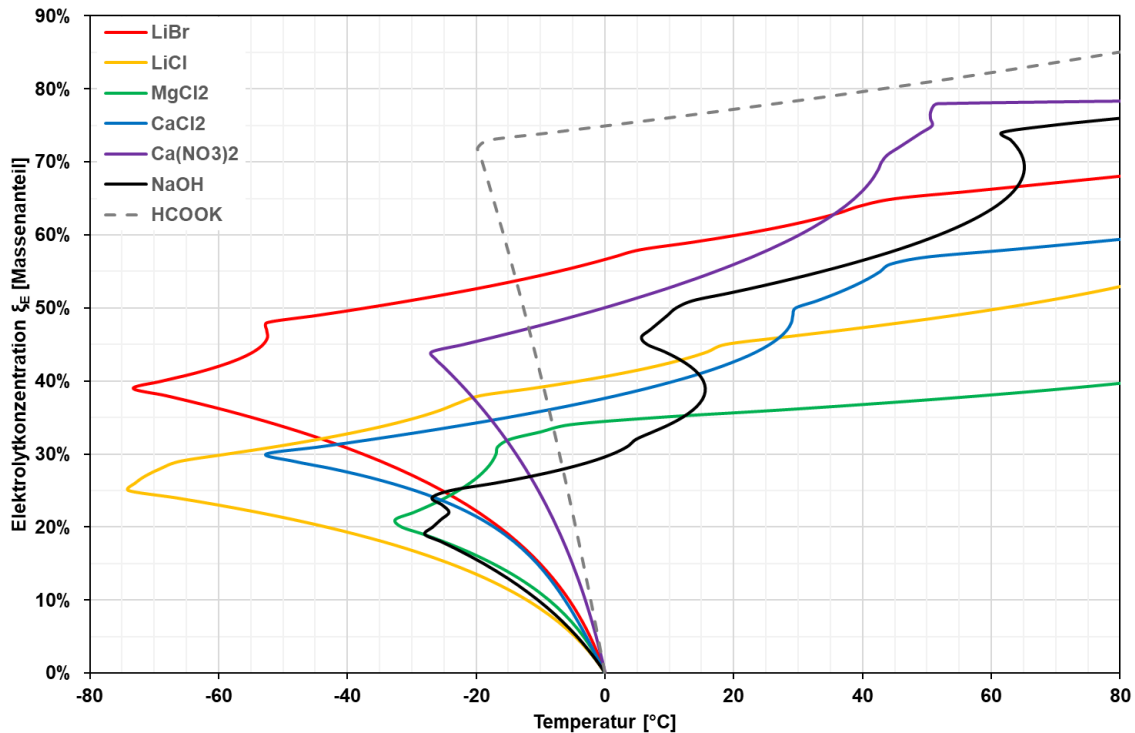


Abbildung 11: Löslichkeit einiger Elektrolyte in Wasser

Temperaturhub:

Die Bewertungsgröße "Temperaturhub" (ΔT_{EL}) gibt die Temperaturdifferenz zwischen der Siedetemperatur der Elektrolytlösung und der Siedetemperatur von reinem Lösungsmittel (Wasser) bei gleichem Druck an. Der Druck wird dabei durch den Dampfdruck von reinem Wasser bei der Bezugstemperatur T_0 bestimmt (Gleichung 25, bezieht sich auf Gleichungen 15 bis 19).

$$\Delta T_{EL}(T_0, \xi_E) = T_{EL}^{LV}(p_W^{LV}(T_0), \xi_E) - T_0 \approx \frac{2 \cdot \Delta \mu^W(p_W^{LV}(T_0), \xi_E)}{s_W''(p_W^{LV}(T_0)) + s_W(T_0, p_W^{LV}(T_0))} \quad (25)$$

Der Temperaturhub ΔT_{EL} verhält sich in etwa proportional zur Exergie des Wassers in der Elektrolytlösung e_{EL}^W (Abbildung 12).

Der mit einem TCF erzielbare Temperaturhub (Abbildung 13) wird im Wesentlichen durch die Elektrolytkonzentration in der Lösung bestimmt und ist nur wenig temperaturabhängig. Jedoch wird - mit Ausnahme der ionischen Flüssigkeit ([EMIM][DMP]) - der maximal erzielbare Temperaturhub durch die Löslichkeit des Elektrolyten begrenzt, welche sich bei vielen TCF mit höheren Temperaturen erheblich verbessert.

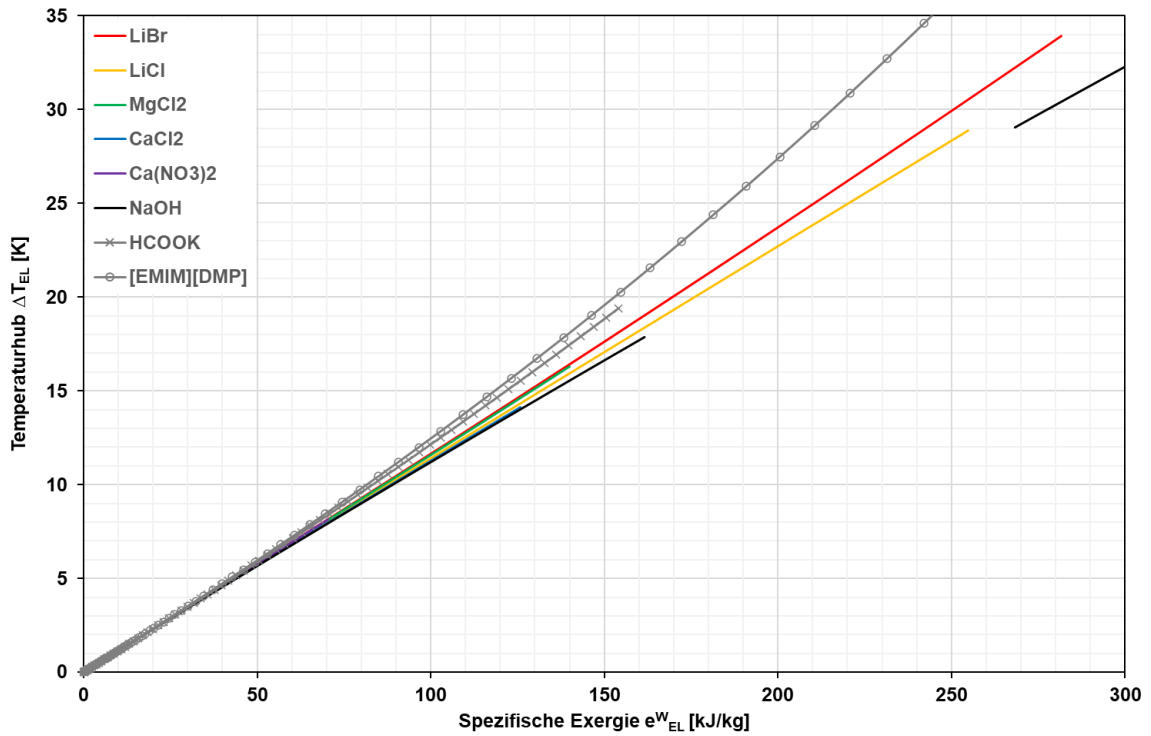


Abbildung 12: Temperaturhub verschiedener TCF in Abhängigkeit von der Spezifischen Exergie des Wassers in der Elektrolytlösung (Lösungstemperatur: 10°C)

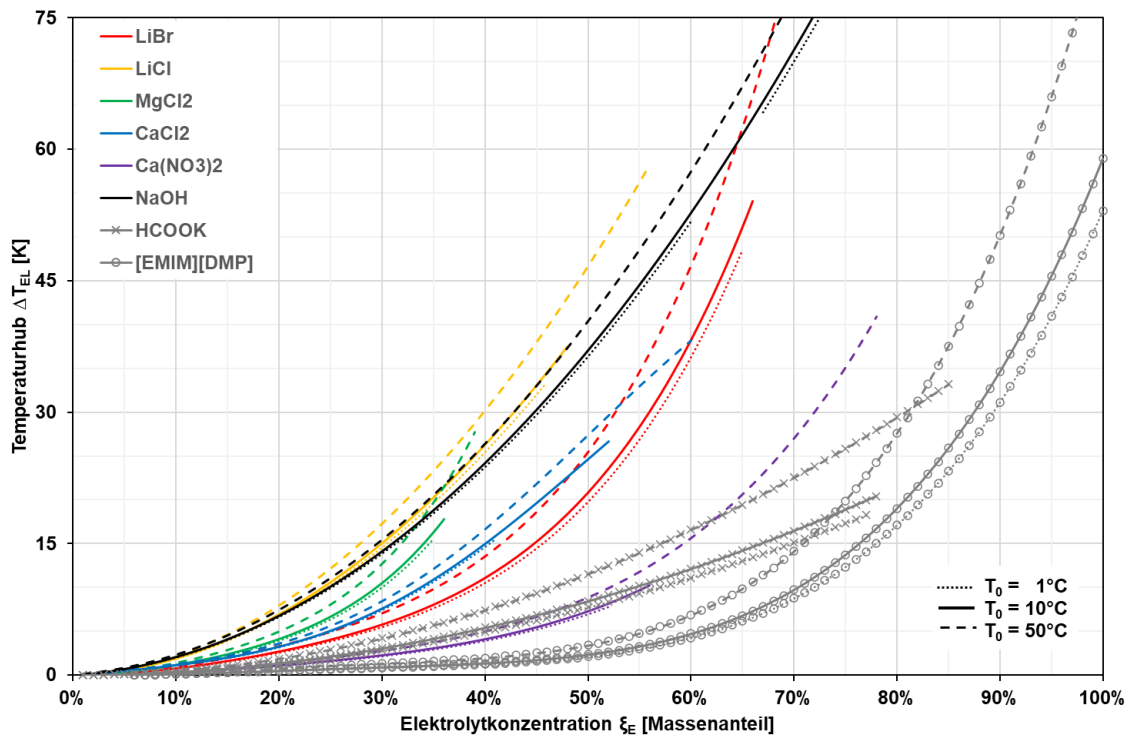


Abbildung 13: Temperaturhub verschiedener TCF in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen

Dampfdruckabsenkung:

In der Bewertungsgrösse "Dampfdruckabsenkung" (φ_{EL} , Gleichung 26) wird der Dampfdruck des Lösungsmittels (Wasser) einer Elektrolytlösung mit der Elektrolytkonzentration ξ_E in Bezug auf den Dampfdruck von reinem Wasser bei einer vorgegebenen Temperatur T angegeben. Dies entspricht der relativen Feuchte von Luft, welche mit der Elektrolytlösung im Phasengleichgewicht steht. (Die angegebene Berechnungsgleichung bezieht sich auf die Gleichungen 12 und 14.)

$$\varphi_{EL}(T, \xi_E) = \frac{p_{EL}^{LV}(T, \xi_E)}{p_W^{LV}(T)} \approx \exp\left(\frac{-e_{EL}^W(T, \xi_E)}{T \cdot R}\right) \quad (26)$$

Die mit dem TCF erzielbare Dampfdruckabsenkung φ_{EL} ist umgekehrt proportional zum Exponenten der Spezifischen Exergie e_{EL}^W (Abbildung 14).

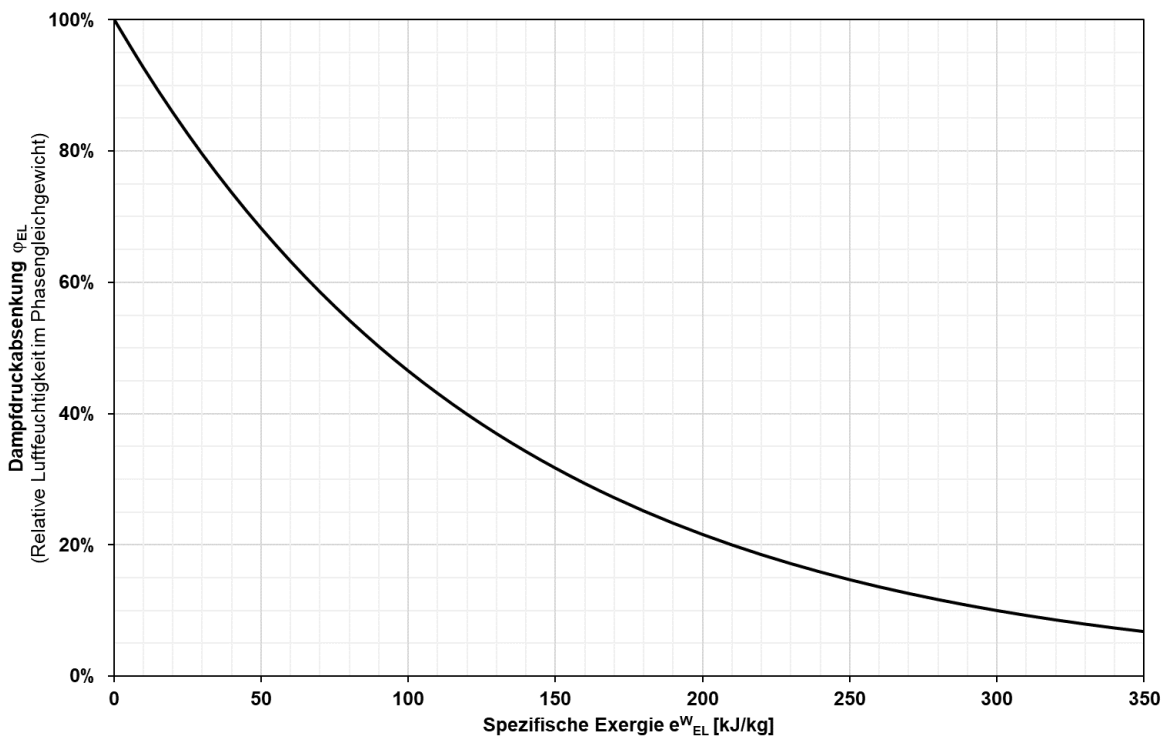


Abbildung 14: Dampfdruckabsenkung in Abhängigkeit von der Spezifischen Exergie des Wassers in der Elektrolytlösung (Lösungstemperatur: 10°C)

Abbildung 15 zeigt die Dampfdruckabsenkung φ_{EL} für verschiedene TCF in Bezug zur Elektrolytkonzentration ξ_E bei unterschiedlichen Temperaturen (1, 10 und 50°C). Der Einfluss der Lösungstemperatur ist gering.

Für die Bewertung bzw. den Vergleich verschiedener Thermochemischer Fluide bietet es sich an, für die Lösungskonzentration (ξ_E) die jeweilige Sättigungskonzentration der Elektrolytlösung bei einer durch die Auslegung des TCN vorgegebenen minimalen Netzwerktemperatur T_T^{\min} ($\xi_E^{\max}(T_T^{\min})$) zu verwenden. Abbildung 16 gibt die Spezifische Exergie des Wassers e_{EL}^W in verschiedenen gesättigten ($\xi_E = \xi_E^{\max}(T_0)$) Elektrolytlösungen bei einer Bezugstemperatur T_0 von 16°C an. Weiterhin wird der mit einer isobaren Prozessführung verbundene Exergieverlust $\Delta e_{v,EL}$ aufgezeigt.

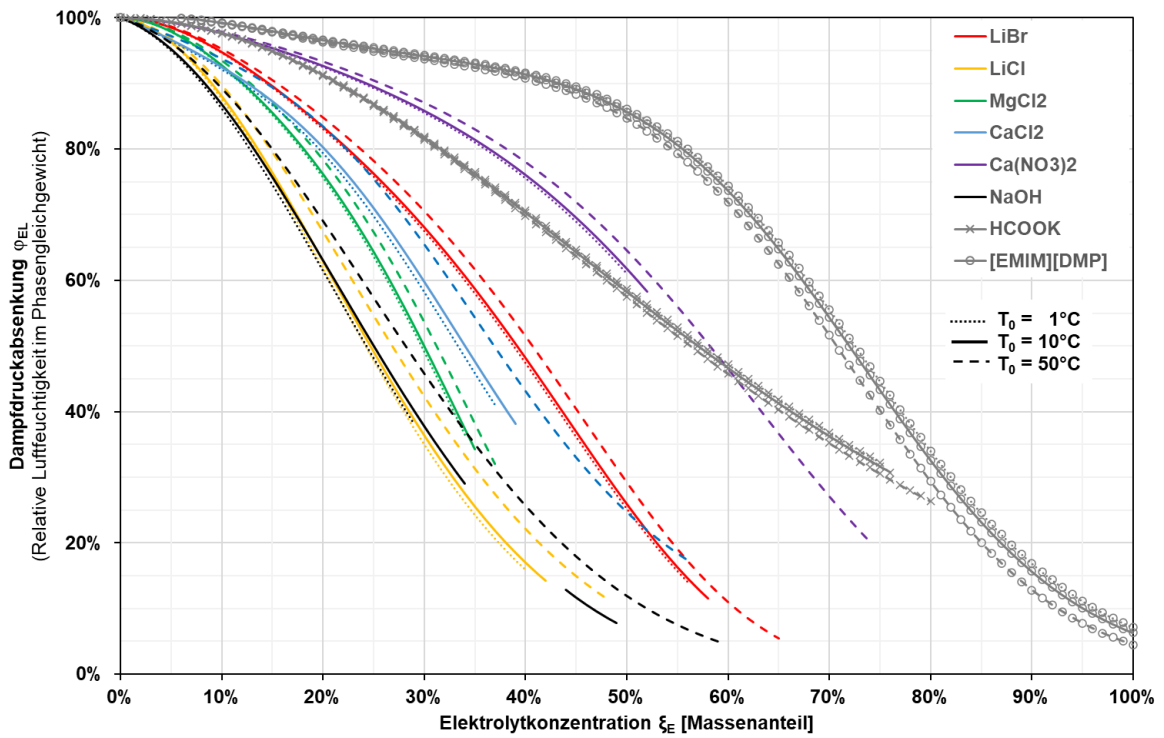


Abbildung 15: Dampfdruckabsenkung verschiedener TCF in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen

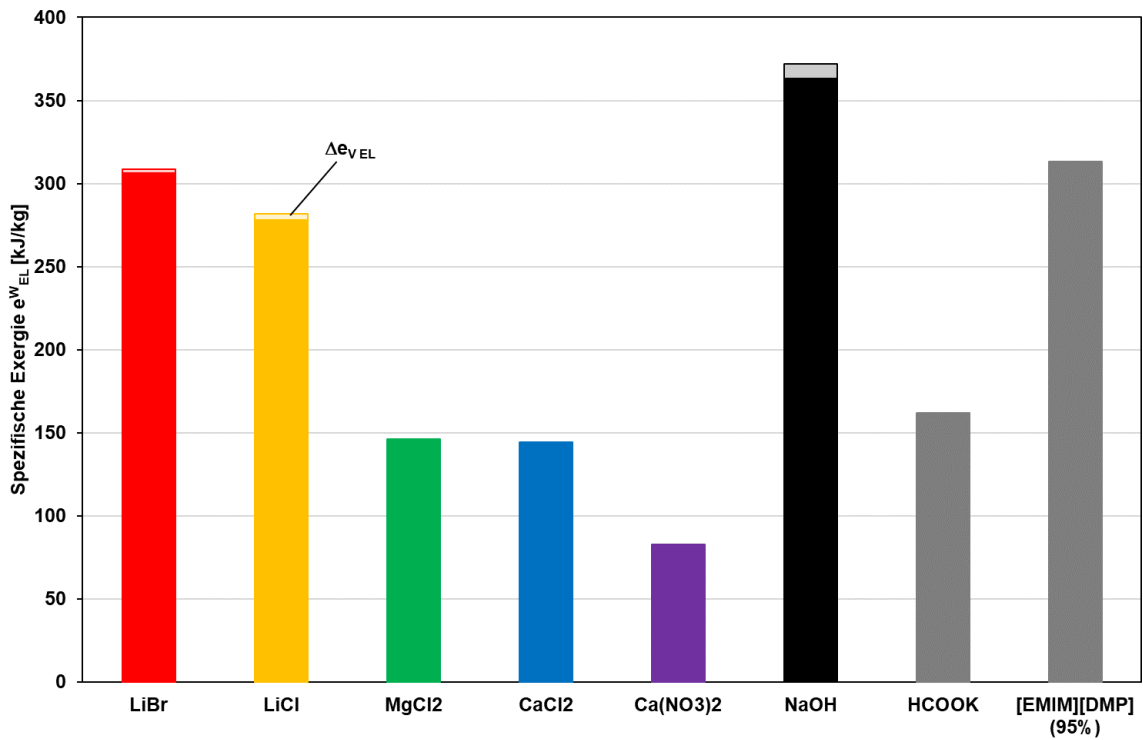


Abbildung 16: Spezifische Exergie vom Wasser in gesättigten Elektrolytlösungen bei 16°C

Transportaufwand und Wärmespeichervermögen:

Der Energieaufwand für den Transport des TCF in Rohrleitungen lässt sich anhand der Viskosität des Fluids (welche bei einer laminaren Strömung proportional dem Druckverlust ist) beurteilen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Transportaufwand vordergründig durch die Transportgeschwindigkeit bestimmt wird (der Druckverlust verhält sich proportional dem Quadrat der Transportgeschwindigkeit). Die dynamische Viskosität eines TCF nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration (bis zu einem Faktor > 100) zu. In der Abbildung 17 wird die dynamische Viskosität verschiedener TCF in Abhängigkeit von der spezifischen Exergie des Wassers im TCF (e_{EL}^W) dargestellt. Zum Vergleich wird dabei der Wert des reinen Wassers durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet.

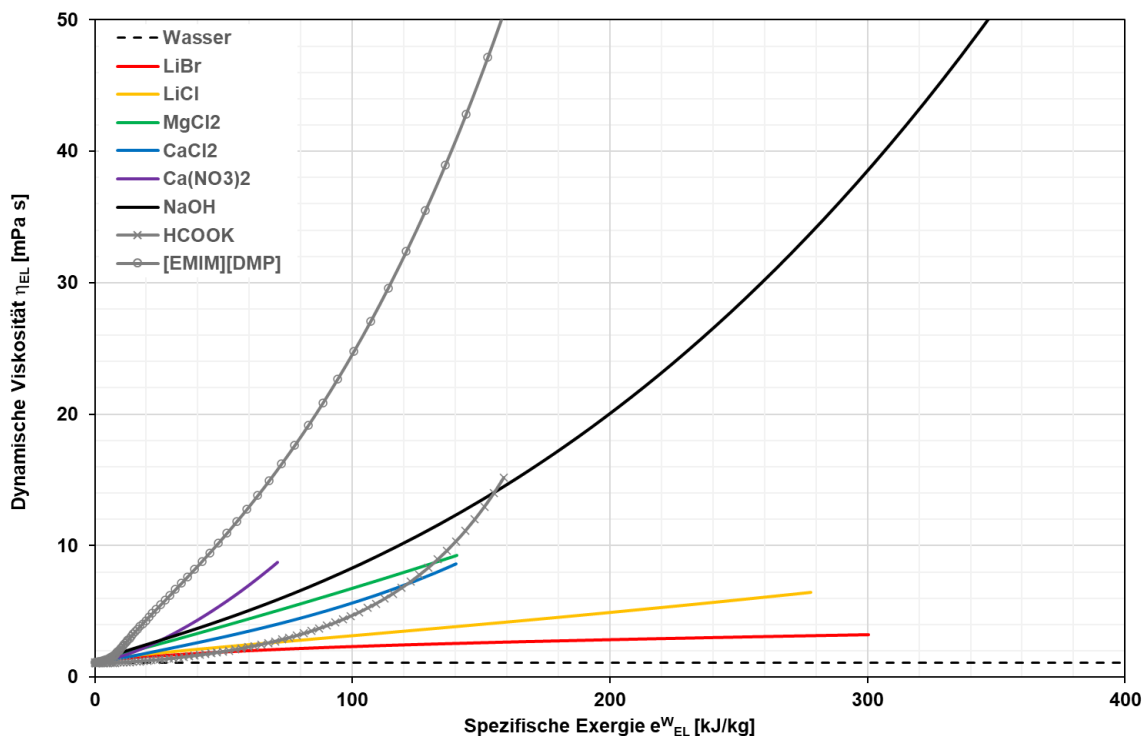


Abbildung 17: Dynamische Viskosität verschiedener TCF in Abhängigkeit von der Spezifischen Exergie des Wassers in der Elektrolytlösung (Lösungstemperatur: 16°C)

Zur Beurteilung des Aufwandes für den Wärmetransport im TCF (Grösse und Investitionsaufwand für Wärmeübertrager) dient die Wärmeleitfähigkeit. Der Elektrolyt kann die Wärmeleitfähigkeit im TCF sowohl verbessern (NaOH) als auch verschlechtern (Abbildung 18). Die Wärmeleitfähigkeit ionischer Flüssigkeiten liegt zwischen 0.1 und 0.24 W/(m K) [23], was in etwa 20% des Wärmetransportvermögens vom Wasser entspricht.

Eine Bewertung des Wärmespeichervermögens vom TCF ermöglicht die spezifische Wärmekapazität des Fluids. Diese nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration ab (Abbildung 19). Die Wärmekapazität von reinem Wasser wird in der Abbildung zum Vergleich wiederum als gestrichelte Linie dargestellt. Der mitunter erhebliche Abfall des Wärmespeichervermögens eines TCF im Vergleich mit reinem Wasser muss bei der Effizienzbeurteilung hybrider Energieversorgungsnetzwerke ($T_T > T_0$: Transport von chemischem Potential und Wärme in einem TCN) beachtet werden.

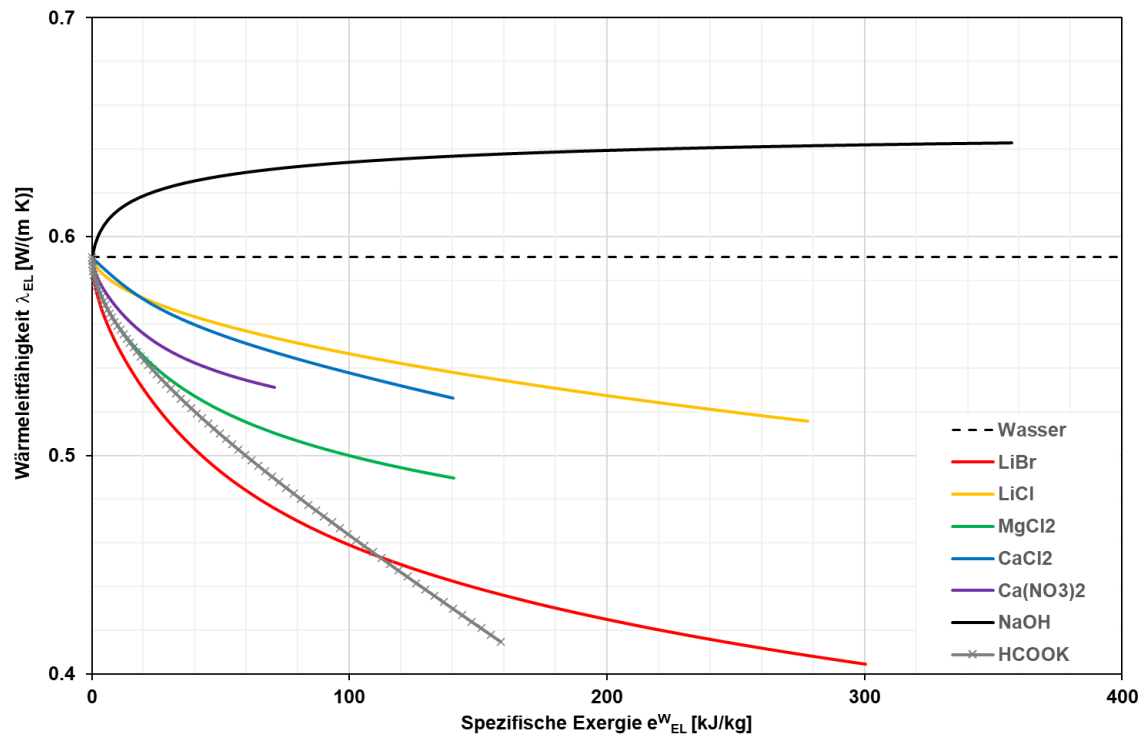


Abbildung 18: Wärmeleitfähigkeit verschiedener TCF in Abhängigkeit von der Spezifischen Exergie des Wassers in der Elektrolytlösung (Lösungstemperatur: 16°C)

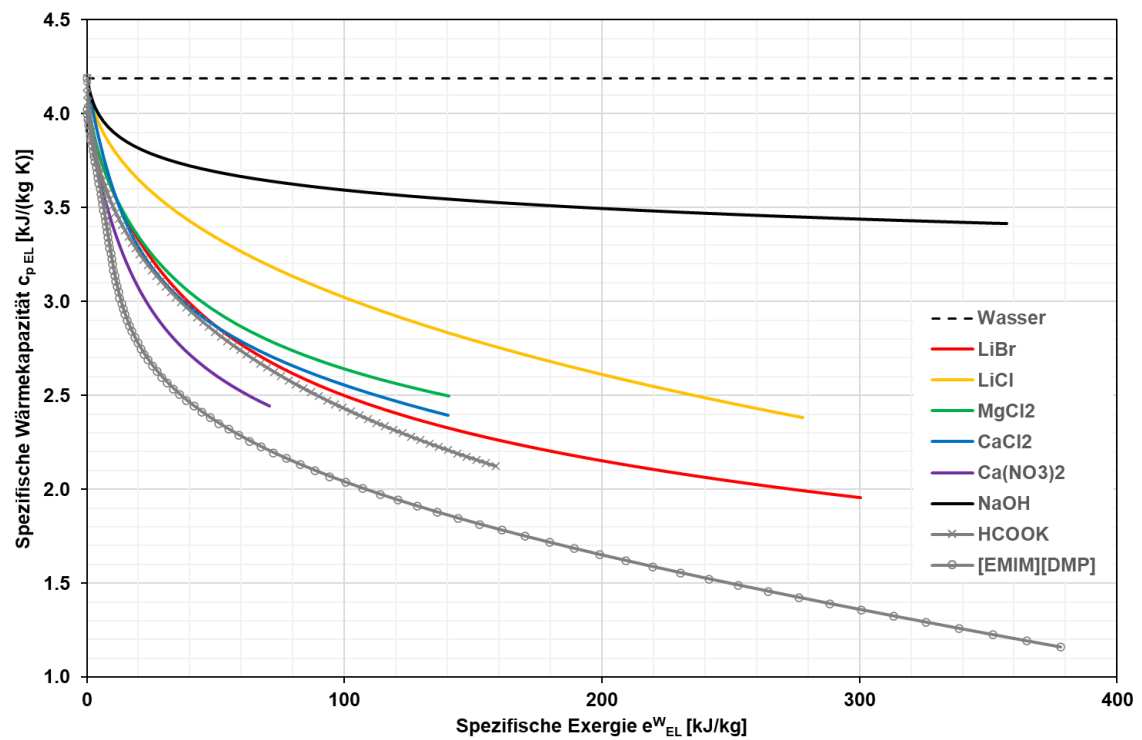


Abbildung 19: Spezifische Wärmekapazität verschiedener TCF in Abhängigkeit von der Spezifischen Exergie des Wassers in der Elektrolytlösung (Lösungstemperatur: 16°C)

4. Auslegungskriterien für ein TCN

Nach der Betrachtung des (theoretisch) in einem TCF speicherbaren Potentials in den vorangegangenen Kapiteln, wird in diesem und den nachfolgenden Kapiteln erläutert, wieviel dieses Potentials praktisch in Netzwerkanwendungen genutzt werden kann und nach welchen Kriterien solche Netzwerke ausgelegt und optimiert werden können.

Wollte man die gesamte Exergie, welche in einem TCF mit einer definierten Elektrolytkonzentration (ξ_E^{VL} im Vorlauf eines Netzwerkes) gespeichert ist, vollständig nutzen, so müsste man die Elektrolytlösung durch eine Folge reversibler Prozesse unter Zufuhr einer unendlichen Menge an Wasser auf den Umgebungszustand (reines Wasser) überführen. In der Abbildung 20 wird ein solcher Verdünnungsvorgang (Änderung der Elektrolytkonzentration von ξ_E^{VL} bis $\xi_E = 0$) für einen Kubikmeter TCF mit der Anfangskonzentration ξ_E^{VL} (daraus resultiert der Bezug von zugeführter Wassermenge und nutzbarer Exergie auf V_{EL}^{VL}) dargestellt. Die Wassermenge, welche der Elektrolytlösung zugeführt werden muss, um eine definierte Konzentrationsänderung zu erreichen ($\partial m_W / \partial \xi_E$), erhöht sich exponentiell mit abnehmender Elektrolytkonzentration. Die spezifische Exergie des Wassers in der Elektrolytlösung (e_{EL}^W) wächst exponentiell mit zunehmender Elektrolytkonzentration (siehe Abbildung 9). Das Produkt aus diesen beiden Funktionen ergibt die, mit der Verwässerung der Elektrolytlösung freiwerdende Exergie E_{TCF} (Gleichung 27) und ist als dritte Funktion in Abbildung 20 ersichtlich.

$$\frac{\partial E_{TCF}}{\partial \xi_E} = \frac{\partial m_W}{\partial \xi_E} \cdot e_{EL}^W(\xi_E) \quad (27)$$

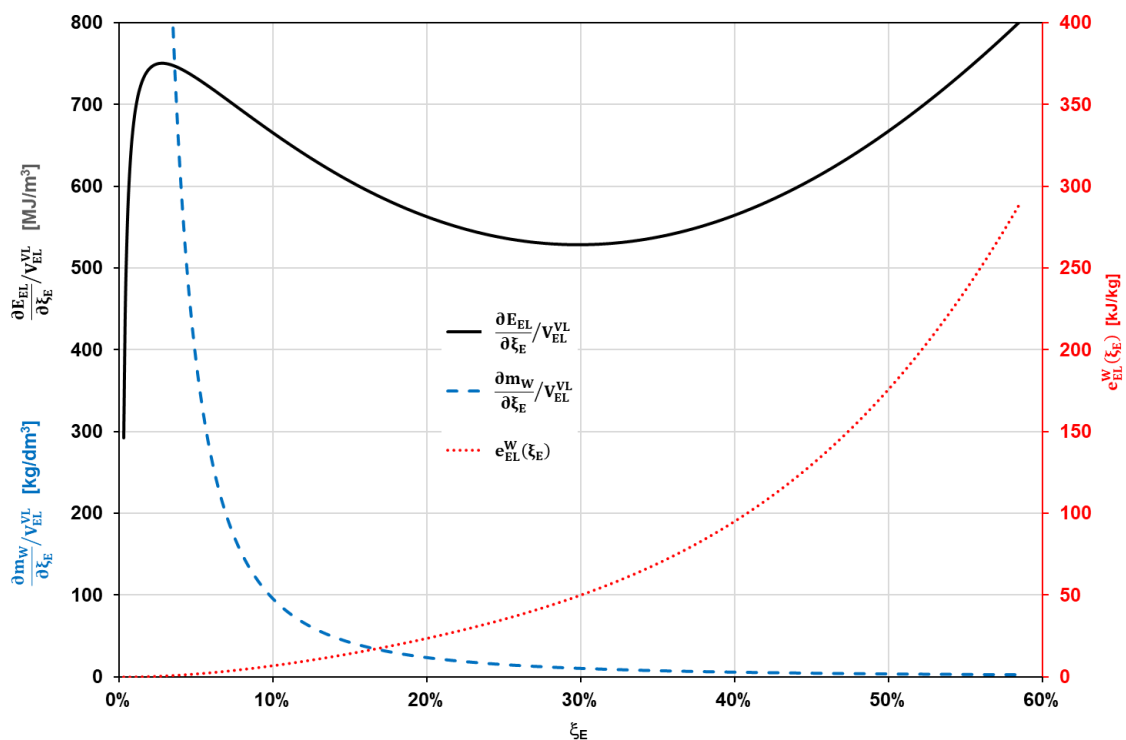


Abbildung 20: Änderung der auf das Volumen des unverdünnten TCF (LiBr-Lösung, $\xi_E^{VL} = 58.5\%$) bezogenen, gespeicherten Exergie durch Wasseraufnahme (Lösungstemperatur: 10°C)

Durch Integration der in Abbildung 20 aufgezeigten Funktion $(\frac{\partial E_{TCF}}{\partial \xi_E} / V_{EL}^{VL})$ kann die (theoretisch) maximal nutzbare Exergiemenge ermittelt werden, welche durch die Verdünnung von einem Kubikmeter TCF mit einer Elektrolytkonzentration von ξ_E^{VL} im Vorlauf auf eine Elektrolytkonzentration von ξ_E^{RL} im Rücklauf freigesetzt wird (Abbildung 21).

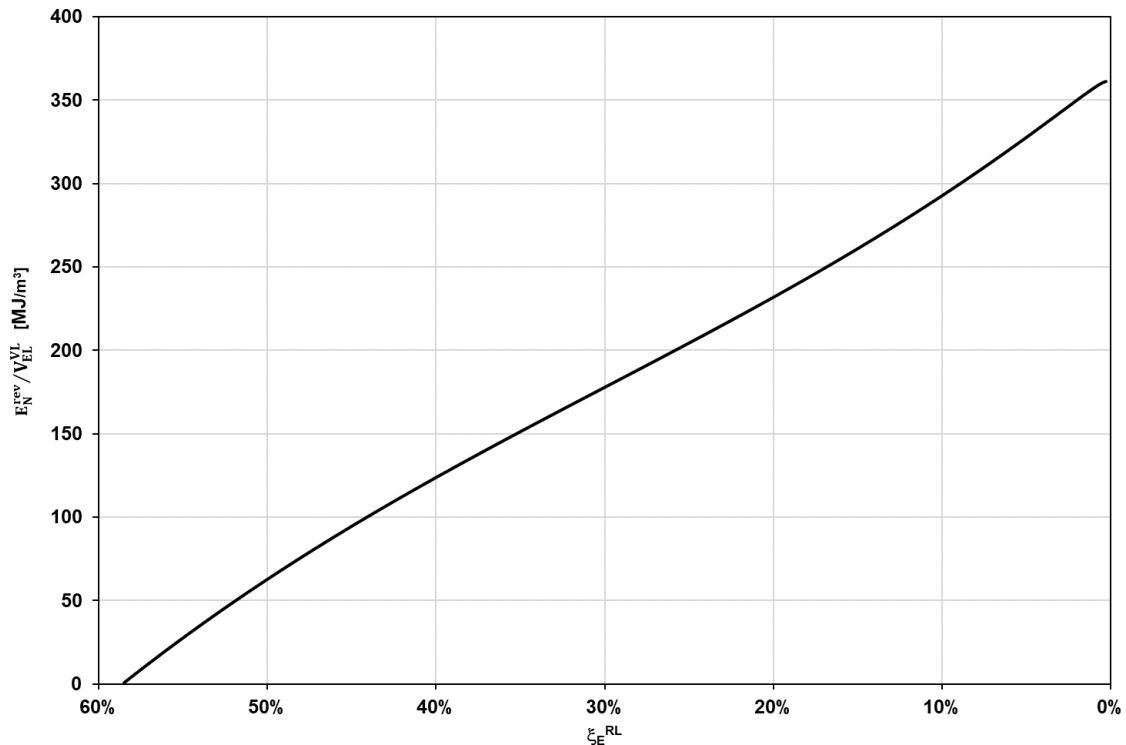


Abbildung 21: Freisetzung der auf das Volumen des unverdünnten TCF (LiBr-Lösung, $\xi_E^{VL} = 58.5\%$) bezogenen, im TCF gespeicherten Exergie durch Wasseraufnahme (Verdünnung auf ξ_E^{RL})

Nun kann das TCF in einer Netzwerkanwendung nicht unendlich verdünnt werden und auch die reversible Umsetzung des Verdünnungsprozesses ist praktisch nicht möglich. Mit vertretbarem Aufwand kann die im TCF gespeicherte Exergie durch einen isobaren Verdampfer-Absorber-Prozess, welcher in kommerziellen Absorptionswärmepumpenanlagen genutzt wird (Abbildung 1b), umgesetzt werden. (Die Einspeicherung von Exergie in ein TCF erfolgt entsprechend durch einen Desorber-Kondensator-Prozess.)

Dabei wird die Übertragungs- und Speicherkapazität des TCF in einem TCN (Abbildung 22b) in gleicher Weise wie bei Systemen, welche ein thermisches Potential transportieren bzw. speichern (Wärmeversorgungs- und Speichersysteme ohne Phasenwechsel, z.B. Fernwärme und Warmwasserspeicher: Abbildung 22a), durch einen exergetisch nicht nutzbaren Potentialunterschied zwischen Vor- (TCF mit höherer Elektrolytkonzentration ξ_E^{VL} bzw. Wärmeträger mit höherer Temperatur oder Kühlmittel mit niedrigerer Temperatur T^{VL}) und Rücklauf (TCF mit niedrigerer Elektrolytkonzentration ξ_E^{RL} bzw. Wärmeträger mit niedrigerer Temperatur oder Kühlmittel mit höherer Temperatur T^{RL}) bestimmt.

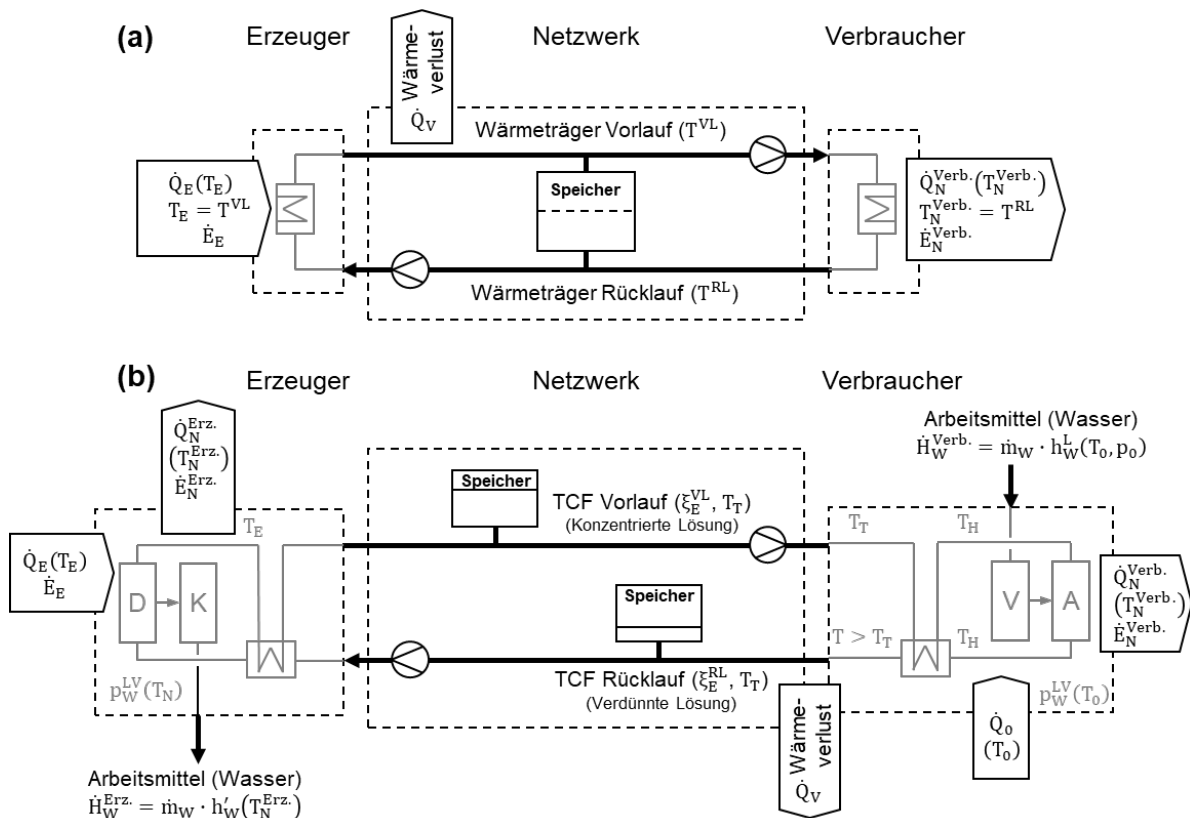


Abbildung 22: Vergleich eines TN (a) und eines TCN (b) zur Wärmeversorgung

Abbildung 23 zeigt die, in einem TCN entsprechend Abbildung 22b (TCF: LiBr-Lösung) übertragene Exergiemenge unter Variation der Rücklaufkonzentration bei einer konstanten Vorlaufkonzentration ($\xi_E^{VL} = 58.5\%$). Anstelle der Rücklaufkonzentration wird im Diagramm der, durch die Elektrolytkonzentration im Rücklauf festgelegte Temperaturhub von Umgebungs- auf Nutztemperaturniveau ($T_N^{Verb.} - T_0$) dargestellt, da diese Größe anschaulich den vom Verbraucherprozess bestimmten Bedarf wiedergibt. Die Exergiemenge wird sowohl auf das Lösungsvolumen im Vorlauf (Wieviel Exergie kann aus einem Kubikmeter TCF gewonnen werden?) als auch auf das Lösungsvolumen der verdünnten Lösung im Rücklauf (Wie hoch ist die übertragene Exergiemenge in Bezug auf das benötigte Speichervolumen, welches durch das Volumen der verdünnten Lösung bestimmt wird?) bezogen. Im Vergleich zu dem technisch einfach umsetzbaren Prozess (Abbildung 22b), welcher nur die bei Rücklaufkonzentration (ξ_E^{RL}) nutzbare Exergie berücksichtigt, wird im Diagramm auch die theoretisch durch einen reversiblen Prozess gewinnbare Exergiemenge dargestellt (rote Linien).

Bezug nehmend auf die, für eine praktische Umsetzung eines TCN geeigneten isobar ablaufenden Verdampfer-Absorber- bzw. Desorber-Kondensator-Prozesse, werden in den nachfolgenden Kapiteln zunächst *Kenngößen für die Bewertung Thermochemischer Netzwerke (exergetische Speicherkapazität des TCF sowie Übertragungswirkungsgrade)* definiert und deren Interaktion beispielhaft für verschiedene TCF im Vergleich mit einem thermischen Netzwerk aufgezeigt. Betrachtungen zur Kopplung eines TCN mit einem thermischen Netz (TN) oder einer Luftkonditionierung schliessen das Kapitel ab.

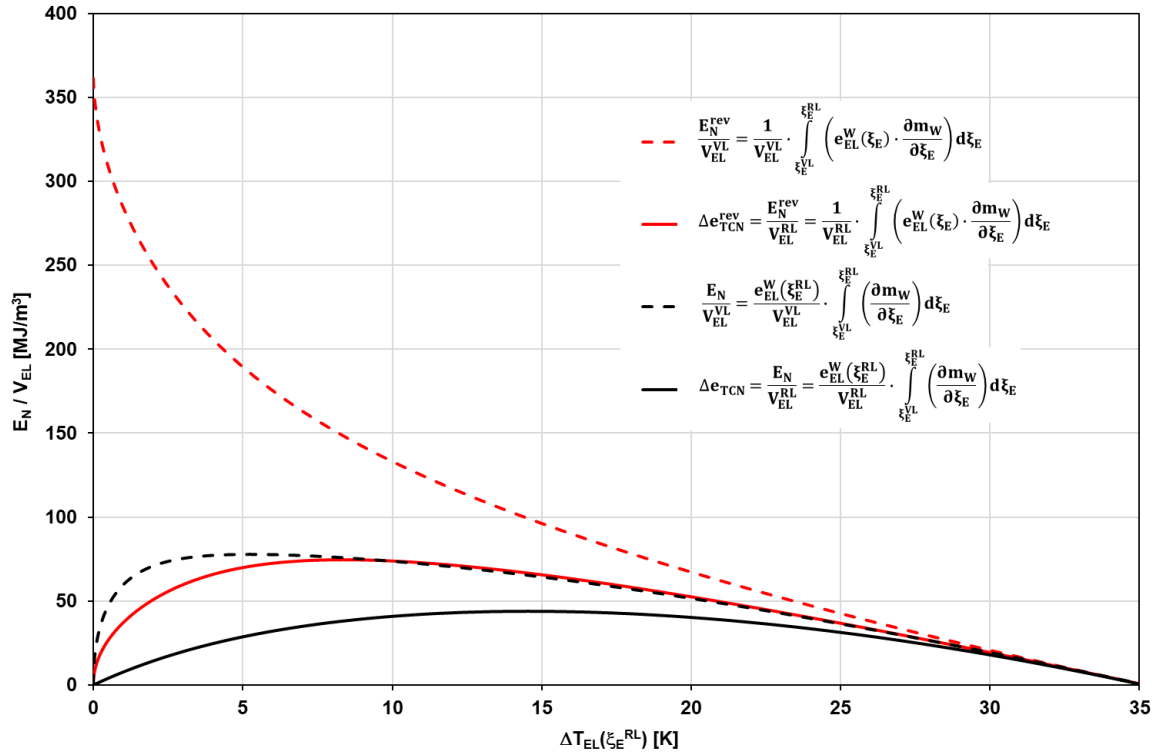


Abbildung 23: In einem TCN nach Abbildung 22b übertragbare Exergie in Abhängigkeit vom erzielbaren Temperaturhub in Bezug auf das Lösungsvolumen im Vor- und Rücklauf; Vergleich mit dem Übertragungsvermögen bei reversibler Prozessführung (rot dargestellt)

4.1. Speicherkapazität des TCF in einem TCN

Die auf das maximale Speichervolumen (beim TCF ist dies das Volumen der verdünnten Elektrolytlösung im Rücklauf) bezogene Exergie, welche durch die Entladung eines Speichers bei einem definierten Umgebungszustand (T_0) maximal genutzt werden kann (Abbildung 22: $\dot{E}_N^{\text{Verb.}}$), beschreibt die **exergetische Speicherkapazität** Δe_{TCN} des TCF in einem TCN (Gleichung 28). Die Speicherkapazität wird als positiver Wert (Betrag) definiert.

$$\Delta e_{\text{TCN}} = - \frac{\dot{E}_N^{\text{Verb.}}}{\dot{V}_{\text{EL}}^{\text{RL}}} \quad (28)$$

Die maximal erzielbare Nutzwärme- bzw. Kälteleistung auf einem Temperaturniveau $T_N^{\text{Verb.}}$ kann aus der exergetischen Speicherkapazität und dem Volumenstrom des TCF im Rücklauf $\dot{V}_{\text{EL}}^{\text{RL}}$ einfach berechnet werden (Gleichungen 29 und 30).

$$\text{Wärmenetz } (T_N^{\text{Verb.}} > T_0): \quad |\dot{Q}_H| = \frac{\dot{V}_{\text{EL}}^{\text{RL}} \cdot \Delta e_{\text{TCN}}}{1 - \frac{T_0}{T_N^{\text{Verb.}}}} \quad (29)$$

$$\text{Kältenetz } (T_N^{\text{Verb.}} < T_0): \quad \dot{Q}_K = \frac{\dot{V}_{\text{EL}}^{\text{RL}} \cdot \Delta e_{\text{TCN}}}{\frac{T_0}{T_N^{\text{Verb.}}} - 1} \quad (30)$$

Durch die Konzentrationsdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf lässt sich nicht die gesamte Exergie, welche im TCF-Vorlauf gespeichert ist, nutzen. Der erreichbare Temperaturhub (bzw. die Dampfdruckabsenkung) verringert sich entsprechend.

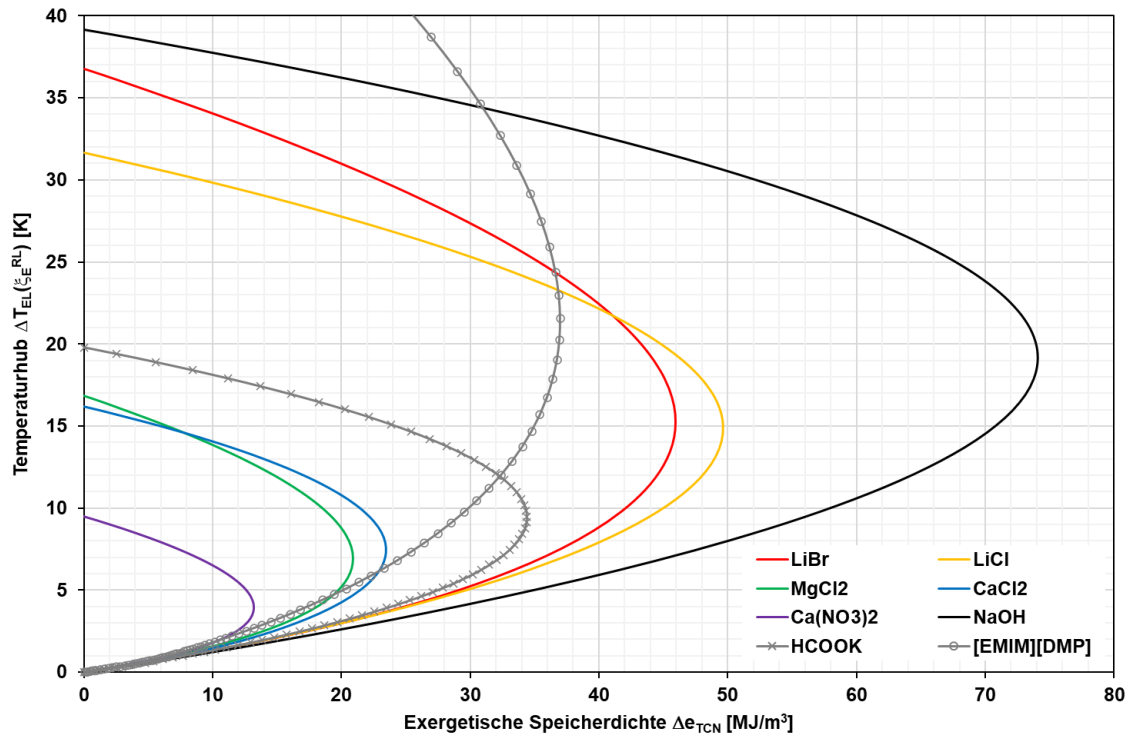


Abbildung 24: Veränderung des Temperaturhubes ΔT_{EL} und der Speicherdichte Δe_{TCN} durch die Reduzierung der Rücklaufkonzentration ξ_E^{RL} , beginnend mit der Vorlaufkonzentration ($\xi_E^{RL} = \xi_E^{VL}$ bei maximalem Temperaturhub ΔT_{EL}) bis auf $\xi_E^{RL} = 0$ ($\Delta T_{EL} = 0$); Vorlauf ξ_E^{VL} : gesättigte Elektrolytlösung bei $T_T^{min} = 16^\circ C$, $T_0 = 10^\circ C$

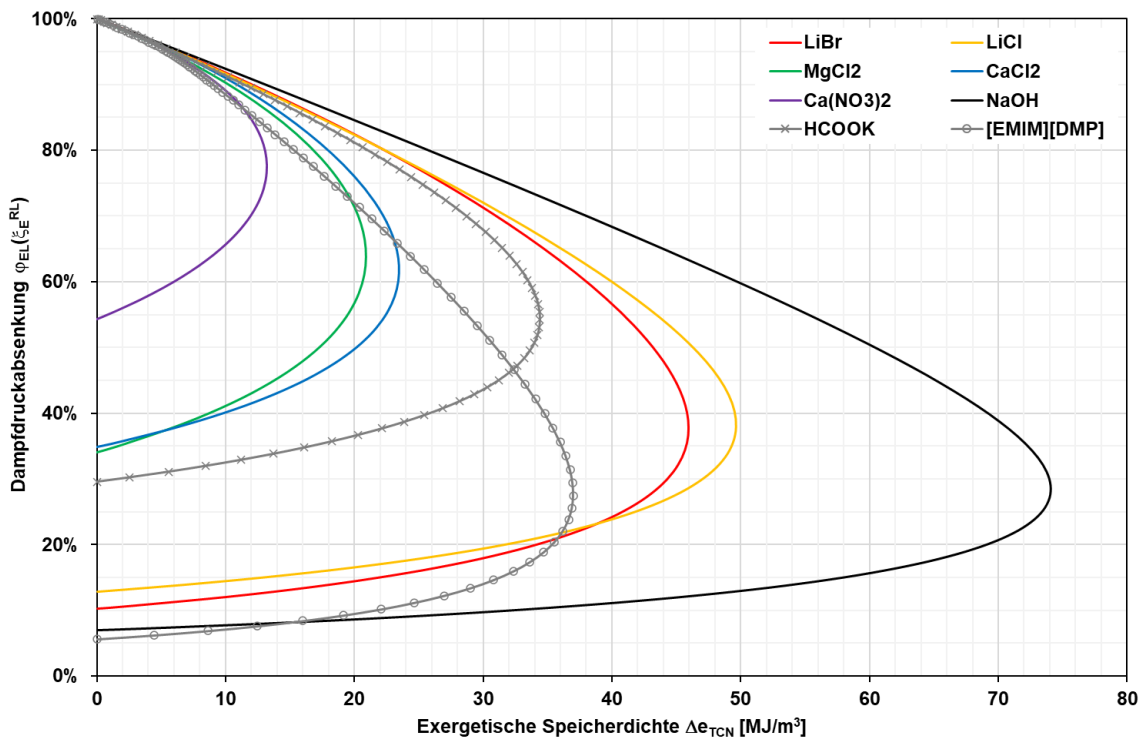


Abbildung 25: Veränderung des Dampfdruckabsenkung φ_{EL} und der Speicherdichte Δe_{TCN} durch die Reduzierung der Rücklaufkonzentration ξ_E^{RL} , beginnend mit der Vorlaufkonzentration ($\xi_E^{RL} = \xi_E^{VL}$ beim niedrigsten Wert von φ_{EL}) bis auf $\xi_E^{RL} = 0$ ($\varphi_{EL} = 100\%$); Vorlauf ξ_E^{VL} : gesättigte Elektrolytlösung bei $T_T^{min} = 16^\circ C$, $T_L = 20^\circ C$

Die Speicherkapazität Δe_{TCN} des TCF in einem TCN nimmt mit steigender Konzentrationsdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf nicht kontinuierlich zu, sondern weist ein Maximum auf (Abbildung 24). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die in der Lösung gespeicherte, auf die (aufgenommene) Wassermenge bezogene spezifische Exergie (e_{EL}^{W}) mit sinkender Elektrolytkonzentration abnimmt (Abbildung 9), so dass die in der Lösung absolut gespeicherte Exergiemenge auch dann abnehmen kann, wenn die Lösung aufgrund der grösseren Konzentrationspreizung zwischen Vor- und Rücklauf in der Lage ist, mehr Wasser zu absorbieren. Im Fall der Dampfdruckabsenkung ist der Effekt in gleicher Weise zu beobachten (Abbildung 25). Der Betrieb eines TCN ist demzufolge nur bis zu einer maximalen Konzentrationspreizung sinnvoll, bei der die grösste Speicherkapazität erreicht wird.

4.2. Thermodynamische Verluste

Abbildung 26 zeigt die Exergiefließsbilder der in Abbildung 22 dargestellten Netzwerke (TN und TCN) für einen beispielhaften Anwendungsfall.

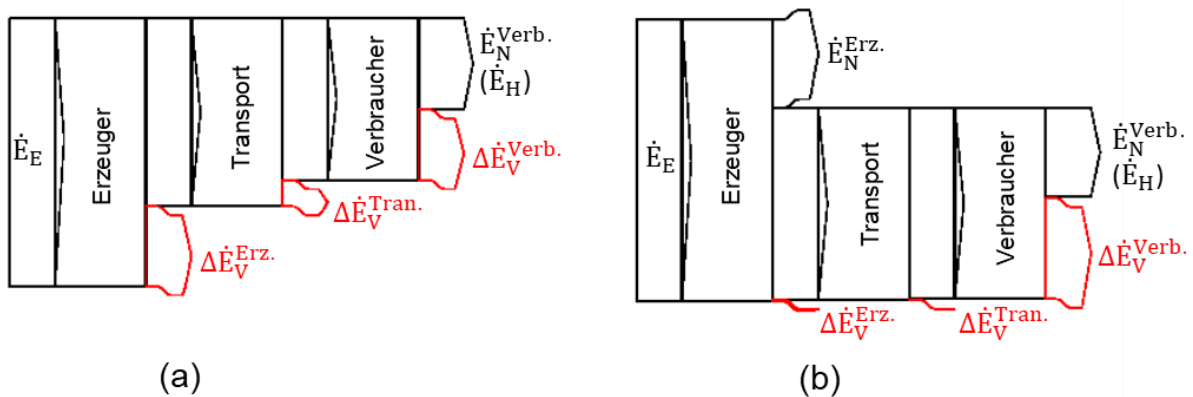


Abbildung 26: Exergiefließsbilder für ein TN (a) und ein TCN (b) in einer Beispielanwendung (TCN (TCF: NaOH): $T_E=70^\circ\text{C}$, $T_N^{\text{Erz.}}=T_N^{\text{Verb.}}=30^\circ\text{C}$, $T_0^{\text{Erz.}}=T_0^{\text{Verb.}}=10^\circ\text{C}$, $T_T=16^\circ\text{C}$, $\xi_E^{\text{VL}}=51\%$, $\xi_E^{\text{RL}}=35\%$; TN: $T^{\text{VL}}=70^\circ\text{C}$, $T^{\text{RL}}=30^\circ\text{C}$, $T_0=10^\circ\text{C}$, Wärmeverlust $\frac{\dot{Q}_V}{\dot{Q}_E}=10\%$)

Im Folgenden werden die systembedingten Unterschiede der beiden Energieversorgungssysteme hinsichtlich der auftretenden Verluste erläutert.

Thermisches Netzwerk (TN):

Abgesehen von Wärmeverlusten arbeitet ein TN autark gegenüber der Umgebung, d.h. der Umgebungszustand hat keinen Einfluss auf die Effizienz des Netzwerkes. Thermodynamische Verluste im TN werden im Wesentlichen durch den Temperaturunterschied zwischen dem Temperaturniveau der Wärmezufuhr (T_E) und dem Temperaturniveau der Wärmenutzung ($T_N^{\text{Verb.}}$) bestimmt.

Thermochemisches Netzwerk (TCN):

Sowohl der Erzeuger- als auch der Verbraucher-Prozess eines TCN interagieren mit dem Umgebungszustand (bzw. mit einer externen Wärmenutzung auf dem Temperaturniveau $T_N^{\text{Erz.}}$ beim Erzeuger). Bei der Auslegung und Optimierung Thermochemischer Netzwerke muss somit neben dem Temperaturniveau auf der Erzeuger- und Verbraucherseite (T_E und $T_N^{\text{Verb.}}$) auch der im Jahresverlauf

veränderliche Umgebungszustand (T_0) sowie ggf. die Möglichkeit einer externen Wärmenutzung beim Erzeuger ($T_N^{Erz.}$) beachtet werden. Im Gegensatz zum TN arbeiten Erzeuger- und Verbraucher-Prozess beim TCN nicht simultan, d.h. der beim Erzeuger-Prozess vorherrschende Umgebungszustand weicht u.U. erheblich vom Umgebungszustand des Verbraucher-Prozesses ab. Erzeuger- und Verbraucher-Prozess müssen demzufolge bei der Prozessoptimierung separat betrachtet werden.

Thermodynamische Verluste beim Erzeuger-Prozess lassen sich vordergründig auf einen Temperaturunterschied zwischen der Siedetemperatur des TCF im Desorber und der Temperatur der Wärme, welche für die Regeneration zur Verfügung steht, oder auf eine ungenutzte Wärmeabgabe oberhalb der Umgebungstemperatur zurückführen. Die Effizienz des Erzeuger-Prozesses kann durch einen **exergetischen Wirkungsgrad** $\eta_{ex}^{Erz.}$ charakterisiert werden (Gleichung 31).

$$\eta_{ex}^{Erz.} = \left| \frac{\dot{E}_N^{Erz.} + \Delta\dot{E}_{EL}}{\dot{E}_E} \right| \quad (31)$$

Bei konstanter Vor- und Rücklaufkonzentration sowie über den Jahresverlauf gleichbleibender Temperatur der zur Regeneration genutzten Wärmequelle treten im Winter höhere thermodynamische Verluste auf als im Sommer. Wird die Wärme für die Regeneration über eine Solarthermieanlage gewonnen, wird eine hohe Effizienz des Regenerationssystems erreicht, wenn die Differenz zwischen Regenerations- und Umgebungstemperatur über das Jahr konstant gehalten wird. Durch die damit im Jahresverlauf gleichbleibenden Wärmeverluste am Solarkollektor vergleichmässigt sich die Ertragsverteilung über das Jahr im Vergleich zur Heizwärmeerzeugung, wo das Ertragsmaximum deutlich im Sommer liegt.

Die Verluste beim Verbraucher-Prozess werden im Wesentlichen durch den nicht nutzbaren Potentialunterschied zwischen Vor- und Rücklauf (Temperaturunterschied beim TN und Konzentrationsunterschied beim TCN) hervorgerufen und lassen sich ebenfalls durch einen **exergetischen Wirkungsgrad** $\eta_{ex}^{Verb.}$ quantifizieren (Gleichung 32).

$$\eta_{ex}^{Verb.} = \left| \frac{\dot{E}_N^{Verb.}}{\Delta\dot{E}_{EL}} \right| \quad (32)$$

Die exergetischen Bewertungsgrößen (Δe_{TCN} und η_{ex}) können über Exergiebilanzen berechnet werden, wofür kalorische und kanonische Zustandsgleichungen der Elektrolytlösung ($h_{EL}(T, \xi_E)$, $s_{EL}(T, \xi_E)$) benötigt werden. Stehen diese nicht zur Verfügung, lässt sich die vom TCF beim Erzeuger-Prozess aufgenommene Exergie ($\Delta\dot{E}_{EL}$) sowie die im Verbraucher-Prozess maximal nutzbare Exergie ($\dot{E}_N^{Verb.}$) näherungsweise auch einfach über die Änderung der spezifischen Exergie des Wassers im TCF ($e_{EL}^W(T_0, \xi_E)$, Gleichung 24) bei der Endkonzentration im Desorber (Erzeuger-Prozess: ξ_E^{VL}) bzw. im Absorber (Verbraucher-Prozess: ξ_E^{RL}) berechnen (Gleichungen 33 und 34).

$$|\Delta\dot{E}_{EL}| \approx (\dot{m}_{EL}^{RL} - \dot{m}_{EL}^{VL}) \cdot e_{EL}^W(T_T, \xi_E^{VL}) \quad (33)$$

$$|\dot{E}_N^{Verb.}| \approx (\dot{m}_{EL}^{RL} - \dot{m}_{EL}^{VL}) \cdot e_{EL}^W(T_T, \xi_E^{RL}) \quad (34)$$

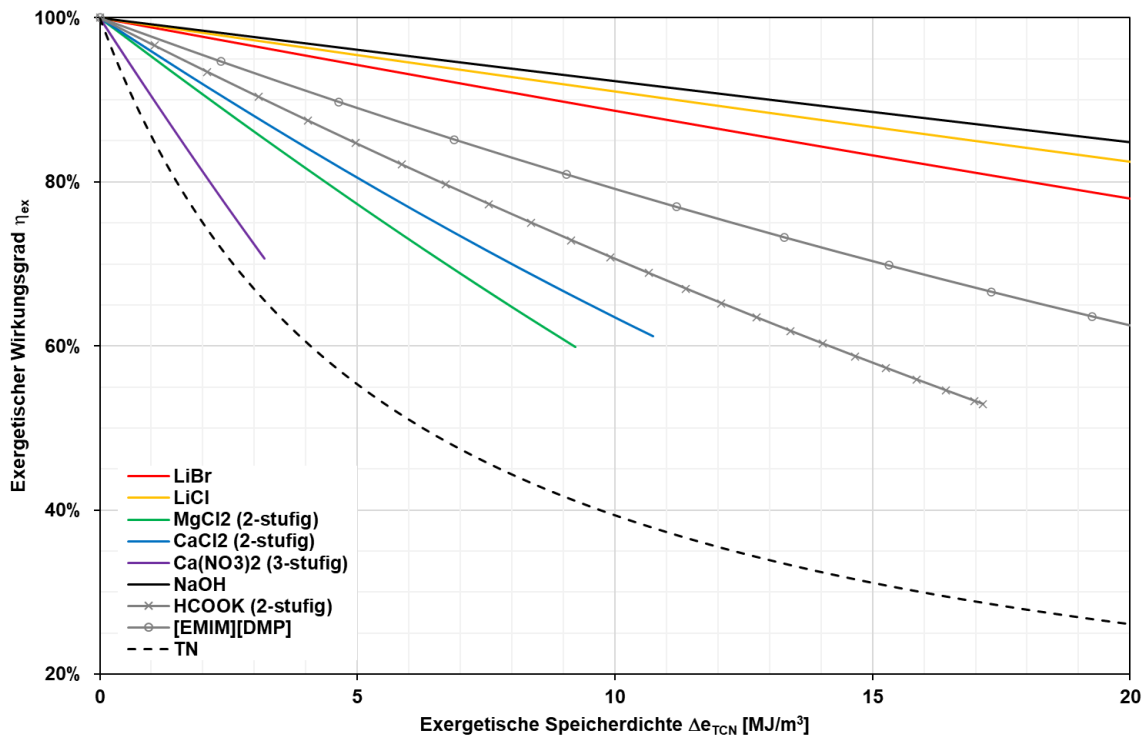


Abbildung 27: Reduzierung des Übertragungswirkungsgrades η_{ex} durch das nicht nutzbare chemische (TCN) oder thermische (TN) Potential zwischen Vor- und Rücklauf in Bezug auf die Speicherdichte Δe_{TCN} ($T_N=30^\circ\text{C}$, $T_0=10^\circ\text{C}$, $T_T^{\min}=16^\circ\text{C}$)

In der Abbildung 27 wird der Zusammenhang zwischen der Speicherkapazität des TCF in einem TCN bzw. des Wärmeträgers (Heisswasser) in einem TN in Bezug zur Reduzierung des exergetischen Übertragungswirkungsgrades durch den Konzentrations- bzw. Temperaturunterschied zwischen Vor- und Rücklauf aufgezeigt. Mit einem TCN lassen sich - bei gleicher Übertragungseffizienz - wesentlich höhere Speicherdichten realisieren als beim TN. Reicht der mit dem TCF erzielbare Temperaturhub nicht aus, um die geforderte Heiztemperatur zu erreichen, muss ein mehrstufiger Prozess (Abbildung 29) angewendet werden (MgCl_2 , CaCl_2 und HCOOK : zweistufig, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: dreistufig). Dies reduziert den erreichbaren Übertragungswirkungsgrad beträchtlich.

Wärmeverlust beim Transport \dot{Q}_V :

Sowohl im Erzeuger- als auch im Verbraucher-System eines TCN werden Unterschiede zwischen der TCF-Temperatur im Desorber bzw. Absorber und der Transporttemperatur des TCF durch Rekuperatoren kompensiert. Da die Rücklauftemperatur vom Verbraucher bei einem TCN im Heizbetrieb auch bei idealer Rekuperation höher ist als die Transporttemperatur, treten dabei unvermeidbare thermische Verluste (\dot{Q}_V) auf. Die Verlustwärme kann bei niedrigen Umgebungstemperaturen zur Temperierung des Pufferspeichers beim Verbraucher genutzt werden. Der damit verbundene Exergieverlust (im Exergieflussbild Abbildung 26 als Transportverlust $\Delta \dot{E}_V^{\text{Tran.}}$ ausgewiesen) ist gering ($\Delta \dot{E}_V^{\text{Tran.}} / \dot{E}_E < 1\%$).

Wärmeverluste beim TN, welche typisch im Bereich von 10 bis 20% liegen, führen dagegen mitunter zu einem beträchtlichen Exergieverlust. Die Höhe des Exergieverlustes beim Transport wird sowohl von Netzwerkparametern (Temperatur, Isolation...) als auch durch den Umgebungszustand (T_0) beeinflusst.

4.3. Festlegung der Netzwerkparameter

Rücklaufkonzentration ξ_E^{RL}

Die Anforderungen an das TCF in einem TCN werden durch die Vorgabe einer Heiz- (T_H) bzw. Kühltemperatur (T_K) und die Umgebungstemperatur T_0 (Temperaturniveau der Wärmeaufnahme aus der Umgebung bzw. der Wärmeabgabe an die Umgebung, z.B. durch Erdsonden) oder durch die Temperatur und Feuchte der Trocknungsluft (T_{L2}, ϕ_{L2}) im jeweiligen Anwendungsprozess (Abbildung 28) definiert.

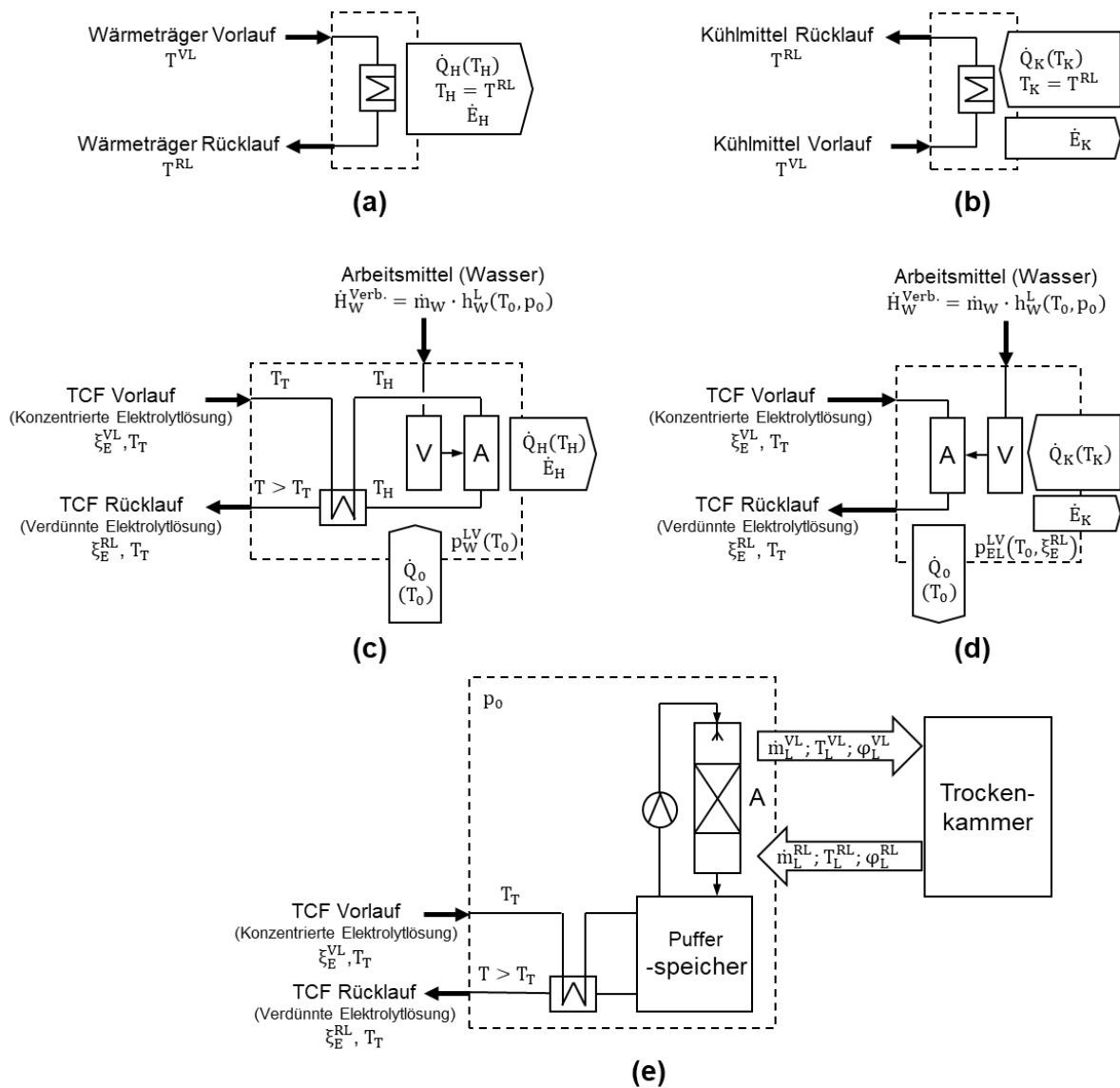


Abbildung 28: Verbraucher-Prozesse: (a) TN: Heizanwendung
 (b) TN: Kühlanwendung
 (c) TCN: Heizanwendung
 (d) TCN: Kühlanwendung
 (e) TCN: Trocknungsprozess

Für eine *isobare* Prozessführung ergeben sich unter idealisierten Prozessbedingungen (Vernachlässigung von Wärme- und Druckverlusten sowie der für die Wärmeübertragung notwendigen Temperaturdifferenz in Wärmeübertragern) die im Folgenden beschriebenen Mindestanforderungen an das TCF im Netzwerk.

Der Druck im Verbraucher-Prozess wird beim Heizbetrieb durch den Druck im Verdampfer (V) bestimmt, welcher bei Umgebungstemperatur arbeitet ($p^{\text{Verb.}} = p_W^{\text{LV}}(T_0)$). Damit das Arbeitsmittel Wasser nicht gefriert, muss die Umgebungstemperatur T_0 über 0°C liegen. Im Kühlbetrieb ist die Absorptionstemperatur im Absorber (A) gleich der Umgebungstemperatur. Bei einer gegebenen Rücklaufkonzentration ist damit das Druckniveau in der Anlage definiert ($p^{\text{Verb.}} = p_{\text{EL}}^{\text{LV}}(T_0, \xi_E^{\text{RL}})$).

Das Temperaturniveau der Wärmenutzung T_H entspricht der Siedetemperatur des TCF bei Rücklaufkonzentration ξ_E^{RL} (Gleichung 35).

$$T_H(T_0, \xi_E^{\text{RL}}) = T_{\text{EL}}^{\text{LV}}(p_W^{\text{LV}}(T_0), \xi_E^{\text{RL}}) \quad (35)$$

Bei einer Kältenutzung ist das Temperaturniveau T_K gleich der Siedetemperatur im Verdampfer (Gleichung 36).

$$T_K(T_0, \xi_E^{\text{RL}}) = T_W^{\text{LV}}(p_{\text{EL}}^{\text{LV}}(T_0, \xi_E^{\text{RL}})) \quad (36)$$

Anhand der Heiz- (T_H) bzw. Kühltemperatur (T_K) und der Umgebungstemperatur (T_0) kann so die für den Anwendungsprozess mindestens notwendige Rücklaufkonzentration ξ_E^{RL} des TCF berechnet werden.

Bei einer Trocknungsanwendung muss die Dampfdruckabsenkung durch das TCF (φ_{EL}) bei der Temperatur der Trocknungsluft (T_L^{VL}) mindestens gleich der relativen Feuchte der Trocknungsluft (φ_L^{VL}) sein (Gleichung 37).

$$\varphi_{\text{EL}}(T_L^{\text{VL}}, \xi_E^{\text{RL}}) = \varphi_L^{\text{VL}} \quad (37)$$

Anhand der Anforderungen an die Trocknungsluftkondition ($T_L^{\text{VL}}, \varphi_L^{\text{VL}}$) kann so die Rücklaufkonzentration ξ_E^{RL} des TCF berechnet werden.

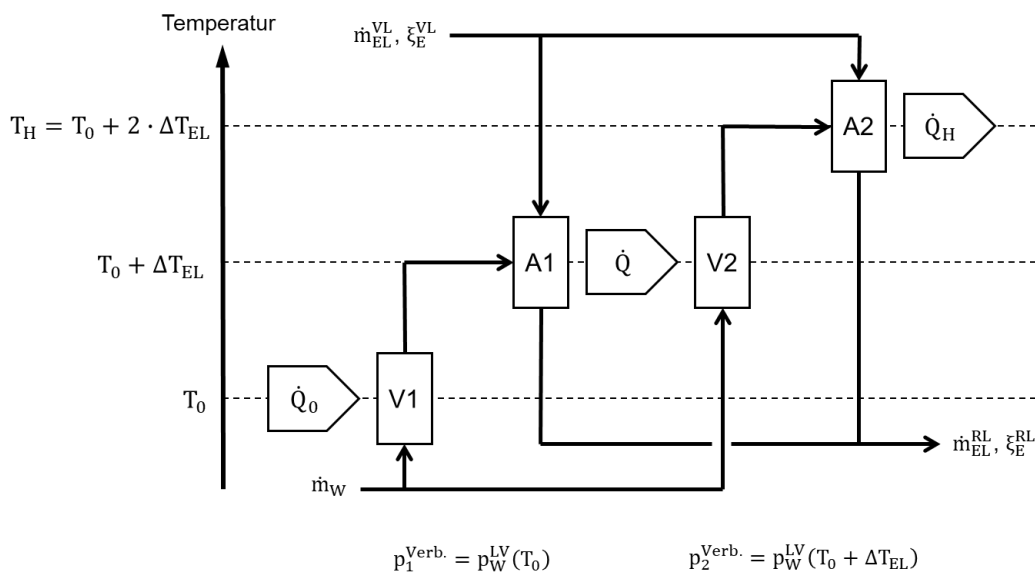


Abbildung 29:Zweistufiger Verbraucher-Prozess für den Heizfall

Ist der erforderliche Temperaturhub ($T_H - T_0$) mit einem TCF nicht erreichbar (siehe Begrenzung des Temperaturhubs ΔT_{EL} : Abbildung 13), kann der Verbraucher-Prozess auch mehrstufig umgesetzt werden (Abbildung 29). Ein mehrstufiger Prozess ist in der praktischen Anwendung meist mit einem erheblichen Mehraufwand (Investitionskosten) und thermodynamischen Verlusten (aufgrund zusätzlicher Wärmeübertragungsvorgänge) verbunden.

Vorlaufkonzentration ξ_E^{VL}

Die Elektrolytkonzentration im Vorlauf wird durch die Löslichkeit des Elektrolyten bei minimaler Transporttemperatur begrenzt ($\xi_E^{VL} \leq \xi_E^{\max}(T_T^{\min})$). Für ein TCN ist es zulässig, dass die Umgebungstemperatur zeitweise unter der minimalen Transporttemperatur liegt ($T_0 < T_T^{\min}$). Praktisch bedeutet dies, dass der Transport bei niedrigeren Temperaturen stagniert, was für ein Speichernetzwerk (mit verlustlosem Speichermedium) kein gravierendes Problem darstellt.

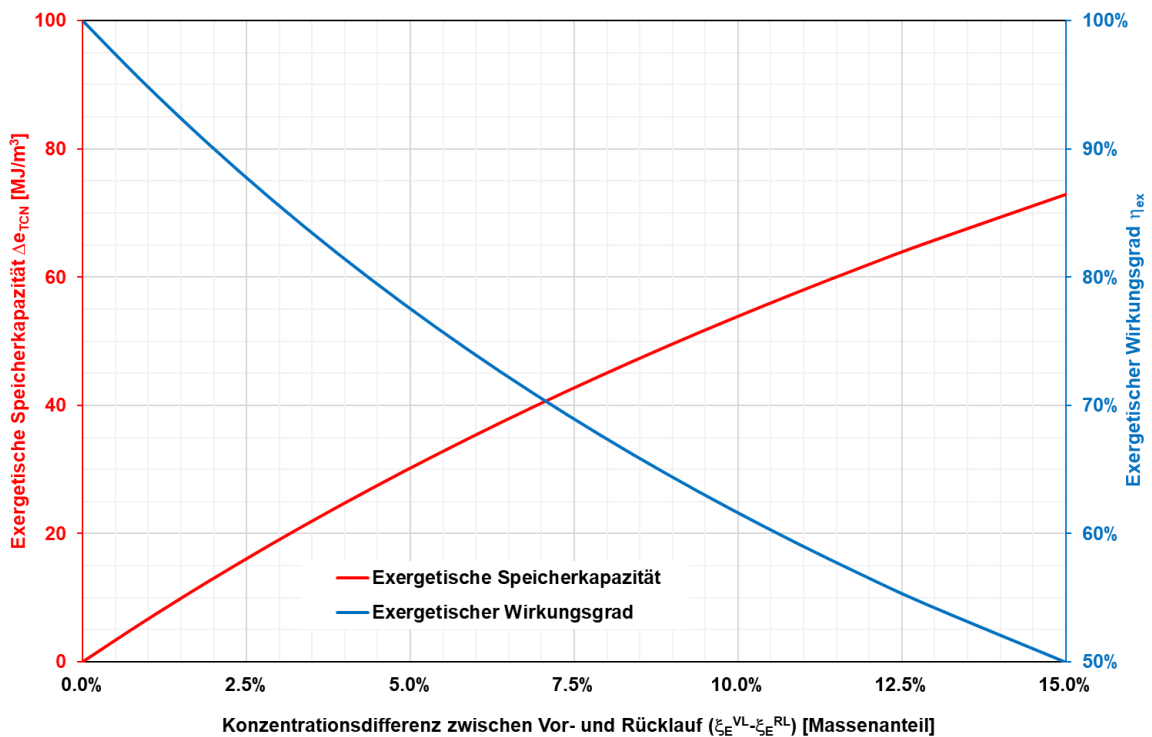


Abbildung 30: Exergetische Speicherkapazität und Exergetischer Wirkungsgrad eines TCN in Abhängigkeit von der Konzentrationsdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf (TCF: NaOH, $T_H=30^\circ\text{C}$, $T_0=10^\circ\text{C}$, $T_T=16^\circ\text{C}$, $\xi_E^{RL}=35.4\%$)

Die Vorlaufkonzentration ξ_E^{VL} kann im Bereich zwischen Rücklaufkonzentration ξ_E^{RL} und maximaler Vorlaufkonzentration $\xi_E^{\max}(T_T^{\min})$ definiert werden. Sowohl die Speicherkapazität des TCF als auch die thermodynamischen Verluste im TCN werden durch den Konzentrationsunterschied zwischen Vor- und Rücklauf beeinflusst. Mit zunehmender Konzentrationsdifferenz erhöht sich die Speicherkapazität des TCF im Netzwerk Δe_{TCN} (Gleichung 28), der Aufwand für den Transport und die Speicherung (Tankvolumen, Rohrleitungsdimension und Antriebsenergie für Umwälzpumpen) reduziert sich dadurch entsprechend. Gleichzeitig führt eine Erhöhung der

Konzentrationsdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf aber auch zur Absenkung des Übertragungswirkungsgrades η_{ex} (Gleichung 32), wodurch der Aufwand für die Regeneration des TCF (z.B. benötigte Kollektorfläche für eine solarthermische Regeneration und Grösse der Desorptionsanlage) zunimmt. Ähnlich wie bei thermischen Energieversorgungsnetzen die Temperaturspreizung, ist in einem thermochemischen Netzwerk die Konzentrationspreizung zwischen Vor- und Rücklauf eine wichtige Optimierungsgrösse (Abbildung 30).

Erforderliches Temperaturniveau T_E für die Regeneration des TCF

In der Abbildung 31 wird der Erzeuger-Prozess eines TN (Aufheizung bzw. Abkühlung des Wärmeträgermediums) dem Erzeuger-Prozess eines TCN (Aufkonzentrierung des TCF) gegenübergestellt. Im Gegensatz zum TN wird beim TCN für die Regeneration des TCF keine Energie, sondern lediglich ein thermischer Potentialunterschied (Temperaturdifferenz zwischen Wärmezufuhr \dot{Q}_E und Wärmeabgabe \dot{Q}_N : $T_E - T_N$) benötigt. Erfolgt die Regeneration des TCF ohne simultane Wärmenutzung, kann die Kondensationswärme (\dot{Q}_N) bei Umgebungstemperatur abgeführt werden ($T_N = T_0$). Dabei ist das erforderliche Temperaturniveau T_E für die Antriebswärme der Regeneration (\dot{Q}_E) am geringsten.

Das Druckniveau im Erzeuger-Prozess eines TCN stellt sich in Abhängigkeit von der Kondensationstemperatur T_N im Kondensator (K) ein ($p^{Erz.} = p_W^{LV}(T_N)$). Die Siedetemperatur des TCF (mit der Vorlaufkonzentration ξ_E^{VL}) im Desorber legt das für die Regeneration des TCF erforderliche Temperaturniveau T_E fest (Gleichung 38).

$$T_E(T_N, \xi_E^{VL}) = T_{EL}^{LV}(p_W^{LV}(T_N), \xi_E^{VL}) \quad (38)$$

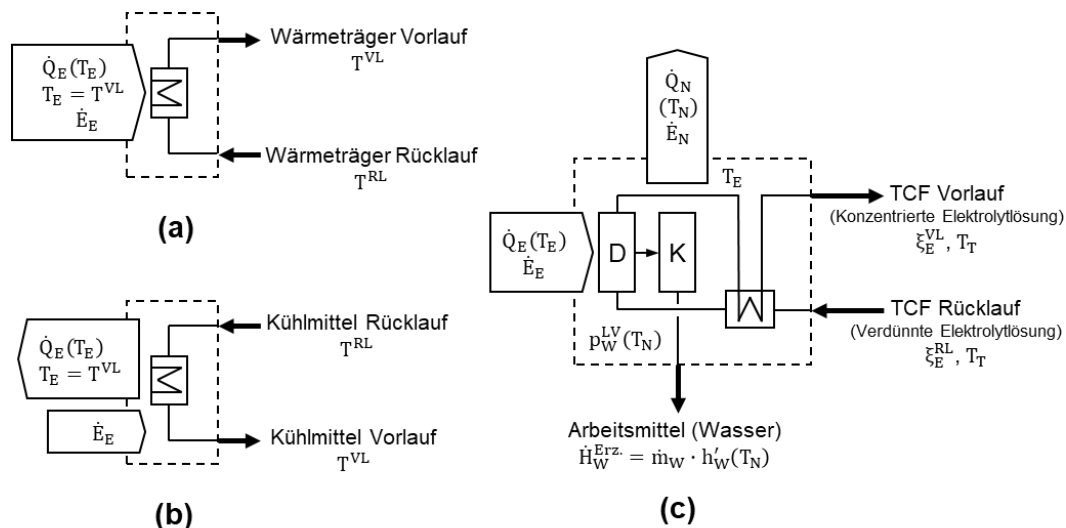


Abbildung 31: Erzeuger-Prozess: (a) TN: Heizanwendung
(b) TN: Kühlanwendung
(c) TCN

4.4. Verbindung eines TCN mit einem thermischen Netz oder einer Luftkonditionierung

Bei der Kopplung eines TCN an thermische Erzeuger- oder Verbraucher-Anlagen in geschlossener oder offener Prozessführung können thermodynamische Verluste (Exergieverlust) vermieden werden, wenn die Vor- und Rücklaufkonzentration des TCN an die Vor- und Rücklaufkonzentration der thermischen Anwendung (geschlossene Prozessführung, Abbildung 32a) bzw. an die Kondition der Zu- und Abluft (offene Prozessführung, Abbildung 32b) angepasst wird.

Im thermodynamischen Grenzfall (reversible Prozessführung, unendlich grosse Stoff- und Wärmeübertragungsfläche) bedeutet dies:

- im Fall einer geschlossenen Prozessführung, dass am Ein- und Austritt die Vor- bzw. Rücklaufkonzentration der thermischen Anwendung gleich der durch Druck und Lösungskonzentration definierten Phasengleichgewichtstemperatur des TCF ist (Gleichungen 39),
- sowie im Fall einer offenen Prozessführung, dass am Ein- und Austritt jeweils ein Phasengleichgewicht herrscht und damit die Lufttemperatur gleich der Lösungstemperatur ist und der Dampfdruck (bestimmt durch Temperatur und Konzentration der Lösung) gleich dem Wasserdampfdruck der Luft ist (Gleichungen 40 und 41 - gültig für den Verbraucher-Prozess).

$$T^{VL} = T^{LV}(p, \xi_E^{VL}) ; T^{RL} = T^{LV}(p, \xi_E^{RL}) \quad (39)$$

$$T_L^{VL} = T_{EL}^{VL} ; T_L^{RL} = T_{EL}^{RL} \quad (40)$$

$$\varphi_L^{VL} \cdot p_W^{LV}(T_L^{VL}) = p_{EL}^{LV}(T_{EL}^{VL}, \xi_E^{VL}) ; \varphi_L^{RL} \cdot p_W^{LV}(T_L^{RL}) = p_{EL}^{LV}(T_{EL}^{RL}, \xi_E^{RL}) \quad (41)$$

Praktisch können thermodynamische Verluste durch den Einsatz eines gekühlten Absorbers bzw. beheizten Desorbers (Abbildung 32a) oder durch einen mehrstufigen Prozess (Nacheinanderschaltung von adiabater arbeitenden Absorber oder Desorber mit nachgeschalteter Lösungskühlung bzw. -beheizung) vermieden werden.

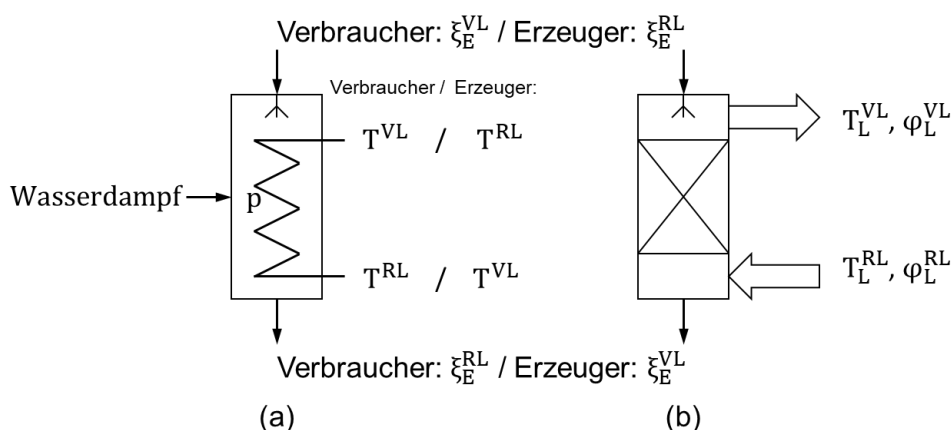


Abbildung 32: Verknüpfung eines TCN mit einem Thermischen Netz (a) und einer Luftkonditionierung (b)

5. Grundlegende Struktur und Komponenten eines TCN

In einem TCN können verschiedene Erzeuger- und Verbraucher-Anlagen durch den Austausch eines TCF mit unterschiedlicher Elektrolytkonzentration miteinander kommunizieren. Dabei können die Komponenten eines TCN folgendermassen eingeteilt werden:

- **Erzeuger-Anlagen** (Desorber + Kondensator) für die Regeneration des TCF
- **Verbraucher-Anlagen** (Verdampfer + Absorber) für die Erzeugung von Nutzenergie (Wärme, Kälte, Entfeuchtung, Arbeit)
- **Pufferspeicher** im Vor- und Rücklauf
- Potential- bzw. **Entropieübertrager** zur Kombination unterschiedlicher TCF in einem Netzwerk
- **Förderanlagen** (Rohrleitungen und Pumpen) für den Transport des TCF

Die Interaktion der verschiedenen Komponenten in einem solchen Netzwerk wird beispielhaft in Abbildung 33 aufgezeigt.

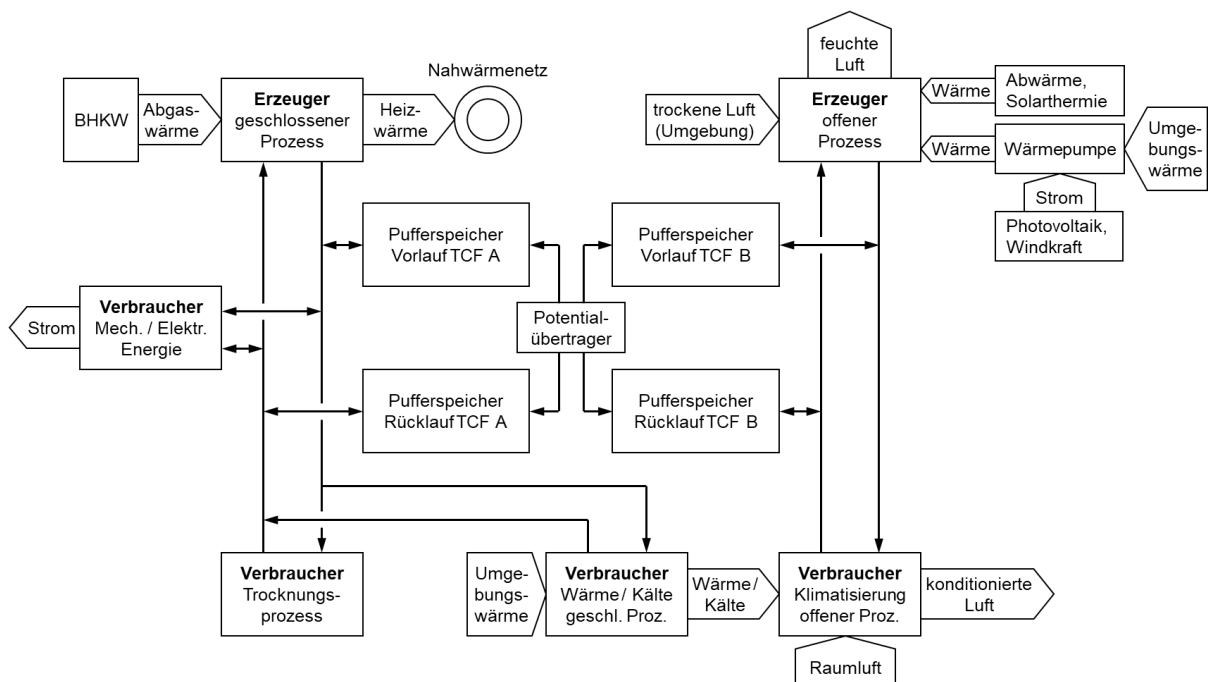


Abbildung 33: Beispiel für ein TCN

Erzeuger- und Verbraucher-Anlagen eines TCN können nach folgenden Kriterien eingeteilt werden:

- **Prozessführung:**

- **Geschlossene Prozessführung**

- TCF und Arbeitsmittel (Wasser) haben keinen Kontakt zur Atmosphäre
- Gasphase besteht aus reinem Wasserdampf
- Erzeuger- und Verbraucher-Anlagen können im Unter- oder Überdruck betrieben werden

- **Offene Prozessführung**
 - TCF hat direkten Kontakt mit der Atmosphäre
 - Arbeitsmittel ist der in der atmosphärischen Luft enthaltene Wasserdampf
 - Erzeuger- und Verbraucher-Anlagen arbeitet bei atmosphärischem Druck
 - Dampfdruck des Arbeitsmittels wird durch Temperatur und Feuchte der Luft bestimmt
- **Einstufiger Prozess**
 - Prozess arbeitet mit einem Absorber oder Desorber (adiabat mit externer Kühlung bzw. Beheizung oder direkt gekühlt bzw. beheizt)
- **Mehrstufiger Prozess**
 - Kaskadenschaltung mehrerer Absorptionsstufen mit Zwischenkühlung oder mehrerer Desorptionsstufen mit Zwischenbeheizung (siehe Abbildung 29 im Kapitel 4.3.1)
 - Verringerung thermodynamischer Verluste beim Einsatz adiabater Absorptions- bzw. Desorptionsprozesse
- **Adiabater Prozess**
 - keine Wärmezu- bzw. -abfuhr im Absorber oder Desorber
- **Direkt gekühlter oder beheizter Prozess**
 - TCF kann im Absorber bzw. Desorber direkt über eine Wärmeübertragerfläche gekühlt oder beheizt werden (Rieselfilmapparat)
- **Energieform**, welche für die Regeneration zur Verfügung steht bzw. welche als Nutzenergie benötigt wird:
 - **Wärme**
 - Heizwärme (als Nutzenergie)
 - Niedertemperaturwärme ($< 100^{\circ}\text{C}$) als Antriebswärme (oft nicht weiter nutzbar, Wärmeabfuhr auf Umgebungstemperaturniveau)
 - Hochtemperaturwärme ($> 100^{\circ}\text{C}$) als Antriebswärme (Wärme kann auf einem niedrigeren Temperaturniveau für Heizzwecke genutzt werden)
 - **Kälte** (als Nutzenergie)
 - **Mechanische oder elektrische Energie**

Eine Übersicht zu den verschiedenen Varianten von Erzeuger- und Verbraucher-Anlagen mit Anwendungshinweisen geben die Abbildungen 34 und 35 wieder.

In den folgenden Kapiteln werden die Prozessabläufe in den verschiedenen Erzeuger- und Verbraucher-Anlagentypen erläutert sowie charakteristische Prozessparameter und Anwendungsbeispiele mitgeteilt. Abschliessend werden Besonderheiten in Bezug auf den Transport und die Speicherung des TCF im Netzwerk, sowie die Möglichkeit der Kombination verschiedener TCF in einem Netzwerk diskutiert.

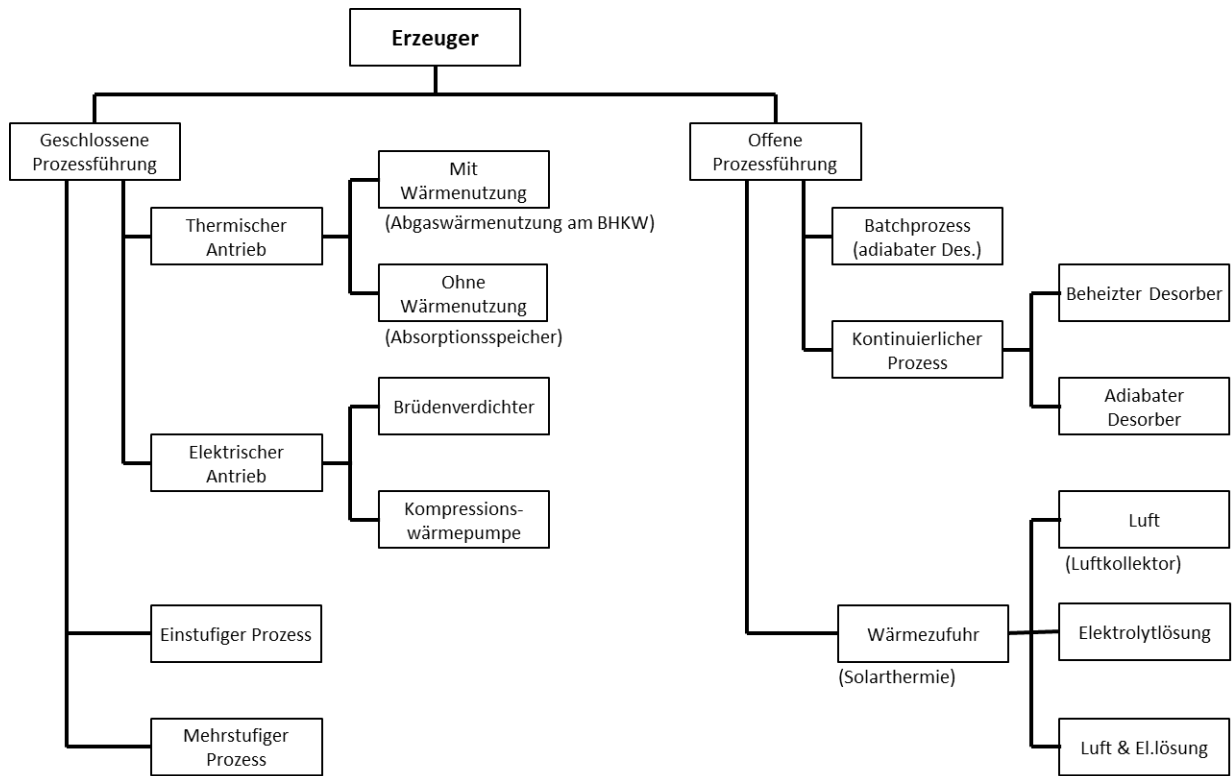


Abbildung 34: Einteilung von Erzeuger-Anlagen

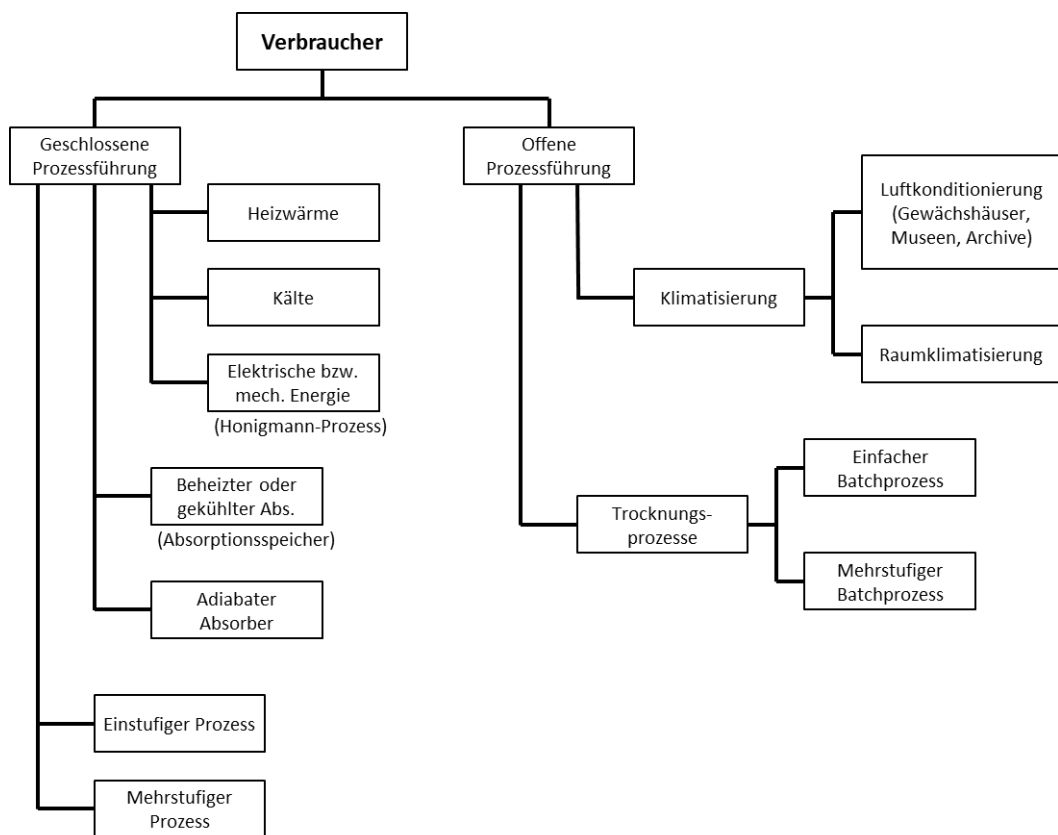


Abbildung 35: Einteilung von Verbraucher-Anlagen

5.1. Erzeuger-Komponenten

5.1.1. Geschlossene Prozessführung

Erzeuger-Komponenten in geschlossener Prozessführung bestehen aus einem Austreiber (Desorber), in dem die verdünnte Elektrolytlösung aus dem Rücklauf (ξ_E^{RL}) durch Wärmezufuhr (\dot{Q}_E) eingedampft wird. Die aus dem Apparat austretende Lösung (Vorlauf) besitzt eine höhere Elektrolytkonzentration als am Eintritt ($\xi_E^{VL} > \xi_E^{RL}$). Der im Desorber ausgedampfte Wasserdampf wird in einem Kondensator unter Wärmeabgabe (\dot{Q}_N) verflüssigt. Desorber und Kondensator arbeiten bei gleichem Druck, welcher durch das Temperaturniveau der Wärmeabfuhr im Kondensator (T_N oder T_0) bestimmt wird. Die Wärmezufuhr im Desorber erfolgt bei Siedetemperatur der konzentrierten Lösung ($T_E = T_{EL}^{LV}(p, \xi_E^{VL})$). Dem Desorber ist ein Rekuperator (WÜ) vorgeschaltet, in dem der Rücklauf vor Eintritt in den Desorber durch den mit Siedetemperatur aus dem Apparat austretenden Vorlauf vorgewärmt wird.

Thermischer Antrieb auf hohem Temperaturniveau (Abbildung 36)

Steht für die Regeneration Wärme auf einem höheren Temperaturniveau als der Siedetemperatur der konzentrierten Lösung bei atmosphärischem Druck zur Verfügung ($T_E \geq T_{EL}^{LV}(p_0, \xi_E^{VL})$), so kann die Elektrolytlösung im Desorber bei atmosphärischem Druck (p_0) eingedampft werden. Im Kondensator wird Wärme bei einer Kondensationstemperatur von 100°C frei, welche für Heizanwendungen genutzt werden kann.

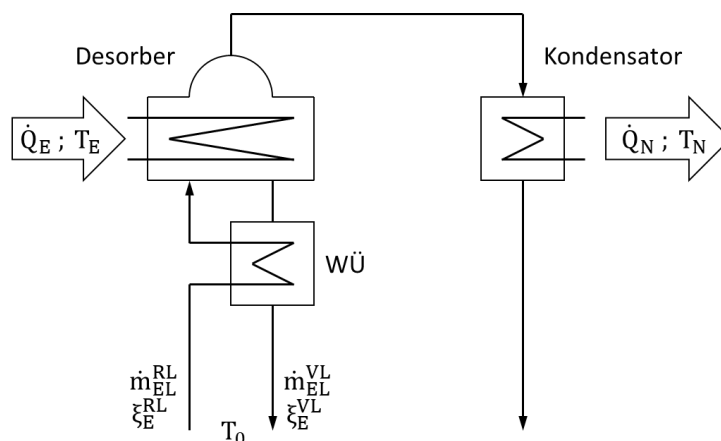


Abbildung 36: Erzeuger-Prozess mit thermischem Antrieb auf hohem Temperaturniveau in geschlossener Prozessführung

Diese Prozessvariante ermöglicht die Nutzung eines Temperaturunterschiedes zwischen einer verfügbaren Wärmequelle und einem Nutzwärmebedarf. Die für den Prozess benötigte Antriebswärme steht zu einem grossen Teil weiterhin als Nutzwärme zur Verfügung.

Typische Prozessparameter:

- Druckniveau: vorzugsweise atmosphärisch ($p = p_0$)
- Temperaturbereich der Antriebswärme (\dot{Q}_E): $T_E = 120 - 150^\circ\text{C}$
- Nutzttemperaturniveau (\dot{Q}_N): $T_N = 100^\circ\text{C}$ (bei atmosphärischem Betrieb)

Beispiel-Anwendung: Nutzung des thermischen Potentials vom Abgas eines BHKW (Abgas: ca. 500°C, Wärmeeinbindung: Vorlauftemperatur 90°C) für die Regeneration in einer HT-Brennwerttechnik-Anlage [24]

Thermischer Antrieb auf niedrigem Temperaturniveau (Abbildung 37)

Wird die Kondensationswärme auf Umgebungstemperaturniveau abgeführt, arbeitet der Desorber im Unterdruck (Dampfdruck von Wasser bei Umgebungstemperatur). Die Regeneration des TCF kann so bei niedriger Temperatur (T_E) erfolgen. Nachteilig ist der apparative Aufwand für den Betrieb der Anlage im Unterdruck.

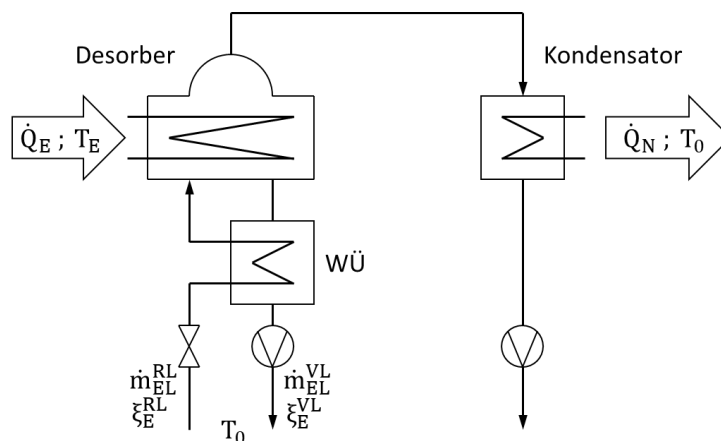


Abbildung 37: Erzeuger-Prozess mit thermischem Antrieb auf niedrigem Temperaturniveau in geschlossener Prozessführung

Typische Prozessparameter:

- Druckniveau: Unterdruck ($p < p_0$)
- Temperaturbereich der Antriebswärme (\dot{Q}_E): $T_E = 50 - 80^\circ\text{C}$
- Wärmeabgabe (\dot{Q}_N): Umgebungstemperatur T_0 (z.B. 30°C bei $p = 40$ mbar)

Beispiel-Anwendung: NaOH-Sorptionsspeicher [25], Beladung mit beheiztem Desorber und Wärmeabgabe im Kondensator [26]

Elektrischer Antrieb (Abbildung 38)

Steht für die Regeneration überschüssige Elektroenergie zur Verfügung (z.B. von einer PV-Anlage in Zeiten eines Überangebotes an elektrischer Energie), dann kann diese dazu genutzt werden, das Temperaturniveau der im Kondensator freiwerdenden Wärme auf das Temperaturniveau der Desorberbeheizung anzuheben. Dies kann entweder durch eine zwischen Kondensator und Austreiber geschaltete Kompressionswärmepumpe (Kaldampfprozess) oder durch Verdichtung des im Desorber ausgetriebenen Wasserdampfes (Brüdenverdichter) realisiert werden.

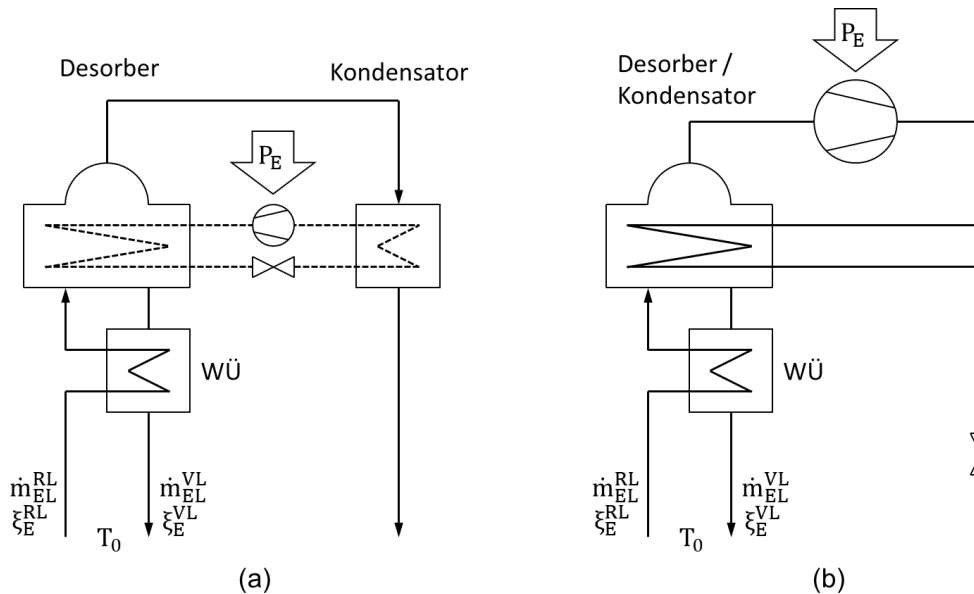


Abbildung 38: Erzeuger-Prozesse mit elektrischem Antrieb

- (a) Kompressionswärmepumpe
- (b) Brüdenverdichter

Typische Prozessparameter für den Kompressionswärmepumpenprozess:

- Druckniveau: vorzugsweise atmosphärisch ($p = p_0$)
- Desorbtemperatur (Verflüssigungstemperatur der Wärmepumpe): 120 - 150°C
- Kondensationstemperatur (Verdampfungstemperatur der Wärmepumpe): 100°C

Typische Prozessparameter für den Prozess mit Brüdenverdichter:

- Druckniveau: vorzugsweise atmosphärisch ($p = p_0$) im Desorber, nach der Brüdenverdichtung: $p = 3 - 5 \text{ bar}$
- Desorbtemperatur: 120 - 150°C

5.1.2. Offene Prozessführung

Eine Alternative zu dem geschlossenen Regenerationsprozess auf niedrigem Temperaturniveau bietet der Verdunstungsprozess (Abbildung 39). Im Gegensatz zur geschlossenen Prozessvariante findet der Prozess nicht im Vakuum statt, wodurch sich die technische Umsetzung wesentlich einfacher gestaltet. Das Druckniveau für den Phasenübergang des Arbeitsmittels (Wasser) wird durch den Partialdruck des Wasserdampfes in der Luft bestimmt. Eine Aufkonzentrierung des TCF ist so bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur möglich als bei einem geschlossenen Prozess unter atmosphärischen Druck. Da der ausgetriebene Wasserdampf in dieser Prozessvariante nicht wieder verflüssigt wird, sondern den Prozess mit der Abluft gasförmig verlässt, ist eine Abwärmenutzung nicht möglich.

Verdunstungsanlagen, welche als Luftwäscher mit einer berieselten Packung oder einer Füllkörperschüttung mit wenig Aufwand hergestellt werden können, sind in der Industrie als Kühlanlagen weit verbreitet. Die für den Verdunstungsprozess benötigte Antriebswärme kann sowohl der Elektrolytlösung als auch der Luft vor Eintritt in den Wäscher zugeführt werden. Die Möglichkeit des Wärmeeintrages über die Luft ist jedoch aufgrund der niedrigen volumetrischen Wärmekapazität sehr begrenzt.

Da die Konzentrationsänderung des TCF in einem solchen Luftwäscher sehr gering ist, arbeitet der Prozess typisch im Batch-Betrieb. Dazu wird ein Pufferspeicher mit dem Rücklauf befüllt. Anschliessend wird die Lösung im Luftwäscher so lange desorbiert, bis die gewünschte Vorlaufkonzentration erreicht ist. Nun kann die aufkonzentrierte Lösung aus dem Pufferspeicher in den Vorlauf gegeben werden und der Pufferspeicher erneut mit verdünnter Lösung aus dem Rücklauf befüllt werden.

Neben den Luftwäschern mit einer Füllkörperschüttung oder Packung gibt es auch Rieselapparate, in denen die Elektrolytlösung eine wesentlich längere Verweilzeit besitzt (z.B. Watery-Absorber [10]). Ein Batchbetrieb ist damit u.U. nicht notwendig. Die Konstruktion solcher Apparate ist in der Regel aufwendiger und die erzielbare Austreiberleistung in Bezug zur Anlagengrösse deutlich niedriger.

Die Austreiberleistung eines Luftwäschers ist vom Zustand der Umgebungsluft und von der Temperatur der Lösung am Wäschereintritt abhängig. Die Effizienz des Umwandlungsprozesses wird im Wesentlichen durch den aufgeheizten Abluftstrom bestimmt. Wird der Desorber mit einer hohen Temperatur bei einem geringen Luftdurchsatz betrieben, arbeitet dieser bei gleicher Austreiberleistung effizienter als ein Wäscher, welcher mit niedrigerer Temperatur betrieben wird und für die gleiche Wasserabgabe wesentlich mehr Luft aufheizen muss.

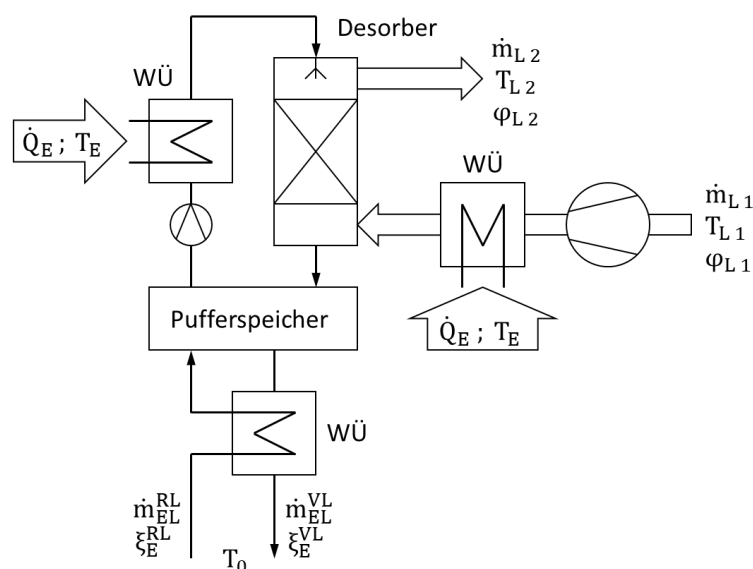


Abbildung 39: Erzeuger-Prozess mit thermischem Antrieb auf niedrigem Temperaturniveau in offener Prozessführung

Beispiel-Anwendung: Regenerationsanlage einer Gewächshausklimatisierung [27]

5.2. Verbraucher-Komponenten

5.2.1. Geschlossene Prozessführung

Verbraucher-Komponenten in geschlossener Prozessführung bestehen aus einem Verdampfer, in dem das Arbeitsmittel (Wasser) bei einer von der Anwendung abhängigen Temperatur (Wärme: T_0 , Kälte: T_K , Arbeit: $T_{EL}^{LV}(p, \xi_E^{RL}) > T_0$) verdampft wird. Der Wasserdampf wird in einem nachgeschalteten Absorber von der konzentrierten Elektrolytlösung aus dem Vorlauf (ξ_E^{VL}) unter Wärmeabgabe absorbiert.

Die aus dem Apparat austretende Lösung besitzt eine niedrigere Elektrolytkonzentration als am Eintritt ($\xi_E^{RL} < \xi_E^{VL}$). Die Absorptionstemperatur ist wiederum von der Anwendung abhängig (Wärme: T_H , Kälte: T_0 , Arbeit: $T_{EL}^{LV}(p, \xi_E^{RL}) > T_0$).

Wird von der Verbraucher-Komponente Wärme oder Kälte als Nutzenergie geliefert, arbeiten Verdampfer und Absorber bei gleichem Druck, welcher durch das Temperaturniveau der Wärmezufuhr im Verdampfer (Wärme: Umgebungstemperatur T_0 , Kälte: T_K) bestimmt wird. Soll die Verbraucher-Komponente mechanische (bzw. elektrische) Nutzenergie liefern (Arbeit), arbeitet der Verdampfer bei einem höheren Druck als der Absorber, so dass über die Wasserdampfexpansion (Expansionsmaschine) zwischen Verdampfer und Absorber Arbeit abgeführt werden kann.

Arbeitet der Absorber auf einem Temperaturniveau oberhalb der Umgebungstemperatur (Erzeugung von Heizwärme oder Arbeit), kann die Effizienz des Prozesses durch einen vorgeschalteten Rekuperator (WÜ), in dem der Vorlauf vor Eintritt in den Absorber durch den Rücklauf auf Siedetemperatur aufgeheizt wird, verbessert werden.

Bereitstellung von Wärme und Kälte (Abbildung 40)

Für die Nutzwärmeerzeugung wird der Verdampfer-Absorber-Prozess *isobar* betrieben. Das Temperaturniveau der Wärmeaufnahme im Verdampfer liegt dabei tiefer als das Temperaturniveau des Absorbers (Temperaturhub $\Delta T_{EL}(T_{0/K}, \xi_E^{RL})$). Wird der Prozess zur Bereitstellung von Heizwärme verwendet, nimmt der Verdampfer Wärme von der Umgebung auf, die Nutzwärme wird beim Absorptionsprozess frei. Im Kühlbetrieb arbeitet der Verdampfer bei Kühltemperatur T_K und der Absorber auf Umgebungstemperaturniveau T_0 . Sowohl im Heiz- als auch im Kühlbetrieb arbeitet der Prozess im Unterdruck, was die technische Umsetzung aufwendig gestaltet.

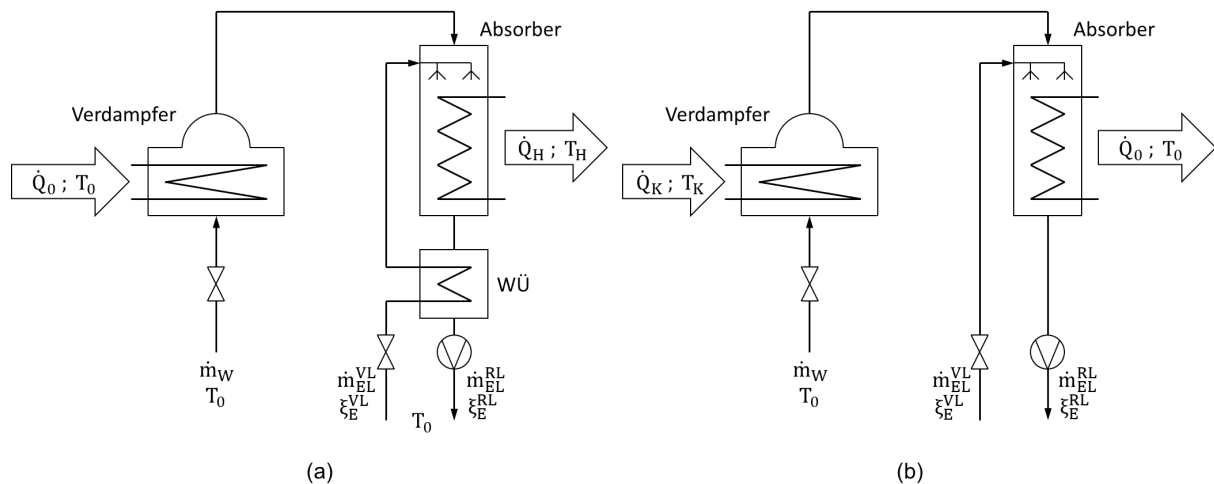


Abbildung 40: Verbraucher-Prozess zur Nutzwärmeerzeugung (a: Heizen / b: Kühlen) in geschlossener Prozessführung

Typische Prozessparameter:

- Druckniveau: Unterdruck ($p < p_0$)
- Nutzttemperatur im Heizbetrieb: $T_H = 30 - 50^\circ\text{C}$
- Nutzttemperatur im Kühlbetrieb: $T_K = 5 - 20^\circ\text{C}$ (z.B. 7°C bei $p = 10 \text{ mbar}$)

Beispiel-Anwendung: NaOH-Sorptionsspeicher [25], Kühl- oder Heizbetrieb mit Wärmeaufnahme im Verdampfer und Wärmeabgabe im Absorber [26]

Bereitstellung von mechanischer oder elektrischer Energie (Abbildung 41)

Bereits Ende des 19. Jahrhunderts wurde von Moritz Honigmann ein Absorptionsprozess (Arbeitsmedium NaOH-Wasser) erfolgreich zum Antrieb von Strassenbahnen eingesetzt [21]. Dabei wird die im Absorber freiwerdende Wärme dazu genutzt, Wasser zu verdampfen. Der Wasserdampf kann aufgrund des Druckgefälles zwischen Verdampfer und Absorber über eine Expansionsmaschine Arbeit verrichten. Da die im Absorber freiwerdende Wärmemenge grösser ist als die Wärmeaufnahme im Verdampfer, kann zusätzlich noch Nutzwärme \dot{Q}_N ausgekoppelt werden. Aufgrund der im Vergleich zu chemischen oder elektrischen Energieträgern geringen Speicherdichte ist die Technologie weniger für mobile Anwendungen geeignet.

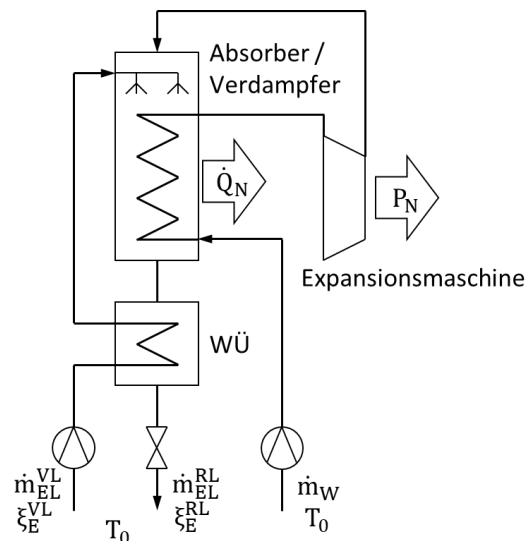


Abbildung 41: Verbraucher-Prozess zur Erzeugung mechanischer bzw. elektrischer Energie in geschlossener Prozessführung

Typische Prozessparameter: Druckniveau: atmosphärisch oder Überdruck ($p \geq p_0$)

Beispiel-Anwendung: Honigmann-Speicher [28]

5.2.2. Offene Prozessführung

Verbraucher-Komponenten mit einer offenen Prozessführung verwenden - ähnlich wie Verdunstungsanlagen zur Regeneration des TCF (Kapitel 5.1.2) - Luftwäscher. Werden die Anlagen zur Luftkonditionierung oder Klimatisierung verwendet, arbeitet der Luftwäscher je nach Erfordernis (Be- oder Entfeuchtung der Luft) als Desorber oder Absorber.

Beim Einsatz von Wäschern mit einer berieselten Packung oder einer Füllkörperschüttung, welche unter geringem Aufwand einfach herzustellen sind, wird der Prozess im Batch-Betrieb realisiert, um eine ausreichende Konzentrationsdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf zu erzielen. Höhere Konzentrationsänderungen können

auch ohne Batch-Betrieb mit Rieselapparaten (z.B. Watergy-Absorber [10]) erreicht werden.

Im Absorptionsbetrieb wird die Luft im Apparat entfeuchtet. Dabei reichert sich die Elektrolytlösung mit Wasser an. Bei dem Prozess wird durch die Phasenänderung des Arbeitsmittels (Wasser) Wärme freigesetzt, welche sowohl die Temperatur der Luft als auch die des TCF erhöht.

Luftkonditionierung und Raumklimatisierung (Abbildung 42)

Im Gegenstromluftwäscher stellt sich (nach ausreichender Verweilzeit der Luft im Wäscher) im Kopf des Apparates annähernd ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen dem eintretenden TCF und der Luft ein. Im Gleichgewichtszustand ist der Wasserdampfpartialdruck in der Luft gleich dem Dampfdruck des Wassers in der Elektrolytlösung ($p_L^W = p_{EL}^{LV}(T_{EL}, \xi_E)$) und auch die Temperatur der Luft nähert sich an die Temperatur der in den Wäscher eintretenden Lösung an ($T_L = T_{EL}$). Somit lässt sich in einem Prozessschritt sowohl die Temperatur (T_L^{VL}) als auch die Feuchtigkeit (ϕ_L^{VL}) der Luft über die Konditionierung des in den Wäscher eintretenden TCF (T_{EL} und ξ_E) sehr exakt einstellen.

Dieser Effekt kann dafür genutzt werden, Luft mit einer definierten Temperatur und Feuchtigkeit zu generieren (*Luftkonditionierung*). Anwendungen hierfür gibt es in Archiven und Museen, wo empfindliche Artefakte gelagert werden sowie bei der Pflanzenzucht in Gewächshäusern, wo optimale Wachstumsbedingungen direkt mit dem Klima verknüpft sind.

Mit einem TCN kann eine *Gebäudeklimatisierung* (Einstellung von Temperatur- und Luftfeuchte) über *dezentrale* Luftkonditionierungsanlagen einfach realisiert werden. Gegenüber einer zentralen Luftkonditionierung ist dabei der Investitions- (Installation von Luftkanälen im Gebäude) und Betriebsaufwand (Energieaufwand für den Transport grosser Luftvolumen) niedriger.

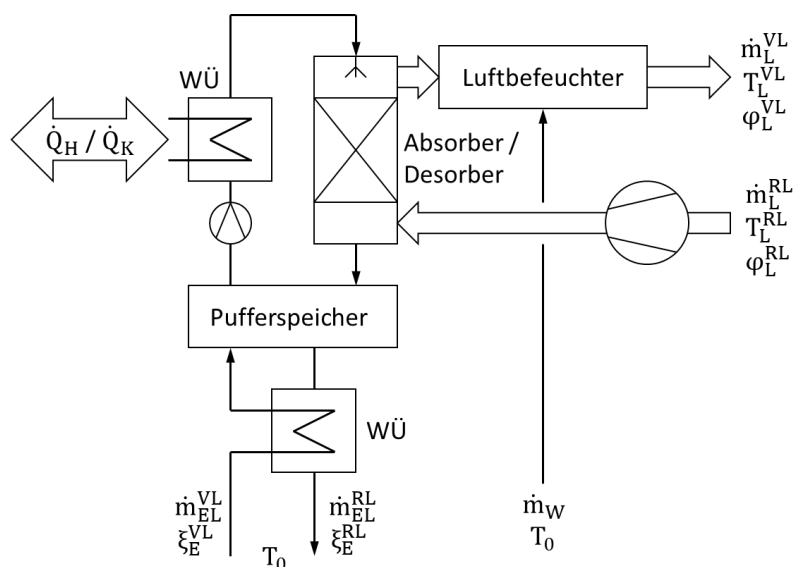


Abbildung 42: Verbraucher-Prozess zur Luftkonditionierung (offene Prozessführung)

Luftkonditionierung:

- Exakte Einstellung von Temperatur und Feuchte in einem Luftstrom (T_L^{VL} , φ_L^{VL}) bei veränderlichem Eintrittszustand der Luft
- Anwendungsbeispiel: Gewächshausklimatisierung [27]

Raumklimatisierung:

- Konstanter Lufteintrittszustand (T_L^{RL} , φ_L^{RL} : Behaglichkeitsbereich)
- Luft-Vorlauf am Wäscheraustritt: Temperatur- und Feuchteänderung im Vergleich zum Rücklauf entsprechend notwendiger Heiz- und Kühlleistung bzw. Be- oder Entfeuchtungsleistung

Mit einer Befeuchtung der im Wäscher getrockneten Luft (z.B. durch Wasserverdüsung im Luftstrom) kann die Temperatur der Luft auch auf Temperaturen unterhalb der TCF-Temperatur abgekühlt werden (Verdunstungskühlung). Dabei lassen sich grosse Kühlleistungen erzielen.

Ein Nebeneffekt der Luftwäsche mit einer konzentrierten Elektrolytlösung ist die Reduzierung der Konzentration an Krankheitserregern (Bakterien, Viren, Pilze) in der Luft [29]. Dies ist insbesondere bei der Klimatisierung von Wohnräumen und bei der Pflanzenzucht von Vorteil.

Trocknungsprozess (Abbildung 43)

Der adiabate Absorptionsprozess in einem Luftwäscher kann als Umkehrung eines Trocknungsprozesses verstanden werden. Beim Trocknungsprozess strömt trockene Luft mit hoher Temperatur in den Trockner ein. Dort nimmt sie vom Trocknungsgut durch einen Verdunstungsvorgang Wasser auf. Die Phasenänderung des Wassers benötigt Energie, welche der Luft entzogen wird. Dadurch sinkt die Lufttemperatur, so dass die ausströmende Luft eine hohe Feuchte und eine niedrige Temperatur aufweist. Beim adiabaten Absorber wird die einströmende feuchte Luft mit einer niedrigen Temperatur durch den Kontakt mit der hygroskopischen Salzlösung entfeuchtet und von der dabei freiwerdenden Absorptionswärme aufgeheizt, so dass die Luft den Apparat trocken und mit erhöhter Temperatur verlässt.

Mit einer Umlufttrocknungsanlage, wo die Luft abwechselnd die Trocknungskammer und den Absorptionswäscher durchströmt, lässt sich der Trocknungsprozess (abgesehen von dem Energieaufwand für die Luftumwälzung) quasi energieautark betreiben. Lediglich das im Absorptionsprozess eingesetzte TCF reichert sich durch den Prozess mit Wasser aus dem Trocknungsgut an.

Absorptionstrockner zeichnen sich durch sehr stabile Betriebsparameter (keine Temperatur- und Feuchteschwankungen in der Trocknungsluft) aus, was sich bei empfindlichen Trocknungsgütern (z.B. Arznei- und Aromapflanzen) positiv auf die Qualität des Trockengutes auswirkt [30]. Durch das starke Luftentfeuchtungspotential des TCF kann bei niedrigen Temperaturen getrocknet werden, was bei der Trocknung von empfindlichen Trocknungsgütern vorteilhaft ist.

Beim Batch-Prozess einer Trocknung nehmen simultan die Feuchte im Trocknungsgut sowie die Elektrolytkonzentration im TCF ab. Dies führt zu einer stetigen Abnahme der Triebkraft für den Trocknungsvorgang (Differenz zwischen dem Dampfdruck des TCF und dem Dampfdruck des Wassers im Trocknungsgut). Mit einem mehrstufigen Batchprozess, bei dem zu Beginn des Trocknungsprozesses ein zwischengespeichertes TCF mit niedriger Elektrolytkonzentration bis zum Erreichen der

Rücklaufkonzentration (ξ_E^{RL}) eingesetzt und zum Ende (bei einem niedrigen Dampfdruck des Wassers im Trocknungsgut) hochkonzentrierte Elektrolytlösung aus dem Vorlauf (ξ_E^{VL}) verwendet wird (in Abbildung 43 rot dargestellt), kann auch bei einer grossen Konzentrationsdifferenz zwischen Vor- und Rücklauf des TCF (hohe Speicherdichte) eine hohe Trocknungsrate erzielt werden.

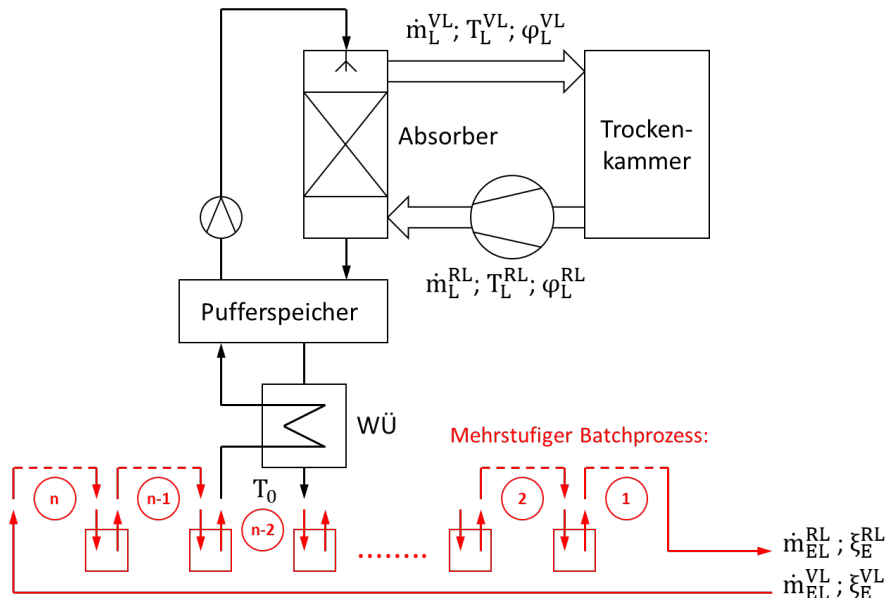


Abbildung 43: Verbraucher-Prozess für Trocknungsanwendungen (offene Prozessführung)

Typische Prozessparameter:

- Druckniveau: vorzugsweise atmosphärisch ($p = p_0$)
- Luft vor dem Trockner: $T_L^{VL} = 30 - 35^\circ\text{C}$, $\varphi_L^{VL} = 15 - 25\%$
- Luft nach dem Trockner: $T_L^{RL} = 15 - 30^\circ\text{C}$, $\varphi_L^{RL} = 20 - 90\%$

Beispiel-Anwendung: Kräutertrocknung [30]

5.3. Transport und Speicherung des TCF sowie Potentialübertragung zwischen verschiedenen TCF in einem TCN

In der Regel sollte das Netzwerk mit einer definierten Elektrolytkonzentration im Vor- und Rücklauf arbeiten. Eine Herabsetzung der Vorlauf-Konzentration durch Rücklaufbeimischung ist möglich, sollte jedoch aufgrund der dabei auftretenden Mischungsverluste nur in speziellen Anwendungen (z.B. Luftkonditionierung) angewendet werden. Sowohl im Vor- als auch im Rücklauf können Pufferspeicher installiert werden, wo das TCF über beliebig lange Zeiträume verlustlos gespeichert werden kann. Denkbar ist auch eine Kombination von TCN und TN (Hybridnetz), wenn das TCF neben dem Konzentrationsunterschied auch einen Temperaturunterschied zwischen Vor- und Rücklauf aufweist, welcher zur Wärme- oder Kältebereitstellung genutzt wird. Dies erhöht die Speicherkapazität des TCF, schränkt aber gleichzeitig die Vorteile eines verlustlosen Speichernetzwerkes ein, wie z.B. die Möglichkeit des Transportes mit niedriger Geschwindigkeit.

Ein TCN kann sowohl mit elektrischen (z.B. Nutzung von überschüssiger elektrischer Energie von PV- und Windkraftanlagen) als auch mit thermischen Netzen (z.B. Nutzung von Temperaturdifferenzen zwischen Wärmeerzeugungsanlage und Wärmenetz bei BHKW-Anlagen) kombiniert werden.

Werden atmosphärisch offen arbeitende Prozesse mit geschlossenen Prozessen in einem TCN kombiniert, so ist das für Erzeuger- oder Verbraucher-Prozesse, die im Überdruck oder bei Umgebungsdruck arbeiten, einfach realisierbar (Beispielanwendung [24]). Arbeiten Anlagen im Unterdruck, können Inertgase, welche sich im Dampfraum durch Ausgasung des TCF bei niedrigen Drücken ansammeln, problematisch sein, da diese den Dampfdruck des Arbeitsmittels (Wasser) im System herabsetzen. Dieser Problematik kann technisch durch den Einsatz von Entgasern und einen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen (z.B. durch Flutung des Dampfraumes) Abzug der Inertgase begegnet werden.

Der Energieaufwand für den Transport des TCF ist - im Gegensatz zu thermischen Energieversorgungsnetzen - sehr gering, wenn dieser (wie in vielen natürlichen Prozessen, z.B. Blut in Organismen, Wasser in Pflanzen, Grundwasser) mit niedrigen Fließgeschwindigkeiten realisiert wird. Diese Möglichkeit resultiert aus dem verlustlosen Langzeitspeichervermögen des chemischen Potentials im TCF.

Bei der Auslegung eines TCN kann das Speicher- und Transportsystem im jahreszeitlichen Rhythmus betrachtet werden. Ein kontinuierlicher oder an den Bedarf angepasster Transportvolumenstrom ist - bei ausreichender Dimensionierung der Pufferspeicher bei den Erzeuger- und Verbraucher-Anlagen - nicht notwendig. So kann ein TCF mit hoher Elektrolytkonzentration auch in Rohrleitungen transportiert werden, welche einige Tage im Jahr eine Temperatur unterhalb der Löslichkeitsgrenze aufweisen, wenn diese so konstruiert sind, dass Dichteänderungen beim Auskristallisieren des TCF und ggf. auftretende Entmischungen kompensiert werden können. Die Transportsysteme Thermochemischer Netzwerke können autark arbeiten und vollständig durch regenerative Energiequellen versorgt werden, wenn z.B. PV-Anlagen direkt mit Fördereinrichtungen kombiniert werden und eine Förderung nur dann stattfindet, wenn ausreichend elektrische Energie durch das PV-System generiert wird. Im Gegensatz zu vielen konventionellen Rohrleitungssystemen, bietet sich dabei der Einsatz von volumetrisch arbeitenden Fördereinrichtungen (z.B. langsam laufende Kolbenpumpen) sowie hydrostatischen Druckstabilisierungssystemen an.

Ein Anwendungsbeispiel für die Druckstabilisierung einer Verbraucher- oder Erzeuger-Anlage im Dachgeschoss eines Hauses (welche im Unterdruck betrieben werden), durch eine hydrostatische Druckentkopplung zu den Speicherbehältern im Kellergeschoss (wo das TCF bei atmosphärischem Druck gelagert wird), zeigt die Abbildung 44. Werden die Transportleitungen zwischen Erzeuger-Anlage und Speicher als koaxiales Doppelrohr ausgeführt, können sie gleichzeitig als Rekuperator zur Erhaltung des Temperaturunterschiedes zwischen den Anlagen dienen.

Die Verbraucher-Anlage (Verdampfer-Absorber-System) kann durch eine Umkehrung des Prozesses auch als Erzeuger-Anlage (Desorber-Kondensator-System) genutzt werden. So kann z.B. eine Verbraucher-Anlage während der Heizperiode zur Erzeugung von Heizwärme verwendet werden und im Sommer als Erzeuger-Anlage überschüssige Wärme von einer Solarthermieanlage nutzen, um das TCF zu regenerieren (Abbildung 44).

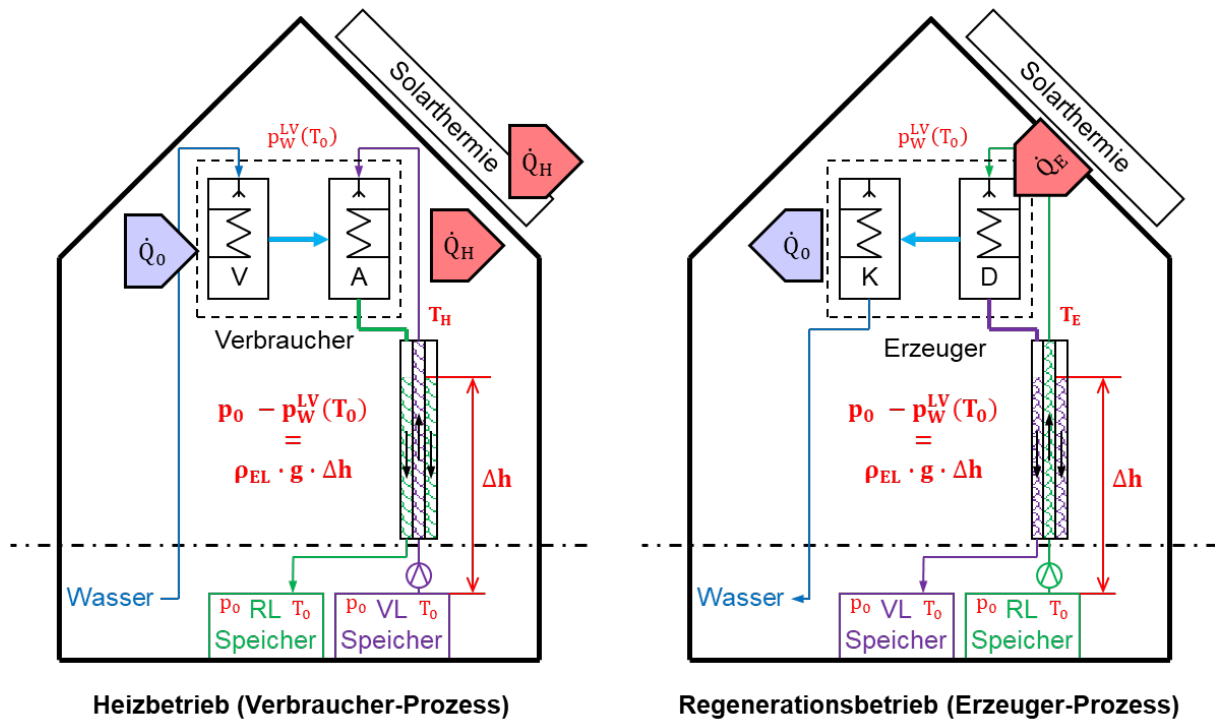


Abbildung 44: Beispiel für die technische Realisierung eines Druck- und Temperaturunterschiedes zwischen Erzeuger- bzw. Verbraucher-Anlage und Puffertank eines TCN zur Gebäudebeheizung

Unterschiedliche Anwendungsfälle (Erzeuger und Verbraucher) bevorzugen unterschiedliche TCF. So ist z.B. Natronlauge aufgrund des damit erzielbaren hohen Temperaturhubs sehr gut für Speicherprozesse [25] sowie aufgrund der im offenen Prozess erreichbaren niedrigen Endfeuchte für Trocknungsprozesse [30] geeignet. Eine Regeneration von Natronlauge unter offener Prozessführung ist dagegen problematisch, da sich in Verbindung mit Kohlendioxid (Bestandteil der Luft) Natriumkarbonat (Na_2CO_3) und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) bilden [30, 31], wobei deren Löslichkeit bei einer Temperaturabsenkung stark abnimmt. Die dabei entstehenden Ablagerungen führen zum Verstopfen von Anlagenteilen wie z.B. Wärmeübertragern, in denen das Absorbens abgekühlt wird (Rekuperatoren).

Eine effiziente Kombination unterschiedlicher Anwendungen in einem TCN verlangt den Einsatz unterschiedlicher Elektrolytlösungen. Dies macht Apparate zur Systemtrennung (Potential- bzw. Entropieübertrager) erforderlich, in denen das chemische Potential von einem TCF auf ein anderes TCF übertragen wird. Praktisch könnte dies durch mehrstufige und gegenläufig über Wärmeübertrager gekoppelte Absorber und Desorber (Abbildung 45a) oder durch Osmose (Membranprozesse entsprechend Abbildung 45b) realisiert werden. Da die in einem TCF übertragene Potentialdifferenz recht gering ist, sollten thermodynamische Verluste bei der Systemtrennung durch gleichverteilte, niedrige Triebkräfte für den Stoff- ($p_B^W - p_A^W$) und Wärmetransport ($T_A - T_B$) im mehrstufigen Prozess möglichst gering gehalten werden. Eine entsprechende technische Anwendung ist bisher nicht bekannt.

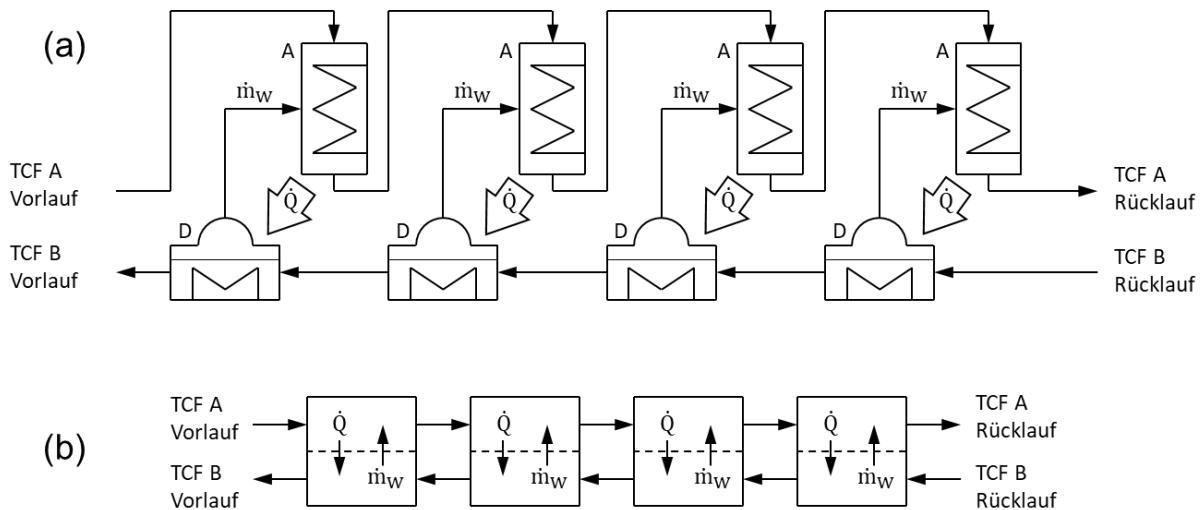


Abbildung 45: Entropieübertrager zur Kombination verschiedener TCF (A und B) in einem TCN als mehrstufiger Phasenwechsel- (a) und Membranprozess (b)

6. Anforderungen an Arbeitsstoffe (TCF) und Anlagenkomponenten

Neben den in Kapitel 3.2 betrachteten thermodynamischen Eigenschaften (geringes chemisches Potential bzw. hohe spezifische Exergie des Lösungsmittels und gute Löslichkeit des Elektrolyten, siehe Abbildungen 9 und 11) sollten TCF chemisch stabil, ungiftig, umweltverträglich, nicht korrosiv und kostengünstig sein.

Als TCF können wässrige Salzlösungen, Säuren und Laugen eingesetzt werden. In vielen Sorptionsanwendungen wurden bisher die in Kapitel 3 und 4 betrachteten anorganischen Salzlösungen (u.a. auch als Gemisch) sowie Natronlauge erfolgreich eingesetzt. In neueren Untersuchungen werden auch Salze organischer Säuren sowie ionische Flüssigkeiten (z.B. die ebenfalls hier erwähnten Arbeitsstoffe Kaliumformiat und [EMIM][DIM]) favorisiert [32].

Verfügbarkeit und Umweltverträglichkeit:

Lithium-Salze weisen aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften eine sehr gute Performance auf, sind aber aufgrund der aktuellen Nachfrage nur zu hohen Preisen verfügbar [33].

Magnesiumchlorid eignet sich gut für Anwendungen zur Luftkonditionierung im Klimabereich. Das Salz kann in grossen Mengen aus Seewasser und Salzlagerstätten gewonnen werden und ist dadurch zu geringen Kosten verfügbar. Es wird unter anderem als Lebensmittelzusatzstoff und im Winterstreusalz verwendet.

Natronlauge ist eine der am häufigsten verwendeten Chemikalien in der Industrie und wird z.B. zur Herstellung von Seife und als Reinigungsmittel in der Nahrungsmittelindustrie eingesetzt. Als TCF eignet sich Natriumhydroxid aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften sehr gut für die Erzeugung von Heizwärme und Kälte in geschlossenen Prozessen sowie für Trocknungsanwendungen. Für eine offene Prozessführung ist die geringe chemische Stabilität in atmosphärischer Luft von Nachteil, da sich NaOH mit dem in der Luft enthaltenen CO_2 zu Natriumkarbonat umsetzt.

Die in diesem Artikel als TCF aufgeführten Minerale kommen in der Natur in grossen Mengen vor. Eine Umweltgefährdung durch deren Anwendung in TCN ist nicht zu befürchten.

Kaliumformiat wird als Enteisungsmittel auf Flughäfen und Strassen eingesetzt. Es besitzt eine bessere Performance und ist weniger korrosiv als $MgCl_2$. Das Salz wird im Boden schnell biologisch abgebaut [34].

Abbildung 46 gibt einen Überblick über die aktuellen Bezugspreise der hier betrachteten TCF in der Schweiz.

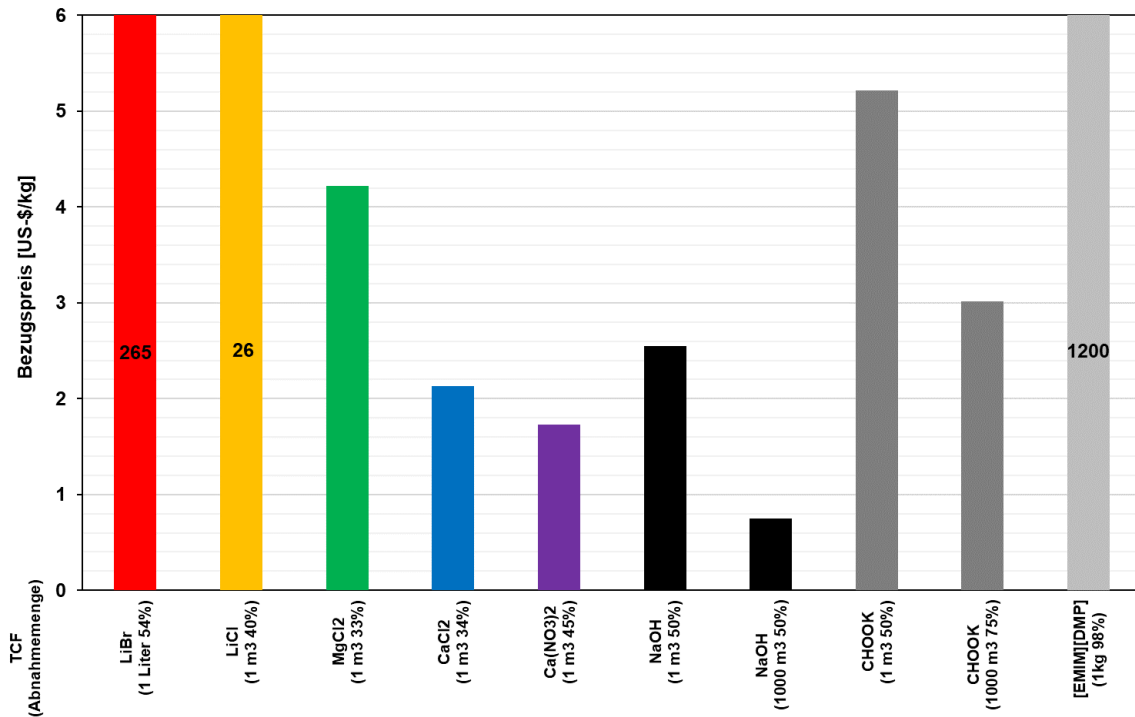


Abbildung 46: Bezugspreise verschiedener TCF in der Schweiz (Preisangaben beziehen sich auf die Elektrolytmenge)

Chemische Stabilität:

Die Arbeitsstoffe Lithiumchlorid, Kalziumchlorid und Magnesiumchlorid wurden schon vielfältig in offenen Prozessen zur Klimatisierung eingesetzt und erwiesen sich dabei als chemisch stabil. Gelegentlich können Verunreinigungen der mit technischer Reinheit bezogenen TCF zu Betriebsstörungen führen, wenn diese bei niedrigen Temperaturen als kristalliner Feststoff ausfallen. So führte z.B. auskristallisierendes Carnallit ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$) im TCF $MgCl_2$ bei einer Klimatisierungsanwendung [27] zum Verstopfen von Förderanlagen. Das Problem konnte durch Abtrennung der kristallisierten Bestandteile gelöst werden.

Eine konzentrierte Kalziumnitratlösung wurde über viele Jahre in Abgaswäschern, welche Gasmotoren und -kesselanlagen nachgeschaltet waren, eingesetzt [24]. Dabei konnte keine Veränderung des Arbeitsmittels festgestellt werden. Die Salzlösung wurde im Rahmen einer turnusmässigen Wartung jährlich gereinigt (Entfernung von Russ- und Ölablagerungen). Analysen haben ergeben, dass sich Schwefelverbindungen in der Lösung ansammeln, was offensichtlich auf Odorierungsstoffe

zurückzuführen ist. Infolge der Schwefelverbindungen kam es zu Gipsablagerungen auf den Wärmeübertragungsflächen des Austreibers, welche im Wartungsintervall beseitigt werden mussten.

Natronlauge reagiert bei der Anwendung in offenen Prozessen mit dem in der Luft enthaltenen CO_2 zu Natriumkarbonat. Da Natriumkarbonat bei niedriger Temperatur schlecht löslich ist, kann das ausfallende Salz beim Abkühlen der Lauge Wärmeübertrager verstopfen [31]. Bei der Anwendung von Natronlauge in einer Trocknungsanlage für Kräuter [30] konnte das ausfallende Salz einfach vom TCF abgetrennt werden, da sich Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) am Behälterboden absetzt und Natriumbikarbonat als Dekahydrat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) auf der Flüssigkeitsoberfläche aufschwimmt. Der Verlust an NaOH lag beim Trocknungsprozess bei ca. 0.002% pro Charge. Bei einer Regeneration im Verdunstungswäscher ist der Verlust an NaOH deutlich höher.

Korrosion:

Halogenide in konzentrierten Elektrolytlösungen besitzen gegenüber metallischen Werkstoffen ein hohes Korrosionspotential. Korrosion kann durch den Einsatz von säure- und laugenbeständigen Metalllegierungen (SMO 254, Hastelloy, Titan) sowie durch den Zusatz von Inhibitoren reduziert werden. So werden konzentrierte Halogensalzlösungen und Natronlauge in geschlossenen technischen Prozessen vielseitig erfolgreich eingesetzt. Findet der Prozess bei einem niedrigen Druck statt, ist u.U. eine Entfernung von gasförmigen Korrosionsprodukten, die als Inertgas die Performance der Anlagen erheblich beeinträchtigen können, notwendig (Beispiel: Palladiumzelle im Absorptions-Flüssigkeitskühler WFC10, Firma York [35]).

Viele Anwendungen von Sorptionsprozessen in offener Prozessführung laufen bei niedrigen Temperaturen ($< 90^\circ\text{C}$) ab, so dass Rohrleitungen, Behälter, Einbauten und Armaturen aus verschiedenen Thermoplasten (PE, PP, PVC) kostengünstig hergestellt werden können. Bei höheren Temperaturen (z.B. Abgastemperaturen bis zu 150°C im Absorptionswäscher [24]) wurde erfolgreich Glasfaserverstärkter Kunststoff (GFK) eingesetzt.

In kommerziellen Sorptionsanlagen zur Abwärmenutzung (HT-Brennwerttechnik [24]), welche zur Rauchgaswäsche eine konzentrierte Kalziumnitratlösung einsetzen, werden Plattenwärmeübertrager aus säurebeständigem Edelstahl (SMO 254) und Titan bei Austreibertemperaturen von 150°C eingesetzt. Bei verschiedenen Forschungs- und Demonstrationsprojekten [27, 30] im Niedertemperaturbereich (bis 80°C) werden seit mehreren Jahren erfolgreich beschichtete Plattenwärmeübertrager (Siliziumoxid basierte CVD und Sol-Gel Beschichtung, gelötete SEALIX®-Plattenwärmeübertrager der Firma SWEP) eingesetzt.

Lösungsaustrag bei offener Prozessführung

Ein Aerosolaustrag an sorptionsgestützten Luftbehandlungsanlagen im Klimabereich kann grosse Korrosionsschäden an Gebäuden verursachen. Deshalb ist es notwendig, die Aerosolbildung in Luftwäschern sicher zu verhindern. Dies geschieht z.B. durch konstruktive Massnahmen, bei denen ein direktes Auftreffen von Flüssigkeitstropfen auf eine Flüssigkeitsoberfläche in den Anlagenkomponenten verhindert wird (z.B. durch eine Füllkörperschüttung im Wäschersumpf), da mitgerissene Gasblasen beim Aufsteigen an die Oberfläche einen Flüssigkeitsfilm zum Platzen bringen können,

wobei Aerosole entstehen. Weiterhin können Aerosole auch beim Aufplatzen von Flüssigkeitsfilmen in engen Spalten entstehen (z.B. bei der Benetzung von Absorptionsoberflächen durch Tauchen).

Das Mitreißen von Tropfen wird durch die Beschränkung der Gasbelastung des Wäschers (Gasleerrohrgeschwindigkeit: 0.5 bis 1.5 m/s), niedrige Geschwindigkeiten im Flüssigkeitsverteiler sowie ggf. durch den Einsatz eines Demisters (Drahtgestrick) zur Tropfenabscheidung verhindert.

7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Thermochemische Energieversorgungsnetzwerke können aufgrund der verlustlosen Langzeitspeicherfähigkeit der im TCF gespeicherten Exergie einen wesentlichen Beitrag zur Umstellung der Energiewirtschaft von fossilen zu regenerativen Energieträgern leisten. Verschiedene Anwendungen, welche mit einem TCN versorgt werden können, sind bereits technisch verfügbar. Im Vergleich zu thermischen Netzwerken, welche autark, d.h. unabhängig vom Umgebungszustand arbeiten, ist die Auslegung und Betriebsführung solcher Netzwerke jedoch aufwändiger. Richtlinien für die Planung und den Betrieb sind derzeit noch nicht verfügbar.

Im vorliegenden Bericht werden verschiedene Bewertungsgrößen für TCF erläutert, mit denen TCN-Anwendungen technisch ausgelegt und optimiert werden können. Vereinfachte Berechnungsansätze, welche sich auf wesentliche Einflussfaktoren beschränken, sind gut für eine computergestützte Jahressimulation von Netzwerken geeignet, da sie wenig rechenaufwendig sind und keine sehr detaillierten Informationen zu den Stoffeigenschaften der TCF benötigen.

Da Absorptionsprozesse nur einen niedrigen Potentialunterschied (gespeicherte spezifische Exergie bzw. erreichbarer Temperaturhub) nutzen können, hängt deren Funktionalität und Effizienz (ähnlich dem Einsatz von Wärmepumpen in konventionellen thermischen Netzwerken) sehr von einer optimalen Auslegung und Betriebsführung ab. Dabei sind in Abhängigkeit von der Anwendung verschiedene TCF zu bevorzugen (Wärme- und Kältelieferung: NaOH, Luftkonditionierung: MgCl₂ und HCOOK, Trocknung: HCOOK). Die Entwicklung von leistungsfähigen und flexiblen TCF würde die Anwendung von Thermochemischen Netzwerken wesentlich vereinfachen. Ebenso die Möglichkeit, verschiedene TCF in einem Netzwerk über Potential- bzw. Entropieübertrager zu koppeln.

Die Kombination thermochemischer Netzwerke mit anderen Energieversorgungssystemen (z.B. einer elektrisch angetriebenen Wärmepumpe) ist in vielen Fällen sinnvoll, da der notwendige Temperaturhub für eine Spitzenlastabdeckung der Wärmeversorgung an kalten Wintertagen durch TCN oft nur mit hohem Aufwand realisiert werden kann.

Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung
c_p	Spezifische (auf die Masse bezogene) Wärmekapazität
E	Exergie
\dot{E}	Exergiestrom
$\Delta\dot{E}_V$	Exergieverluststrom
e	Spezifische (auf die Masse bezogene) Exergie
Δe_{TCN}	Spezifische, exergetische Speicherkapazität eines TCF in einem TCN (auf das Volumen des TCF im Rücklauf bezogen)
Δe_V	Spezifischer (auf die Masse bezogener) Exergieverlust
G	Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)
g	Fallbeschleunigung
H	Enthalpie
\dot{H}	Enthalpiestrom
h	Spezifische (auf die Masse bezogene) Enthalpie
Δh	Höhendifferenz
m	Masse
\dot{m}	Massenstrom
n	Stoffmenge
P	Leistung
p	Druck
\dot{Q}	Wärmestrom
q	Spezifische (auf die Masse bezogene) Wärmemenge
R	Spezifische (auf die Masse bezogene) Gaskonstante
S	Entropie
s	Spezifische (auf die Masse bezogene) Entropie
T	Temperatur
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
v	Spezifisches (auf die Masse bezogenes) Volumen
X	Wasserbeladung feuchter Luft
η	Dynamische Viskosität
η_{ex}	Exergetischer Wirkungsgrad

λ	Wärmeleitfähigkeit
μ	Auf die Masse bezogenes chemisches Potential
ξ	Massenanteil
ρ	Dichte
φ	Relative Feuchte von Luft

Indizes

Symbol	Beschreibung
tiefgestellt:	
0	Bezugspunkt (Umgebungszustand)
1, 2, 3,...	Zustandspunkte
E	Elektrolyt
E	Erzeugung / Antrieb des Wärmepumpenprozesses (Regeneration)
EL	Elektrolytlösung
Gesamt	Auf das gesamte Ensemble bezogen (System und Umgebung)
H	Heizen
i, j	Index
K	Kühlen
L	Luft
N	(von) Nutzen
System	Auf ein definiertes System bezogen
T	Transport
Umgebung	Auf die Umgebung bezogen
W	Wasser
V	Verlust
hochgestellt:	
"	Sattdampf
E	Stoffkomponente Elektrolyt
Erz.	Erzeuger
L	Flüssige Phase
LV	Bezogen auf den Phasenübergang (bzw. das Phasengleichgewicht) Flüssig - Gasförmig
max	Maximum
min	Minimum

RL	Rücklauf
rev	Unter reversibler Prozessführung
Tran.	Transport
V	Gasförmige Phase
Verb.	Verbraucher
VL	Vorlauf
W	Stoffkomponente Wasser

Operatoren

Symbol	Beschreibung
$A(x, y)$	Funktion der Grösse A in Abhängigkeit von den variablen Grössen x und y
$[A]_x$	Ausdruck A für einen konstanten Wert der Grösse x
d, ∂	Differentialoperatoren (∂ : partielles Differential)
$\exp(x)$	Natürliche Exponentialfunktion der Grösse x
\ln	Natürlicher Logarithmus
Δ	Differenz
$\bar{\square}$	Mittelwert
∞	Unendlich
\gg	Sehr viel grösser als
\approx	Näherungsweise gleich

Abkürzungen und Summenformeln

Abkürzung	Beschreibung
A	Absorber
BHKW	Blockheizkraftwerk
D	Desorber
IEFE	Institut für Energiesysteme und Fluid-Engineering der Zürcher Hochschule für Angewandte Wissenschaften
K	Kondensator
ORC	Organic-Rankine-Cycle
PV	Photovoltaik
TCF	Thermochemisches Fluid
TCN	Thermochemisches Netzwerk

TN	Thermisches Netzwerk
V	Verdampfer
WÜ	Wärmeübertrager
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
CO ₂	Kohlendioxid
CaCl ₂	Kalziumchlorid
Ca(NO ₃) ₂	Kalziumnitrat
KMgCl ₃ ·6H ₂ O	Carnallit
LiBr	Lithiumbromid
LiCl	Lithiumchlorid
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
Na ₂ CO ₃	Natriumkarbonat
NaHCO ₃	Natriumhydrogenkarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
HCOOK	Kaliumformiat
[EMIM][DMP]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphat (eine ionische Flüssigkeit)

Literaturverzeichnis

- [1] W. Fratzscher, V. M. Brodjanskij, K. Michalek, "Exergie: Theorie und Anwendung", Springer Verlag, 1986
- [2] T.J. Kotas, "The Exergy Method of Thermal Plant Analysis", Butterworth-Heinemann Verlag, 1985
- [3] D. Hebecker, "Wärmetransformation", Berlin-Brandenburgische Akademie der Wissenschaften, 2006
- [4] "Analyse des schweizerischen Energieverbrauchs 2000 - 2021 nach Verwendungszwecken", Bundesamt für Energie BFE, 2022
- [5] "Renewables 2023 Global Status Report collection, Renewables in Energy Supply", Paris: REN21 Secretariat
- [6] Veronika Wilk et al., "Wärmerückgewinnung für Trocknungsprozesse mit Hochtemperatur-Wärmepumpen", 27th Conference of the Research Program Heat Pumps and Refrigeration of the Swiss Federal Office of Energy (BFE), 23.06.2021
- [7] N. Isshiki, "Study on the Concentration Difference Energy System", J. Non-Equilib. Thermodyn., Vol. 2 (1977), S. 85-107
- [8] Horizon2020-Projekt "Intelligent Hybrid Thermo-Chemical District Networks" (H-DisNet), grant agreement No. 695780, <https://www.h-disnet.eu>
- [9] Horizon2020-Projekt "Thermochemical fluids in greenhouse farming" (TheGreefa), grant agreement No. 101000801, <https://thegreefa.eu>
- [10] Philipp Geyer, Martin Buchholz, Reiner Buchholz, Mathieu Provost, "Hybrid thermo-chemical district networks – Principles and technology", Applied Energy, Volume 186, Part 3, 2017, S. 480-491
- [11] A. Giampieri, S. Roy, K.V. Shivaprasad, A.J. Smallbone, A.P. Roskilly, "An integrated smart thermo-chemical energy network", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 168, 2022, 112869
- [12] Abdelgaied, M., Saber, M.A., Bassuoni, M.M. et al., "Adsorption air conditioning: a comprehensive review in desiccant materials, system progress, and recent studies on different configurations of hybrid solid desiccant air conditioning systems", Environ Sci Pollut Res 30, 28344–28372 (2023), <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25209-z>
- [13] H.-J. Kretzschmar, W. Wagner, "International Steam Tables", Springer-Verlag 2019
- [14] **Stoffdatenfunktionen für ausgewählte Thermochemische Fluide**
- [15] A. Seidell, "Solubilities of inorganic and organic compounds", D. van Nostrand company, New York 1919
- [16] Shaozhi Zhang, Jieli Luo, Ruirui Zheng, Xiaohui Wang, Guangming Chen, Qin Wang, "Vapor Pressure of Aqueous HCOOK Solution as Working Fluids of an Absorption Heat Transformer at High Temperature", Journal of Chemical & Engineering Data 2020 65 (2), S. 561-566, DOI: 10.1021/acs.jced.9b00745

- [17] Tao Wen, Meng Wang, Yi Chen, Weifeng He, Yimo Luo, "Thermal properties study and performance investigation of potassium formate solution in a falling film dehumidifier/regenerator", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 134, 2019, Pages 131-142, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.031>.
- [18] J. Ren, Z. Zhao, X. Zhang, "Vapor pressures, excess enthalpies, and specific heat capacities of the binary working pairs containing the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium-dimethylphosphate", *J. Chem. Thermodynamics* 43, 2011, S. 576 – 583
- [19] Yin-hui Gong, Chong Shen, Ying-zhou Lu, Hong Meng, Chun-xi Li, "Viscosity and Density Measurements for Six Binary Mixtures of Water (Methanol or Ethanol) with an Ionic Liquid ([BMIM][DMP] or [EMIM][DMP]) at Atmospheric Pressure in the Temperature Range of (293.15 to 333.15) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57 (1), S. 33-39, DOI: 10.1021/je200600p
- [20] P. Atkins, J. de Paula, J. Keeler, "Physical Chemistry", Oxford University Press, 2022
- [21] M. Honigmann, "Die feuerlose Dampfmaschine mit Natron-Füllung", Jacobi 1885
- [22] W. Möhle, Z. Rant, "Die Genauigkeit der Dühring'schen Geraden für wässrige Salzlösungen", *Chemie Ingenieur Technik*, 1972, S. 261–265
- [23] A. Shahzad (Ed.), "Impact of Thermal Conductivity on Energy Technologies", *InTech*, 2018, DOI: 10.5772/intechopen.72471
- [24] G. Wartig, T. Bergmann, S. Danesi, "Blockheizkraftwerk nutzt Hochtemperatur-Brennwerttechnik", *BWK Bd. 67 (2015) Nr.9*, S. 55-57
- [25] R. Weber, V. Dorer, "Long-term heat storage with NaOH", *Vacuum*, Volume 82, Issue 7, 2008, S. 708-716
- [26] B. Fumey, R. Weber, L. Baldini, "Liquid sorption heat storage – A proof of concept based on lab measurements with a novel spiral fined heat and mass exchanger design", *Applied Energy*, Volume 200, 2017, S. 215-225
- [27] BFE-Projekt "Sorptive Gewächshausklimatisierung mit Thermochemischem Speicher", Projektnummer SI/502038, <https://www.aramis.admin.ch/Default?DocumentID=72503>
- [28] A. Jahnke, "Untersuchung des Honigmann-Prozesses zur thermochemischen Energiespeicherung", Dissertation TU Berlin, 2018
- [29] A. Giampieri, Z. Ma, J. Ling-Chin, A.P. Roskilly, A.J. Smallbone, "An overview of solutions for airborne viral transmission reduction related to HVAC systems including liquid desiccant air-scrubbing", *Energy*, Volume 244, Part A, 2022, 122709
- [30] BFE-Projekt "Sorptive Niedertemperaturtrocknung" (SONITRO), Projektnummer SI/502013, <https://www.aramis.admin.ch/Default?DocumentID=71409>
- [31] T. Bergmann, "Dynamisches Verhalten und Modellierung eines Sorptions-wärmetransformators", *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 19, Nr. 97*, VDI-Verlag 1997

- [32] Linan Ji, Shashi Kant Shukla, Zhida Zuo, Xiaohua Lu, Xiaoyan Ji, Changsong Wang, "An overview of the progress of new working pairs in absorption heat pumps", Energy Reports, Volume 9, 2023, S. 703-729
- [33] "Rohstoffrisikobewertung – Lithium", DERA Rohstoffinformationen 54, Deutsche Rohstoffagentur (DERA) in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)
- [34] "Alternative de-icer found", Finnish Environment Institute (SYKE), Published 2.10.2004
- [35] "Installations-, Bedienungs-, Wartungs- und Serviceanleitung Absorptions-Flüssigkeitskühler einstufig, Modell WFC 10", YORK INTERNATIONAL GmbH