

PREGLED TEHNOLOGIJ ZA ADSORPCIJSKO SHRANJEVANJE TOPLOTE

Karin Žibert, Uroš Stritih

Izveček:

Sedanje energetske politike se osredotočajo na prehod s fosilnih goriv na obnovljive vire energije, katerih glavna pomanjkljivost je njihova nestalnost. Za reševanje tega izziva se razvijajo sezonski hranilniki toplote, ki omogočajo shranjevanje in uporabo toplote skozi daljše obdobje, običajno več mesecev ali celotno sezono. Ti hranilniki prispevajo k učinkovitejši rabi energije za ogrevanje in hlajenje. V članku so predstavljene različne vrste sezonskih hranilnikov toplote, vključno z latentnimi, senzibilnimi in termo-kemičnimi hranilniki. Prav tako smo predstavili osnovni pregled praktične uporabe adsorpcijskega shranjevanja toplote za ogrevanje in hlajenje stavb ter druge gospodinjske aplikacije.

Ključne besede:

adsorpcija, desorpcija, aplikacije adsorpcijskega shranjevanja toplote, sezonsko shranjevanje toplote, termo-kemični hranilniki toplote, obnovljivi viri energije

1 Uvod

Svetovne emisije CO₂, povezane z energijo, so se leta 2017 povečale za 1,4 % in dosegle zgodovinsko najvišjo vrednost 32,5 Gt. [1]. Da bi se učinkovito soočili z izzivom energetske krize in onesnaževanja, je potrebno razviti in razširiti napredne tehnologije za povečanje oskrbe z energijo in učinkovito uporabo obnovljivih virov energije. Ena od najbolj obetavnih tehnologij v razvoju je shranjevanje toplote, saj omogoča shranjevanje razpoložljive energije za kasnejšo uporabo [2]. Razvoj tehnologije shranjevanja toplote je ključnega pomena za spopadanje z degradacijo okolja in energetske krize. Uporaba obnovljivih virov energije prinaša nove izzive, kot sta njihova nestalnost in nestabilnost. Da bi dosegli učinkovit in neprekinjen dotok energije, se vlagajo intenzivna raziskovalna prizadevanja v številne vrste sistemov za izboljšanje naše tehnološke zmogljivosti za shranjevanje toplotne energije [3].

Za shranjevanje sončne energije se razvijajo sorpcijske tehnologije. Te so postale zelo aktualne v zadnjih nekaj letih, saj imajo visoko energijsko gostoto in zmožnost sezonskega shranjevanja toplo-

te. Sorpcijski hranilniki bazirajo na principu termo-kemičnega procesa shranjevanja energije. Velik napredek na področju razvoja sorpcijskih naprav potrjuje, da je tehnologija trajnostna opcija za shranjevanje solarne termalne energije, še posebej za dolgoročne aplikacije [4].

2 Tehnologije za shranjevanje toplote

2.1 Senzibilni hranilniki toplote

Shranjevanje senzibilne toplote dosegamo tako, da povečujemo (segrevamo) ali zmanjšujemo (hladimo) temperaturo medija hranilnika. Segrevanje (ali hlajenje) povečuje (ali zmanjšuje) entalpijo medija v hranilniku toplote. Pri nestisljivem shranjevalnem mediju je količina shranjene (ali odvzete) energije v sistemu (ali iz njega) odvisna od specifične toplote (c v J/kgK) medija, temperaturne razlike (ΔT) in mase shranjevalnega medija (m v kg). Celotno spremembo energije sistema lahko opredelimo na naslednji način:

Senzibilno segrevanje:

$$\Delta E = \int_{h_A}^{h_B} m dh = m (h_B - h_A) \quad (1)$$

oziroma:

$$\Delta E = \int_{T_A}^{T_B} m c dT = m c (T_B - T_A) \quad (2)$$

Karin Žibert, dipl. inž., izr. prof. dr. Uroš Stritih,
univ. dipl. inž., oba Univerza v Ljubljani, Fakulteta
za strojništvo

In za senzibilno ohlajanje:

$$\Delta E = \int_{h_B}^{h_A} m dh = m (h_A - h_B) \quad (3)$$

oziroma:

$$\Delta E = \int_{T_B}^{T_A} m c dT = m c (T_A - T_B) \quad (4)$$

Kot je razvidno iz enačb, je v takem hranilniku toplote, skupna količina energije, ki je shranjena v sistemu, odvisna od spremembe temperature, prostornine shranjevalnega medija, njegove gostote ter specifične toplote. Količina energije je neposredno sorazmerna s spremembo temperature medija. Če povečamo temperaturno razliko, lahko posledično shranimo več energije. Povečanje temperature samega shranjevanja pa vodi do termičnih izgub, zato je izolacija v teh sistemih zelo pomembna. Zgornje enačbe veljajo ob naslednjih predpostavkah:

- ▶ specifična toplota snovi mora ostati konstantna v obravnavanem temperaturnem območju;
- ▶ snov mora biti homogena;
- ▶ med procesom prenosa toplote ne sme priti do fazne spremembe snovi;
- ▶ sistem, v katerem poteka prenos toplote, mora biti izoliran oz. zaprt, da ne izgublja toplote v okolico; opazujemo neposredni prenos toplote, kjer ne upoštevamo posebnih pogojev, ki bi lahko vplivali na učinkovitost prenosa toplote.

Zaželeno je, da ima medij za shranjevanje visoko specifično toplotno kapaciteto, da je dolgoročno stabilen tudi pri večjem številu ponavljajočih se toplotnih ciklov in da je zdravju neškodljiv. Seveda je pomemben tudi ekonomski vidik celotnega sistema – želimo, da je medij, kar se da poceni. Visoka volumetrična toplotna kapaciteta zmanjša zahtevano prostornino hranilnika in posledično stroške naložbe. Druga dobra stran zmanjšanja prostornine hranilnika je ta, da preprečimo toplotne interakcije med hranilnikom in okolico – tako imamo manj toplotnih izgub.

Polnjenje in praznjenje takih hranilnikov toplote je omejeno. Ključno vlogo ima tako prav hitrost prenosa toplote. Na hitrost prenosa toplote vplivata:

- ▶ toplotna interakcija med medijem za shranjevanje in tekočino za prenos toplote,
- ▶ toplotna prevodnost medija za shranjevanje.

Kot shranjevalni medij lahko uporabimo različne vrste tekočin (tj. staljene soli, voda, olje) ali trdnih snovi (tj. kamnine ali kovine) [5].

2.2 Latentni hranilniki toplote

Shranjevanje toplotne energije z latentno toploto temelji na sproščanju (strjevanju) ali absorpciji (ta-

ljenju) toplotne energije, ko pride do fazne spremembe medija. Zaradi znatnega prostorninskega raztezanja med fazno spremembo iz tekočega v plinasto so za takšno uporabo potrebni trdnostno ojačani skladiščni rezervoarji. Najpogosteje uporabljamo fazne spremembe iz trdnega v tekoče ali obratno. V nasprotju s senzibilnim shranjevanjem toplote pride tu do fazne spremembe. Temperatura shranjevalnega medija ostane na ravni temperature fazne spremembe, dokler medij ne absorbira določene količine toplotne energije. Fazno spremembo dosežemo, ko se notranja energija medija poveča za vrednost latentne toplote taljenja. Z nadaljnjim dovajanjem toplote mediju za shranjevanje se njegova temperatura poveča v obliki senzibilne toplote [5].

Segrevanje:

$$\Delta E = \int_{h_A}^{h_B} m dh = m (h_B - h_A) \quad (5)$$

oziroma:

$$\Delta E = \int_{T_A}^{T_m} (m c)_S dT + m h_{sf} + \int_{T_m}^{T_B} (m c)_L dT \quad (6)$$

Prvi in zadnji člen predstavljata senzibilno toploto, srednji člen pa latentno toploto, potrebno za taljenje.

In za senzibilno ohlajanje:

$$\Delta E = \int_{h_B}^{h_A} m dh = m (h_A - h_B) \quad (7)$$

oziroma:

$$\Delta E = \int_{T_B}^{T_m} (m c)_L dT + m h_{sf} + \int_{T_m}^{T_A} (m c)_S dT \quad (8)$$

Indeks S predstavlja *solid* – trdno stanje, indeks L pa *liquid* – tekoče stanje.

Celotna sprememba notranje energije torej vključuje dve obliki energije: senzibilno in latentno toploto. Zgornje enačbe veljajo ob naslednjih predpostavkah:

- ▶ latentna toplota h mora ostati konstantna med celotnim procesom faznega prehoda;
- ▶ sistem, v katerem poteka prenos toplote, mora biti izoliran oz. zaprt, da ne izgublja toplote v okolico;
- ▶ opazujemo neposredni prenos toplote, kjer ne upoštevamo posebnih pogojev, ki bi lahko vplivali na učinkovitost prenosa toplote;
- ▶ med faznim prehodom se temperatura snovi ne sme spremeniti.

Latentna toplota je običajno veliko večja od senzibilne. Hranilnik latentne toplote ima v primerjavi s hranilnikom senzibilne toplote večjo gostoto hranjenja energije v manjši prostornini. S pomočjo PCM (*phase changing materials*) je mogoče shraniti razmeroma veliko količino toplote v ozkem temperaturnem območju brez znatne volumske spremembe [5].

Komponente hranilnika latentne toplote:

- ▶ PCM: je medij za shranjevanje toplote, ki ima zmožnost fazne spremembe. Temperaturo faznega prehoda je potrebno izbrati glede na temperaturno območje delovanja toplotne aplikacije.
- ▶ HTF (*heat transfer fluid*): je sekundarni material, ki prenaša toploto med virom in PCM. Delovni pogoji in pot tekočine bistveno vplivajo na učinkovitost sistema.
- ▶ Posode: PCM-ji so zaprti v toge ali elastične posode, da se prepreči morebitno uhajanje tekočega PCM. Biti morajo ustrezno oblikovane, da se zagotovi boljši prenos toplote med PCM in HTF [5].

2.2.1 PCM

Te snovi so najpomembnejši deli samega sistema. Imeti morajo lastnosti, ki zagotavljajo čim višjo stopnjo shranjevanja energije. Prav tako morajo zagotavljati toplotno stabilnost pri dolgotrajnem cikličnem delovanju. Pri izbiri PCM je potrebno upoštevati toplotne, fizikalne in kemijske lastnosti ter ekonomske dejavnike. V smislu termičnih lastnosti izbiramo materiale, ki imajo primerno oziramo aplikativno temperaturno območje spreminjanja faze. Izbiramo materiale z veliko toplotno fuzijo, z visoko specifično toploto ter veliko prevodnostjo v obeh fazah (tako tekoči kot tudi trdni). Izbiramo materiale, ki imajo veliko gostoto, dosejajo pa le majhne spremembe volumna, ko prehajajo iz ene faze v drugo. S kemičnega vidika izbiramo materiale, ki so kemično stabilni. Prav tako pozorno preverimo kompatibilnost med kemijsko zasnovo PCM-ja in materiala, ki je uporabljen za konstruiranje samega hranilnika. Izberemo takšen material, ki ima popolnoma reverzibilne fazne spremembe. Materiali morajo biti nestrupeni in nevnetljivi [5].

Tabela 2 : Pregled adsorbatov [9]

	Temperatura strjevanja [°C]	Entalpija uparjanja pri 25 °C [kJ/kg]	Specifična toplota v tekoči fazi [kJ/kgK]	Gostota [kg/m ³]
Voda	0	2435,1	4,19	1000
Amonijak	-78	1166,1	4,59	681
Metanol	-97	1186,3	2,54	791
Etanol	-114	922,8	2,45	789

2.3 Termo-kemični hranilniki toplote

Termo-kemično shranjevanje energije je obetavna tehnika, ki omogoča premostitev nekaterih ovir, ki jih imajo latentni in senzibilni hranilniki toplote. V primerjavi s senzibilnim shranjevanjem toplote lahko s termo-kemičnimi hranilniki shranimo kar do 10-krat več toplote. V teh sistemih se za shranjevanje toplote uporabljajo kemične reakcije in kemična sorpcija [5].

Pod izraz termo-kemično shranjevanje toplote običajno uvrščamo sorpcijske toplotne procese za shranjevanje toplote. Sorpcijo lahko opredelimo kot pojav vezave plina s snovjo v trdni ali tekoči fazi. Razlikujemo med adsorpcijo in absorpcijo. Izraz absorpcija se uporablja, kadar molekule snovi v plinski fazi vstopijo v tekočino ali trdno snov in ji tako spremenijo njeno sestavo. Adsorpcija je opredeljena kot vezava plina na površino trdnega ali poroznega materiala. V tabeli 1 so predstavljeni različni načini shranjevanja toplote [6].

Tabela 1 : Primeri kemičnega in termo-kemičnega shranjevanja toplote [6]

Kemično shranjevanje	Termo-kemično shranjevanje	
Elektromagnetno	Adsorpcija	Absorpcija
Elektrokemično	Fizikalno	Kemično

Za razliko od latentnih in senzibilnih hranilnikov termo-kemični hranilniki toplote ne potrebujejo toplotne izolacije, saj je energija shranjena v obliki kemičnega potenciala. Proces adsorpcije je ekso-termen, kar pomeni, da se energija sprošča. Obratno je desorpcija endotermni proces, kar pomeni, da je za njeno izvajanje potrebno dovajati energijo oz. toploto. Adsorpcijski hranilniki toplote imajo visoko energijsko gostoto, zanemarljive toplotne izgube, uporabljati pa jih je moč v neprekinjenem ciklu za shranjevanje toplotne energije [7].

2.3.1 Adsorbati

Kot adsorbat se najpogosteje uporablja voda, saj ima dobre termodinamične lastnosti. Na prvem mestu ni škodljiva za okolje, poleg tega pa ima do-

bro entalpijo uparjanja in veliko specifično toploto. Slabost vode je, da je pod 0 °C neuporabna, saj zmrzne. V takih primerih namesto vode uporabimo amonijak, etanol ali metanol. Z njimi je potrebno previdno ravnati, saj so z izjemo etanola toksični. V tabeli 2 so predstavljeni različni adsorbati in njihove značilnosti [8].

2.3.2 Adsorbenti

Adsorbenti so sredstva ali snovi, ki fizikalno na svojo površino vežejo mnoge kemijske spojine. Adsorbirane snovi lahko z ustreznimi kemijskimi spojinami in reakcijami odstranimo s površine adsorbata. V splošnem naj bi imeli adsorbenti naslednje lastnosti:

- ▶ visoko abrazivno odpornost,
- ▶ visoko termično stabilnost,
- ▶ majhne premere por, kar rezultira v večji površini za adsorpcijo,
- ▶ distinktivno strukturo pore, ki omogoča hiter transport plinov in pare.

Temperaturi polnjenja in praznjenja morata biti v izbranem območju delovanja za določene aplikacije.

Poznamo trdne in tekoče sorpcijske materiale. Sleđnji so že uveljavljeni. Primer sorpcijskega sistema s tekočino je absorpcijski hladilni sistem z amonijakom [10].

2.3.3 Delovanje adsorpcijskega hranilnika toplote

Adsorpcija je eksotermni proces, kar pomeni, da se energija sprošča. Desorpcija je endotermni proces, v katerem se energija porablja. V primeru adsorpcijskega shranjevanja toplote je energija shranjena v obliki kemičnega potenciala. Sam proces shranjevanja je sestavljen iz treh delov:

- ▶ Faza polnjenja: Ta poteka, ko je na razpolago visokotemperaturni vir (recimo v poletnem času, ko sončni kolektorji absorbirajo sončno radiacijo). Visokotemperaturni vir se vodi v desorber, kjer segreje adsorbent. To povzroči desorpcijo adsorbata, saj je desorpcija endotermni proces, za katerega potrebujemo energijo. Produkt desorpcije je vodna para, ki nadaljuje svojo pot v kondenzator, kjer kondenzira, nato pa jo shranimo v hranilniku za vodo.
- ▶ Faza shranjevanja: Ventil med adsorberjem in uparjalnikom/kondenzatorjem je zaprt. V tem primeru shranjujemo energijo brez toplotnih izgub. Adsorbat in adsorbent sta ločena.
- ▶ Faza praznjenja: Ta poteka v času, ko nimamo na razpolago visokotemperaturnega vira (recimo v zimskem času, ko potrebujemo

toploto za ogrevanje stanovanja). Ventil med adsorberjem in uparjalnikom se odpre. Voda iz hranilnika nadaljuje svojo pot s pomočjo črpalke v uparjalnik, kjer se s pomočjo nizkotemperaturnega vira upari. Ko pride do adsorberja, se ta adsorbira na adsorbent. Pri tem dobimo energijo – koristno toploto – saj je adsorpcija eksotermna reakcija.

Voda je lahko shranjena v sistemu – zaprt sistem – ali pa pride iz zunanjega zraka – odprt sistem. Pri odprtem sistemu je voda že v plinasti obliki, zato toplota, ki se sprostí pri adsorpciji, vključuje tako prispevek vezave na adsorbent kot tudi kondenzacijsko entalpijo. V zaprtem sistemu se voda navadno hrani v tekoči obliki, saj bi za plinasto potrebovali veliko večji volumen hranilnika. Ker se voda večinoma hrani v tekoči obliki, pa izgubimo prispevek kondenzacijske entalpije, saj se porabi za izparjevanje vode [3], [11].

Odprti sistem

V fazi desorpcije – polnjenja – se reaktor segreje, saj dovajamo zrak, ki je predhodno segret. V reaktorju se tako zaradi dodane toplote/energije adsorbat (voda) upari (desorbira) iz adsorbenta. Zrak se nekoliko ohladi in navlaži ter zapusti posodo.

Q_{inp} (pogonska toplota) = količina toplote, ki jo je potrebno dovesti, da poteka desorpcija.

Q_{outk} (kondenzacijska toplota) = ustvarjena toplota pri kondenzaciji.

V fazi adsorpcije – praznjenja: navlažen in ohlajen zrak vodimo v reaktor, kjer je adsorbent. Tam poteka adsorpcija in tako dobimo uporabno toploto. Zrak se segreje in zapusti reaktor vroč in suh.

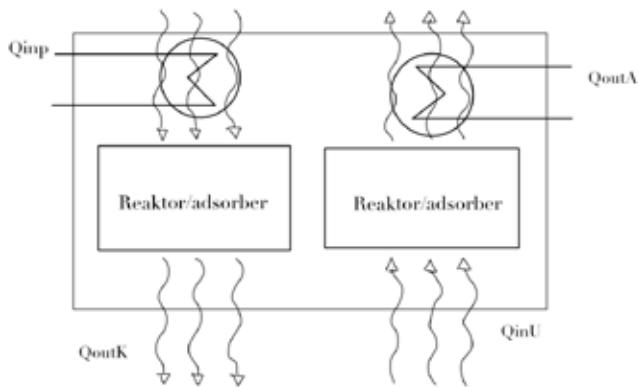
Q_{outa} (adsorpcijska toplota) = toplota, proizvedena med procesom adsorpcije, koristna toplota.

Q_{inu} (toplota, potrebna za uparjanje) = nizkotemperaturna toplota, potrebna za uparjanje.

V primeru odprtega sistema nimamo kondenzatorja ali uparjalnika, prav tako prenosnik toplote ni integriran v reaktor. Prednosti odprtega cikla sta:

- ▶ manj sestavnih delov,
- ▶ sistem deluje pri atmosferskem tlaku.

Pomanjkljivost odprtega sistema je ta, da med ogrevalno sezono potrebujemo vir toplotnega in vlažnega zraka. Prav tako je potrebno zagotoviti varnostne zahteve sorbata, ki mora biti nestrupen. Velik pretok sorbata povzroča velik padec tlaka. Na sliki 1 je shematsko prikazan primer odprtega adsorpcijskega sistema [10].



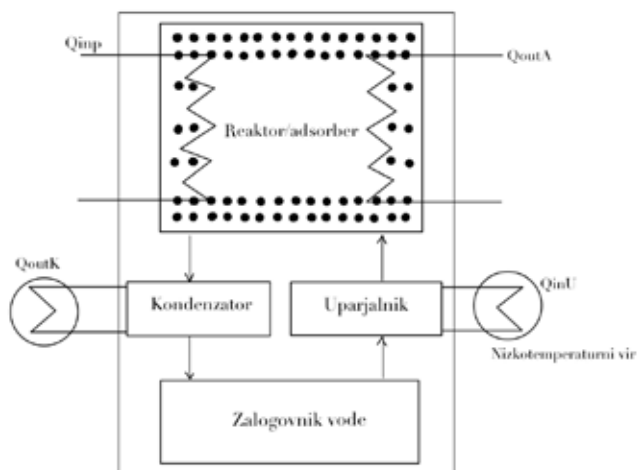
Slika 1 : Odprti adsorpcijski sistem [12]

Zaprta sistem

V primeru zaprtega sistema je prenosnik toplote vgrajen oz. integriran v sam reaktor/adsorber. Ti sistemi navadno delujejo pri nizkem tlaku – delovni tlak medija, ki se adsorbira, lahko prilagajamo. V zaprtih sistemih lahko uporabimo komponente, ki jih ni v ozračju ali pa so škodljive okolju [10].

Faza desorpcije – polnjenje hranilnika: Prenosnik toplote, ki je integriran v reaktor, segrejemo. Ko ta doseže določeno temperaturo, poteka desorpcija. To pomeni, da se voda (vodna para – adsorbat) loči od adsorbenta (trdna snov, zeolit, silikagel, ..). Pri tem smo porabili energijo. Para potuje do kondenzatorja, v katerem kondenzira (to dosežemo z odvajanjem toplote), in nadaljuje svojo pot do hranilnika vode. Toplota, ki je produkt kondenzacije vlage iz zraka, je običajno odpadna, lahko pa se uporabi kot nizkotemperaturni vir. Energijo imamo shranjeno po koncu desorpcije, ko sta adsorbent in adsorbat ločena oziroma takrat, ko se adsorbent osuši.

Faza adsorpcije – praznjenje hranilnika: Shranjena voda iz hranilnika nadaljuje svojo pot v uparjalnik, kjer potrebujemo nizkotemperaturni vir, da se voda



Slika 2 : Zaprta adsorpcijski sistem [12]

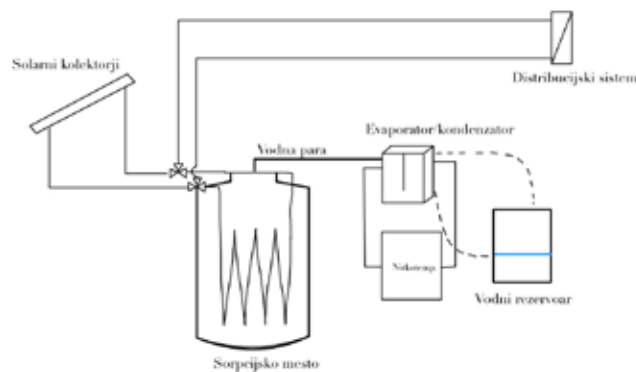
upari. Voda v plinasti obliki potuje do reaktorja, kjer poteka adsorpcija vodne pare na adsorbent. Ker je to eksotermni proces, tako dobivamo koristno toploto. Ko se adsorbent nasiti z vodno paro, se proces konča. Treba je ponovno izvesti polnjenje oz. proces desorpcije. Na sliki 2 je shematsko prikazan primer zaprtega adsorpcijskega sistema [10].

3 Uporaba adsorpcijskih sistemov v praksi

3.1 V zgradbah

3.1.1 Sezonsko shranjevanje za stavbe

Projektne partnerji AEE INTEC, GREENoneTec, IWT TU Graz, Odörfer, Somitsch in STM Meitz so sodelovali pri razvoju termo-kemičnega sistema za shranjevanje energije za eno družinsko hišo. S toploto sončnega kolektorja se sorpcijski material v reaktorju posuši. Sproščena para nadaljuje svojo pot v kondenzator, kjer kondenzira. Voda teče v rezervoar za vodo – ta se ločeno shranjuje. Ko potrebujejo toploto, se voda iz vodnega rezervoarja prečrpa v prenosnik toplote, ki v tem primeru deluje tudi kot uparjalnik. Para teče po parnem kanalu v reaktor in se adsorbira na material. Zaradi termo-kemične reakcije se sprosti toplota, ki se odvzame in dostavi v distribucijski sistem. Za ta sistem so uporabili kot adsorbent zeolit 13XBF in kot adsorbat vodo. Pomanjkljivost sistema pa je, da material za učinkovito regeneracijo običajno potrebuje visoke desorpcijske temperature (nad 200 °C). Na sliki 3 je shematsko prikazan sistem, ki so ga uporabili pri tem projektu [13].



Slika 3 : Shematski prikaz sezonskega shranjevanja toplote v praksi [13]

3.1.2 Projekt HYDES

V okviru projekta HYDES so razvili zaprt adsorpcijski sistem s silikagelom in vodo kot delovnim parom. Sistem vključuje več shranjevalnih enot, povezanih s sončnimi kolektorji. Vsaka shranjevalna enota ima

absorber z vgrajenim prenosnikom toplote, ki je prek ventila povezan s kombiniranim uparjalnikom/kondenzatorjem. Sončni kolektorji zagotavljajo tako visokotemperaturno toploto za desorpcijo kot nizkotemperaturno toploto za izhlapevanje. V hišo so namestili prototip z dvema sorpcijskima hranilnikoma za preučevanje učinkovitosti takšne zasnove. Hranilnik ima skupno prostornino 1,25 m³, od tega je 1,1 m³ silikagela, in je povezan s sončnimi kolektorji s površino 20,4 m². Dva odvodnika toplote služita za kondenzacijo. Empirično določena gostota energije shranjevanja sistema je bila približno 20 % nižja od teoretične vrednosti (123 kWh/m³ v primerjavi s pričakovanimi 150 kWh/m³).

V nadaljnjem projektu HYDES, imenovanem MO-DESTORE, so izdelali prototip druge generacije. Za izboljšanje učinkovitosti so združili reaktor in kondenzator/uparjalnik v enotno ohišje, kar je omogočilo bolj kompaktno zasnovo. Reaktor vključuje spiralni prenosnik toplote z osrednjim kanalom za difuzijo pare. Namesto postavitve uparjalnika na dno rezervoarja so v tem prototipu prečrpali le majhno količino vode, kar je znatno izboljšalo prenos toplote. Prostornina prototipa je 350 litrov, reaktor pa vsebuje približno 200 kg silikagela. Eksperimentalni rezultati niso bili zadovoljivi, zato so avtorji poskusa dvojico silikagel-voda označili kot neprimeren delovni par za shranjevanje sončne energije v stavbah [6].

3.1.3 Adsorpcijski sistem z uporabo zeolita 4A

Inštitut za termodinamiko in toplotno tehniko (ITW) na Univerzi v Stuttgartu je v okviru projekta Monosorp sodeloval pri razvoju adsorpcijskega sistema za shranjevanje energije z uporabo zeolita 4A kot adsorbenta. Ta sistem je preprost in prilagodljiv v primerjavi z drugimi obstoječimi sistemi. Vroč zrak iz sončnega kolektorja pri temperaturi od 180 do 190 °C povzroči desorpcijo vodne pare iz zeolita 4A, kar shrani energijo v obliki kemičnega potenciala. Gostota energije za ta sistem znaša 160 kWh/m³. Med adsorpcijo pridobljeno energijo uporabijo za ogrevanje stavbe.

V okviru nadaljnega projekta SolSpaces so vzpostavili nov sistem za sončno ogrevanje, ki vključuje adsorpcijski hranilnik za sezonsko shranjevanje z uporabo zeolita 13X. Sistem je podoben projektu Monosorp, vendar uporablja zračne sončne kolektorje, kar odpravi potrebo po prenosniku toplote voda-zrak. Zasnova reaktorja vključuje pakiran sloj zeolitnih kroglic, hranilnik pa je razdeljen na segmente za boljšo toplotno učinkovitost. Prototip so zgradili v stavbi s površino 43 m². Napolnjen je s 4,3 m³ zeolitnih zrn (premera 2 mm) in ima zmogljivost shranjevanja toplote približno 700 kWh. Hranilnik je razdeljen na štiri kvadrante, vsak kvadrant pa na šest segmentov. Nizka poraba električne

energije ventilatorjev (le 20 W) je rezultat majhne padca tlaka in masnega pretoka 90 kg/h. Pretok skozi dva segmenta je homogen, proces polnjenja in praznjenja pa poteka hkrati v obeh segmentih [6].

3.1.5 Pomivalni stroji

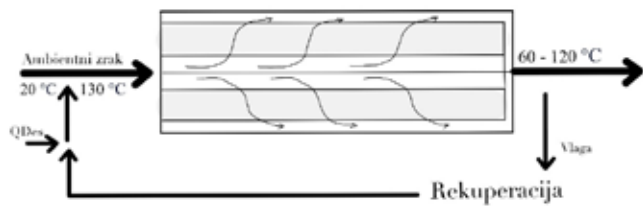
Podjetji ZAE Bayern in Bosch Siemens Hausgeräte v Nemčiji sta v pomivalni stroj implementirali adsorpcijski ogrevalni sistem. Cilj je zmanjšati energetske obremenitve ogrevalnih procesov pri temperaturah okoli 50 °C do 60 °C. Pri 60 °C poteka sušenje posode z vročim suhim zrakom, ki nastane kot produkt adsorpcije. Zrak, ki se navlaži med pomivanjem posode, se uporabi za adsorpcijo. Adsorpcija kot eksotermni proces poveča temperaturo zraka in ga hkrati osuši. V sistemu, ki združuje pomivalni stroj in adsorpcijsko tehnologijo, se poraba energije zmanjša za 23 % v primerjavi z običajnim pomivalnim strojem. Ta inovacija prikazuje, kako lahko adsorpcijska tehnologija učinkovito izboljša obstoječe procese za boljše shranjevanje in rabo energije [14].

3.1.6 Mobilno sorpcijsko shranjevanje toplote

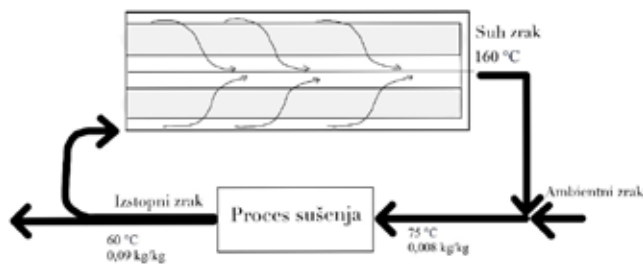
Kadar priključitev na cevovod ni stroškovno upravičena, se lahko za izkoriščanje industrijske odpadne toplote uporabi mobilni sistem za shranjevanje energije z zeolitom. Raziskovalci so zgradili demonstracijski obrat, ki uporablja ekstrakcijsko paro iz sežigalnice odpadkov za polnjenje hranilnika. Vroči zrak s temperaturo 130 °C segreva polnilno postajo, oddaljeno 7 km. Reaktor vsebuje 14 ton zeolita in uporablja izpušne pline s temperaturo 60 °C in vlažnostjo 0,09 kg/kg. Sistem dosega skladiščno zmogljivost 2,3 MWh in prihrani 616 kg ogljikovega dioksida na cikel. Maksimalno izhodno moč omejuje neenakomerna porazdelitev skozi plast zeolita, proizvodni stroški pa se zmanjšajo na 73 EUR/MWh.

Uporaba industrijske odpadne toplote za oskrbo z energijo na oddaljenih lokacijah izboljšuje energetske učinkovitost. ZAE Bayern in partner GmbH sta začela projekt za razvoj in izdelavo prototipa mobilnega hranilnika, ki temelji na odprtem sorpcijskem sistemu z zeolitom kot adsorbentom. Za vir toplote so uporabili obrat s sežigalnico odpadkov, kjer so izvedli industrijski postopek sušenja. Obrat je deloval več kot eno leto, projekt pa je pokazal praktično uporabnost mobilnega shranjevanja toplote in določil stroške na MWh [15].

Za testiranje sistema v realnih razmerah so zgradili obrat z dvema hranilnikoma. Vir toplote za polnjenje je ekstrakcijska para turbine sežigalnice odpadkov, ki s prenosnikom toplote para/zrak segreva okoliški zrak na 130 °C. Za boljšo energetske učinkovitost so uporabili sistem za rekuperacijo toplote s prenosnikom toplote zrak/zrak s križnim tokom, kar prihrani približno 1 MWh na cikel [15].



Slika 4 : Shema mobilnega sorpcijskega shranjevanja toplote [15]



Slika 5 : Shema mobilnega sorpcijskega shranjevanja toplote [15]

Pri praznjenju pretok zraka skozi hranilnik spremeni smer glede na polnjenje, kar zmanjšuje toplotne izgube zaradi izolacijskega učinka plasti reaktorja. Hranilnik zeolita deluje kot varčevalnik goriva in podpira plinski gorilnik pri sušenju. Shematski prikaz uporabljenega sorpcijskega sistema je prikazan na slikah 4 in 5.

Delovanje hranilnikov so spremljali eno leto. Razgradnjo zeolita so preverjali s tehtanjem hranilnika po vsakem ciklu, določili porabo vode in zapolnjenost reaktorja. V programu MATLAB so izdelali model za idealizirano polnjenje, ki upošteva prenos toplote in mase [15].

3.1.7 Modularni sistem za sezonsko shranjevanje toplote

TNO je razvil in zgradil modularni sistem za sezonsko shranjevanje, ki uporablja zeolit 5A in vodo. Sistem sestavljata dve ločeni enoti: reaktor za shranjevanje toplote in enota za uparjanje/kondenziranje. Povezani sta z visokotemperaturnim in nizkotemperaturnim virom toplote. Reaktor vsebuje vzporedno razporejene rebraste prenosnike toplote, nameščene skupaj z zeolitom v posodi iz nerjavnega jekla. Enota za uparjanje/kondenziranje je sestavljena iz kombinacije bakrenega rebra, ki je povezano z bakreno spiralo in delovnim materialom s površino toplotne izmenjave 1,4 m². Prototip so napolnili z 41 kg zeolita, kar ustreza zmogljivosti shranjevanja 3 kWh. Električni grelnik z močjo 12 kW je služil kot visokotemperaturni vir. Rezultati preizkusa so dosegli pričakovano največjo zalogo toplote 4 kWh, toplotno moč med 0,7 in 1,6 kW, vendar je bila energijska gostota sistema približno 73 % nižja od teoretične gostote materiala (22 proti 83 kWh/m³) [6].

3.2 Zunaj zgradb

3.2.1 Samohladilni sod piva

Samohladilni sod piva, prikazan na sliki 6, deluje po načelu zaprtih sorpcijskih sistemov. Med adsorpcijo se v uparjalniku, ki je nameščen v spodnjem delu sodčka in je v stiku s pivom, proizvaja hlad. Ko odpremo ventil, voda v uparjalniku izhlapi in začne hladiti. Toplota izhlapevanja se odzame pivu, kar ga ohladi. Postopek lahko ustavimo in ponovno zaženemo z zapiranjem in odpiranjem ventila. Hkrati se adsorber na zunanji strani sodčka segreje zaradi sproščene adsorpcijske toplote, njegova temperatura pa lahko doseže več kot 80 °C [14].

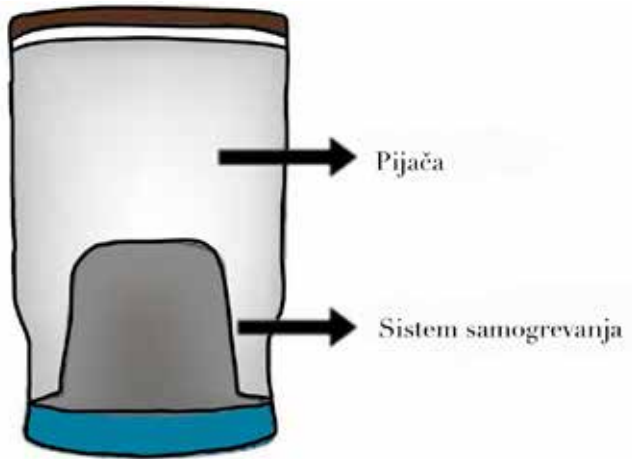


Slika 6 : Samohladilni sod piva [14]

3.2.2 Posoda za kavo

Posoda za kavo, prikazana na sliki 7, je sestavljena iz dveh predelov. V prvem sta obarvana voda in kalcijev oksid, v drugem pa 200 mL pijače. Predela sta ločena in se nikoli neposredno ne stikata. Ko pritisnemo na dno posode, se aluminijasta folija v notranjosti pretrga in omogoči stik vode s kalcijevim oksidom, kar sproži eksotermno reakcijo in ustvarjanje toplote. Ta toplota se nato prenaša na pijačo preko pločevine, ki ločuje oba predela. Temperatura pijače se v treh minutah dvigne za 42 °C nad temperaturo okolice.

Kalcijev oksid (CaO), znan tudi kot gašeno apno, je bela trdna snov, ki se pogosto uporablja v gradbeništvu. Pri reakciji kalcijevega oksida z vodo nastane kalcijev hidroksid, pri čemer se sprosti veliko energije v obliki toplote [16], [14].



Slika 7 : Grelna posoda za kavo [14]

3.3 Eksperimentalni testni sistem za adsorpcijsko ogrevanje prostorov

Avtor U. Mlakar s sodelavci je izvedel dva eksperimenta, s katerima so primerjali zeolit 13X in zeolit NaYBFK. Raziskava preučuje uporabo različnih zeolitnih materialov za adsorpcijsko ogrevanje prostorov in analizira njihovo učinkovitost pri shranjevanju energije v stavbah. V prvem poskusu so ugotovili, da zeolit NaYBFK doseže nižjo najvišjo temperaturo, vendar ima boljšo sposobnost adsorbiranja vode kot zeolit 13X, ko kot delovni par uporabijo vlažen zrak. Sposobnost sprejemanja vode pri zeolitu 13X se lahko izboljša z višjo začetno temperaturo vodne pare, vendar najvišja temperatura med fazo adsorpcije ostane nižja. Zeolit 13X z vodno paro kot delovnim medijem doseže najvišjo temperaturo 120 °C, medtem ko njegova sposobnost sprejemanja vode znaša 0,27 kg vode na kg adsorbenta. Kljub temu zeolit NaYBFK doseže višjo najvišjo temperaturo pri nižji začetni temperaturi vodne pare kot zeolit 13X [17].

3.4 Primerjava vrednosti gostote shranjene energije

V tabeli 3 so predstavljene vrednosti gostote shranjene energije za primere, ki so navedeni v poglavju 2.1. Tabela 4 primerja povprečne vrednosti gostote shranjene energije med termo-kemičnimi hranilniki, latentnimi in senzibilnimi.

V laboratorijskih pogojih adsorpcijske snovi dosežajo višjo teoretično zmogljivost, vendar je te pogoje v praksi težko pustvariti. Poleg tega se snovi po več ciklih pogosto degradirajo, kar zmanjšuje njihovo učinkovitost. Med procesi adsorpcije in desorpcije prihaja tudi do toplotnih izgub, ki zmanjšujejo zmogljivost sistema za shranjevanje energije, zato je razvidno, da v praktičnih aplikacijah in prototipih ne dosegamo potencialov, ki jih napo-

Tabela 3 : Primerjava vrednosti gostote shranjene energije

Primer aplikacije v praksi oz. prototipa	Gostota energije, shranjene v sistem [kWh/m ³]
Projekt Hydes	123
Adsorpcijski sistem z uporabo zeolita 4A	160
Modularni sistem za sezonsko shranjevanje toplote	22

Tabela 4 : Primerjava povprečne vrednosti gostote shranjene energije termo-kemičnega, latentnega in senzibilnega hranilnika toplote

Način shranjevanja energije	Gostota energije, shranjene v sistem za energijsko učinkovito hišo (1800 kWh) [kWh/m ³]
Senzibilno	27,8
Latentno	83,3-138,8
Termo-kemično	277,8

veduje literatura. Z izboljšanjem adsorpcijskih materialov in izboljšanjem prenosa toplote in snovi boljše izkoriščamo potencial te metode shranjevanja energije.

4 Zaključek

Članek predstavlja pregled tehnologij za adsorpcijsko shranjevanje toplote s poudarkom na uporabi v stavbah. Adsorpcijski hranilniki toplotne energije imajo številne prednosti in možnosti uporabe, vendar so trenutno še vedno na ravni laboratorijskih prototipov in poskusnih obratov. Najuspešnejši adsorbenti za shranjevanje toplote, ki jih navaja literatura, vključujejo zeolite 13X in aktivirane hibride aluminijevega oksida, impregnirane s kalcijevim kloridom, ter aktivirani aluminijev oksid z dodatkom alkalij. Ti zagotavljajo energijsko učinkovitost od 226 do 309 kWh/m³ za adsorpcijo vode [7]. Četudi je adsorpcijsko shranjevanje energije danes tehnično izvedljivo, pa je relativno težko dokazati in argumentirati njegovo ekonomsko upravičenost. Z razvojem materialov, ki bodo imeli večjo energijsko gostoto in optimizacijo procesov prenosa toplote in snovi v tovrstnih sistemih, se ta tehnologija razvija v smer, kjer upravičeno pričakujemo njeno vedno večjo praktično uporabnost in ekonomske prednosti.

Viri

- [1] K. Kant, A. Shukla, D. M. J. Smeulders, and C. C. M. Rindt, "Analysis and optimization of the

- closed-adsorption heat storage bed performance,” *J. Energy Storage*, vol. 32, p. 101896, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.est.2020.101896.
- [2] H. O. Helaly, M. M. Awad, I. I. El-Sharkawy, and A. M. Hamed, “Theoretical and experimental investigation of the performance of adsorption heat storage system,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 147, pp. 10–28, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2018.10.059.
- [3] W. Hua, H. Yan, X. Zhang, X. Xu, L. Zhang, and Y. Shi, “Review of salt hydrates-based thermochemical adsorption thermal storage technologies,” *J. Energy Storage*, vol. 56, p. 106158, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.106158.
- [4] University of Ljubljana, Faculty of Mechanical Engineering, Laboratory for Heating, Sanitary and Solar Technology & Air-conditioning, Ljubljana, Slovenia and U. Stritih, “Analysis of Adsorption Thermal Storage Device for Solar Energy Storage,” *Int. J. Green Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 23–34, Feb. 2018, doi: 10.30634/2414-2077.2017.03.3.
- [5] I. Dincer and M. A. Ezan, *Heat Storage: A Unique Solution For Energy Systems*. in *Green Energy and Technology*. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-91893-8.
- [6] G. Krese, R. Koželj, V. Butala, and U. Stritih, “Thermochemical seasonal solar energy storage for heating and cooling of buildings,” *Energy Build.*, vol. 164, pp. 239–253, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.enbuild.2017.12.057.
- [7] D. Lefebvre and F. H. Tezel, “A review of energy storage technologies with a focus on adsorption thermal energy storage processes for heating applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 116–125, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.08.019.
- [8] Y. I. Aristov, “Dynamics of adsorptive heat conversion systems: Review of basics and recent advances,” *Energy*, vol. 205, p. 117998, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117998.
- [9] A. Ristic, F. Fischer, A. Hauer, and N. Zabukovec Logar, “Improved performance of binder-free zeolite Y for low-temperature sorption heat storage,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, May 2018, doi: 10.1039/C8TA00827B.
- [10] A. Fopah Lele, *A Thermochemical Heat Storage System for Households*. in *Springer Theses*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-41228-3.
- [11] J. Varlec, “Simuliranje adsorpcije vode v mikroporoznih aluminofosfatih : doktorska disertacija,” thesis, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za matematiko in fiziko, 2017. Accessed: Jul. 24, 2024. [Online]. Available: <https://repozitorij.uni-lj.si/IzpisGradiva.php?id=97426>
- [12] Y. Artioli, “Adsorption,” in *Encyclopedia of Ecology*, 2008, pp. 60–65. doi: 10.1016/B978-008045405-4.00252-4.
- [13] K. Kant and R. Pitchumani, “Advances and opportunities in thermochemical heat storage systems for buildings applications,” *Appl. Energy*, vol. 321, p. 119299, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.119299.
- [14] H. Ö. Paksoy, Ed., *Thermal Energy Storage for Sustainable Energy Consumption*, vol. 234. in *NATO Science Series*, vol. 234. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. doi: 10.1007/978-1-4020-5290-3.
- [15] A. Krönauer, E. Lävemann, S. Brückner, and A. Hauer, “Mobile Sorption Heat Storage in Industrial Waste Heat Recovery,” *Energy Procedia*, vol. 73, pp. 272–280, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.688.
- [16] S. Vasta et al., “Adsorption Heat Storage: State-of-the-Art and Future Perspectives,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 7, p. 522, Jul. 2018, doi: 10.3390/nano8070522.
- [17] U. Mlakar, R. Koželj, A. Ristić, and U. Stritih, “Experimental testing system for adsorption space heating,” in *Strojniški vestnik*, 2024, pp. 107–115. doi: 10.5545/sv-jme.2023.788.

Overview of adsorption thermal storage technologies

Abstract:

Current energy policies focus on transitioning from fossil fuels to renewable energy sources, whose main drawback is their intermittency. To address this challenge, seasonal thermal storage systems are being developed, enabling the storage and use of heat over extended periods, typically several months or even an entire season. These storage systems contribute to more efficient energy use for heating and cooling. The article presents various types of seasonal thermal storage systems, including latent, sensible, and thermo-chemical storage. Additionally, we provide an overview of the practical application of adsorption heat storage for building heating and cooling, as well as other household applications.

Keywords:

adsorption, desorption, applications of adsorptive heat storage, seasonal heat storage, thermochemical heat storage systems, renewable energy sources