

# **Compacte chemische seizoensopslag van zonnewarmte**

## **Eindrapportage**

K. Visscher (ECN)  
J.B.J. Veldhuis (ECN)  
H.A.J. Oonk (Universiteit Utrecht)  
P.J. van Ekeren (Universiteit Utrecht)  
J.G. Blok (Universiteit Utrecht)

## Verantwoording

Het project met de titel "Compacte chemische seizoensopslag van zonnewarmte" werd mogelijk gemaakt door ondersteuning van het programma DEN, dat wordt uitgevoerd door Novem. ECN (DEGO-Duurzame Energie in de Gebouwde Omgeving) was de penvoerder, en de Universiteit van Utrecht (CTG-Chemische Thermodynamica Groep) was medeaanvrager. Dit is de eindrapportage over de projectduur van 01-09-2002 tot en met 30-09-2003.

Novem projectnummer. 2020-01-14-22-004  
ECN projectnummer: 7.4917  
ECN rapportnummer: ECN-C--04-074

## Abstract

### Compact seasonal storage of solar heat

For a 100% solar heat supply for space heating and tap water heating in the Northern climates it is a necessity to store energy (heat) for a period of at least half a year.

In this study candidate materials are searched for reversible thermo chemical heat storage and heat production in a system concept consisting of a solar collector, a chemical reactor with heat exchangers and separate material buffers for the reactants.

On basis of a literature search of materials and their thermodynamic properties a "realization potential" derived from seven selection criteria was calculated for each material. The five best scoring candidate materials have been compared with conventional hot water storage through a system simulation or a calculation of the heat storage and production process. The storage of reactant materials was under atmospheric conditions in all cases.

From the simulations it follows that magnesiumsulphate-heptahydrate and iron-hydroxide offer the best chances for development of a new autonomous thermo chemical storage system with an effective energy density that is one order of magnitude larger than that of hot water storage.

From calculations it follows that silicon dioxide offers a chance for development of thermo chemical storage system with an effective energy density that is two orders of magnitude larger than that of hot water storage. This process is not autonomous because the heat storage part of the process cannot be conducted near residential buildings. It is however suitable for central production of the solid silicon fuel from silicon dioxide on an industrial scale. The high density silicon fuel then can be transported to residential areas and be "burnt" with oxygen or nitrogen from the ambient air.

In this study no definite statements could be made about the reaction rate and material conversion of the reversible chemical reactions. Thermal analyses of some model materials showed that the chemical reactions studied usually do not react easily under atmospheric conditions. The list of best scoring candidate materials therefore has to be considered as a first selection of materials that deserve further research.

The materials selected follow the required thermodynamic and technical conditions, but their practical application still has to be demonstrated. This can pose many practical problems.

# INHOUD

SAMENVATTING	8
1. INLEIDING	9
2. DOELSTELLING	12
3. HET ECONOMISCHE BELANG VAN LANGE TERMIJN ENERGIEOPSLAG MET EEN HOGE ENERGIE-OPSLAGDICHTHEID	13
4. WERKWIJZE	15
4.1 Programma van eisen	15
4.2 Basisreactieproces	16
4.3 De invloed van niet vermijdbare verliezen op de effectieve energie-opslagdichtheid	18
4.4 Literatuuronderzoek	20
4.5 Thermische Analyse	22
5. SELECTIECRITERIA	23
5.1 Inleiding	23
5.2 Theoretische energie-opslagdichtheid	23
5.3 Reactietemperatuur bij het energieopslagproces	24
5.4 Corrosiviteit tijdens materiaalopslag en reactie	24
5.5 Milieueffecten en giftigheid van de opslagstof	24
5.6 Kosten van de opslagstof	25
5.7 Aantal componenten in de synthesesreactie	26
5.8 Druk tijdens de reactie	26
6. TOP 9 VAN OPSLAGMATERIALEN	27
6.1 Top 9 op basis van realisatiepotentie	27
6.2 Toelichting bij de Top 9	27
7. SIMULATIE VAN HET BASIS REACTIEPROCES	32
7.1 Doel van de simulaties	32
7.2 Simulatiemodel (Simulink)	33
7.3 Simulatiewerkwijze	34
8. RESULTATEN EN DISCUSSIE VOOR DE TOP 5 VAN OPSLAGMATERIALEN	37
8.1 Definities van rendement en opslagdichtheid	37
8.2 Maximaal haalbare rendementen en opslagdichtheid voor de Top 5	39
8.3 Resultaten voor de referentiematerialen	41
8.4 Selectie op basis van vergelijking van materialen met warmwateropslag	42
9. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	44
9.1 Conclusies	44
9.2 Aanbevelingen	45
10. REFERENTIES EN LITERATUUR	46
1. BIJLAGE: HOE KAN DE ENERGIEVOORZIENING IN DE GEBOUWDE OMGEVING VOLLEDIG DUURZAAM EN BETAALBAAR WORDEN?	49
1.1 Inleiding	49
1.2 De onmisbare rol van lange termijn energieopslag voor efficiënte winning en gebruik van zonne-energie.	50
1.3 De economische noodzaak van het ontwikkelen van materialen met een hoge energie-opslagdichtheid	57
1.4 Conclusie	62
2. BIJLAGE: RESULTATEN VAN HET LITERATUURONDERZOEK	64

2.1	Carbonaten	64
2.2	Bicarbonaten	65
2.3	Hydroxiden	66
2.4	Hydraten	67
2.5	Silicium als energiedrager	70
3.	BIJLAGE: RESULTATEN VAN THERMISCHE ANALYSE EXPERIMENTEN	74
3.1	Ontleding van basisch magnesiumcarbonaat $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	74
3.2	Ontleding van magnesiumcarbonaat $\text{MgCO}_3$	74
3.3	Reactie van magnesiumoxide $\text{MgO}$ met $\text{CO}_2$ .	75
3.4	Dehydratatie van magnesiumchloride hydraten	76
4.	BIJLAGE: SIMULATIEMODEL IN SIMULINK	79
4.1	Inleiding	79
4.2	Klimaat	81
4.3	Zonnecollector	81
4.4	Woonhuis	81
4.5	TCM seizoenbuffer procesmodel (Simulink)	84
5.	BIJLAGE: EIGENSCHAPPEN VAN DE ONDERZOCHE MINERALEN	88

## LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Top Negen van materialen gerangschikt op realisatiepotentie.....	27
Tabel 2 Deelscores van de Top Negen van materialen gerangschikt op realisatiepotentie.....	30
Tabel 3 Materiaaleigenschappen van de Top Negen van materialen gerangschikt op realisatiepotentie .....	31
Tabel 4 Simulatie runcodering .....	34
Tabel 5 Definities van rendementen. ....	37
Tabel 6 Definities van opslagdichtheid voor een PCM buffer (voelbare en latente warmte).....	38
Tabel 7 Definities van opslagdichtheid voor een TCM buffer (chemisch opgeslagen energie)..	38
Tabel 8 Overzicht van simulatieresultaten en berekeningresultaten van de Top Vijf en twee referentiematerialen.....	40
Tabel 9 Prestatiekennallen van de Top 5 van TCM's en van elektrolyse van water <u>ten opzichte van opslag in warm water</u> . ....	43
Tabel 10 Voorbeelden van lange termijn energieopslag methoden en kostenfactoren.....	50
Tabel 11 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van carbonaten.....	64
Tabel 12 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van de reacties van bicarbonaten (NBS,1982).....	65
Tabel 13 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van hydroxiden. ....	66
Tabel 14 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van de reacties van magnesiumchloride hexahydraat NBS,1982) .....	68
Tabel 15 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van de reacties van calciumchloride hexahydraat (Iyimen-Schwarz,1984 Meisingset 1986) .....	69
Tabel 16 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van de reacties van magnesiumsulfaat heptahydraat (NBS, 1982) .....	69
Tabel 17 Vereenvoudigd cyclisch reactieschema van het silicium proces.....	71
Tabel 18 Brongegevens voor berekening van de maximale opbrengst van het silicium proces .	72
Tabel 19 Gemeten massaverlies bij ontleding van dipengite .....	74
Tabel 20 Verwacht ontledingsschema en daaruit berekend massaverlies van dipengite .....	74
Tabel 21 Gemeten massaverlies bij ontleding van magnesiumcarbonaat .....	75
Tabel 22 Standaard vormings-enthalpie en standaard vormings Gibbs energie van magnesium-chloride en magnesium-chloride-hydraten .....	76
Tabel 23 Reactie-enthalpieën $\Delta_r H^\circ$ en evenwichtstemperaturen $T_{eq}$ voor een aantal dehydratatiereacties .....	77
Tabel 24 Beschrijving en karakteristieke simulatieresultaten van het woonhuis .....	82
Tabel 25 Basislijst reactie-enthalpie, reactietemperatuur en realisatiepotentie .....	88

## LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1	Minimaal volume van een buffer met capaciteit 13 GJ, als functie van de effectieve energiedichtheid van de buffer. De situatie is die van een energiezuinige woning met een energiegebruik van 14 GJ voor tapwaterverwarming en 6 GJ voor ruimteverwarming.	14
Figuur 2	Basisreactieproces. Dit proces wordt in principe voor één gebouw autonoom uitgevoerd.	16
Figuur 3	Benodigd uitzettingsvolume tijdens chemische reactie in één opslagvat voor de componenten A, B en C.	19
Figuur 4	Benodigd uitzettingsvolume tijdens chemische reactie met gescheiden opslagvaten en reactoren voor de componenten A, B en C.	19
Figuur 5	Samenstelling van de aardkorst per element volgens [University Of California Santa Barbara].	25
Figuur 6	Realisatiepotentie voor de Top negen van materialen. Zie ook Tabel 1.	28
Figuur 7	Vereenvoudigde blokschematische weergave van het simulatiemodel.	33
Figuur 8	Jaarlijks bufferoverschot als functie van het collectoroppervlak voor simulatie 400 (ijzercarbonaat).	35
Figuur 9	Ladingstoestand van de waterbuffer als functie van de tijd voor simulatie 100.	36
Figuur 10	Ladingstoestand van de TCM-buffer gedurende het jaar voor simulatie 400 (ijzercarbonaat).	36
Figuur 11	Weekgemiddelde zoninstraling op het dak (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)	51
Figuur 12	Weekgemiddelde omgevingstemperatuur [°C] van het De Bilt referentie klimaatjaar.	52
Figuur 13	Weekgemiddeld temperatuurverschil tussen gebouw en omgeving	52
Figuur 14	Netto energieproductie per week voor enkele waarden van de effectieve warmtedoorgang U van de gebouwschil (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)	53
Figuur 15	Fossiel energiegebruik op jaarbasis, als functie van de effectieve warmtedoorgang van de gebouwschil (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)	54
Figuur 16	Energieproductiepatroon bij volledig duurzame warmtevoorziening zonder lange termijn energieopslag (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)	55
Figuur 17	Netto energieproductie per jaar als functie van de effectieve warmtedoorgang van de gebouwschil (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)	55
Figuur 18	Energieproductiepatroon bij volledig duurzame warmtevoorziening met lange termijn energieopslag (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)	56
Figuur 19	Kostenfunctie van het opslagmedium	59
Figuur 20	Specifieke bufferkosten [kEuro/GJ] als functie van buffercapaciteit [GJ] en energiedichtheid [GJ/m <sup>3</sup> ] van het opslagmedium	60
Figuur 21	Specifieke bufferkosten [kEuro/GJ] als functie van buffercapaciteit voor enkele waarden van de energie opslagdichtheid.	61
Figuur 22	Specifieke bufferkosten [kEuro/GJ] als functie van energie-opslagdichtheid voor enkele waarden van de buffercapaciteit.	61
Figuur 23	Invloed van de temperatuur op de partiële waterdampspanning voor de decompositie van magnesiumhydroxide	66
Figuur 24	Temperatuur en fasediagram van CaCl <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	67
Figuur 25	Schematisch fasediagram van het systeem MgCl <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	68

Figuur 26 Reactieschema voor gebruik van silicium als energiedrager. Overgenomen uit: Silicon As Energy Carrier – Facts And Perspectives [Auner, Holl 2003].	70
Figuur 27 Blokschematische weergave van het simulatiemodel in Simulink	80
Figuur 28 Blokschematische weergave in Simulink van de "Testbank" voor het gebouwmodel.	81
Figuur 29 Temperatuurverloop van het woonhuis in de "Testbank". Als referentie is ook de buitentemperatuur gegeven. Het simulatiejaar begint op 1 oktober.	83
Figuur 30 Temperatuurverloop van het woonhuis tijdens simulatie 400. Als referentie is ook de buitentemperatuur gegeven. Het simulatiejaar begint op 1 oktober.	84
Figuur 31 Vereenvoudigde blokschematische weergave van het procesmodel in de TCM seizoenbuffer module	85
Figuur 32 Verloop van de temperatuur in materiebuffer A gedurende het simulatiejaar	86
Figuur 33 Verloop van de massa in de materiebuffers gedurende het simulatiejaar.	86

## SAMENVATTING

Voor een 100% duurzame warmtevoorziening in de gebouwde omgeving is het noodzakelijk zonnewarmte op te slaan voor een periode van minimaal een half jaar. In dit onderzoek is gezocht naar kandidaten voor thermochemische opslagmaterialen voor een verwarmings- en opslagsysteemconcept dat bestaat uit een zonnecollector, een reactor met warmtewisselaars en afzonderlijke buffers.

De potentiële opslagmaterialen zijn beoordeeld op de volgende selectiecriteria:

- 1) Theoretische energie-opslagdichtheid
- 2) Reactietemperatuur bij opslag
- 3) Corrosiviteit bij opslag en reactie
- 4) Milieueffecten en giftigheid van de opslagstof
- 5) Kosten van de opslagstof
- 6) Aantal componenten in de synthesesreactie
- 7) Druk tijdens de reactie

Op grond van een literatuuronderzoek en een definitie van de "realisatiepotentie" van een opslagmateriaal op basis van de waarderingen op bovenstaande selectiecriteria zijn een aantal geschikte stoffen gevonden in het temperatuurbereik van circa 60 °C tot 250 °C met een theoretische energie-opslagdichtheid rond de 2 GJ/m<sup>3</sup>.

Bij de geselecteerde materialen gaat het onder meer om hydraten en hydroxides waarbij verwarming water wordt afgesplitst.

Uit een vergelijking met warmwateropslag middels een systeemsimulatie van het benuttingproces met materiaalopslag onder atmosferische omstandigheden volgt dat magnesiumsulfaat-heptahydraat en ijzerhydroxide de beste kansen bieden voor ontwikkeling van een nieuw autonoom thermochemisch opslagsysteem met een opslagdichtheid die een orde van grootte hoger ligt.

Volgens een recent Duits onderzoek [Auner, Holl 2003] is een zeer hoge theoretische energie-opslagdichtheid (tientallen GJ/m<sup>3</sup>; twee orden van grootte hoger dan die van warmwateropslag) mogelijk met een proces waarin uit siliciumdioxide ("zand", SiO<sub>2</sub>) zuiver silicium (Si) als brandstof geproduceerd wordt.

Omdat het voorgestelde proces alleen mogelijk is met behulp van een keten van nevenreacties is het alleen geschikt voor centrale productie van de silicium energiedrager c.q. brandstof. Deze kan vervolgens, na vervoer, voor gebouwverwarming en andere doeleinden worden gebruikt. De stof wijkt in dit opzicht af van de andere in dit onderzoek beschouwde stoffen, die allen op locatie reversibel omgezet kunnen worden ("autonome processen").

Verder is voor dit proces voornamelijk elektrische zonne-energie nodig waardoor dit het meest economisch bedreven kan worden in landen met veel directe zoninstraling

Over de mate waarin de geselecteerde stoffen daadwerkelijk kunnen reageren met voldoende omzetting en omzettingssnelheid kon in het kader van dit onderzoek nog geen uitspraak gedaan worden. Thermische analyses van een aantal modelstoffen lieten zien dat de chemische reacties doorgaans niet zomaar reversibel verlopen. De verkregen lijst van stoffen moet daarom beschouwd worden als een eerste selectie van materialen die nader onderzoek verdienen.

De geselecteerde stoffen voldoen aan de beschreven thermodynamische en technische randvoorwaarden, maar de daadwerkelijke toepasbaarheid moet nog worden aangetoond in een demonstratiemodel. Hierbij kunnen nog veel praktische problemen optreden.



## 1. INLEIDING

Voor een 100% duurzame warmtevoorziening in de gebouwde omgeving is het noodzakelijk zonne-energie (al dan niet in de vorm van warmte) op te slaan voor een periode van minimaal een half jaar. Een essentieel onderdeel voor het economische en betrouwbare gebruik van zonne-energie is dan ook het thermisch opslagsysteem. In dit systeem wordt het surplus aan opgevangen zonnewarmte opgeslagen wanneer deze de warmtevraag te boven gaat. Dit overschot aan zonnewarmte is dan te gebruiken wanneer er geen of te weinig zonne-energie beschikbaar is.

Het simpelste en meest algemene systeem om thermische energie op te slaan is in de vorm van voelbare warmte, bijvoorbeeld in water of bodem. Daarnaast wordt opslag in de vorm van fase transformatie materialen toegepast. Hierbij wordt het overschot van de zonne-energie opgeslagen in de vorm van de latente warmte van een faseovergang van het fase transformatie materiaal (PCM).

Deze systemen zijn relatief eenvoudig te realiseren met een redelijk cyclusrendement (bijvoorbeeld 50%). Ze zijn echter voor grotere opslagcapaciteiten niet goedkoop. Dit is een gevolg van de lage energie-opslagdichtheid van het systeem en de noodzaak van voldoende thermische isolatie teneinde de warmteverliezen naar de omgeving te beperken.

Deze eigenschappen werken in de gebouwde omgeving sterk kostenverhogend doordat voor een gegeven buffercapaciteit en toegestaan jaarlijks thermisch verlies in onbelaste toestand :

- a) een lage energiedichtheid een groot opslagvolume impliceert dat niet voor bewoning kan worden gebruikt, of een grote tank of kelder;
- b) een groot opslagvolume een groot buitenoppervlak impliceert, en daardoor een groot volume van het isolatiemateriaal<sup>1</sup>. Dit werkt sterk kostenverhogend doordat isolatiemateriaal relatief duur is per volume-eenheid, en het voor isolatie extra benodigde volume ook niet voor bewoning kan worden gebruikt.
- c) De opslag van zonne-energie voor de langere termijn, zoals het geval is voor seizoensopslag, is daardoor met deze systemen niet economisch verantwoord toe te passen in de gebouwde omgeving.

Zonne-energie kan, zonder gebruik van thermische isolatie, voor langere perioden worden opgeslagen in de vorm van chemische energie. In de zomer kan het overschot aan zonnewarmte worden toegevoerd aan een stof C die een reversibele endotherme decompositiereactie ondergaat ( $C + \text{warmte} \leftrightarrow A + B$ ), waarna tenminste één van de producten (A of B) van de reactie lokaal wordt opgeslagen. Worden de producten A en B weer aan elkaar toegevoegd dan ontstaat er warmte door de exotherme reactie. Zolang beide producten A en B echter van elkaar gescheiden blijven vindt er geen reactie plaats en blijft de opgeslagen energie beschikbaar. De opgeslagen energie is gelijk aan de enthalpie van de reactie.

Het proces wordt ook wel aangeduid als "*Thermo-chemische energieopslag*", en het uitgangsmateriaal (C) kan vervolgens een "*Thermo-Chemisch Materiaal*" (TCM) genoemd worden.

Doordat de zonnewarmte bij het beschreven proces wordt opgeslagen in de energie van een chemische verbinding (dus niet als voelbare warmte), kan het vrijmaken van deze energie in principe plaatsvinden bij relatief hoge temperaturen (meer dan 100 °C). Daardoor is

---

<sup>1</sup> Stel dat de benodigde buffercapaciteit en het toegestaan jaarlijks thermisch verlies in onbelaste toestand zijn gegeven. Dan is de maximaal toegestane warmtegeleiding tussen buffer en omgeving een constante. Deze warmtegeleiding is zoals bekend evenredig met het buitenoppervlak gedeeld door de isolatiedikte, en het isolatievolume is globaal gelijk is aan buitenoppervlak maal isolatiedikte. Het gevolg is dat het isolatievolume evenredig met het buitenoppervlak in het kwadraat stijgt.

naverwarming overbodig bij tapwater verwarming en ruimteverwarming in de gebouwen. Ook kan naar keuze een deel van de opgeslagen zonne-energie omgezet worden in arbeid (zoals elektriciteit).

De economische prestatie en het ruimtebeslag van een energieopslagsysteem worden in zeer hoge mate bepaald door zijn effectieve energie-opslagdichtheid. Dit is de opgeslagen energie per eenheid van systeemvolume die overblijft na aftrek van alle verliezen in het opslagsysteem. Hoe hoger de effectieve energiedichtheid, hoe kleiner en daardoor goedkoper het opslagsysteem kan worden. Er moet daarom in eerste instantie gezocht worden naar reacties met een zo hoog mogelijke thermodynamische (theoretische) energie-opslagdichtheid; dat wil zeggen zo hoog mogelijke reactie-enthalpie per volume-eenheid van het betreffende TCM.

Een goed gefundeerde, exacte definitie van het begrip "effectieve energie-opslagdichtheid" is niet eenvoudig op te stellen. In dit rapport is het begrip daarom eenvoudigweg gedefinieerd als het product van de thermodynamische opslagdichtheid van het TCM, en het cycluserendement van het opslagproces. De effectieve energie-opslagdichtheid van een TCM hangt daarmee af van het gekozen benuttingproces.

Teneinde een inschatting te kunnen geven van het best haalbare resultaat voor de effectieve energie-opslagdichtheid van een bepaald TCM, is een vereenvoudigd model van een opslagsysteem opgesteld. Op basis hiervan is een simulatiemodel gebouwd waarin alleen de verliezen meegerekend worden die zeker niet kunnen worden vermeden. Het resultaat dat dit model levert is dan weliswaar te optimistisch, maar dit geeft de gelegenheid de geschiktheid van een aantal opslagmaterialen onderling te vergelijken zonder die te baseren op de problemen van een specifiek benuttingproces. De uitvoering van het benuttingproces is immers nog te kiezen. De kandidaten die slechter presteren dan een referentieopslag met verwarmd water kunnen zo worden afgeschreven, zodat alleen de meest geschikte kandidaten overblijven. Dit voorkomt onderzoek naar stoffen die nooit beter kunnen presteren dan de referentieopslag.

Teneinde het economische belang van de factor energie-opslagdichtheid te verduidelijken is het eerste hoofdstuk hieraan gewijd. In de daarop volgende hoofdstukken worden de onderzoeksmethode (waaronder het literatuuronderzoek en de analyse van enkele modelstoffen), en de selectie van enkele stofgroepen beschreven. Voor de onderzochte stoffen is op basis van onderling onafhankelijke selectiecriteria een potentie van geschiktheid berekend van een opslagsysteem met de betreffende stof bij een aantal gegeven randvoorwaarden ("realisatiepotentie").

Voor de vijf hoogst scorende stoffen zijn simulaties en berekeningen uitgevoerd van een TCM opslagsysteem. In het gesimuleerde systeem is een zonnecollector de duurzame bron voor ruimteverwarming van een woonhuis in het Nederlandse klimaat. Het TCM opslagsysteem slaat in de zomer gewonnen warmte op voor gebruik in de winter. Zoals eerder genoemd, is als referentie een opslagsysteem met verwarmd water genomen.

In deze studie kon maar gedeeltelijk nagegaan worden wat de reactiesnelheid van de gekozen stoffen is. Deze hangt namelijk sterk af van de te creëren reactieomstandigheden. Daarom is voornamelijk bij de simulaties er van uitgegaan dat de stoffen in voldoende mate reageren voor het op te wekken warmtevermogen. In nadere experimenten zal moeten worden nagegaan in hoeverre dit gerealiseerd kan worden.

**N.B.**

Om inconsistenties tussen de uitvoer van de gebruikte numerieke software en de getypte tekst te voorkomen, wordt in dit rapport de Angelsaksische getalnotatie gebruikt.

Voorbeelden:

5,010 (vijfduizend-en-tien)

5.010 (vijf-en-één-honderste)

## 2. DOELSTELLING

Dit project beoogt een aanzet te geven tot de ontwikkeling van een compact thermo-chemisch seizoenopslagsysteem voor zonnewarmte voor toepassing in de gebouwde omgeving. Dit type warmteopslag heeft de potentie om een 100% duurzame warmtevoorziening in de gebouwde omgeving te leveren bij beperkte afmetingen van de benodigde installatie ten opzichte van reeds toegepaste technieken zoals warmteopslag in water en in faseovergangmaterialen (PCM's).

De doelstelling van het project is als volgt omschreven in het projectvoorstel:

*“Het bepalen van de haalbaarheid van compacte chemische seizoensopslag van zonnewarmte in mineralen voor toepassing in de Nederlandse gebouwde omgeving. In de haalbaarheidsstudie wordt het onderzoek beperkt tot enkele specifieke groepen mineralen waarvan verwacht wordt dat deze goede kandidaten opleveren voor het opslagmateriaal in het temperatuurbereik van 60 °C tot 250 °C.”*

Het beoogde resultaat is als volgt omschreven:

1. Twee of drie voor compacte thermo-chemische seizoenopslag geschikte mineralen.
2. Een globaal ontwerp van een geschikt werkingsproces.

### 3. HET ECONOMISCHE BELANG VAN LANGE TERMIJN ENERGIEOPSLAG MET EEN HOGE ENERGIE-OPSLAGDICHTHEID

In de inleiding is reeds genoemd dat gezocht moet worden naar chemische reacties met een zo hoog mogelijke energie-opslagdichtheid, d.w.z. een zo hoog mogelijke reactie-enthalpie per volume-eenheid.

Teneinde het belang van lange termijn energieopslag voor een efficiënte duurzame energievoorziening, en het belang van een hoge energie-opslagdichtheid voor een betalbare duurzame energievoorziening te verduidelijken is over dit onderwerp een artikel geschreven met de titel "*Hoe kan de energievoorziening in de gebouwde omgeving volledig duurzaam en betaalbaar worden?*".

Het artikel is –in geredigeerde vorm- gepubliceerd in het vakblad "Verwarming en Ventilatie" [K. Visscher, *Energievoorziening: Volledig duurzaam en betaalbaar*", *Verwarming en Ventilatie, Uneto-VNI, juli/augustus 2003*].

De originele tekst van het artikel is aan deze tussenrapportage toegevoegd als Bijlage 1. Hierin zijn tevens een aantal geconstateerde onvolkomenheden gecorrigeerd.

In het artikel is nagegaan waarom bij een volledig duurzame energievoorziening van de gebouwde omgeving in het Nederlandse klimaat lange termijn energieopslag noodzakelijk is. Voorts is nagegaan hoe deze relatief dure vorm van energieopslag in de toekomst betaalbaar zou kunnen worden gemaakt.

Lage temperatuur bodemopslag van zonne-energie hoort binnen de uiteenzetting van het artikel niet tot duurzame lange termijn energieopslag, omdat er een elektrische energievraag van de warmtepomp overblijft. Het netto effect van zo'n systeem is een reductie van de energievraag voor warmtevoorziening.

Uit de resultaten van een vereenvoudigd energetisch rekenmodel voor een gebouw blijkt dat lange termijn energieopslag de meest efficiënte manier van volledig duurzame energie-opwekking en energiegebruik oplevert. Hiermee is het mogelijk om de efficiëntie van de inzet van de opgevangen zonne-energie het rendement van de zonne-energie opwekking te laten benaderen.

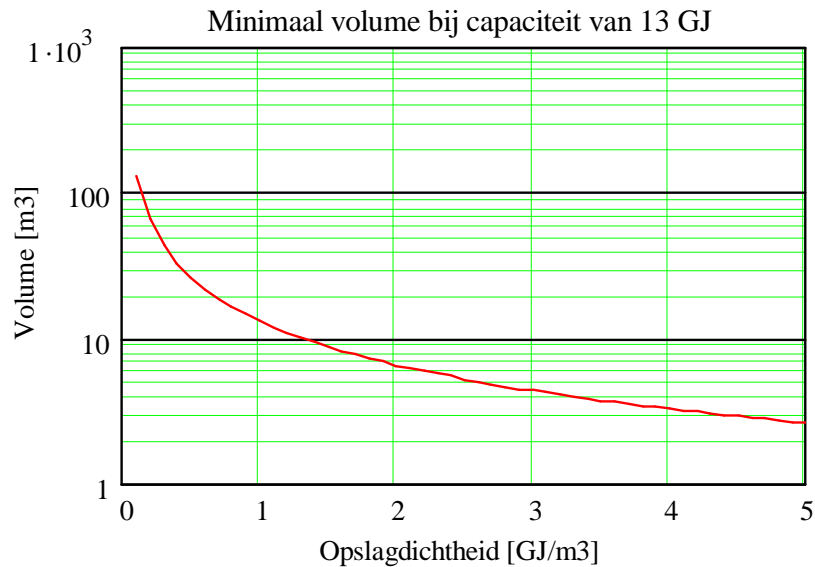
Dit is een algemeen principe dat voor vrijwel elke duurzame energiebron geldig is. Daarom zou bij de toepassing van duurzame energie in plaats van het gebruikelijke 3-stappenplan ("Trias Energetica") een 4-stappenplan gevolgd moeten worden waarvan lange termijn energieopslag een expliciet onderdeel is.

Lange termijn energieopslag is relatief duur en in de bestaande vormen alleen economisch aantrekkelijk bij relatief grote opslagcapaciteiten. Met behulp van een vereenvoudigd kostenmodel is daarom nagegaan wat voor de gebouwde omgeving de doorslaggevende factoren zijn voor de kosten per eenheid van opgeslagen energie.

Als voorbeeld is in Figuur 1 voor een energiezuinige woning (opslagcapaciteit 13 GJ bij jaarverbruik van 14 GJ tapwaterverwarming plus 6 GJ ruimteverwarming) af te lezen dat pas een aanvaardbaar opslagvolume van minder dan circa 10 tot 15 m<sup>3</sup> bereikt worden voor effectieve energieopslagdichtheden hoger dan circa 1 tot 1.5 GJ/m<sup>3</sup>. Beneden circa 1 GJ/m<sup>3</sup> is het minimaal haalbare volumebeslag van de buffer onacceptabel groot voor toepassing in de gebouwde omgeving, waardoor dit te duur wordt.

In het genoemde artikel is dit nader uitgewerkt voor de diverse kostenposten, zoals het materiaal, de container en de benodigde thermische isolatie. Vooralsnog zijn hierbij het opwekkingsrendement en het cyclusrendement buiten beschouwing gelaten. Daardoor wordt een

criterium verkregen waaraan een "nieuw" opslagmateriaal tenminste moet voldoen, teneinde in een nog te ontwerpen opslagproces en benuttingproces kostenverlagend te kunnen werken.



*Figuur 1 Minimaal volume van een buffer met capaciteit 13 GJ, als functie van de effectieve energiedichtheid van de buffer. De situatie is die van een energiezuinige woning met een energiegebruik van 14 GJ voor tapwaterverwarming en 6 GJ voor ruimteverwarming.*

Door het ontwikkelen van nieuwe materialen met een effectieve energie-opslagdichtheid hoger dan circa 1 GJ/m<sup>3</sup> kunnen dus in potentie de kosten per eenheid van opgeslagen energie fors lager en minder afhankelijk van de opslagcapaciteit worden. Bij toepassing van een efficiënt opslagproces en een efficiënt benuttingproces kan daardoor de terugverdientijd ten opzichte van fossiele energievoorziening korter worden en minder afhankelijk van de benodigde opslagcapaciteit. Dit alles opent voor de toekomst de mogelijkheid van economisch rendabele lange termijn energie-opslag voor een brede markt.

Voor een uitgebreidere beschrijving wordt verwezen naar de tekst van het artikel in Bijlage 1.

## 4. WERKWIJZE

In het kader van het project zijn enkele specifieke groepen van chemische reacties op basis van mineralen onderzocht waarvan de projectpartners verwachten dat deze goede kandidaten kunnen opleveren voor het vrij-van-warmteverlies en compact opslaan van zonne-energie.

Na keuze van potentieel geschikte mineralen op basis van fysische en chemische eigenschappen wordt een globale opzet van een seizoenopslag systeem gemaakt en de toepassing hiervan in een gebouw doorgerekend in een simulatie. Op basis hiervan worden uitspraken gedaan over de haalbaarheid van toepassing van deze materialen voor thermo-chemische seizoenopslag van zonnewarmte.

### 4.1 Programma van eisen

Voor deze studie interessante stoffen moeten tenminste aan de volgende eisen voldoen:

1. reactietemperaturen tussen 60 °C en 250 °C
2. thermodynamische energie-opslagdichtheid van het materiaal; bij voorkeur rond 2 tot 3 GJ/m<sup>3</sup> (circa 12 maal de thermodynamische energie-opslagdichtheid van warm water van 100 °C ten opzichte van een levert temperatuur van 60 °C) , maar tenminste hoger dan 1 GJ/m<sup>3</sup>.
3. te winnen uit overvloedig in de aardkorst voorkomende mineralen
4. de reactie kan uitgevoerd worden bij atmosferische druk
5. de gebruikte materialen zijn milieuvriendelijk en veilig voor gebruikers

De eerste eis volgt uit de volgende deeleisen:

- a) Het gevonden TCM moet zonder hulpapparatuur warmte kunnen leveren aan gebruikers in de gebouwde omgeving (tapwater en ruimteverwarming)
- b) Het gevonden TCM moet kunnen reageren bij temperaturen die in Nederland haalbaar zijn met de beste vacuümcollectoren die op dit moment beschikbaar zijn.

De tweede eis komt voort uit onderstaande deeleisen:

- c) Een opslagfaciliteit op basis van een gevonden TCM moet wat ruimtebeslag betreft inpasbaar zijn in een gebouw of in de bodem naast een gebouw (woning).
- d) De kosten van de TCM opslagfaciliteit moeten veel lager zijn dan die van een warmwateropslag met dezelfde opslagcapaciteit, en moeten op te brengen zijn ten opzichte van de investeringskosten voor gebruik van fossiele brandstoffen. Voor een nadere toelichting zie hoofdstuk 2.
- e) De effectieve energie-opslagdichtheid moet hoger zijn dan die van bestaande sorptietechnieken zoals wateradsorptie aan zeoliet. Deze techniek levert tot nu toe een effectieve opslagdichtheid die lager is dan 1 GJ/m<sup>3</sup>.

De gedachtegang achter de derde eis is dat mineralen veelal milieuvriendelijke stoffen zijn, en dat overvloedig voorkomende en gemakkelijk winbare mineralen in het algemeen goedkoop zijn.

De vierde eis dient te bewerkstelligen dat de kosten van benodigde randapparatuur voor exploitatie van het opslagproces zo laag mogelijk blijven. Gebruik van een proces dat afwijkt van atmosferische druk werkt sterk kostenverhogend.

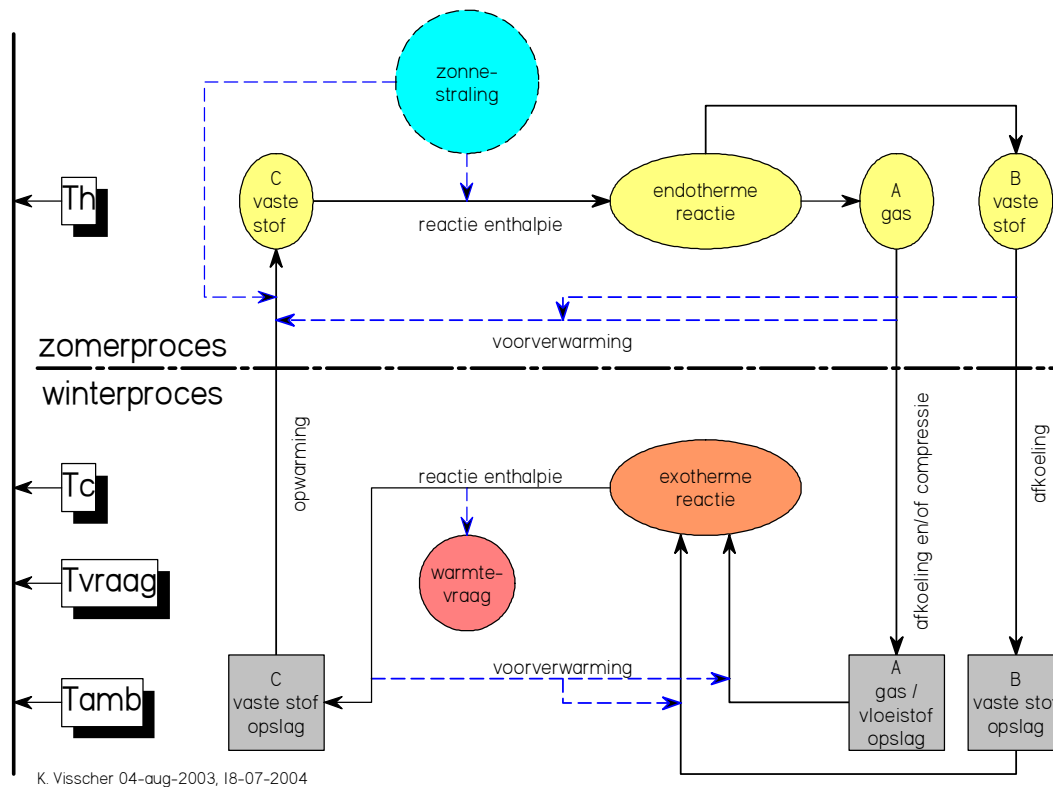
De vijfde eis van milieuvriendelijkheid en veiligheid dient er bescherming van mens en milieu nu en in de toekomst.

## 4.2 Basisreactieproces

In deze studie worden omkeerbare reacties van het volgende type beschouwd:



Het basis-reactieproces (voor toepassing van dit reactietype bij opslag van zonnewarmte in de zomer ten behoeve van gebouwverwarming en tapwaterverwarming in de winter) is in Figuur 2 nader uitgewerkt. Dit proces wordt in principe op locatie voor één gebouw autonoom uitgevoerd.



Figuur 2 Basisreactieproces. Dit proces wordt in principe voor één gebouw autonoom uitgevoerd.

Het proces is werkzaam bij de volgende vier temperatuurniveaus:

$T_h$	decompositietemperatuur van C
$T_c$	reactietemperatuur voor de vorming van C uit A en B
$T_{vraag}$	temperatuur waarbij warmte gevraagd wordt in de winter
$T_{amb}$	omgevingstemperatuur

### Zomerproces

Opgeslagen vaste stof C (bij temperatuur  $T_{amb}$ ) wordt in de zomer met zonnestraling voorverwarmd tot temperatuur  $T_h$  en vervolgens bij constante temperatuur  $T_h$  verwarmd totdat C zich splitst in gasvormig A en vaste stof B. Vervolgens worden het gasvormige A en vaste B afgekoeld tot temperatuur  $T_{amb}$  en opgeslagen. Bij deze afkoeling kan warmte worden teruggewonnen die gebruikt wordt om de vaste stof C gedeeltelijk voor te verwarmen. Condensatie van stof A dient bij voorkeur door afkoeling plaats te vinden. Zo nodig wordt de stof A nog gecompriemd teneinde deze te kunnen opslaan in vloeibare vorm. Condensatie via



compressie zal echter in het algemeen het rendement van het proces sterk verlagen. Dit komt doordat de hiervoor benodigde arbeid meestal via de omweg van een thermisch proces moet worden opgewekt. Het is dan veel voordeliger om de condensatie direct via een thermisch proces te laten verlopen. Daarom dient compressie te worden vermeden.

#### Winterproces

Opgeslagen vloeistof of gecomprimeerd gas A en vaste stof B worden voorverwarmd tot gasvormig A en vaste stof B bij de temperatuur  $T_c$  en bij elkaar gevoegd in een reactieruimte. In de reactieruimte reageert gasvormig A met vaste stof B tot vaste stof C, waarbij warmte vrijkomt. Deze warmte wordt gebruikt voor de warmtevoorziening (ruimteverwarming en tapwater verwarming) van het gebouw. Vervolgens wordt vaste stof C afgekoeld tot omgevingstemperatuur  $T_{amb}$ . Bij deze afkoeling kan warmte worden teruggewonnen die gebruikt wordt om de vloeistof of gecomprimeerd gas A en vaste stof B voor te verwarmen.

Uiteraard staat het schema van Figuur 2 nog ver van een praktische uitvoering. Het is een benadering van een werkelijkheid die nog veel haken en ogen kan blijken te hebben. Met name de in het schema aangeduide reactoren kunnen gecompliceerd blijken te zijn.

Het doel van dit schema is het mogelijk maken van een globale selectie van thermochemische materialen. Daartoe wordt het reactieproces van Figuur 2 als basis gebruikt voor het simulatiemodel in hoofdstuk 7, en daar verder uitgebreid met verliezen die niet te voorkomen zijn.

Op deze manier kan onderscheid gemaakt worden tussen thermochemische materialen die zeker niet bruikbaar zijn en materialen die kansen bieden voor seizoenopslag.

### 4.3 De invloed van niet vermijdbare verliezen op de effectieve energie-opslagdichtheid

Als uitgangspunt voor de selectie van kandidaat-stoffen wordt de theoretische (thermodynamische) opslagdichtheid genomen. De (uiteindelijke) effectieve opslagdichtheid zal echter altijd lager zijn dan de theoretische waarde. Dit komt doordat, afhankelijk van het gekozen benuttingproces, er een aantal verliezen zullen optreden. In deze paragraaf wordt nagegaan door welke factoren deze verliezen voornamelijk worden bepaald, zodat globale richtlijnen kunnen worden opgesteld voor het verkrijgen van een zo hoog mogelijke effectieve energie-opslagdichtheid ten opzichte van de theoretische waarde.

De verliezen die de opslagdichtheid van een materiaal verlagen kunnen globaal verdeeld worden in:

1. Energieverliezen
2. Ruimteverliezen

#### 4.3.1 Niet-vermijdbare energieverliezen

De energieverliezen worden bepaald door de keuze van het proces waarin het opslagmateriaal wordt gebruikt. Deze verliezen kunnen globaal worden onderverdeeld in:

1. Verlies van reactief opslagmateriaal (door diverse oorzaken, zoals bijvoorbeeld temperatuurhysterese)
2. Opwarm- en afkoelverliezen (voelbare en latente warmte)
3. Warmteverlies naar de omgeving tijdens de reactie

De opwarm- en afkoelverliezen zijn in principe gedeeltelijk terug te winnen tijdens het proces door de ingaande materiestromen van een reactor via een warmtewisselaar voor te verwarmen met de uitgaande materiestromen.

In dit rapport wordt gerekend dat dit niet het geval is, zodat het maximale energieverlies voor opwarmen en afkoelen optreedt. Wel wordt echter bekeken of het voordelig is om op deze manier de verdampingsenthalpie van component A terug te winnen indien A een condenseerbaar gas is (zoals waterdamp).

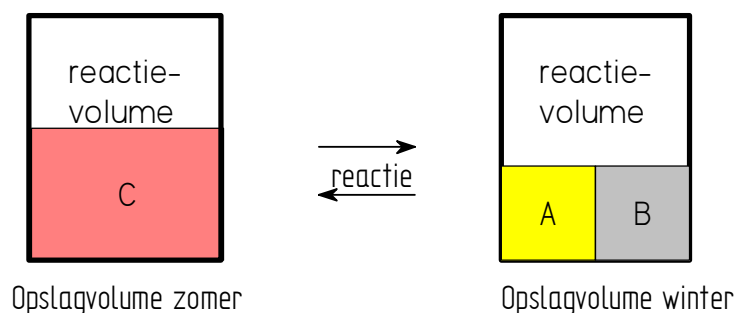
#### 4.3.2 Niet-vermijdbare ruimteverliezen

De belangrijkste niet-vermijdbare ruimteverliezen kunnen worden onderverdeeld in:

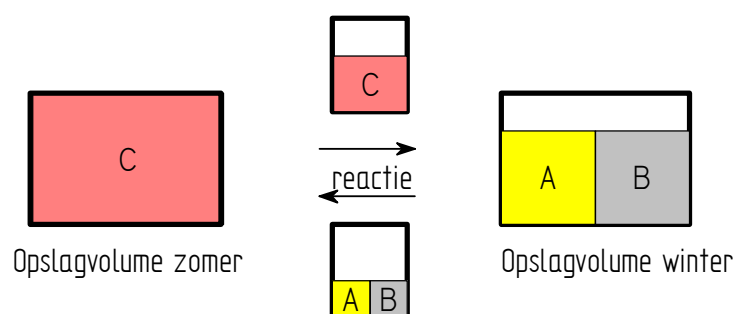
1. Geometrisch vrij volume bij opslag (van vaste stof als granulaat)
2. Uitzettingsvolume bij chemische reactie.
3. Warmtewisselaar oppervlak en volume
4. Volume voor vermogenregeling

Het geometrisch vrij volume bij opslag van een vaste stof als fijn granulaat ligt in de praktijk in de orde van 50% van het vaste stof volume.

Het uitzettingsvolume bij de chemische reactie  $C + \text{warmte} \Leftrightarrow A + B$  kan beperkt worden door het volume van de reactor klein te kiezen ten opzichte van de opslagvaten voor A, B en C. Dit is geïllustreerd in Figuur 3 en Figuur 4. Uit deze figuren blijkt dat er maximaal ruimteverlies is in het geval de chemische reactie zich afspeelt in één opslagvat voor de componenten A, B en C.



*Figuur 3 Benodigd uitzettingsvolume tijdens chemische reactie in één opslagvat voor de componenten A, B en C.*



*Figuur 4 Benodigd uitzettingsvolume tijdens chemische reactie met gescheiden opslagvaten en reactoren voor de componenten A, B en C.*

Een belangrijk onderscheid dat gemaakt kan worden is dus die tussen processen met geïntegreerde en met gescheiden opslag en reactor.

Bij beide typen zijn warmtewisselaars nodig. Echter, in het geval van een gescheiden reactor die klein is ten opzichte van het opslagvolume, zal het benodigde warmtewisselaaroppervlak veel kleiner zijn dan bij een geïntegreerde opslag en reactor. Bij een geïntegreerde opslag en reactor vindt de reactie immer plaats in het gehele opslagvolume, waardoor de warmtewisselaars over het gehele opslagvolume verdeeld moeten zijn.

Een zelfde argument geldt voor het volume dat nodig is voor een vermogensregeling. Deze zal kleiner zijn bij een gescheiden opslag en reactor omdat dan alleen de reactor hiervan voorzien zal zijn, en niet het volledige opslagvolume.

#### 4.3.3 Niet-vermijdbare energieverliezen bij gescheiden reactor en materiaalopslag

Bij een procesopzet waarbij de reactoren en de materiaalopslag van elkaar gescheiden zijn, treden enkele extra energieverliesposten op. Het betreft hier:

1. Materiaaltransportverlies
2. Arbeid voor het malen van vaste stof t.b.v. compacte opslag.

Er zal transport van vast materiaal moeten plaatsvinden tussen de materiaalopslagvaten en de reactoren. Dit kost energie.

Voorts kan niet zomaar verwacht worden dat de vaste reactieproducten als fijn granulaat vrijkomen. Daarom zal het reactieproduct gemaal moet worden t.b.v. compacte opslag.

#### 4.4 Literatuuronderzoek

Een literatuuronderzoek is uitgevoerd om geschikte kandidaten - met de gevraagde energie-opslagdichtheid van rond de  $2 \text{ GJ/m}^3$  voor TCM opslag bij temperaturen tot  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  - op te sporen. In het eerste deel van deze studie is het literatuuronderzoek beperkt tot mineralen uit de volgende stofgroepen c.q. stoffen:

- Carbonaten:  
Carbonaten verliezen bij verwarming kooldioxide. Als voorbeeld magnesiumcarbonaat,  $\text{MgCO}_3 + \text{warmte} \Leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ . Voor de resultaten van dit deel van het literatuuronderzoek zie bijlage 2.1 en bijlage 2.2.
- Hydroxiden:  
Hydroxiden verliezen bij verwarming water. Als voorbeeld magnesiumhydroxide,  $\text{Mg(OH)}_2 + \text{warmte} \Leftrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ . Voor de resultaten van dit deel van het literatuuronderzoek zie bijlage 2.3
- Hydraten:  
Een hydraat is een zout met kristalwater, d.w.z. met watermoleculen opgenomen in het kristalrooster. Hydraten verliezen water bij verwarming. Voor de resultaten van dit deel van het literatuuronderzoek zie bijlage 2.4
- Siliciumdioxide (zand):  
Volgens de Duitse onderzoekers Auner en Holl [Auner, Holl 2003] is het mogelijk een omkeerbaar chemisch proces te ontwerpen waarbij m.b.v. waterstoffluoride (HF) zuiver silicium wordt gewonnen uit zand ( $\text{SiO}_2$ ) bij relatief lage temperaturen (circa  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ). In diverse deelprocessen worden de deels schadelijke bijproducten van het siliciumproductieproces omgevormd tot onschadelijke materialen voor gebruik als grondstof in de keramische en chemische industrie. Het verkregen silicium kan veilig getransporteerd en opgeslagen worden als brandstof in de gebouwde omgeving ("verbranden" met zuurstof of stikstof). De energiedichtheid van de brandstof is ongeveer gelijk aan die van koolstof. Het resulterende "zand" is milieuvriendelijk en kan eventueel als grondstof gebruikt worden of terug vervoerd worden naar het siliciumproductieproces. Voor een gedetailleerde beschrijving van dit deel van het literatuuronderzoek en een schatting van het maximaal haalbare systeemrendement zie bijlage 2.5

Het literatuuronderzoek vond plaats op twee lokaties (ECN en UU) op verschillende wijzen.

##### ECN.

Om een nieuw materiaal te vinden werd bewust niet gezocht op termen als "thermal storage" of "solar energy storage". De uitkomsten hiervan zouden zich slechts beperken tot bekende materialen.

Om een materiaal te vinden voor thermochemische opslag werden verschillende literatuurzoekacties in verscheidene databases gedaan. Hierbij werden eerst op algemene zoektermen als "heat of formation", "heat of hydration" of "heat of decomposition" gezocht. De grote hoeveelheid van gevonden bronnen werd nader gefilterd door zeldzame en dure materialen zoals de edelmetalen, de actiniden en lanthaniden eruit te halen. Dit leverde nog teveel data op. Daarna werd besloten alleen op de eerste rij overgangsmetalen en de aardalkali (behalve beryllium en radium) metalen en alkali (behalve cesium en francium) metalen te zoeken.

Daarnaast werd in de rapporten van ECN over opslag gezocht naar stoffen die in het juiste temperatuurgebied werkzaam zijn. De geraadpleegde bronnen zoals databases, handboeken en rapporten zijn in de literatuurlijst van dit rapport opgenomen.

##### UU.

De literatuurstudie werd gestart met "ScienceFinder". Deze database bevat alle gegevens uit de "Chemical Abstracts". Vervolgens werd gezocht in "Web of Science"; dit bevat de gegevens uit "Current Contents". Met behulp van de Nederlandse Centrale Catalogus (NCC) is gezocht naar verschenen boeken en rapporten op het gebied van Thermo-Chemische Materialen (TCM). De zoekacties werden uitgevoerd met de volgende zoektermen in diverse combinaties: chemical; energy; inorganic; phase transformation;

thermodynamic properties; thermochemical; solar; thermal; heat/energy of reaction/formation/decomposition/hydration/dehydration.

Van de in de literatuurstudie geselecteerde stoffen zijn door literatuuronderzoek en berekening de reactiecondities (temperatuur en druk) en thermodynamische energie opslagdichtheid nagegaan.

Voor de gedetailleerde beschrijving van het literatuuronderzoek zie bijlage 2.

Voor een uitgebreide lijst van de eigenschappen van de onderzochte stoffen zie bijlage 5.

Van een aantal modelstoffen is door de Chemische Thermodynamica Groep van de Universiteit Utrecht een thermochemische analyse uitgevoerd. Dit wordt beschreven in de volgende paragraaf.

## 4.5 Thermische Analyse

Literatuurwaarden van de eigenschappen en chemische reacties van stoffen zijn vaak niet compleet of niet geheel betrouwbaar. Dit komt voornamelijk doordat de (reactie-)omstandigheden vaak ingewikkeld zijn waardoor ze moeilijk in getallen zijn te vatten. Daarom is het noodzakelijk om in de literatuur gevonden eigenschappen te verifiëren en nader te onderzoeken door middel van zogenaamde “Thermische Analyse”.

### 4.5.1 Inleiding Thermische Analyse

Thermische Analyse (TA) is de verzamelnaam voor technieken waarbij een fysische eigenschap van een materiaal wordt gemeten als functie van de tijd, terwijl het materiaal een temperatuurprogramma opgelegd krijgt. De drie technieken die het meest worden toegepast, worden hieronder kort besproken.

- Thermogravimetrie (TG)  
TG is de TA-techniek waarbij de massa wordt geregistreerd. Processen waarbij de massa van een monster verandert, bijvoorbeeld een ontleding waarbij gasvormig materiaal ontstaat, zijn met deze techniek goed te onderzoeken.
- “Differential Thermal Analysis“ (DTA)  
Bij DTA wordt niet alleen het te onderzoeken materiaal onderworpen aan een temperatuurprogramma, maar ook een inert referentiemateriaal. Geregistreerd wordt het verschil in temperatuur tussen het monster en de referentie. Het gevolg is dat processen waarbij warmte-uitwisseling plaats vinden zichtbaar worden in een DTA-curve: bij endotherme effecten blijft de monstertemperatuur achter bij de referentietemperatuur. Dit resulteert in een piek in de DTA-curve.
- “Differential Scanning Calorimetry“ (DSC)  
Ook bij DSC wordt naast het te onderzoeken monster een inerte referentie aan het temperatuurprogramma onderworpen. Hier registreert men echter het verschil tussen de warmtestroom naar het monster en die naar de referentie.

In een aantal gevallen is het mogelijk om verschillende TA-technieken te combineren. Een veelgebruikte combinatie is TG en DTA (TG-DTA). Met deze gecombineerde techniek kan aan één monster simultaan naar massaveranderingen en naar warmte-effecten worden gekeken. Meer informatie over deze en andere TA-technieken kan o.a. worden gevonden in referentie [1].

### 4.5.2 Conclusies thermische analyses

De volgende modelstoffen zijn onderzocht met thermische analyse:

- Ontleding van magnesium-carbonaat-hydroxide ( $\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )  
*Voor de gedetailleerde resultaten zie bijlage 3.1*
- Ontleding van magnesium-carbonaat  $\text{MgCO}_3$   
*Voor de gedetailleerde resultaten zie bijlage 3.2*
- Reactie van magnesiumoxide  $\text{MgO}$  met  $\text{CO}_2$ .  
*Voor de gedetailleerde resultaten zie bijlage 3.3*
- Dehydratie van magnesiumchloride hydraten  
*Voor de gedetailleerde resultaten zie bijlage 3.4*

Uit de proeven zijn de volgende conclusies getrokken:

- De onderzochte modelstoffen (C) blijken onder eenvoudige reactieomstandigheden niet eenvoudig terug te reageren vanaf de afzonderlijke componenten (A en B).
- De snelle terugreactie van magnesiumcarbonaat is wel gerapporteerd in de literatuur, maar dan onder een hoge gasdruk van 100 bar.
- De literatuurwaarden die voor de modelstoffen zijn gevonden blijken vaak niet of niet geheel overeen te stemmen met de in de praktijk gevonden waarden.

## 5. SELECTIECRITERIA

### 5.1 Inleiding

Bij het onderzoek van de gegevens van de opslagstoffen is in eerste instantie al een selectie gemaakt op de decompositiereactie. Bij de decompositie komt een gasvormige reactant vrij, die zonder bezwaar in het milieu zou kunnen worden geloosd. Milieubezwaarlijke producten zouden moeten worden opgeslagen, wat weer grotere kosten met zich mee zou brengen door de uitbreiding van het opslagsysteem. Reacties waarbij ammoniak of zwaveldioxide vrij komen zijn dus niet onderzocht.

Daarnaast is voornamelijk gekeken naar simpele zoutsystemen, waarbij winning en productiekosten op het niveau van mineraalwinning zouden liggen. Zoutsystemen met complexe anionen (triflaaat, tetrafluoroboraat) werden daarom niet onderzocht.

Nadat van een aantal mogelijke opslagmaterialen de thermodynamische gegevens bekend waren is er een waarderingssysteem opgesteld waarbij de eigenschappen van het materiaal werden gewaardeerd met een cijfer van 0 tot en met 10. De hoogte van het cijfer werd bepaald door de eigenschap te vergelijken met die van een ideaal opslagmateriaal. Onder een "ideaal opslagmateriaal" wordt hier verstaan een stof die voor elke gewaardeerde eigenschap de waarde 10 zou krijgen. (ofwel 100% deel-realisatiepotentie voor elke eigenschap) .

De volgende eigenschappen zijn gewaardeerd.

1. Theoretische energie-opslagdichtheid
2. Reactietemperatuur bij opslag
3. Corrosiviteit bij opslag en reactie
4. Milieueffecten en giftigheid van de opslagstof
5. Kosten van de opslagstof
6. Aantal componenten in de synthesesreactie
7. Druk tijdens de reactie

#### *Berekening van de realisatiepotentie*

Per criterium is voor de opslagstof een deel-realisatiepotentie berekend. Per criterium komt het aantal toegekende punten gedeeld door 10 overeen met de deel-realisatiepotentie (potentiebereik van 0 tot 1).

De criteria zijn zodanig gekozen dat ze weinig of niet van elkaar afhangen. De totale realisatiepotentie is dan, analoog aan een kansberekening, het product van alle deel-realisatiepotenties.

De realisatiepotentie geeft dus de mate aan waarin de betreffende stof in een benuttingproces potentieel kan voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.

Indien bijvoorbeeld alle criteria voor een bepaalde stof met een 10 zijn gewaardeerd is de realisatiepotentie 100%. Is één van de criteria met een nul gewaardeerd dan is er een blokkade voor de realisatie (realisatiepotentie nul).

### 5.2 Theoretische energie-opslagdichtheid

Hierbij is (met reden) uitgegaan van de theoretische opslagdichtheid in plaats van de systeemopslagdichtheid. Voor deze keuze zijn de volgende argumenten aan te voeren :

- De systeemopslagdichtheid is in het stadium van materiaalselectie nog niet bekend omdat deze in hoge mate afhangt van het nog te kiezen benuttingproces.
- Een materiaal met lage theoretische opslagdichtheid kan nooit goed presteren omdat de systeemopslagdichtheid altijd lager is dan deze waarde.
- Een materiaal met hogere theoretische opslagdichtheid heeft meer marge voor het verrekenen van verliezen in het benuttingsproces. Daarom zal in het algemeen een hogere theoretische opslagdichtheid ook een hogere systeemopslagdichtheid tot gevolg hebben. Een hogere systeemopslagdichtheid heeft volgens de redenering in hoofdstuk 0 lagere opslagkosten tot gevolg.

De realisatiepotentie wordt dus in het algemeen hoger met de waarde van de theoretische energie-opslagdichtheid. De theoretische opslagdichtheid (in  $\text{GJ/m}^3$ ) werd daarom verdeeld in een bereik van 0.5 tot  $2.75 \text{ GJ/m}^3$  en lineair gewaardeerd tussen de 1 tot 10 punten. Als stand van de huidige techniek werd gietijzer genomen. Dit materiaal heeft ongeveer dezelfde volumieke warmtecapaciteit als water, maar is bij atmosferisch druk te verwarmen tot hoge temperaturen, bijvoorbeeld  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . De opslagdichtheid van gietijzer,  $0.5 \text{ GJ/m}^3$ , wordt dus gewaardeerd met een 1. Het projectdoel van een stof met  $2 \text{ GJ/m}^3$  opslagdichtheid werd gewaardeerd met een 7. Een lineaire schaalverdeling door deze twee punten levert dat stoffen met een lagere opslagdichtheid dan  $0.5 \text{ GJ/m}^3$  0 punten krijgen, en stoffen met een hogere opslagdichtheid dan  $2.75 \text{ GJ/m}^3$  10 punten krijgen.

### 5.3 Reactietemperatuur bij het energieopslagproces

Het opslagsysteem kent een ideale reactietemperatuur van circa  $155 \text{ }^\circ\text{C}$ . Deze temperatuur is ontleend aan de nominale werktemperatuur van "state-of-the-art" hoge temperatuur vacuümcollectoren die rond de  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  ligt. Stoffen met een evenwichtstemperatuur tussen de  $146$  en  $165 \text{ }^\circ\text{C}$  kregen een tien. Voor lagere temperaturen werd een lineaire verdeling gemaakt tot  $60^\circ\text{C}$ , ofwel de laagste levertemperatuur waarbij geen bijverwarming nodig is voor een gebouw. De minimale reactietemperatuur voor warmtelevering aan een warmwatersysteem is daarom  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , deze werd gewaardeerd met 1 punt. Lagere temperaturen kregen nul punten omdat dan bijverwarmd zou moeten worden uit andere energiebronnen. Voor een temperatuur hoger dan  $165 \text{ }^\circ\text{C}$  werd een lineaire verdeling gemaakt tot  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Boven deze temperatuur worden de warmteverliezen in de collector te groot. Temperaturen boven de  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  werden dan ook met een nul gewaardeerd.

### 5.4 Corrosiviteit tijdens materiaalopslag en reactie

De opgeslagen stof mag niet reageren met het materiaal van het opslagvat. Door corrosiereacties gaat opslagcapaciteit verloren. Om corrosiereacties tegen te gaan zijn extra investeringen nodig zoals duurdere staalsoorten of extra coating.

Een sterk corrosief zout werd gewaardeerd met een 1, een inert zout met een tien. Twee tussenliggende waarden werden gekozen voor licht (7) en matig (4) corrosieve systemen.

De verwachting is dat voor ieder corrosieprobleem wel een oplossing wordt gevonden, zodat de waardering nul nu niet voorkomt.

### 5.5 Milieueffecten en giftigheid van de opslagstof

De milieueffecten van de opslagstof werden genormeerd aan de hand van de "WGK" klassering. De giftigheid aan de hand van de Zwitserse "Gift"klasse. Beiden werden even zwaar meegewogen in de normering tussen de 0 (niet giftige en milieubezwaarlijke stof, 10 punten) en de 3 (sterk gif of zeer milieubelastend, 1 punt). Twee tussenliggende fasen werden gewaardeerd met 4 en 7 punten.



## 5.6 Kosten van de opslagstof

Hierbij is alleen uitgegaan van de kosten van de opslagstof, en niet van de systeemkosten voor het bedrijven van het reactieproces. Hiervoor zijn de volgende argumenten aan te voeren:

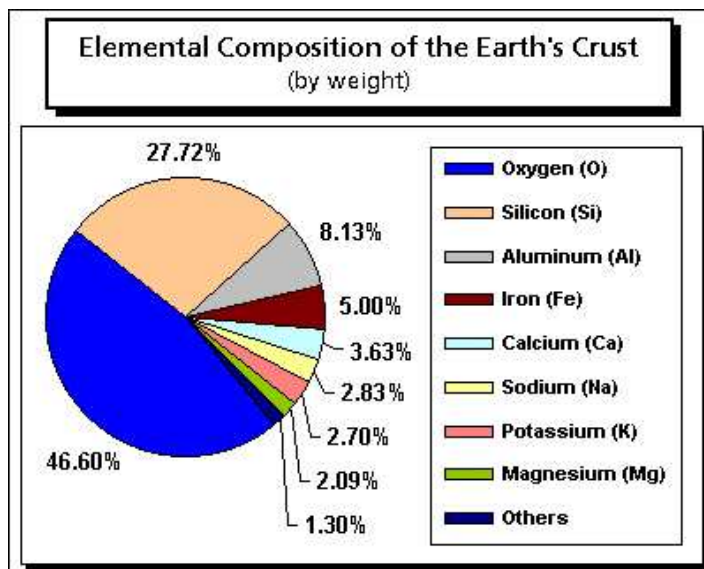
- De systeemkosten zijn in het stadium van materiaalselectie nog niet bekend omdat deze in hoge mate afhangen van het nog te kiezen benuttingproces.
- Voor een economisch verantwoorde exploitatie van een opslagsysteem mag het benuttingsysteem relatief weinig volume innemen, en mogen de kosten daarvan niet hoog zijn vergeleken met die van het opslagmateriaal en die van het opslagvolume. Dit is als volgt in te zien:

De opslagcapaciteiten die benodigd zijn voor bestaande woningen liggen in de orde van vele tientallen gigajoules. Bij systeemopslagdichtheden beneden  $2 \text{ GJ/m}^3$  gaat het dan om opslagvolumina in de orde van vele tientallen kubieke meters. De volumekosten binnen een woning liggen op dit moment in de orde van  $500 \text{ Euro/m}^3$  en hoger, ofwel het opslagvolume kost tienduizenden Euro's. Dit zijn niet vermijdbare kosten die significant zijn ten opzichte van de aankoop prijs van de woning. Het benuttingsysteem is in principe te kiezen volgens verschillende ontwerpen, waardoor het in principe ook mogelijk is de kosten daarvan te minimaliseren. Een te duur benuttingsysteem betekent daarom een economisch onhaalbaar opslagsysteem.

De kosten van een opslagstof werd onderverdeeld in de posten beschikbaarheid en winbaarheid. Aanwezigheid in de aardkorst van het metaal werd gerelateerd aan de samenstelling volgens [University Of California Santa Barbara] (zie Figuur 5).

De winbaarheid van de stof wordt onder andere bepaald door het type mijnbouw dat wordt toegepast voor het mineraal. Het US Ministry of the Interior, via USGS, vermeldt dat voor industriële mineralen de dagbouwwinning de grootste methode is. Slechts 4% wordt gewonnen door mijnbouwmethoden.

Om een idee te krijgen van de kosten van productie van de opslagstof werd de prijs opgezocht in een catalogus van chemicaliën voor technisch zuivere (98%) stof in de grootst mogelijke hoeveelheid. De prijs per kilogram werd genormeerd van 10 tot 0 voor prijzen van 0 tot 200 euro per kilogram. Duurdere stoffen werden met een nul genormeerd.



Figuur 5 Samenstelling van de aardkorst per element volgens [University Of California Santa Barbara].

## 5.7 Aantal componenten in de synthesesreactie

Voor de synthesesreactie moeten stoffen bij elkaar worden gebracht. Hoe meer componenten hoe gecompliceerder dit is. De gasvormige component van de reactie kan dan water, kooldioxide of beide zijn. Water werd gewaardeerd met 10 punten, CO<sub>2</sub> met 5 en beiden, zoals het geval is voor bicarbonaten met 1 punt.

## 5.8 Druk tijdens de reactie

Randvoorwaarde bij het toepassen van een reactie met een druk die afwijkt van atmosferische druk is dat een gesloten systeem wordt toegepast. Voor opslagsystemen waarbij de chemische reactie plaatsvindt in de opslagcontainers zelf, betekent dit een zodanige kostenverhoging dat dit economisch onhaalbaar is.

Als echter, zoals voorgesteld in paragraaf 4.3 "De invloed van niet vermijdbare verliezen op de effectieve energie-opslagdichtheid", een afzonderlijke reactor wordt toegepast die klein is ten opzichte van de opslagcontainers, dan zou een gesloten systeem wel economisch haalbaar kunnen zijn. Een nadeel is dat de opslagmaterialen dan getransporteerd moeten worden tussen opslagcontainers en reactor.

Een bekend voorbeeld van een "kleine gesloten reactor op hoge druk" voor primaire brandstoffen is de benzinemotor. Hierin treden zowel hoge als lage drukken op, waarbij de compressiearbeid grotendeels wordt teruggewonnen door middel van uitwisseling van impulsmoment via een massastraagheidsmoment (vliegwiel). Hier wordt echter een vloeistof getransporteerd, wat eenvoudiger is te realiseren dan transport van een vaste stof.

In deze studie gaat het nog niet om de daadwerkelijke ontwikkeling van een benuttingproces, maar om een strategische keuze voor materialen die geschikt zijn voor thermochemische opslag van warmte. Omdat na keuze van een geschikt TCM het benuttingproces nog gekozen en ontwikkeld moet worden wordt hier niet uitgegaan van een wel/niet puntenverdeling voor een open respectievelijk gesloten systeem, maar van een glijdende verdeling. Een wel/niet puntenverdeling zou immers het vinden van een geschikt TCM onterecht kunnen blokkeren.

De puntenverdeling voor systemen onder druk is als volgt vastgesteld:

De druk van de reactie wordt bepaald door de temperatuur waarbij de reactie plaats vindt en de evenwichtstemperatuur van die reactie. Is de reactietemperatuur voor de decompositie reactie hoger dan de evenwichtstemperatuur dan zal in een gesloten systeem de druk ook hoger zijn dan de evenwichtsdruk van 1 bar. Is de reactietemperatuur lager dan de evenwichtstemperatuur dan moet de druk ook lager zijn dan een bar. Drukverschillen moeten dan ook worden opgelegd met pompen of worden opgevangen door sterkere installaties. Drukverschillen werden berekend door de evenwichtsdruk bij een gebruikstemperatuur van 139 °C (circa 15 °C lager dan de optimale temperatuur van 155 °C) te berekenen uit de thermodynamische gegevens. Lage druk systemen met een druk lager dan 10<sup>-4</sup> bar werden gewaardeerd met een nul. Drukken tussen de 10<sup>-4</sup> en 10<sup>-2</sup> bar kunnen worden gerealiseerd met een diffusiepomp en werden gewaardeerd met 1 punt. Vijf punten werden toegekend aan systemen met een druk tussen de 10<sup>-2</sup> en 1 bar. Hoge druk systemen tot 20 bar werden gewaardeerd met 10 punten. Dergelijke systemen zijn "common engineering practice" in de industrie. Tussen de 20 en 200 bar werden 5 punten toegekend en daarboven 1 punt.

## 6. TOP 9 VAN OPSLAGMATERIALEN

### 6.1 Top 9 op basis van realisatiepotentie

De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de mate waarin de betreffende stof in een benuttingproces potentieel kan voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.

Voor alle onderzochte stoffen is de realisatiepotentie uitgerekend op basis van de deelrealisatiepotenties van de selectiecriteria (zie hoofdstuk 5 en bijlage 5). De meeste stoffen in de lijst van onderzochte stoffen in bijlage 5 kregen daarbij een realisatiepotentie van vrijwel nul toegekend. Vervolgens zijn de stoffen aflopend gerangschikt op de realisatiepotentie. De materialen met een realisatiepotentie van groter dan 1% vormen een "Top Negen" van opslagmaterialen. Deze is gegeven in Tabel 1, en is nogmaals als staafgrafiek weergegeven in Figuur 6. De deelscores van de betreffende stoffen zijn gegeven in Tabel 2 en de materiaaleigenschappen in Tabel 3.

Een nadere toelichting bij de gevonden stoffen wordt in de volgende paragraaf gegeven.

*Tabel 1 Top Negen van materialen gerangschikt op realisatiepotentie*

Stofnaam	Dissociatie reactie			theoretische energieopslagdichtheid GJ/m <sup>3</sup> stof C	omkeertemperatuur °C	Realisatiepotentie %
	C <=>	B +	A			
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	2.8	122	9.5%
silicium oxide	SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub>	37.9	ca. 150 met HF (4,065)	9.0%
Ijzercarbonaat	FeCO <sub>3</sub>	FeO (wustite)	CO <sub>2</sub>	2.6	180	6.3%
Ijzerhydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O	2.2	150	4.8%
Calciumsulfaat	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1.4	89	4.3%
Magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	1.3	216	2.7%
Zinkcarbonaat	ZnCO <sub>3</sub>	ZnO	CO <sub>2</sub>	2.5	133	1.6%
Calciumchloride	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> · 1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	0.6	174	1.1%
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	2.3	105	1.1%

*De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de mate waarin de betreffende stof in een benuttingproces potentieel kan voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.*

### 6.2 Toelichting bij de Top 9

#### Reactieprocessen in stappen

De reactieprocessen met water verlopen in het algemeen in stappen bij verschillende temperaturen. De gegeven theoretische energieopslagdichtheid is dan de som van de stappen die worden doorlopen in het bereik van 60 °C (de laagste levert temperatuur) tot de gegeven omkeertemperatuur. De temperatuur, zoals die gevraagd wordt van een systeem, van een reactie die bestaat uit verscheidene reactiestappen zal worden bepaald door de hoogste omkeertemperatuur van de te doorlopen reacties. De hoogste omkeertemperatuur van de reeks

omkeertemperaturen voor het voorgestelde opslagsysteem moet vallen in het interval van 60 naar 250 °C.

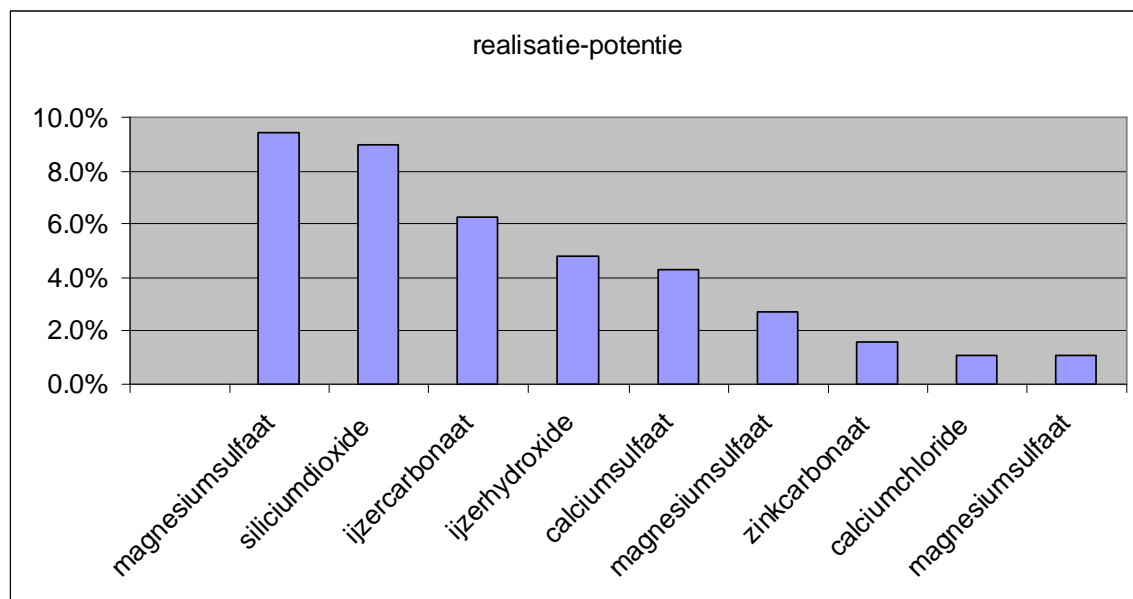
De reactie van magnesiumsulfaat-heptahydraat naar het monohydraat verloopt via een aantal hydraatfasen. De berekening van de omkeertemperatuur uit de thermodynamische gegevens van het monohydraat en het heptahydraat resulteert dan in een theoretische waarde. De berekende omkeertemperatuur van 105 °C is een soort "thermodynamisch gemiddelde" van de omkeertemperaturen van de tussenliggende reactiestappen.

Zo is ook de omkeertemperatuur van 122°C voor het magnesiumsulfaat-heptahydraat naar watervrij magnesiumsulfaat een theoretische, gemiddelde, waarde.

De omkeertemperaturen en scores in de tabel hebben derhalve betrekking op de theoretische waarden van de reactie.

Dat het in rekening brengen van de hoogste omkeertemperaturen i.p.v. de huidige thermodynamisch gemiddelde waarden geen grote gevolgen zou hebben voor de selectie van de Top 9 blijkt uit het volgende voorbeeld:

De reactiestap van het monohydraat naar watervrij magnesiumsulfaat is voor het magnesiumsulfaat-heptahydraat de reactie met de hoogste omkeertemperatuur, namelijk 216°C. Derhalve daalt de potentie van de reactie van het magnesiumsulfaat-heptahydraat tot watervrij magnesiumsulfaat dan van 9.5% naar 6.8% door de hogere omkeertemperatuur. De realisatiepotentie van de reactie van het heptahydraat tot monohydraat stijgt echter van 1.1% naar 2.2% door de hogere omkeertemperatuur van circa 170°C.



*De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de mate waarin de betreffende stof in een benuttingproces potentieel kan voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.*

*Figuur 6 Realisatiepotentie voor de Top negen van materialen. Zie ook Tabel 1.*

### Temperatuurhysterese

De reacties kunnen zogenaamde temperatuurhysterese vertonen, wat wil zeggen dat een hogere temperatuur dan de berekende reactietemperatuur nodig is om de reactie op gang te brengen en voldoende omzetting te krijgen. Echter, als vacuümcollectoren als warmtebron worden toegepast, dan is het mogelijke bereik in de aanbodtemperatuur zodanig groot dat voor de meeste van deze stoffen temperatuurhysterese overwonnen kan worden. Wel is er sprake van exergieverlies. Temperatuurhysterese uit zich in de vorm van een lagere energieopbrengst ten gevolge van verlies in materiaalomzetting of extra warmteverlies ten gevolge van een hogere werkteemperatuur. Voor het basisproces van Figuur 2 is temperatuurhysterese alleen van belang

voor het omzettingsproces van component C naar A en B. Voor de energielevering tijdens de terugreactie is de gewenste levert temperatuur immers maar 60 °C, zodat er bij een reactietemperatuur boven 100 °C een ruimte marge is om temperatuurhysterese te compenseren.

#### Nevenreacties

Bij de stoffen die ijzeratomen bevatten kunnen nevenreacties optreden omdat het ijzeratoom meerdere elektronconfiguraties kan bezitten (valenties 2+ en 3+). Er ontstaat dan roest, zodat opslagmateriaal verloren gaat. Het hangt van de specifieke reactieomstandigheden in het te kiezen benuttingproces in hoeverre dit optreedt.

#### SiO<sub>2</sub>

In de Top 9 neemt SiO<sub>2</sub> een bijzondere plaats in. De gewone thermodynamische omkeertemperatuur (voor de directe omzetting naar Si en O<sub>2</sub>) van de stof is zeer hoog, namelijk zo'n 4000 °C. Echter, door gebruik te maken van een aantal hulpreacties, kan de omzetting indirect worden gerealiseerd bij een veel lagere temperatuur. Hiervoor is een proces met centrale productie van silicium nodig op industriële schaal (zie Bijlage 2.5.1). Dit in tegenstelling tot de andere materialen van de Top 9, die toegepast kunnen worden in een autonoom proces op locatie.

Het omgekeerde proces, de verbranding van silicium, kan echter direct op locatie worden toegepast, zowel voor verwarmingsdoeleinden binnen gebouwen als voor industriële processen.

Tabel 2 Deelscores van de Top Negen van materialen gerangschikt op realisatiepotentie

Stofnaam	Dissociatie reactie			Energie dichtheid	reactie temperat uur	Giftigheid	Corro- siviteit	Aantal lokaal op te slaan compo- nenten	Beschik- baarheid van de grondstof	Winbaar- heid van de grondstof	Afwijking van atmos- ferische druk	realisatie - potentie
	C <=>	B +	A									%
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	10	7	10	10	10	3	9	5	9.5%
silicium oxide	SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub>	10	10	10	1	10	9	10	10	9.0%
ijzercarbonaat	FeCO <sub>3</sub>	FeO (wustite)	CO <sub>2</sub>	9	9	7	7	5	7	9	5	6.3%
ijzerhydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O	7	10	7	4	10	7	7	5	4.8%
calciumsulfaat	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	4	4	10	10	10	6	9	5	4.3%
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	4	5	10	10	10	3	9	5	2.7%
zinkcarbonaat	ZnCO <sub>3</sub>	ZnO	CO <sub>2</sub>	8	8	7	7	5	2	5	10	1.6%
calciumchloride	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> · 1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1	10	10	4	10	6	9	5	1.1%
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	8	5	10	10	10	3	9	1	1.1%

*De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de mate waarin de betreffende stof in een benuttingproces potentieel kan voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.*

Tabel 3 Materiaaleigenschappen van de Top Negen van materialen gerangschikt op realisatiepotentie

Stofnaam	Dissociatie reactie			Reactie-temperatuur °C	partiële druk van A of B (indien gas of damp) bar	entropie- veran- dering J/(mol·K)	enthalpie- veran- dering kJ/mol	mol- massa stof C g/mol	soorte- lijke massa stof C kg/m <sup>3</sup>	theoretisc he energieo pslagdich theid GJ/m <sup>3</sup>	omkeer- tempe- ratuur °C	Referenties
	C <=>	B +	A									
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	200	1.0	1,041	411	246	1680	2.8	122	NBS
silicium oxide	SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub>	150	1.0	198	859	60	2648	37.9	ca. 150 met HF (4,065)	data HF P.J. van Ekeren; density quartz
ijzercarbonaat	FeCO <sub>3</sub>	FeO (wustite)	CO <sub>2</sub>		1.0	178	81	116	3800	2.6	180	NBS
ijzerhydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O	150	1.0	137	58	90	3400	2.2	150	Levitskij 1996
calciumsulfaat	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O		1.0	290	105	172	2320	1.4	89	NBS
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	200	1.0	154	75	138	2445	1.3	216	NBS
zinkcarbonaat	ZnCO <sub>3</sub>	ZnO	CO <sub>2</sub>		1.0	175	71	125	4398	2.5	133	NBS
calciumchloride	CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> · 1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		1.0	104	47	147	1850	0.6	174	Patent 4186796
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	150	1.0	887	336	246	1680	2.3	105	NBS

*De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de mate waarin de betreffende stof in een benuttingproces potentieel kan voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.*

## 7. SIMULATIE VAN HET BASIS REACTIEPROCES

### 7.1 Doel van de simulaties

Het basisreactieproces van Figuur 2 (zie hoofdstuk 4.2) staat nog ver van een praktische uitvoering. Het is een benadering van een werkelijkheid die nog veel haken en ogen kan blijken te hebben. Met name de in het schema aangeduide reactoren kunnen gecompliceerd blijken te zijn. Daarom kan over de werkelijke prestatie van zo'n proces niet zomaar een uitspraak gedaan worden.

Het is echter wel mogelijk om een inschatting te maken van de maximaal haalbare prestatie van zo'n proces voor een gegeven materiaal (PCM of TCM). Dit kan door het maken van een simulatiemodel van dit proces waarin alleen verliezen meegerekend zijn die op geen enkele manier kunnen worden voorkomen. Deze verliezen zijn reeds genoemd in paragraaf 4.3.

De bij deze simulatie meegerekende verliezen zijn:

1. Verlies van reactief opslagmateriaal (door diverse oorzaken, zoals bijvoorbeeld temperatuurhysterese)
2. Opwarm- en afkoelverliezen (voelbare en latente warmte)
3. Warmteverlies naar de omgeving tijdens de reactie
4. Geometrisch vrij volume bij opslag (van vaste stof als granulaat)
5. Uitzettingsvolume bij chemische reactie.
6. Materiaaltransportverlies
7. Arbeid voor het malen van vaste stof ten behoeve van compacte opslag.

Als het procesmodel van Figuur 2 voorzien wordt van i) deze verliezen, in dynamische interactie met het lokale klimaat, ii) een woningmodel en iii) een model van een zonnecollector, en numeriek wordt gesimuleerd over een volledig jaar, dan kunnen hieruit maximaal haalbare opslagdichtheden en rendementen bepaald worden.

Indien ook een referentiesimulatie met een verwarmde waterbuffer doorgerekend wordt in dezelfde dynamische simulatieomgeving, dan kunnen vervolgens prestatiekentallen van de doorgerekende materialen ten opzichte van verwarmd water bepaald worden.

Op deze manier kan een nadere rangorde in de gekozen Top negen van thermochemische materialen gemaakt worden voor materialen die kansen bieden voor seizoenopslag.

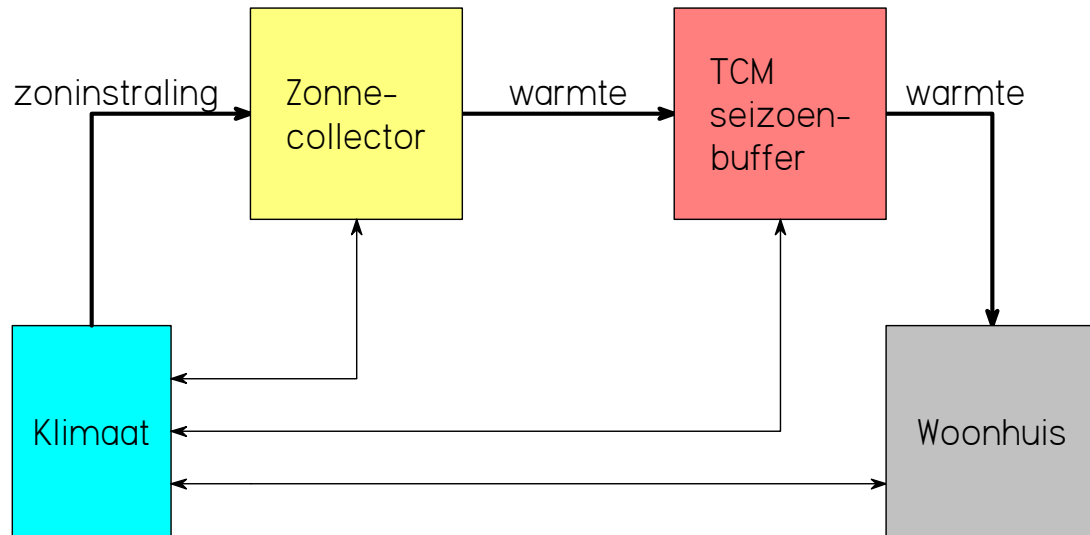
Ook kunnen op deze manier materialen die zeker niet beter kunnen presteren dan een verwarmd waterbuffer uitgesloten worden van verder onderzoek.

Teneinde het aantal benodigde simulaties te beperken is alleen de Top 5 van TCM's gesimuleerd.



## 7.2 Simulatiemodel (Simulink)

Het basis reactieproces van Figuur 2 is door middel van een dynamische simulatie getest voor gebruik voor gebouwverwarming. (Tapwaterverwarming en gebouwkoeling is bij deze simulatie niet meegeteld.) Hiertoe is een simulatiemodel gebouwd in het simulatiepakket Matlab/Simulink [The Mathworks, 2003]. Een vereenvoudigde blokschematische weergave staat in Figuur 7.



*Figuur 7 Vereenvoudigde blokschematische weergave van het simulatiemodel.*

Een zonnecollector levert, afhankelijk van de klimatologische omstandigheden zoals buitentemperatuur en zoninginstraling, warmte toe aan een TCM seizoenbuffer module. Deze module bevat het basisproces van Figuur 2. De toegevoerde warmte wordt hier opgeslagen door een TCM (stof C) door middel van verwarming te scheiden in een chemisch stoffenpaar A en B.

Het woonhuis onttrekt, afhankelijk van de klimatologische omstandigheden, warmte aan de TCM seizoenbuffer module. De installatie wordt volledig duurzaam bedreven als gedurende een heel jaar het woonhuis bij aanwezigheid van de bewoners door de TCM seizoenbuffer module kan worden verwarmd op een ruimtetemperatuur van tenminste 20 °C.

De gedetailleerde opbouw en werking van het simulatiemodel staan in Bijlage 4: ("Bijlage: Simulatiemodel in Simulink").

## 7.3 Simulatiewerkwijze

### 7.3.1 Gesimuleerde materialen en runcodering

Teneinde het aantal benodigde simulaties te beperken is alleen de Top 5 van TCM's gesimuleerd. De uitgevoerde simulaties zijn gecodeerd met runnummers, zoals in Tabel 4 aangegeven.

De reacties waarbij component A bestaat uit water zijn gesimuleerd voor de gevallen zonder en met terugwinning van de verdampingswarmte van water.

In de simulatie is dit gerealiseerd door het kookpunt van water op circa 180 C te zetten. Dit zou betekenen dat de reactie plaatsvindt onder een druk van maximaal 10 bar. Dit is thermisch ongeveer equivalent met de situatie waarin de reactor op 1 bar dampdruk werkt en de verdampingswarmte wordt teruggewonnen door middel van een warmtewisselaar tussen de uitgaande en de ingaande massastroom van de reactor. Dit komt doordat de reactoren op dezelfde temperatuur blijven werken als in de situatie met 1 bar dampdruk, en de verdampingsenthalpie van water groot is ten opzichte van de "voelbare warmte".

Als referentiematerialen zijn de warmwateropslag en de elektrolyse van water met opslag van waterstof toegevoegd.

De dissociatie van siliciumdioxide en de elektrolyse van water zijn niet gesimuleerd, maar berekend. Dit is gedaan voor de te verwachten rendementen van de zonnecollector en van elektriciteitsopwekking uit zonnewarmte in Nederland en Californië (USA). (Voor de uitgangspunten van de berekening voor dissociatie van siliciumdioxide zie bijlage 2.5.2 "Schatting van het theoretisch haalbare systeemrendement van het silicium proces").

Tabel 4 Simulatie runcodering

Stofnaam	Dissociatiereactie			Opmerking	Simulatie runnummer
	C<=>	B+	A		-
Magnesium- sulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	-	<b>200</b>
				Terugwinning verdamping- warmte	<b>210</b>
Siliciumdioxide	SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub>	Nederland Californië	<b>berekend</b> <b>berekend</b>
Ijzercarbonaat	FeCO <sub>3</sub>	FeO(wustite)	CO <sub>2</sub>	-	<b>400</b>
Ijzerhydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O	-	<b>500</b>
				Terugwinning verdamping- warmte	<b>510</b>
Calciumsulfaat	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	-	<b>600</b>
				Terugwinning verdamping- warmte	<b>610</b>
<b>Water electrolyse</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>	Nederland Californië	<b>berekend</b> <b>berekend</b>
<b>REFERENTIE</b>					
<b>Water</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	-	-	60°C tot 100°C	<b>100</b>

### 7.3.2 Beginvoorwaarden en simulatieduur

#### Beginvoorwaarden

De simulatie start op 1 oktober en eindigt op 1 oktober van het volgende De Bilt klimaatjaar. Aan het begin van de simulatie is de buffer voor 95% geladen.

#### Instelling initiële buffercapaciteit.

De buffercapaciteit is initieel gelijk aan 1.5 maal de jaarlijkse warmtevraag van de woning gekozen.

Voor de referentie waterbuffer is een cilindrische geïsoleerd tank genomen met diameter gelijk aan hoogte, extern voorzien van schuimisolatie met een dikte van 20 cm. De minimum toegestane tanktemperatuur is 60 °C en de maximale temperatuur is 99 °C.

Beginnende met een startdiameter van 7 meter is in een recursieve lus de tankdiameter zodanig bepaald dat het toegestane temperatuurbereik een enthalpieverschil geeft dat precies gelijk is aan de gevraagde getal van 1.5 maal de jaarlijkse warmtevraag van de woning. Deze diameter blijkt 7.77 meter te zijn.

Voor de TCM's is na afloop van elke situatie de ideale buffercapaciteit bepaald uit de grafiek van de ladingstoestand als functie van de tijd (zie paragraaf 7.3.4).

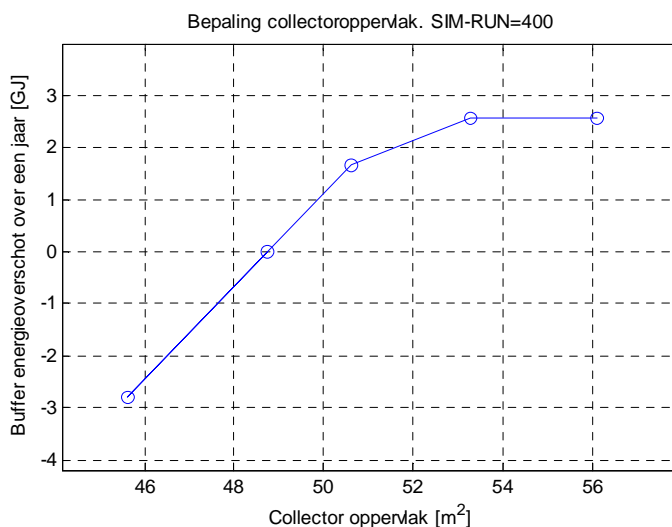
### 7.3.3 Bepaling collectoroppervlak

Het collectoroppervlak waarbij de in de zomer in de buffer verzamelde zonnewarmte precies voldoende is voor de warmtevraag van de woning wordt bepaald in een recursieve simulatielus (1 recursie = 1 jaarsimulatie).

Beginnende met een startwaarde voor het collectoroppervlak van 25 m<sup>2</sup> is het buffer energieoverschot berekend over een simulatieduur van 1 oktober tot 1 oktober van het volgende jaar. Het resultaat van elke recursie wordt bewaard.

Afhankelijk van het berekende energieoverschotten van de huidige en vorige recursies wordt het collectoroppervlak benaderd waarbij het bufferoverschot gelijk aan nul is.

De recursielus stopt als het bufferoverschot minder is dan 2 procent van de gedurende het jaar benutte buffercapaciteit. Een voorbeeld van de gevonden bufferoverschotten als functie van het collectoroppervlak staat in Figuur 8. Het verzadigingsniveau in de grafiek ontstaat doordat de collectorpomp wordt afgeschakeld als de buffer volledig geladen is.

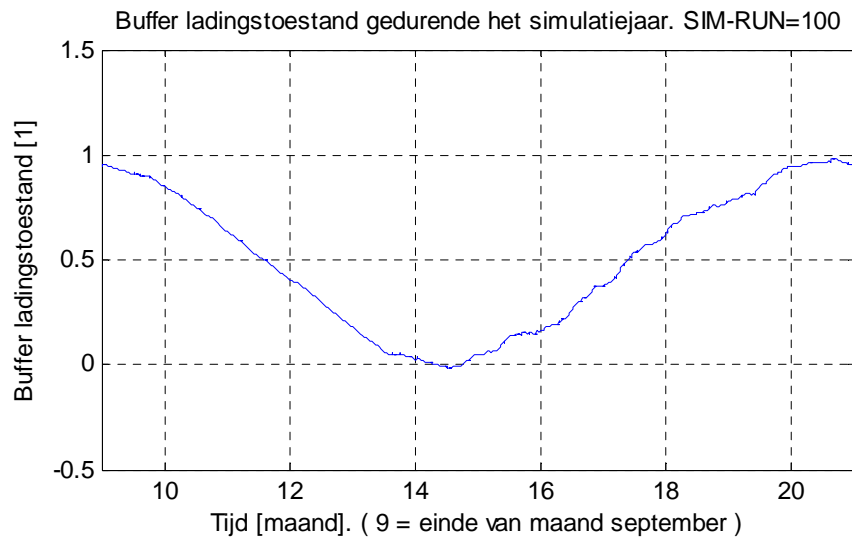


*Figuur 8 Jaarlijks bufferoverschot als functie van het collectoroppervlak voor simulatie 400 (ijzercarbonaat).*

### 7.3.4 Bepaling buffercapaciteit

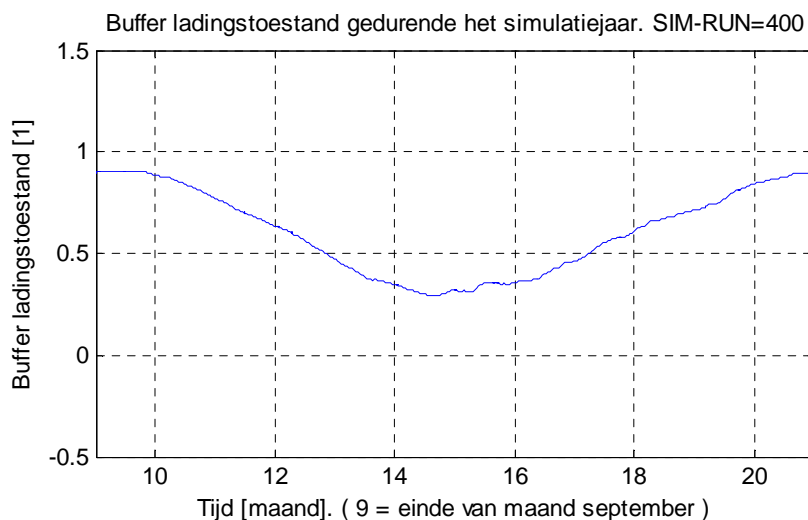
Bij het gevonden collectoroppervlak waarbij het jaarlijks bufferoverschot vrijwel nul is, wordt de ladingstoestand van de buffer geplot als functie van de simulatietijd.

In Figuur 9 staat de ladingstoestand van de waterbuffer. Ladingstoestand nul komt daar overeen met een buffertemperatuur van 60 °C, en ladingstoestand 1 met 99 °C. Aangezien het minimum van de curve net aan nul raakt is de gekozen buffercapaciteit precies voldoende voor de warmtevraag van de woning. Indien dit niet het geval zou zijn, zou de procedure van de bepaling van de collectoroppervlakte herhaald moeten worden voor een grotere buffercapaciteit, totdat de ladingstoestand precies boven nul blijft.



*Figuur 9 Ladingstoestand van de waterbuffer als functie van de tijd voor simulatie 100.*

In Figuur 10 staat een voorbeeld van de ladingstoestand van de TCM buffer bij het bepaalde collectoroppervlak. Omdat het minimum van de ladingstoestand ver boven nul blijft, is de buffer te groot gekozen. Omdat het hier chemisch opgeslagen energie betreft die niet verloren gaat tijdens opslag, hoeft hier echter geen nieuwe simulatie gedraaid te worden. Uit de curve kan eenvoudig berekend worden hoeveel van de massa van het TCM in de buffer overbodig is, en dus wat de buffercapaciteit is waarbij het minimum van de curve net aan nul raakt.



*Figuur 10 Ladingstoestand van de TCM-buffer gedurende het jaar voor simulatie 400 (ijzercarbonaat).*

## 8. RESULTATEN EN DISCUSSIE VOOR DE TOP 5 VAN OPSLAGMATERIALEN

### 8.1 Definities van rendement en opslagdichtheid

Teneinde de simulatieresultaten te kunnen beoordelen en met elkaar te kunnen vergelijken is het nodig prestatieparameters te definiëren. Dit gebeurt hier in de vorm van de begrippen energie-opslagdichtheid en energetisch rendement.

Definities van de opslagdichtheid van een energieopslagsysteem kunnen worden betrokken op de:

- de thermodynamica (theoretisch)
- het netto buffervolume (het materiaalvolume in de buffer)
- het bruto buffervolume
- het energetisch cycluserendement van de buffer
- het energetisch systeemrendement  
(systeem = totale systeem vanaf zoninstraling tot en met gebouwverwarming).

Hierbij moet onderscheid gemaakt worden tussen systemen voor opslag van voelbare en latente warmte (PCM buffers) en systemen voor thermochemische opslag van warmte (TCM buffers)

Het energetisch rendement van een buffersysteem is gemakkelijk te definiëren. De in dit rapport gebruikte definities zijn gegeven in Tabel 5.

*Tabel 5 Definities van rendementen.*

Rendement		
Grootheid	Definitie	Opmerking
cycluserendement	warmtelevering aan gebouw gedeeld door warmtelevering aan buffer	
collectorrendement	warmtelevering aan buffer gedeeld door zoninstraling	
systeemrendement	warmtelevering aan gebouw gedeeld door zoninstraling	= collectorrendement maal cycluserendement

De eenduidige definitie van het begrip "energie-opslagdichtheid" is voor een systeem met verliezen echter niet zo eenvoudig. Dit komt doordat er tijdens het gedeeltelijk samenvallende dynamische laadproces en ontladproces van de buffer energie verloren gaat, waardoor het niet meer duidelijk is hoeveel van de energie die door de bron is geleverd daadwerkelijk in de buffer opgeslagen is geweest gedurende een bepaalde tijd.

Het gaat er echter bij de definitie van opslagdichtheid om dat een kental wordt verkregen voor de netto bruikbaarheid van de in de buffer opgeslagen energie. Daarom worden in dit hoofdstuk de in Tabel 6 en Tabel 7 gedefinieerde eenduidige definities gebruikt:

Tabel 6 Definities van opslagdichtheid voor een PCM buffer (voelbare en latente warmte).

PCM buffer		
Grootheid	Definitie	Opmerking
thermodynamische opslagdichtheid	maximale enthalpieverandering gedeeld door netto buffervolume	
bufferopslagdichtheid	maximale enthalpieverandering gedeeld door bruto buffervolume	bruto buffervolume is inclusief het isolatiemateriaal
cyclospslagdichtheid	cyclorendement maal bufferopslagdichtheid	In de uitgevoerde simulaties is het voor warmte-uitwisseling benodigd volume. (bijvoorbeeld 1 m <sup>3</sup> ) in eerste benadering verwaarloosbaar klein ten opzichte van het buffervolume.
systeemopslagdichtheid	systeemrendement maal bufferopslagdichtheid	
systeemrendement	collectorrendement maal cyclorendement	

Tabel 7 Definities van opslagdichtheid voor een TCM buffer (chemisch opgeslagen energie).

TCM buffer		
Grootheid	Definitie	Opmerking
thermodynamische opslagdichtheid	reactie-enthalpie maal soortelijke massa	Bij standaard druk en standaard temperatuur.
bufferopslagdichtheid	maximale enthalpieverandering gedeeld door bruto buffervolume	Bruto buffervolume is inclusief het geometrisch vrij volume bij opslag van vaste stof als granulaat en inclusief het dynamisch loos volume van de materiebuffers voor de stoffen A, B en C.
cyclospslagdichtheid	cyclorendement maal bufferopslagdichtheid	In de uitgevoerde simulaties is het reactorvolume (bijvoorbeeld 1 m <sup>3</sup> ) in eerste benadering verwaarloosbaar klein ten opzichte van het buffervolume.
systeemopslagdichtheid	systeemrendement maal bufferopslagdichtheid	
systeemrendement	collectorrendement maal cyclorendement	

## 8.2 Maximaal haalbare rendementen en opslagdichtheid voor de Top 5

De resultaten van een systeemsimulatie bij 1 atmosfeer van de Top 5 van opslagmaterialen staan in Tabel 8 . Voor een nadere beschrijving van de uitgevoerde simulaties zie 7.3.1 "Gesimuleerde materialen en runcodering".

Voor een eerlijke vergelijking van stoffen worden dezelfde materiaalopslagomstandigheden met betrekking tot druk (1 atmosfeer) en temperatuur (atmosferische temperatuur) beschouwd. Comprimeren van gas, en condenseren van gas beneden omgevingstemperatuur wordt hier niet beschouwd omdat dit sterk kostenverhogend en energieverslindend werkt. De condensatie van waterdamp wordt dus wel beschouwd.

Als eerste vergelijkingsparameter wordt in dit rapport niet het systeemrendement, maar het cyclusrendement genomen. De reden hiervoor is dat de bron van duurzame energie op zich niets zegt over de eigenschappen van een opslagmateriaal. Ook kunnen duurzame energiebronnen verbeterd worden, terwijl dit niets verandert aan de geschiktheid van het opslagmateriaal.

Tweede vergelijkingsparameter is het benodigde buffervolume binnen de woning.

Het resultaat van het terugwinnen van de condensatiewarmte is dat het rendement van de reactoren sterk verhoogd wordt. Hierdoor wordt het cyclusrendement zo'n 40 tot 50% verhoogd (zie Tabel 8 ), en wordt het benodigde collectoroppervlak zo'n 40 tot 50% verkleind, evenals het benodigde buffervolume.

De cyclusopslagdichtheid blijkt voor bijna alle materialen beneden de  $1 \text{ GJ/m}^3$  te liggen. Het hoogst scoren de processen waarbij terugwinning van condensatiewarmte van water plaatsvindt. Grote uitschieter in de cyclusopslagdichtheid is het siliciumdioxide met  $8 \text{ GJ/m}^3$ . Dit komt doordat de theoretische opslagdichtheid van dit materiaal zeer hoog is.

Zelfs als het berekende cyclusrendement voor siliciumdioxide een factor 4 lager zou zijn (8% i.p.v. 33%), dan zou dit materiaal nog steeds een cyclusopslagdichtheid van  $2 \text{ GJ/m}^3$  halen. Dat is nog steeds 2 tot 3 maal hoger is dan alle andere materialen.

Deze gedachtegang laat zien dat in het geval een uitgangsmateriaal genomen wordt met hoge theoretische opslagdichtheid, het omzettingsrendement een stuk lager mag zijn teneinde nog bruikbaar te zijn als TCM.

De benodigde buffercapaciteit voor de jaarlijkse verwarmingvraag van 35 GJ van de woning ligt in de simulaties in de orde van 30 tot 40 GJ. Uit Tabel 8 blijkt dat het hiervoor benodigde buffervolume het laagst is als component A niet hoeft te worden opgeslagen omdat deze al voldoende voorkomt in de atmosfeer (zuurstof) of anderszins volop beschikbaar is (water). Stoffen waarbij deze component  $\text{CO}_2$  is vallen dan af, omdat dit in te lage concentratie voorkomt in de atmosfeer en ook niet condenseerbaar is bij omgevingsdruk. Opslag van  $\text{CO}_2$  zou het benodigde buffervolume zeer groot maken.

De kanshebbers voor wat betreft het kleinste buffervolume zijn magnesiumsulfaat-heptahydraat ( $20\text{-}24 \text{ m}^3$ ) en siliciumdioxide met  $1.5 \text{ m}^3$  als absolute topper. Ook wat cyclusopslagdichtheid betreft blijken deze stoffen het best te scoren.

Tabel 8 Overzicht van simulatieresultaten en berekeningresultaten van de Top Vijf en twee referentiematerialen.

Stofnaam	Dissociatiereactie			opmerking	Opslagdichtheid Thermodynamisch   Materiaal (C)		Collectoroppervlak	Buffervolume (bij 1 bar) (ABC BC)		Opslagcapaciteit	Collectorrendement   Cyclusrendement   Systeemrendement			Buffer_opslagdichtheid (ABC BC)		Cyclusopslagdichtheid (ABC BC)	
	C<=>	B+	A		-	GJ/m <sup>3</sup>		GJ/m <sup>3</sup>	m <sup>2</sup>		m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup>	GJ	1	1	1	GJ/m <sup>3</sup>
Magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	-	2.80	1.87	65	35	24	35	0.35	0.33	0.11	0.99	1.43	0.33	0.47
				Terugwinning verdamping-warmte	2.80	1.87	35	28	20	28	0.35	0.61	0.21	0.99	1.43	0.61	0.88
Siliciumdioxide	SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub>	Nederland	38	25	100	1,030	1.50	35	0.10	0.33	0.03	0.03	23	0.01	8
				Californië	38	25	40	1,030	1.50	35	0.25	0.33	0.08	0.03	23	0.01	8
Ijzercarbonaat	FeCO <sub>3</sub>	FeO(wustite)	CO <sub>2</sub>	-	2.66	1.77	49	8,724	25	32	0.28	0.58	0.16	0.00	1.25	0.00	0.73
Ijzerhydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O	-	2.19	1.46	90	54	41	41	0.31	0.27	0.08	0.76	0.99	0.21	0.27
				Terugwinning verdamping-warmte	2.19	1.46	49	43	33	32	0.31	0.49	0.15	0.76	0.99	0.37	0.49
Calciumsulfaat	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	-	1.41	0.94	50	57	47	27	0.40	0.36	0.14	0.49	0.58	0.18	0.21
				Terugwinning verdamping-warmte	1.41	0.94	31	57	47	27	0.40	0.58	0.23	0.49	0.58	0.28	0.34
Water electrolyse	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Nederland	13.4	13.4	100	6,300	4,200	35	0.10	0.81	0.08	0.01	0.01	0.00	0.01
				Californië	13.4	13.4	40	6,300	4,200	35	0.25	0.81	0.20	0.01	0.01	0.00	0.01
<b>REFERENTIE</b>								Bruto   Materiaal						Bruto   Materiaal		Bruto   Materiaal	
<b>Water</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	-	-	60 tot 100°C	0.16	0.16	67	375	321	52	0.45	0.24	0.11	0.14	0.16	0.03	0.04

Als referenties zijn toegevoegd de simulatieresultaten voor opslag in verwarmd water en de berekeningresultaten van de productie van waterstof uit water d.m.v. elektrolyse. **De gegeven waarden in de tabel gelden voor opslag onder atmosferische druk en temperatuur.**



## 8.3 Resultaten voor de referentiematerialen

### 8.3.1 Warmwateropslag

Als standaard referentiesituatie is een warmwateropslag gekozen in het buffersjabloon in het simulatieschema van Figuur 27. De resultaten van deze simulatie zijn onderaan de simulatieresultaten in Tabel 8 vermeld.

Hieruit blijkt dat er technisch geen enkel probleem is voor het bereiken van een 100% duurzame warmtevoorziening van het woonhuis. Echter, er is een enorm volume van 321 m<sup>3</sup> water nodig. Samen met de isolatie beslaat de waterbuffer 375 m<sup>3</sup>. Dit is ongeveer gelijk aan het bruto volume van het woonhuis.

Het enorme ruimtebeslag en de hoge isolatiekosten (circa 50 m<sup>3</sup> isolatieschuim ) zijn dan ook de redenen dat een warmwateropslag economisch onhaalbaar is voor een woning.

### 8.3.2 Water elektrolyse met waterstof opslag

Een tweede referentiesituatie die is berekend (niet gesimuleerd) is de elektrolyse van water met opslag van de geproduceerde waterstof bij 1 bar. Dit is gedaan voor de te verwachten rendementen van de zonnecollector en van elektriciteitsopwekking uit zonnewarmte in Nederland en Californië (USA). De resultaten van deze berekening zijn ook onderaan Tabel 8 vermeld.

Voor water elektrolyse is gerekend met dezelfde manier van elektriciteitsproductie als bij de dissociatie van silicium, en een elektriciteitsgebruik van 5 kWh per kubieke meter waterstof. (elektrolyserendement 36%) [Solar-Wasserstoff -Bayern GmbH, 1999]. (Voor de uitgangspunten van de berekening voor dissociatie van siliciumdioxide zie bijlage 2.5.2 "Schattting van het theoretisch haalbare systeemrendement van het silicium proces".)

Teneinde de elektrolyse van water met opslag van de geproduceerde waterstof onder dezelfde condities te kunnen vergelijken met de in dit rapport geselecteerde stoffen wordt ervan uitgegaan dat het elektrolyseproces en de waterstofopslag plaatsvinden bij 1 bar.

Technisch gezien blijkt er wederom geen enkel probleem te zijn voor het bereiken van een 100% duurzame warmtevoorziening van het woonhuis. Er blijkt echter een enorm opslagvolume van 4200 m<sup>3</sup> nodig te zijn. Hier is echter geen thermische isolatie nodig.

Uiteraard kan aangevoerd worden dat waterstofgas kan worden gecomprimeerd en gecondenseerd, zodat het opslagvolume veel kleiner wordt.

Echter, de productie van compressiearbeid en koelvermogen, plus het continu aanwezige warmteverlies na condensatie bij het kookpunt van enkele Kelvins leveren een groot energieverlies op.

Ook is de opslag van gecomprimeerde waterstof bij omgevingstemperatuur problematisch omdat bij een tankmateriaal van een zekere treksterkte ongeveer een constant volume tankmateriaal per volume-eenheid gecomprimeerde waterstof nodig is. (Voor staal met een nominale treksterkte van 200 MPa en opslag in een lange cilindervormige tank bij een druk van 300 bar is het volumepercentage staal naar schatting 30% van het waterstofvolume).

Voorts is voor duurzame elektrolyse van water elektriciteit nodig uit zonne-energie . Hiervoor gelden dezelfde opwekkingsrendementen als voor het silicium proces in paragraaf 2.5.2.2. Dit proces kan dus het best in een land met veel directe zoninstraling plaatsvinden.

Echter, dan moet daarna de waterstof vervoerd worden naar de gebruikslocaties. Dit kan alleen economisch rendabel uitgevoerd worden als de waterstof een zo klein mogelijk volume inneemt per eenheid van opgeslagen energie. Maar compressie en koeling werken, zoals reeds beargumenteerd, sterk kostenverhogend.

Vanwege deze redenen is ook waterstof opslag economisch onhaalbaar voor een woning.

#### 8.4 Selectie op basis van vergelijking van materialen met warmwateropslag

Door de getallen in de kolommen van Tabel 8 te delen door het overeenkomstige getal in deze tabel voor opslag in warm water, worden de prestatiekentallen van Tabel 9 verkregen.

Wederom worden als belangrijkste vergelijkingcriteria de cyclusopslagdichtheid en het benodigde buffervolume genomen.

Voor het buffervolume blijkt water elektrolyse met opslag van waterstof 13 maal slechter te scoren dan een warmwateropslag. Alle andere stoffen scoren hier beter dan water (kental <1), behalve ijzercarbonaat omdat de CO<sub>2</sub> moet worden opgeslagen. Het best scoren wederom magnesiumsulfaat-heptahydraat (0.06-0.08) en siliciumdioxide (0.005).

Voor de cyclusopslagdichtheid scoren alle stoffen beter dan water, behalve wederom ijzercarbonaat omdat de CO<sub>2</sub> moet worden opgeslagen (kental 0), en water elektrolyse met opslag van waterstof (kental 0.17). De absolute topper is wederom siliciumdioxide met kental 195, gevolgd door magnesiumsulfaat-heptahydraat met terugwinning van de verdampingswarmte met kental 22.

Voor het cyclusrendement scoort water elektrolyse met opslag van waterstof weliswaar het hoogst (kental 3.34), maar dit voordeel wordt in de cyclusopslagdichtheid volledig teniet gedaan ten gevolge van de lage theoretische opslagdichtheid bij 1 bar.

Tabel 9 Prestatiekennallen van de Top 5 van TCM's en van elektrolyse van water *ten opzichte van opslag in warm water.*

Stofnaam	Dissociatiereactie			opmerking	Opslagdichtheid Thermodynamisch   Materiaal (C)		Collectoroppervlak	Buffervolume (bij 1 bar) (ABC BC)		Opslagcapaciteit	Collectorrendement   Cyclusrendement   Systeemrendement			Buffer_opslagdichtheid (ABC BC)		Cyclusopslagdichtheid (ABC BC)	
	C<=>	B+	A		-	-		-	-		-	-	-	-	-	-	-
Magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	-	17	11	0.97	0.09	0.08	0.66	0.78	1.36	1.06	7	9	10	12
				Terugwinning verdamping-warmte	17	11	0.52	0.07	0.06	0.53	0.78	2.54	1.97	7	9	18	22
Siliciumdioxide	SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub>	Nederland	233	155	1.49	2.74	0.005	0.67	0.22	1.36	0.28	0	143	0	195
				Californië	233	155	0.60	2.74	0.005	0.67	0.56	1.36	0.74	0	143	0	195
Ijzercarbonaat	FeCO <sub>3</sub>	FeO(wustite)	CO <sub>2</sub>	-	16	11	0.73	23.24	0.08	0.61	0.62	2.39	1.48	0	8	0	18
Ijzerhydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O	-	13	9	1.34	0.14	0.13	0.78	0.70	1.12	0.78	5	6	6	7
				Terugwinning verdamping-warmte	13	9	0.74	0.11	0.10	0.62	0.70	2.04	1.42	5	6	11	12
Calciumsulfaat	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	-	9	6	0.75	0.15	0.15	0.53	0.89	1.50	1.34	3	4	5	5
				Terugwinning verdamping-warmte	9	6	0.47	0.15	0.15	0.53	0.89	2.39	2.13	3	4	8	9
Water electrolyse	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Nederland	82	82	1.49	17	13	0.67	0.22	3.34	0.74	0.04	0.05	0.13	0.17
				Californië	82	82	0.60	17	13	0.67	0.56	3.34	1.86	0.04	0.05	0.13	0.17

Als extra referentie zijn de kennallen van de productie van waterstof uit water d.m.v. elektrolyse toegevoegd.  
**De gegeven waarden in de tabel gelden voor opslag onder atmosferische druk en temperatuur.**

## 9. CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

### 9.1 Conclusies

Uit het uitgevoerde literatuuronderzoek en een systeemsimulatie c.q. berekening van een buffer-reactor-buffer concept voor de 5 kansrijkste materialen zijn de volgende conclusies getrokken:

- 1) Met mineralen is inderdaad goed te voldoen aan de veiligheids- en milieueisen die gesteld worden in het oorspronkelijke onderzoeksvoorstel.
- 2) In de reacties met water kan de condensatiewarmte van waterdamp teruggewonnen worden door via een warmtewisselaar de ingaande massastroom van de reactoren voor te verwarmen met de uitgaande massastroom. Het resultaat van het terugwinnen van de condensatiewarmte is dat het rendement van de reactoren verhoogd wordt. Hierdoor wordt het systeemrendement 40 tot 50% hoger en wordt het benodigde buffervolume 40 tot 50% lager.
- 3) Een niet bij atmosferische omstandigheden condenseerbaar gasvormig reactieproduct zoals CO<sub>2</sub> levert een zeer lage energie-opslagdichtheid, tenzij het een belangrijk bestanddeel uit de atmosfeer (zoals zuurstof) betreft dat niet hoeft te worden opgeslagen
- 4) Bij de keuze voor een benuttingproces voor een thermochemisch materiaal wordt de hoogste effectieve energie-opslagdichtheid gehaald als de reactoren en de materiaalbuffers niet geïntegreerd worden, maar gescheiden. Hierbij kan het reactorvolume vele malen kleiner zijn dan het materiaalopslagvolume.
- 5) De vijf gesimuleerde kandidaat-stoffen en de elektrolyse van water met opslag van waterstof zijn bij opslag van de reactanten onder atmosferische omstandigheden vergeleken met die van warmwateropslag.  
De elektrolyse van water levert een zeer groot opslagvolume voor waterstof, waardoor dit niet kan worden toegepast in gebouwen.  
Magnesiumsulfaat-heptahydraat en ijzerhydroxide bieden de beste kansen voor ontwikkeling van een nieuw lokaal thermochemisch opslagsysteem met een opslagdichtheid die een orde van grootte hoger ligt dan die van warmwateropslag.  
Siliciumdioxide heeft de potentie van een opslagdichtheid die in een concept met centrale productie van silicium twee orden van grootte hoger ligt dan die van warmwateropslag.
- 6) Over de mate waarin de geselecteerde stoffen daadwerkelijk kunnen reageren met voldoende omzetting en omzettingssnelheid kan in het kader van dit onderzoek nog geen uitspraak gedaan worden. Thermische analyses van een aantal modelstoffen lieten zien dat de chemische reacties doorgaans niet zomaar reversibel verlopen. De verkregen lijst van stoffen moet daarom beschouwd worden als een eerste selectie van materialen die nader onderzoek verdienen.
- 7) Het uitvoeren van thermische analyses teneinde literatuurwaarden te verifiëren blijkt absoluut noodzakelijk. Herhaaldelijk zijn tijdens het project in de literatuur reacties en reactietemperaturen gevonden die in een praktische proef niet gereproduceerd konden worden.

## 9.2 Aanbevelingen

Uit het onderzoek zijn de volgende aanbevelingen naar voren gekomen:

- 1) De geselecteerde stoffen voldoen aan de gehanteerde thermodynamische en technische randvoorwaarden. De daadwerkelijke toepasbaarheid moet echter nog worden aangetoond in een demonstratiemodel omdat hierbij nog veel praktische problemen kunnen optreden.
- 2) Voor het zoeken naar materialen die geschikt zijn voor thermochemische opslag moeten thermische analyses uitgevoerd worden naast het literatuuronderzoek.
- 3) Bij de keuze van een nieuw thermochemische materiaal moet de theoretische energie-opslagdichtheid van dat materiaal bij voorkeur vele gigajoules per m<sup>3</sup> zijn.

Dit laat ruimte over voor het compenseren van de energieomzetting- en ruimteverliezen die optreden in de praktijk, zodat de uiteindelijke cyclusopslagdichtheid en het volumebeslag beter kunnen zijn dan die van een warmwateropslag.

- 4) Bij de keuze voor een benuttingproces voor een thermochemisch materiaal verdient het aanbeveling de reactoren en de materiaalbuffers niet te integreren, maar gescheiden te houden. Doordat de reactorruimte dan relatief klein kan zijn wordt hierbij de hoogste effectieve energie-opslagdichtheid gehaald.
- 5) De mogelijkheden van een vereenvoudigd centraal productieproces van siliciumbrandstof uit siliciumdioxide met behulp van zonne-energie moeten nader onderzocht worden op hun praktische uitvoerbaarheid. Vanwege de zeer hoge theoretische energie-opslagdichtheid van silicium en het relatieve gemak waarmee dit materiaal verbrand kan worden met atmosferische zuurstof of stikstof, kan zo'n productieproces ondanks een te verwachten laag omzettingsrendement toch een relatief hoge cyclusopslagdichtheid en systeemopslagdichtheid halen.

## 10. REFERENTIES EN LITERATUUR

- 1 M.E. Brown (ed.), Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 1: Principles and Practice (Series ed.: P. Gallagher), Elsevier, Amsterdam, 1998.
- 2 D.W. Green (ed.), Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1984.
- 3 I. Barin (ed), Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, 1989.
- 4 Fujioka, K ; H. Yoshino; H. Inaba, Y. Hirata (2002): "*Investigation of the Hydration Reaction of Calcium Chloride for Developing Multipurpose Chemical Heat Pumps*", ISHPC'02, Proc. Of the Int.Sorption Heat Pump Conf. Shanghai, China September 24-27 2002, 431-437, 2002
- 5 Kato,Y ; Y. Okuda; Y. Yoshizawa (2002): "*Operability Analysis of a Magnesium oxide/water Chemical Heat Pump for Cogeneration*", ISHPC'02, Proc. Of the Int.Sorption Heat Pump Conf. Shanghai, China September 24-27 2002, 457-462, 2002
- 6 Kato,Y ; Y. Watanabe; Y. Yoshizawa (1996): "*Application of Inorganic Oxide/Carbon Dioxide Reaction System to a Chemical Heat Pump*", IEEE 1996, Proc. Of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 763-768, 1996
- 7 Li, G.; T. Kanie; Y. Kato ; Y. Yoshizawa (2002): "*Heat and Mass Transfer in a Packed Bed Reactor for Calcium Oxide/ Carbon dioxide Chemical Heat Pump*", J.Chem.Engineer. Japan, **35**[9], 886-892, 2002
- 8 Matsumura,Y.; Y. Nakahara; H. Morita; K. Yoshida (1995): "*A Chemical Heat Pump Using Hydration of MgO Particles in a Three-phase Reactor*", Int.J. Energy Res.,**19**, 263-273, 1995
- 9 Naumann,R.; H.-H. Emons (1989): "*Results of thermal analysis for Investigation of Salt Hydrates as Latent Heat-storage Materials*", J.Thermal Anal., **35**, 1009-1031, 1989.
- 10 Ogura,H.; H. Ishida; H. Kage; A.S. Mujumdar (2001): "*Experimental Studies on Heat Transfer for CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> Chemical Heat Pump Dryer*", Thermal Science & Engineer., **9**[4], 19-20, 2001
- 11 Ogura,H.; T. Yamamoto; H. Kage; Y. Matsuno; A.S. Mujumdar (2002): "*Effects of Heat Exchange Condition on hot Air Production by a Chemical Heat Pump Dryer Using CaO/H<sub>2</sub>O/Ca(OH)<sub>2</sub> reaction*", Chem.Engineer.Journal, **86**, 3-10, 2002.
- 12 Selvidge, M.; I.N. Miaoulis (1990): "*Evaluation of Reversible Hydration Reactions for Use in Thermal Energy Storage*", Solar Energy, **44**[3], 173-178 1990.
- 13 Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry Sixth Edition 1999 Electronic Release
- 14 Wentlandt, W.W. (1975): "*The Thermal Properties of Inorganic Compounds III. Strontium Chloride 6-Hydrate*", Thermochim.Acta, **12**, 359-366 , 1975.
- 15 Wentworth, W.E. and E. Chen (1976): "*Simple Thermal Decomposition Reactions for*

- Storage of Solar Thermal Energy*”, Solar Energy, **18**, 205-214, 1976
- 16 Shigeishi, R.A.; C.H. Langford, and B.R. Hollebhone (1979): “*Solar Energy Storage Using Chemical Potential Changes Associated with Drying of Zeolites*”, Solar Energy, **27**, 489-495 1979.
  - 17 Kato, Y ; F.Takahashi; A. Watanabe; Y. Yoshizawa (2001): “*Thermal Analysis of a Magnesium oxide/water Chemical Heat Pump for Cogeneration*”, Appl. Thermal Engineer., **21**, 1067-1081, 2001
  - 18 Iyimen-Schwarz, Z. (1984): “*Energiespeicherung durch chemische Reaktionen*”, Dissertation zur Erlangen des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften, Universität Osnabrück 1984
  - 19 McCollom, T. (2003): “*Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO<sub>3</sub>)*”, Geochimica et Cosmochimica Acta, **67** [2], 311–317, 2003
  - 20 R.C. Weast (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed., CRC Press, 1977
  - 21 Wada, Y.; T.Yoshida; M.Tsuji; Y. Tamaura (1995): “*CO<sub>2</sub>-decomposition capacity of H<sub>2</sub>-reduced Ferrites*”, Energy Convers. Mgmt, **36** [6-9], 641-644, 1995
  - 22 Storage, transformation and transport of heat along the thermochemical route  
Bach, P.W.; Haije, W.G.  
ECN-RX--98-013  
EE  
Petten: ECN, , 15p.
  - 23 Thermochemische route voor opslag en transport van warmte  
Bach, P.W.; Dijkstra, J.W.; Haije, W.G.; Smeding, S.F.; Vegt, O.M. de (ecn)  
ECN-C--99-012  
EE  
Petten: ECN, februari 1999, 128p.
  - 24 Opslag van thermische energie in een flexibele waterzak  
Smeding, S.F.; Bach, P.W.  
ECN-C--99-024  
EE  
Petten: ECN, maart 1999, 127p.
  - 25 Chemische warmtepompen voor hoge-temperatuur-toepassing: eindrapport  
Brandwagt, K.; Dijkstra, J.W.; Haije, W.G.; Vegt, O.M. de  
ECN-CX--99-135  
EE  
Petten: ECN, december 1999, 126p.
  - 26 Inventarisatie warmte-opslag-concepten  
Smeding, S.F.; Bach, P.W.; Visscher, K.  
ECN-I--99-016  
EE  
Petten: ECN, december 1999, 126p.
  - 27 Storage and transformation of waste heat  
Bach, P.W.; Haije, W.G.  
ECN-RX--99-037

- EE  
Petten: ECN, november 1999, 13p.
- 28 Heat storage and transformation  
Bach, P.W.; Haije, W.G.  
ECN-RX--01-036  
EEI  
Petten: ECN, oktober 2001, 17p.
- 29 A.K. Galwey and G.M. Laverty (1989), "*The Thermal Decomposition of Magnesium Chloride Dihydrate*", *Thermochim. Acta*, 138, 115-127, 1989.
- 30 SILICON AS ENERGY CARRIER – FACTS AND PERSPECTIVES, Prof. Dr. Norbert Auner\* and Dr. Sven Holl, Proceedings ECOS 2003, Kopenhagen, Denmark 2003.
- 31 Henmi, H., T. Hirayama, S. Shanmugarajah et al.(1986): *THERMAL DECOMPOSITION OF BASIC CARBONATES OF COPPER, ZINC AND COBALT UNDER HIGH PRESSURES*. *Thermochimica Acta*, 106, pp. 263-271, 1986.
- 32 Levitskij, E. A., Yu. I. Aristov, M. M. Tokarev et al.(1996): "*Chemical Heat Accumulators*": *A New Approach to Accumulating Low Potential Heat*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44, pp. 219-235, 1996.
- 33 Preis, W., E. Königsberger, H. Gamsjäger.(2000): *Solid-Solute Phase Equilibria in Aqueous Solution. XII. Solubility and Thermal Decomposition of Smithsonite*. *Journal of Solution Chemistry*, 29[7], pp. 605-618, 2000.
- 34 Wagman, D. D., W. H. Evans, V. B. Parker et al.(1982): *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> Organic Substances in SI Units*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11, pp. **Supplement No. 2**, 1982.
- 35 Xianbo Jin, Pei Gao, Dihua Wang, Xiaohong Hu & George Z. Chen. Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride. *Angew Chem Int Ed* 2004, 43:733–736 DOI: 10.1002/anie.200352786
- 36 Das Solar-Wasserstoff-Projekt in Neunburg vorm Wald, Wasserstoff als Energieträger: seine Herstellung und Speicherung, Solar-Wasserstoff -Bayern GmbH, Neunburg vorm Wald, Duitsland, 1999.  
[http://www.solarhydrogen.com/themen\\_uebersicht.htm](http://www.solarhydrogen.com/themen_uebersicht.htm)  
[http://www.solarhydrogen.com/pdfs/presse\\_d\\_03.pdf](http://www.solarhydrogen.com/pdfs/presse_d_03.pdf)
- 37 University of California Santa Barbara, Geography department, USA, 2003  
<http://www.geog.ucsb.edu/~dylan/mtpe/geosphere/whatis.html>
- 38 Matlab and Simulink version 6.5, The Mathworks Inc., Natick, Massachusetts, USA, 2003.  
<http://www.mathworks.com>
- 39 Referentiedata van een De Bilt klimaatjaar, KNMI, De Bilt, Nederland, 199x.  
<http://www.knmi.nl>
- 40 SYDNEY SK-6 CPC collector, Microtherm Energietechnik GmbH, F-25930 Lods, Frankrijk, 2003  
<http://www.microenergie.com>
- 41 Mineral carbonation for long-term CO<sub>2</sub> storage: an exergy analysis, Ron Zevenhoven and Inga Kavaliauskaite, Proceedings ECOS 2003, Kopenhagen, Denmark 2003.



# 1. BIJLAGE: HOE KAN DE ENERGIEVOORZIENING IN DE GEBOUWDE OMGEVING VOLLEDIG DUURZAAM EN BETAALBAAR WORDEN?

*Dit artikel is –in geredigeerde vorm- gepubliceerd in het vakblad "Verwarming en Ventilatie" [K. Visscher, Energievoorziening: Volledig duurzaam en betaalbaar", Verwarming en Ventilatie, Uneto-VNI, juli/augustus 2003].*

*In de tekst zijn tevens enkele geconstateerde onvolkomenheden gecorrigeerd (O.a.:dat de specifieke bufferkosten in grafieken zijn uitgedrukt per GJ i.p.v. per m<sup>3</sup>).*

## 1.1 Inleiding

Bij duurzame energieprojecten in de gebouwde omgeving wordt gewoonlijk een deel van de energievraag door duurzame bronnen verzorgd. Als er gepoogd wordt om de energievraag (elektriciteit en warmte) volledig duurzaam op te wekken, dan komt men veelal tot de conclusie dat dit alleen lukt door het maken van zeer hoge kosten.

De belangrijkste oorzaak hiervan is dat een volledig duurzame energiehuishouding op de een of andere manier zonne-energie die in de zomer gewonnen is opgeslagen moet worden voor gebruik in de winter. De benodigde lange termijn opslagmethode heeft vrijwel altijd eigenschappen die netto sterk kostenverhogend werken. In Tabel 10 staan enkele voorbeelden van lange termijn energieopslag methoden en bijbehorende kostenverhogende en kostenverlagende factoren. In de tabel hebben de kostenverhogende factoren bij alle opties op dit moment nog de overhand.

Lange termijn energieopslag wordt allang met succes toegepast bij lage temperatuur warmteopslag in de bodem. Maar deze vorm van energieopslag is nog geen duurzame eindoplossing, omdat bij de in Nederland gebruikelijke lage temperatuuropslag in de bodem een warmtepomp nodig is die elektrische energie vraagt. En die elektrische energie zal toch in de zomer gewonnen en opgeslagen moeten worden voor gebruik in de winter. Het netto effect van een goede warmtepomp inclusief de bijbehorende lage temperatuur bodemopslag is een reductie van het energiegebruik van het gebouw. Het resterende probleem is het type lange termijn energieopslag waar in dit artikel over wordt gesproken. Dit betreft vormen die geen externe energiebronnen (zoals de voor warmtepompen benodigde elektriciteit) nodig hebben. Voorbeelden zijn hoge temperatuur warmteopslag (hoger dan 60 °C), thermo-chemische opslag en elektrische opslag. De voor het opslagproces benodigde energie (pompen, regelingen) wordt hier verder buiten beschouwing gelaten.

In dit artikel wordt nagegaan waarom lange termijn energieopslag noodzakelijk is in het Nederlandse klimaat, en hoe energieopslag in de toekomst betaalbaar zou kunnen worden gemaakt.

Teneinde het terrein van de uiteenzetting enigszins af te bakenen beperkt het artikel zich tot de warmtevoorziening van gebouwen met duurzame energiebronnen. De elektriciteitsvraag wordt dan alleen beschouwd voor zover die benodigd is om in de warmtevraag te voorzien (voorbeelden: elektrisch aangedreven warmtepomp; weerstandverwarming, PV cellen of windmolens t.b.v. opwekking elektrische energie voor warmtepomp). Echter, onderstaande uiteenzetting wordt niet principieel anders voor elektriciteitsgebruik en lange termijn opslag van elektrische energie.

Tabel 10 Voorbeelden van lange termijn energieopslag methoden en kostenfactoren

Type lange termijn opslag	Kostenverhogende factoren	Kostenverlagende factoren
Lage temperatuur bodemopslag	Warmtepomp Bodemwarmtewisselaar Lage temperatuur verwarmingssysteem Alleen in combinatie met andere lange termijn energieopslag t.g.v elektriciteitsvraag van warmtepomp.	Geen opslagmedium kosten
Energie-uitwisseling met het elektriciteitsnet (besparing van brandstof in de elektriciteitscentrale)	Zomer/winter onbalans in belasting elektriciteitscentrale en distributienet Lage rendement van PV-cellen	Geen lokale opslagmedium kosten (opslag via besparing op fossiele brandstof in centrale)
Heet water opslag	Zeer groot opslagvolume Thermische isolatie van zeer groot buitenoppervlak Vacuümcollectoren (hoog rendement)	Toepasbaar in bestaande bouw (geen aanpassing warmte-afgiftesysteem nodig) Lage kosten van opslagmedium
Thermochemische opslag (in ontwikkeling)	Vacuümcollectoren (hoog rendement) Ingewikkeld chemisch proces Kosten van opslagmedium	Klein opslagvolume (hoge energie opslagdichtheid) Toepasbaar in bestaande bouw (geen aanpassing warmte-afgiftesysteem nodig)

## 1.2 De onmisbare rol van lange termijn energieopslag voor efficiënte winning en gebruik van zonne-energie.

### 1.2.1 Het energetische 3-stappenplan

Om tot een zo hoog mogelijke dekking van de energievraag met duurzame energiebronnen te komen wordt veelal uitgegaan van een stappenplan dat veelal aangeduid wordt als de “Trias Energetica”. Dit stappenplan gaat uit van achtereenvolgende uitvoering van de volgende drie maatregelen

1. Beperken van de energievraag
2. Zo groot mogelijke inzet van duurzame energiebronnen
3. Efficiënte inzet van fossiele energiebronnen

Dit 3-stappenplan gaat impliciet uit van een mogelijke aanvulling van duurzame energiebronnen met fossiele bronnen, ofwel een niet volledig duurzame energievoorziening.

Teneinde de energievoorziening volledig duurzaam te kunnen maken moet dit stappenplan worden aangevuld met een extra stap, namelijk lange termijn energieopslag. In het onderstaande wordt dit nader toegelicht.

### 1.2.2 Het zomer-winter probleem

Teneinde tot een volledig duurzame energievoorziening in landen als Nederland te komen is het noodzakelijk lange termijn energieopslag toe te passen. In het onderstaande wordt dit toegelicht door middel van een vereenvoudigde (en voor wat de winning van zonne-energie betreft veel te optimistische) berekening voor de warmtevoorziening van een gebouw.

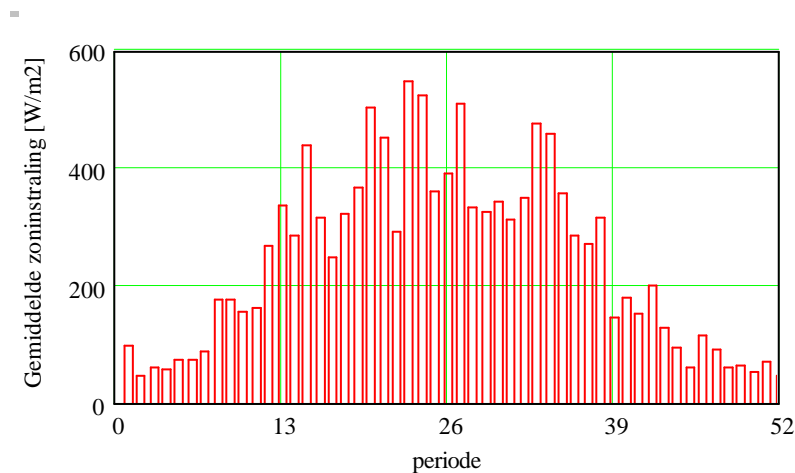
#### 1.2.2.1 Vereenvoudigd model

Stel dat we een vierkante meter vloeroppervlak van een gebouw tot onze beschikking hebben. Het corresponderende dakoppervlak, dat onder een hoek van 30 graden met het horizontale vlak

staat, gebruiken we voor het opvangen van zonne-energie. Welk getal van de warmtevraag per vierkante meter vloeroppervlak is dan mogelijk bij een volledig duurzame warmtevoorziening? En welk getal is mogelijk als we lange termijn energieopslag toepassen?

Als we voor het gemak stellen dat kortdurende energieopslag een opgelost probleem is, dan kunnen hierbij uitgaan van gemiddelden over een tijdsperiode van bijvoorbeeld een week, en dat voor een geheel klimatologisch jaar.

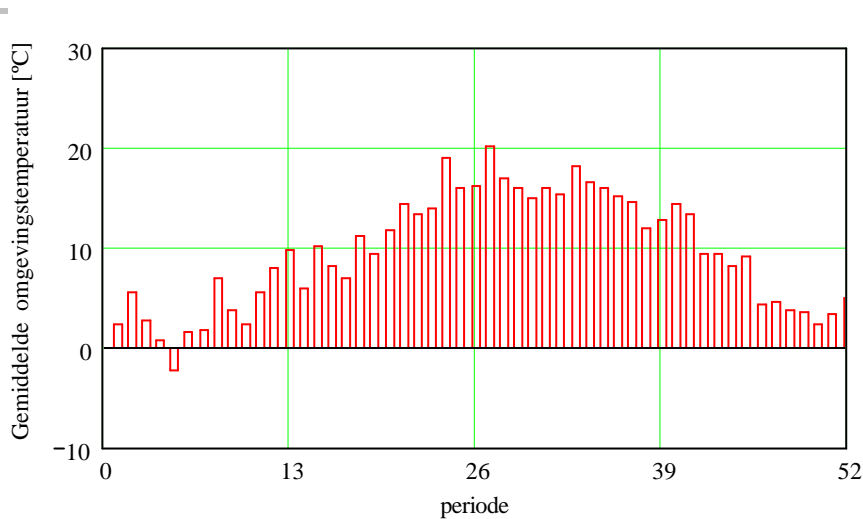
Voor dit klimatologisch jaar nemen we het KNMI referentie klimaatjaar van De Bilt [KNMI]. In Figuur 11 is voor dit referentie klimaatjaar de weekgemiddelde zonstraling gegeven op het dakvlak (dat onder een hoek van 30 graden staat met het horizontale vlak, gericht op het zuiden), en dat uitgedrukt per vierkante meter horizontaal vloeroppervlak.



*Figuur 11 Weekgemiddelde zonstraling op het dak (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)*

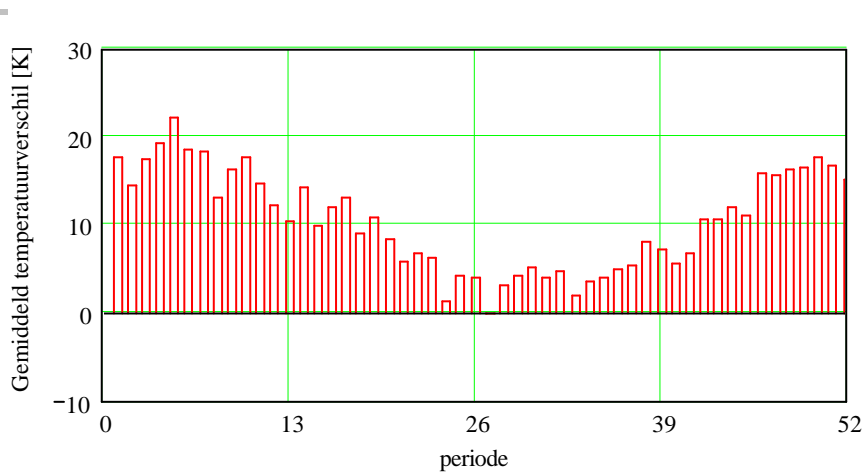
Verder wordt er van uitgegaan dat de weekgemiddelde warmtevraag evenredig is met het weekgemiddelde temperatuurverschil tussen het gebouw, dat een constante binnentemperatuur van 20 °C heeft, en de omgeving.

Het denkbeeldige gebouw wordt geacht te zijn voorzien van ideale zonwering en heeft geen interne warmtebronnen.



*Figuur 12 Weekgemiddelde omgevingstemperatuur [°C] van het De Bilt referentie klimaatjaar.*

Het weekgemiddelde temperatuurverschil is in Figuur 13 weergegeven.



*Figuur 13 Weekgemiddeld temperatuurverschil tussen gebouw en omgeving*

De weekgemiddelde warmtevraag  $q_{wv}$  per vierkante meter vloeroppervlak van het gebouw wordt nu gedefinieerd als:

$$q_{wv}(U) := U \cdot \Delta T_{wv} \quad \left( \frac{W}{m^2} \right) \quad \text{dimensie van } U: \left[ \frac{\left( \frac{W}{K} \right)}{m^2} \right]$$

*Vergelijking 1 Vereenvoudigde relatie voor de warmtevraag per vierkante meter vloeroppervlak (uitgaande van de afwezigheid van interne warmtebronnen en ideale zonwering).*

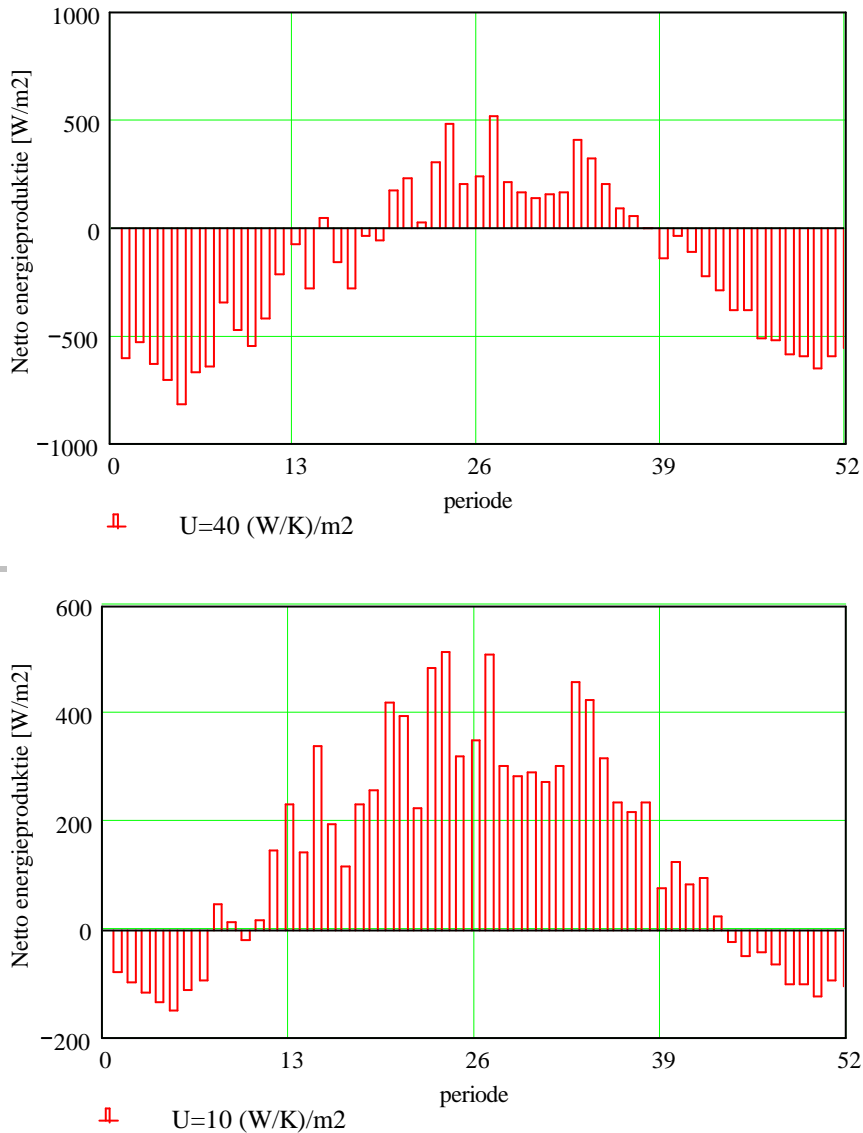
, waarin  $\Delta T_{wv}$  het gemiddelde temperatuurverschil tussen het gebouw en de omgeving is en  $U$  de effectieve warmtedoorgang van de gebouwschil in  $(W/K)/m^2$  (per vierkante meter vloeroppervlak).

Uitgaande van 100% efficiënte omzetting van zonne-energie kan de netto energieproductie per week  $\delta q$  voor een vierkante meter vloeroppervlak van het gebouw nu geschreven worden als:

$$\delta q(U) := q_{\text{zon\_dak}} - q_{\text{wv}}(U)$$

Vergelijking 2 Vereenvoudigde warmtebalans per vierkante meter vloeroppervlak

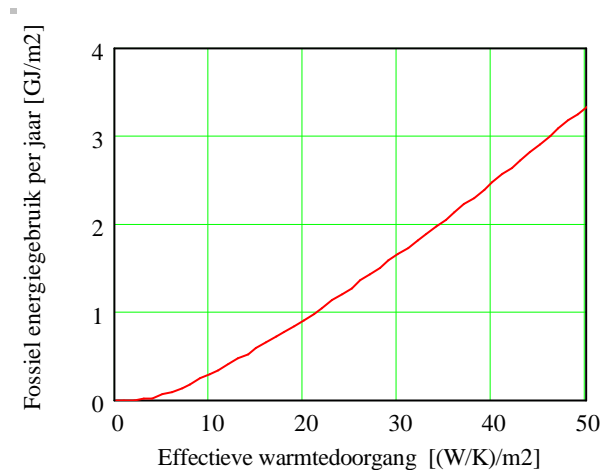
, waarbij  $q_{\text{zon\_dak}}$  de zonstraling op het dak uit Figuur 11 is. Een positieve  $\delta q$  komt overeen met een weekoverschot aan duurzame energie, en een negatieve  $\delta q$  met een weektekort. Voor een paar waarden van de effectieve warmtedoorgang  $U$  is Vergelijking 2 geplot in Figuur 14.



Figuur 14 Netto energieproductie per week voor enkele waarden van de effectieve warmtedoorgang  $U$  van de gebouwschil (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)

#### 1.2.2.2 Situatie zonder lange termijn energieopslag

De negatieve bijdragen in Figuur 14 vormen, als geen lange termijn energieopslag wordt toegepast, de benodigde fossiele energie. In Figuur 15 staat de jaarlijkse fossiele energievraag per vierkante meter vloeroppervlak gegeven als functie van de effectieve warmtedoorgang  $U$  voor de situatie zonder lange termijn energieopslag.



*Figuur 15 Fossiel energiegebruik op jaarbasis, als functie van de effectieve warmtedoorgang van de gebouwschil (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)*

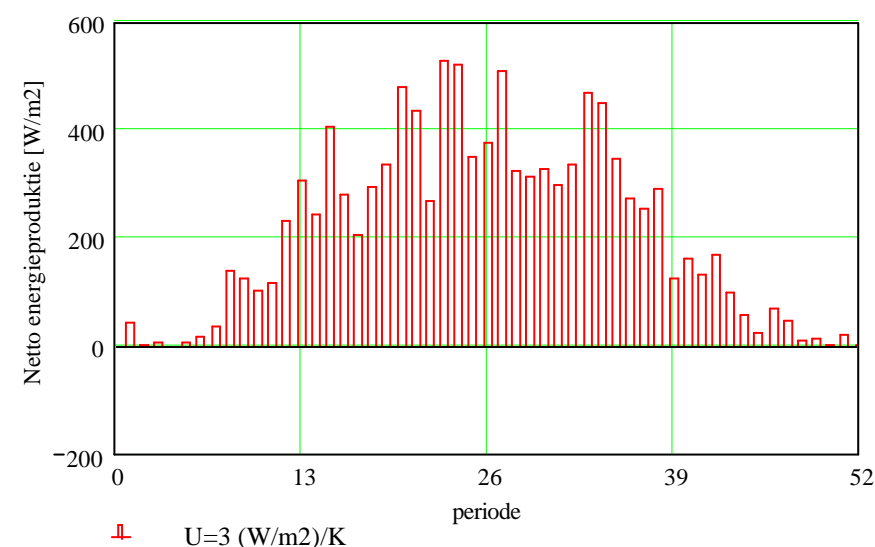
Uit de figuur volgt dat volledig duurzame energievoorziening pas mogelijk is voor een effectieve warmtedoorgang van minder dan circa 3 (W/K)/m<sup>2</sup>. Beneden deze waarde is het fossiel energiegebruik gelijk aan nul.

In Figuur 16 is het energieproductiepatroon gegeven voor de situatie van een effectieve warmtedoorgang van 3 (W/K)/m<sup>2</sup>. Hieruit volgt dat zonder toepassing van lange termijn energieopslag er in de zomer een flink overschot duurzame energie geproduceerd wordt die niet wordt benut.

De overcapaciteit is in dit vereenvoudigde model gelijk aan:

$$q_{\text{overcapaciteit}} = 2.1 \frac{\text{GJ}}{\text{m}^2}$$

Deze overcapaciteit wordt op geen enkele manier benut. De inzet van duurzame energie is daardoor in deze situatie veel inefficiënter dan het rendement van de zonne-energie opwekking (hier gesteld op 100%) zou doen vermoeden. Berekening leert dat slechts 13% van de opgevangen zonne-energie wordt gebruikt voor verwarming van het gebouw.

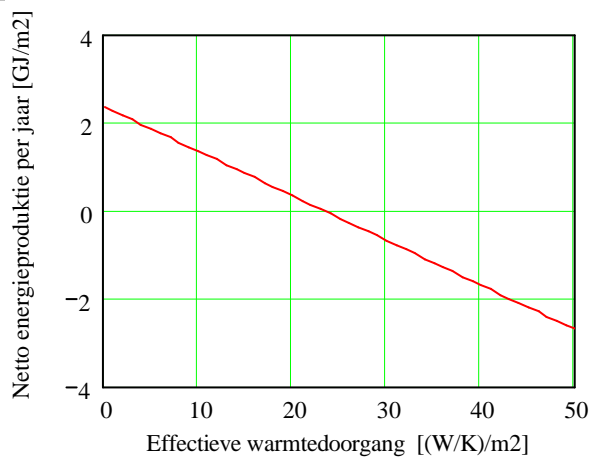


*Figuur 16 Energieproductiepatroon bij volledig duurzame warmtevoorziening zonder lange termijn energieopslag (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)*

### 1.2.2.3 Situatie bij toepassing van lange termijn energieopslag

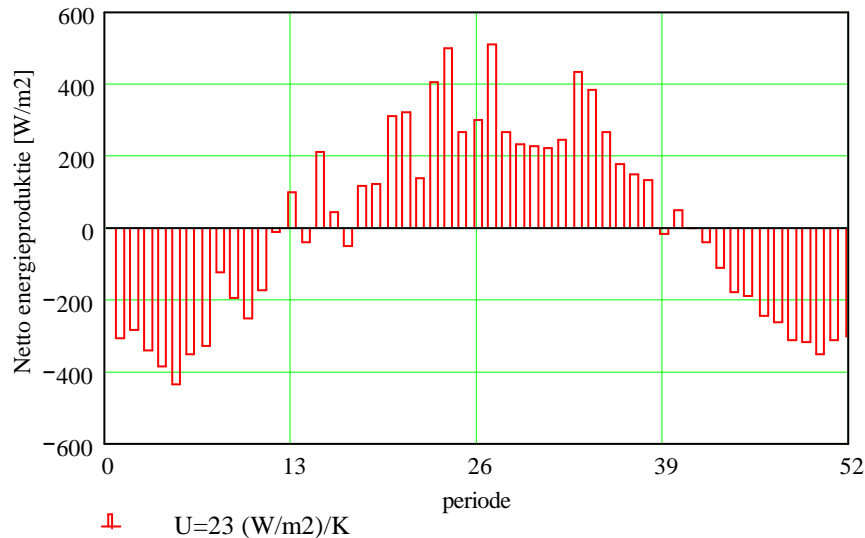
Vervolgens kunnen we onderzoeken hoe het plaatje er in het geval van volledig duurzame warmtevoorziening uit gaat zien als we lange termijn energieopslag van zonne-energie toepassen.

Hier moet de energielevering op jaarbasis groter dan of gelijk zijn aan dan de energievraag. In Figuur 17 is de jaarlijkse netto energieproductie (berekend door sommatie van alle weekbijdragen) gegeven als functie van de effectieve warmtedoorgang van de gebouwschil.



*Figuur 17 Netto energieproductie per jaar als functie van de effectieve warmtedoorgang van de gebouwschil (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)*

Voor een warmtedoorgang van  $23 \text{ (W/K)/m}^2$  en lager blijkt er netto duurzame energieproductie op te treden. Het bijbehorende energieproductiepatroon staat in Figuur 18.



*Figuur 18 Energieproductiepatroon bij volledig duurzame warmtevoorziening met lange termijn energieopslag (grootheden zijn -waar van toepassing- per vierkante meter vloeroppervlak)*

De overcapaciteit in de zomer moet worden opgeslagen voor gebruik in de winter. Door optellen van de positieve weekbijdragen in Figuur 18 volgt de minimale benodigde buffercapaciteit per vierkante meter vloeroppervlak:

$$q_{\text{buffer\_min}} = 1.1 \frac{\text{GJ}}{\text{m}^2}$$

ofwel ongeveer een gigajoule per vierkante meter vloeroppervlak.

De benodigde overcapaciteit is nu gehalveerd ten opzichte van de situatie zonder lange termijn energieopslag, en wordt geheel opgeslagen. Alle overcapaciteit wordt nu dus nuttig gebruikt ten behoeve van verwarming in het stookseizoen. De efficiëntie van de inzet van de opgevangen zonne-energie is in dit geïdealiseerde voorbeeld gelijk aan het rendement van de zonne-energie opwekking (in dit voorbeeld 100%). Nu wordt dus 100% van de ingevangen zonne-energie gebruikt voor verwarming van het gebouw.

Verder is in deze situatie een 7 tot 8 maal hogere effectieve waarde van de warmtedoorgang van de gebouwschil toegestaan:

$$\left[ 23 \frac{\left( \frac{\text{W}}{\text{K}} \right)}{\text{m}^2} \right] \div \left[ 3 \cdot \frac{\left( \frac{\text{W}}{\text{K}} \right)}{\text{m}^2} \right] = 7.7$$

Uit de resultaten blijkt duidelijk dat lange termijn energieopslag de efficiëntste manier van duurzame energieopwekking en energiegebruik oplevert.

Natuurlijk is bovenstaande versimpelde berekening niet compleet. Er is bijvoorbeeld gesteld dat zonne-energie met 100% rendement gewonnen kan worden. Ook is gesteld dat bij het lange termijn energieopslag proces geen verliezen optreden. De werkelijkheid zal dus veel ongunstiger zijn. Maar ook in dat geval is er een heel groot verschil tussen de toegestane effectieve warmtedoorgang van de gebouwschil in het geval van volledige duurzame energievoorziening zonder en met lange termijn energieopslag. En ook in dat geval kan de efficiëntie van de inzet van de opgevangen zonne-energie het rendement van de zonne-energie opwekking benaderen.



### 1.2.3 Het energetische 4-stappenplan

De uiteenzetting heeft zich beperkt tot de directe winning van zonne-energie ten behoeve van het gebruik daarvan voor verwarming van gebouwen. Maar het principe dat met lange termijn energieopslag duurzame energiebronnen zo efficiënt mogelijk benut worden is algemeen geldig. Dit komt doordat er vanwege het onregelmatige verschil tussen de beschikbare energie en de gevraagde energie altijd overcapaciteit en ondercapaciteit in de (duurzame) energieproductie optreden. Met een goed gedimensioneerde lange termijn energieopslag faciliteit kan de overcapaciteit die optreedt in een deel van het jaar benut kan worden voor het compenseren van de ondercapaciteit in de rest van het jaar. Te denken valt hierbij aan de inzet van duurzame energiebronnen als bijvoorbeeld windenergie, waterkracht, thermische en elektrische zonne-energie voor elektriciteitsvoorziening en warmtevoorziening van gebouwen.

Als voorbeeld wordt een windmolen genomen die elektriciteit moet leveren voor een warmtepomp. Wind is er in Nederland het hele jaar. Maar door lange termijn energieopslag toe te passen kan de windmolen een stuk kleiner worden gedimensioneerd. Omdat gedurende de zomer er wel wind is maar geen warmtevraag, kan dan elektriciteit worden opgeslagen. In de winter zal de warmtepomp dan gedeeltelijk direct door windenergie en gedeeltelijk door de energie in de lange termijn energieopslag worden aangedreven.

Op dit moment wordt de windenergie gewoonlijk opgeslagen door teruglevering aan het elektriciteitsnet en de hier uit volgende besparing op fossiele brandstof in de centrale. De in de zomer uitgespaarde fossiele brandstof wordt dan in de winter ingezet voor aandrijving van de warmtepomp.

Om tot een vrijwel volledig duurzame energievoorziening te komen moet vanwege het bovenstaande het 3-stappenplan van de “Trias Energetica”, waarin lange termijn energieopslag een mogelijke keuze is die niet expliciet in het stappenplan aanwezig is, uitgebreid worden tot een 4-stappenplan waar dit expliciet wordt voorgeschreven:

1. Beperken van de energievraag
2. Zo groot mogelijke inzet van duurzame energiebronnen
3. Lange termijn energieopslag
4. Alleen als noodvoorziening: Inzet van fossiele bronnen

## 1.3 De economische noodzaak van het ontwikkelen van materialen met een hoge energie-opslagdichtheid

Zoals in de inleiding al opgemerkt wordt lange termijn energieopslag in de praktijk beperkt of niet toegepast vanwege de hoge kosten die daarmee samenhangen. De volgende vraag die zich nu aandient is hoe lange termijn energieopslag in de toekomst economisch rendabel gemaakt zou kunnen worden.

De belangrijke factoren die dit mogelijk maken kunnen worden geïdentificeerd door een kostenmodel te maken van een lange termijn energieopslag faciliteit. Het gaat in het hierna volgende uitgewerkte voorbeeld niet zozeer om de exacte waarden van de getallen, maar om de onderlinge globale verbanden tussen de grootheden.

### 1.3.1 Vereenvoudigd kostenmodel van een energieopslag faciliteit

Als voorbeeld wordt hier een vereenvoudigd kostenmodel uitgewerkt van een thermische energieopslag faciliteit.

Er wordt uitgegaan van een gegeven benodigde buffercapaciteit  $E_{\text{buffer}}$  [GJ] en een gegeven maximale warmtegeleiding  $U_{\text{buffer}}$  [W/K] van de thermische isolatie tussen de buffer en zijn omgeving

Voor het benodigde volume van de buffer kan geschreven worden:

$$V_{\text{buffer}} = \frac{E_{\text{buffer}}}{\varepsilon_{\text{buffer}}}$$

, met  $E_{\text{buffer}}$  de buffercapaciteit [GJ] en  $\varepsilon_{\text{buffer}}$  de energie opslagdichtheid van het opslagmedium [GJ/m<sup>3</sup>].

Als voor het gemak uitgegaan wordt van een kubusvorm van de buffer, dan volgt voor het buitenoppervlak:

$$A_{\text{buffer}} = 6 \cdot \left( \frac{E_{\text{buffer}}}{\varepsilon_{\text{buffer}}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

De buffer mag, onafhankelijk van zijn ruimtelijke grootte, een bepaalde warmtegeleiding  $U_{\text{buffer}}$  niet overschrijven teneinde de warmteverliezen te beperken. Het volume van de isolatie van het buitenoppervlak kan na enig omwerken worden geschreven als:

$$V_{\text{isolatie}} = 6 \cdot A_{\text{buffer}} \cdot \frac{\lambda_{\text{isolatie}}}{U_{\text{buffer}}} \cdot \left( \frac{E_{\text{buffer}}}{\varepsilon_{\text{buffer}}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

, met  $\lambda_{\text{isolatie}}$  de warmtegeleidingscoëfficiënt van het isolatiemateriaal.

Als basis voor het kostenmodel wordt genomen dat de bufferkosten  $K$  bestaan uit delen die afhankelijk zijn van het buitenoppervlak en van het buffervolume.

$$K_{\text{buffer}} = K_{\text{volume}} + K_{\text{oppervlak}}$$

De systeemkosten voor bedrijven van het opslagproces worden hier buiten beschouwing gelaten. Bij deze systeemkosten kan gedacht worden aan het equivalent van een CV-verwarmingssketel, maar dan bedreven met een nog niet bekend energieopslagmateriaal in plaats van aardgas. Deze kosten zijn niet eenvoudig te voorspellen.

De volumekosten  $K_{\text{volume}}$  hangen vrijwel alleen af van het buffermedium:

$$K_{\text{volume}} = V_{\text{buffer}} \cdot k_{\text{volume}}$$

, met  $k_{\text{volume}}$  de kosten per volume-eenheid van het buffermedium [Euro/m<sup>3</sup>]

De oppervlaktekosten kunnen onderverdeeld worden in kosten van de isolatie en die van de container van het buffermedium:

$$K_{\text{oppervlak}} = V_{\text{isolatie}} \cdot k_{\text{isolatie}} + A_{\text{buffer}} \cdot k_{\text{container}}$$

, met  $k_{\text{isolatie}}$  de kosten per volume-eenheid van het isolatiemateriaal en  $k_{\text{container}}$  de kosten per oppervlakte-eenheid van het containermateriaal.

Na enig omwerken van de vergelijkingen volgt dan voor de bufferkosten:

Vergelijking 3 Bufferkosten model

$$K_{\text{buffer}} = \frac{E_{\text{buffer}}}{\varepsilon_{\text{buffer}}} \cdot k_{\text{volume}} + 36 \cdot \left( \frac{E_{\text{buffer}}}{\varepsilon_{\text{buffer}}} \right)^{\frac{4}{3}} \cdot \frac{\lambda_{\text{isolatie}}}{U_{\text{buffer}}} \cdot k_{\text{isolatie}} + 6 \cdot \left( \frac{E_{\text{buffer}}}{\varepsilon_{\text{buffer}}} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot k_{\text{container}}$$

Wat in Vergelijking 3 nog ontbreekt is een relatie tussen de warmtegeleiding  $U_{\text{buffer}}$  van de thermische isolatie en de buffercapaciteit  $E_{\text{buffer}}$ . Hiervoor kan bijvoorbeeld het volgende model gebruikt worden:

Vergelijking 4 Verband tussen warmtegeleiding  $U_{\text{buffer}}$  van de isolatie en de buffercapaciteit  $E_{\text{buffer}}$ , bij een constant bufferrendement  $r_{\text{buffer}}$ .

$$U_{\text{buffer}} = a \cdot E_{\text{buffer}} \quad \text{met:} \quad a = \frac{(1 - r_{\text{buffer}})}{\text{yr} \cdot (T_{\text{buffer\_gem}} - T_{\text{amb\_gem}})} \left( \frac{\text{W}}{\text{K}} \right) \left( \frac{\text{K}}{\text{GJ}} \right)$$

, met  $r_{\text{buffer}}$  het bufferrendement m.b.t. thermische verliezen,  $T_{\text{buffer\_gem}}$  de jaargemiddelde buffertemperatuur en  $T_{\text{amb\_gem}}$  de jaargemiddelde omgevingstemperatuur.

De *specifieke bufferkosten*  $\kappa_{\text{buffer}}$  worden nu gedefinieerd als de kosten van de buffer per eenheid van opgeslagen energie:

$$\kappa_{\text{buffer}} = \frac{K_{\text{buffer}}}{E_{\text{buffer}}}$$

Substitutie van de relaties voor de bufferkosten en de warmtegeleiding van de thermische isolatie in de relatie voor de specifieke bufferkosten levert de volgende kostenvergelijking op:

Vergelijking 5 Model voor de specifieke bufferkosten  $\kappa_{\text{buffer}}$  [Euro/m<sup>3</sup>]

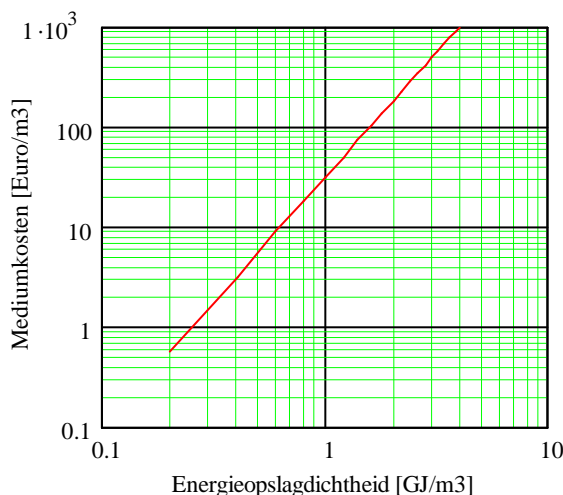
$$\kappa_{\text{buffer}} = k_{\text{volume}} \cdot \varepsilon_{\text{buffer}}^{-1} + \left( 36 \cdot \frac{\lambda_{\text{isolatie}}}{a} \cdot k_{\text{isolatie}} \right) \cdot \varepsilon_{\text{buffer}}^{-\frac{4}{3}} \cdot E_{\text{buffer}}^{-\frac{2}{3}} + (6 \cdot k_{\text{container}}) \cdot \varepsilon_{\text{buffer}}^{-\frac{2}{3}} \cdot E_{\text{buffer}}^{-\frac{1}{3}}$$

Als voorbeeld worden voor de kostenfactoren van de thermische isolatie en de container worden de volgende waarden genomen:

$$k_{\text{isolatie}} = 100 \frac{\text{Euro}}{\text{m}^3} \quad k_{\text{container}} = 100 \frac{\text{Euro}}{\text{m}^2}$$

Deze getallen geven alleen de orde van grootte van de betreffende kosten aan; het zijn geen absolute getallen.

De volumekosten van het buffermedium zullen afhankelijk zijn van de energie opslagdichtheid. Als referentiepunten nemen we daarbij de kosten van leidingwater (0.55 Euro/m<sup>3</sup>, opslagdichtheid 0.2 GJ/m<sup>3</sup>), en die van loodvrije autobenzine (uiteraard niet als duurzaam opslagmateriaal, maar uitsluitend als referentiepunt voor de kosten van een medium met hoge energie-opslagdichtheid) (1000 Euro/m<sup>3</sup>, opslagdichtheid circa 4 GJ/m<sup>3</sup>). Als we er verder van uitgaan dat een opslagmateriaal dat een 2 maal zo hoge opslagdichtheid heeft tenminste 4 maal duurder is, dan lijkt de in Figuur 19 gegeven kostenfunctie van het opslagmedium aannemelijk.



$$k_{\text{volume}} = 1000 \frac{\text{Euro}}{\text{m}^3} \cdot \left( \frac{\varepsilon_{\text{buffer}}}{4 \cdot \frac{\text{GJ}}{\text{m}^3}} \right)^{2.5}$$

Figuur 19 Kostenfunctie van het opslagmedium

Bij de berekening passen we de vereenvoudiging toe dat er altijd thermische isolatie nodig zal zijn. De kosten van de bijkomende installatie voor het bedrijven van het opslagproces en het benutten van de opgeslagen energie vallen buiten de beschouwing.

Voor de warmtegeleidingcoëfficiënt van de thermische isolatie wordt die van stilstaande lucht genomen (dit komt overeen met de warmtegeleidingcoëfficiënt van kunststof schuimisolatie.)

$$\lambda_{\text{isolatie}} = 0.025 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

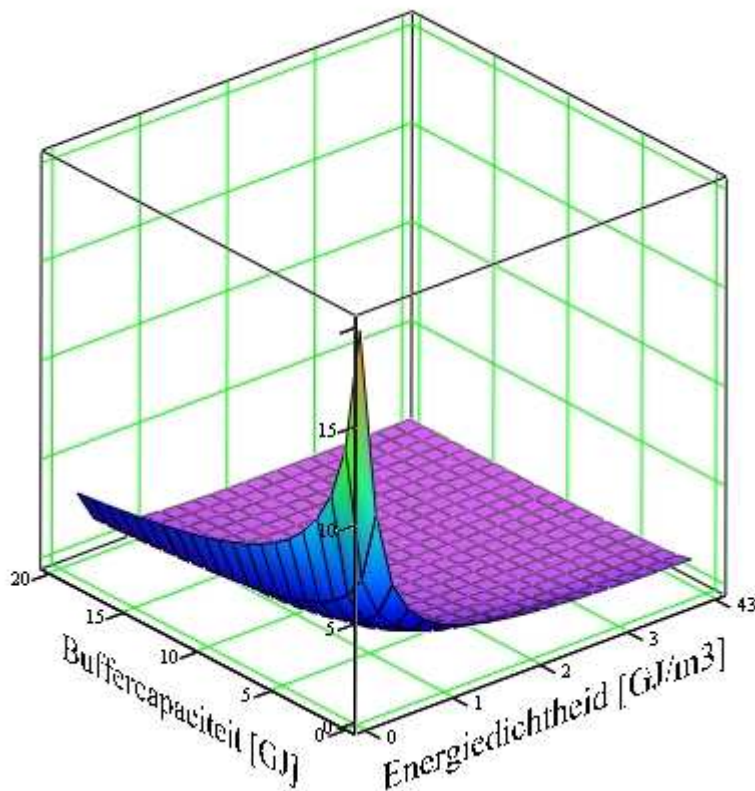
De evenredigheidsfactor  $a$  uit Vergelijking 4 wordt voor een bufferrendement  $r_{\text{buffer}}$  van 90%, een jaargemiddelde omgevingstemperatuur van 10 °C, en een gemiddelde buffertemperatuur van 80 °C (buffertemperatuur variërend tussen 60 °C en 100 °C):

$$a_1 = 0.045 \frac{\frac{\text{W}}{\text{K}}}{\text{GJ}}$$

Met deze waarden zijn alle vaste factoren in Vergelijking 5 bekend, zodat  $\kappa_{\text{buffer}}$  [kEuro/GJ] een functie is van de energie-opslagdichtheid  $\epsilon_{\text{buffer}}$  [GJ/m<sup>3</sup>] van het opslagmedium en de gewenste buffercapaciteit  $E_{\text{buffer}}$  [GJ].:

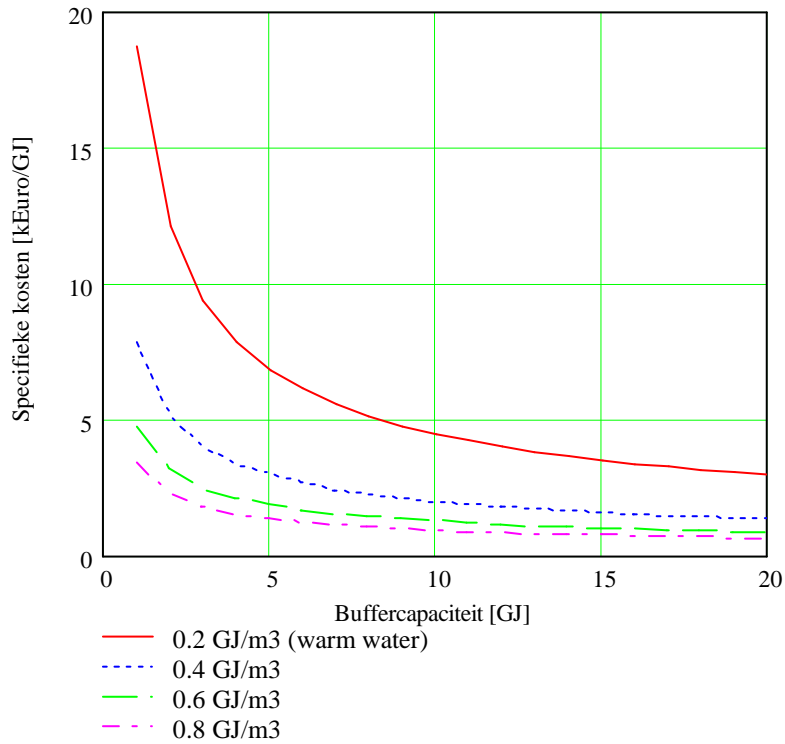
$$\kappa_{\text{buffer}} = \kappa_{\text{buffer}}(\epsilon_{\text{buffer}}, E_{\text{buffer}})$$

Een driedimensionale plot van deze functie is gegeven in Figuur 20.

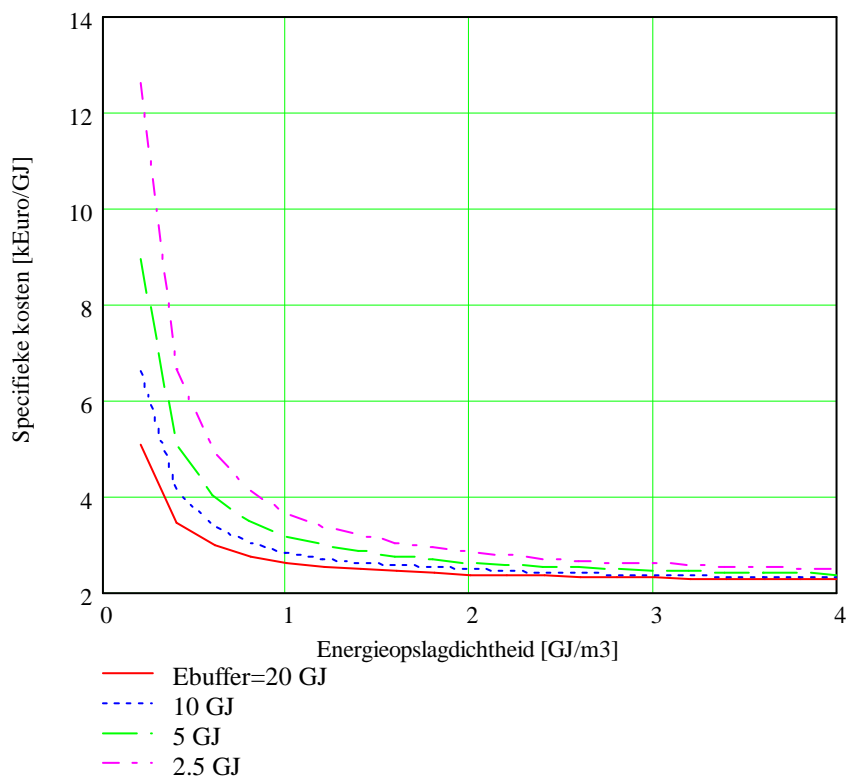


*Figuur 20 Specifieke bufferkosten [kEuro/GJ] als functie van buffercapaciteit [GJ] en energiedichtheid [GJ/m<sup>3</sup>] van het opslagmedium*

In Figuur 22 en Figuur 21 zijn ter verduidelijking van het functieverloop een paar projecties van deze driedimensionale functie op de zijvlakken van de kubus in Figuur 20 gegeven.



Figuur 21 Specifieke bufferkosten [kEuro/GJ] als functie van buffercapaciteit voor enkele waarden van de energie opslagdichtheid.



Figuur 22 Specifieke bufferkosten [kEuro/GJ] als functie van energie-opslagdichtheid voor enkele waarden van de buffercapaciteit.

### 1.3.2 Het globale verband tussen energie-opslagdichtheid en specifieke kosten van energieopslag

Uit de resultaten van het vereenvoudigd kostenmodel van de vorige paragraaf kunnen nu globale conclusies worden getrokken over het verband tussen specifieke bufferkosten, de buffercapaciteit en de energie-opslagdichtheid van het buffermedium.

In Figuur 21 zijn de specifieke bufferkosten gegeven voor warm water (opslagdichtheid circa  $0.2 \text{ GJ/m}^3$  in het temperatuurtraject van  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  tot bijna  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), en voor een paar gevallen van een materiaal met een hogere energie-opslagdichtheid.

Uit de figuur blijkt dat voor een lage energiedichtheid van het opslagmedium (bijvoorbeeld warm water met  $0.2 \text{ GJ/m}^3$ ) een laag kostenniveau alleen haalbaar is bij zeer grote buffercapaciteiten. Dit betekent dat slechts een zeer beperkte markt (grote gebouwen, of woonwijken met collectieve warmteopslag) met deze opslagmethode bediend kan worden.

Uit de driedimensionale plot van Figuur 20 blijkt dat voor grotere buffercapaciteiten de kosten per gigajoule opslagcapaciteit weliswaar afnemen, maar dat een grotere energiedichtheid van het opslagmedium doorslaggevend is voor verlaging van deze kosten voor alle waarden van de buffercapaciteit. Dit ondanks het feit dat de specifieke kosten van het opslagmedium volgens Figuur 19 grofweg een factor 2000 variëren tussen de als voorbeeld genomen uitersten van de opslagdichtheid en specifieke kosten van het opslagmedium. Dit is voornamelijk een gevolg van de volumeverkleining van de buffer bij toepassing van een opslagmedium met een hogere energie opslagdichtheid.

Uit Figuur 22, waar de specifieke bufferkosten als functie van energie-opslagdichtheid voor enkele waarden van de buffercapaciteit zijn geplott, blijkt dat voor waarden van de energie opslagdichtheid boven circa  $1 \text{ GJ/m}^3$  tot  $2 \text{ GJ/m}^3$  de specifieke kostencurven voor alle buffercapaciteiten bijna samenvallen.

Een direct gevolg van het bovenstaande is dat het marktpotentieel van energieopslag groter wordt bij toepassing van een medium met een energie opslagdichtheid hoger dan  $1 \text{ GJ/m}^3$ . De afweging of de benodigde buffercapaciteit wel voldoende is voor een economisch verantwoorde investering speelt dan immers een kleinere rol, omdat terugverdientijd ten opzichte van energievoorziening met fossiele bronnen veel minder zal afhangen van de benodigde buffercapaciteit. Materialen met de gewenste hoge energie-opslagdichtheid bestaan nog niet voor toepassing met zonne-energie. Er is daarom een duidelijk economisch motief voor het ontwikkelen van nieuwe materialen met een opslagdichtheid van  $1 \text{ GJ/m}^3$  en hoger.

## 1.4 Conclusie

In dit artikel is nagegaan waarom bij een volledig duurzame energievoorziening van de gebouwde omgeving in het Nederlandse klimaat lange termijn energieopslag noodzakelijk is. Voorts is nagegaan hoe deze relatief dure vorm van energieopslag in de toekomst betaalbaar zou kunnen worden gemaakt.

Lage temperatuur bodemopslag van zonne-energie hoort binnen de uiteenzetting van dit artikel niet tot duurzame lange termijn energieopslag, omdat er een elektrische energievraag van de warmtepomp overblijft. Het netto effect van zo'n systeem is een reductie van de energievraag voor warmtevoorziening.

Uit de resultaten van een vereenvoudigd energetisch rekenmodel voor een gebouw blijkt dat lange termijn energieopslag de efficiëntste manier van volledig duurzame energieopwekking en energiegebruik oplevert. Hiermee is het mogelijk om de efficiëntie van de inzet van de opgevangen zonne-energie het rendement van de zonne-energie opwekking te laten benaderen. Dit is een algemeen principe dat voor vrijwel elke duurzame energiebron geldig is. Daarom zou bij de toepassing van duurzame energie in plaats van het gebruikelijke 3-stappenplan ("Trias

Energetica") een 4-stappenplan gevolgd moeten worden waar lange termijn energieopslag een expliciet onderdeel van is.

Met behulp van een vereenvoudigd kostenmodel is nagegaan wat de doorslaggevende factoren zijn voor de kosten per eenheid van opgeslagen energie. Lange termijn energieopslag is relatief duur en in de bestaande vormen alleen economisch aantrekkelijk bij relatief grote opslagcapaciteiten. Door het ontwikkelen van nieuwe materialen met een energieopslagdichtheid hoger dan circa  $1 \text{ GJ/m}^3$  kunnen de kosten per eenheid van opgeslagen energie fors lager en minder afhankelijk van de opslagcapaciteit worden. Doordat de terugverdientijd ten opzichte van fossiele energievoorziening daardoor korter wordt en minder afhankelijk van de benodigde opslagcapaciteit, kan in de toekomst lange termijn energieopslag economisch rendabel worden voor een brede markt.

## 2. BIJLAGE: RESULTATEN VAN HET LITERATUURONDERZOEK

### 2.1 Carbonaten

Van de carbonaten kon uit de literatuur (Wentworth, 1976; Li, 2002) snel een overzicht worden gemaakt van de alkalimetalen en aardalkalimetalen. Hierbij viel op dat geen van de alkalimetaalcarbonaten in het juiste temperatuurgebied werkzaam zouden zijn. Van de aardalkalimetaalcarbonaten werd alleen magnesiumcarbonaat geschikt bevonden. Hierbij moet worden opgemerkt dat de partiële druk van het kooldioxide dan laag moet zijn. Tevens werd gevonden dat magnesiumcarbonaat niet chemisch zuiver te verkrijgen is. Het dubbelzout magnesium hydroxide carbonaat wordt gevonden als de samenstelling van “basic magnesiumcarbonaat”:  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Andere mineralen die toepasbaar zouden kunnen zijn als bron voor magnesiumcarbonaat zijn hydromagnesiet  $(\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  of artiniëet  $(\text{Mg}_2(\text{CO}_3) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ; Dypingiet en giorgiosiet  $(\text{Mg}_5(\text{CO}_3) \cdot 4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  zijn minder geschikt door het beperkte aantal winplaatsen. (Voornamelijk in de voormalige Oostblok landen.)

Tabel 11 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van carbonaten.

	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta S$ [J/(mol·K)]	$T^*$ [°C]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	M [g/mol]	Opslag- dichtheid [GJ/m <sup>3</sup> ]
$\text{ZnCO}_3 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{CO}_2$	71.0	175.0	133	4398	125.4	2.49
$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{CO}_2$	80.8	178.3	180	3800	115.9	2.65
$\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons \text{PbO} + \text{CO}_2$	82.8	142.0	310	6600	267.0	2.05
$\text{MnCO}_3 \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{CO}_2$	115.4	187.7	342	3125	114.9	3.14
$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$	118.3	175.6	400	2958	84.3	4.15
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	178.3	160.5	838	2710	100.9	4.79
$\text{SrCO}_3 \rightleftharpoons \text{SrO} + \text{CO}_2$	236.2	171.0	1108	3700	147.6	5.92
$\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{CO}_2$	269.2	172.0	1293	4430	197.4	6.04

In de tabel vinden we de reactiewarmte en reactie-entropie per mol opslagstof. Uit de reactiewarmte, de molmassa en de dichtheid wordt de opslagdichtheid berekend. Deze opslagdichtheid is de theoretisch maximaal haalbare waarde op basis van alleen de thermodynamische gegevens. Uit de reactiewarmte en reactie-entropie wordt de evenwichtstemperatuur<sup>2</sup>  $T^*$  berekend bij de standaard druk van 1 bar.

Op basis van de in eerste instantie verkregen data voor de evenwichtstemperatuur en het gegeven bereik van 60 C tot 250 C zijn de eerste drie stoffen in Tabel 11 geselecteerd voor nader onderzoek.

Er is veel aandacht besteed aan de thermodynamische gegevens en verkrijgbaarheid van  $\text{FeCO}_3$ . De mineraalnaam hiervoor is sideriet. Met behulp van data uit de NBS compilatie (Wagman, 1982) werd een opslagdichtheid van 2.65 GJ/m<sup>3</sup> voor dit mineraal berekend bij een temperatuur

<sup>2</sup> Bij de evenwichtstemperatuur  $T^*$  is de chemische reactie van linkerkant naar de rechterkant van de "reactiepijl" in evenwicht met de chemische reactie van de rechterkant naar de linkerkant. Netto wordt dan geen warmte uitgewisseld. Door de reactietemperatuur hoger danwel lager dan de evenwichtstemperatuur te kiezen wordt warmteafgifte danwel warmteopname door de stoffen bewerkstelligd.



van 180 °C. Na bestudering van de literatuur bleek (McCollom 2003, Wada 1995) dat deze reactie niet geheel reversibel is: Het gevormde FeO reduceert een deel van het gevormde kooldioxide tot CO en koolstof en wordt zelf omgezet in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dit betekent dat de theoretische opslagcapaciteit per opslagcyclus afneemt. In de praktijk betekent dit dat het opslagmateriaal na elke cyclus van een jaar (gedeeltelijk) moet worden vervangen door nieuw sideriet (FeCO<sub>3</sub>). Wellicht kan de ongewenste nevenreactie ook worden tegengegaan door de juiste reactieomstandigheden of toevoeging van wat ijzer, maar dat zal nader onderzocht moeten worden. Bij de interpretatie van de resultaten in dit rapport moet hier rekening mee worden gehouden.

Verder werd voor PbCO<sub>3</sub>, loodcarbonaat, een overgangstemperatuur gevonden uit de literatuur van 173 °C (Li, 2002). Hiermee zou een opslagdichtheid van 2 GJ/m<sup>3</sup> gerealiseerd kunnen worden. Nadere bestudering van de thermodynamische gegevens door CTG (UU) bracht echter naar voren dat deze temperatuur fout is en rond de 300 °C ligt. Ook andere bronnen van dezelfde auteurs geven aan dat de overgangstemperatuur boven de 300 °C ligt (Kato, 1996).

Voor zinkcarbonaat werden in de literatuur eveneens grote verschillen gevonden (Henmi, 1986;Preis, 2000). Voor mangaancarbonaat bleek de evenwichtstemperatuur te hoog te zijn voor de beoogde toepassing. De NBS waarden van beide verbindingen worden in Tabel 11 weergegeven.

## 2.2 Bicarbonaten

De bicarbonaten van kalium en natrium worden op grote schaal toegepast in de industrie oa in de sodabereiding. Daarnaast wordt er aan deze materialen gedacht in de CO<sub>2</sub> sequestering. Natuurlijk zouden deze reactie ook voor warmteopslag kunnen worden toegepast. Theoretisch is de opslag CO<sub>2</sub> neutraal voor de reactie:



De bicarbonaatzouten van natrium en kalium zijn onderzocht op hun toepasbaarheid voor energieopslag (Iyimen-Schwarz 1984). Daarbij bleek dat in het temperatuurgebied deze klasse van verbindingen toepasbaar is. De theoretische opslagdichtheid, berekend met data uit de NBS tabellen ligt echter net onder de gestelde grens van 2 GJ/m<sup>3</sup>. Voor KHCO<sub>3</sub> werd 1,5 GJ/m<sup>3</sup> gevonden en voor NaHCO<sub>3</sub> 1,7 GJ/m<sup>3</sup>.

Tabel 12 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van de reacties van bicarbonaten (NBS, 1982)

	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta S$ [J/(mol·K)]	T*	$\rho$	M	Opslag- dichtheid [GJ/m <sup>3</sup> ]
			[°C]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[g/mol]	
2NaHCO <sub>3</sub> ⇌ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	68.0	167	133	2159	84.0	1.74
2KHCO <sub>3</sub> ⇌ K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	70.0	164	155	2170	100.1	1.52
Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ⇌ BaCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	70.0	323	56	4000	259.4	1.08
Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ⇌ SrCO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	73.0	-	-	3700	209.7	1.28

De literatuurwaarden van thermodynamische bepalingen voor de bicarbonaten zoals weergegeven in de tabel laten zien dat de opslagdichtheid van strontium of bariumbicarbonaat nog lager is. Data voor andere bicarbonaten konden niet worden gevonden.

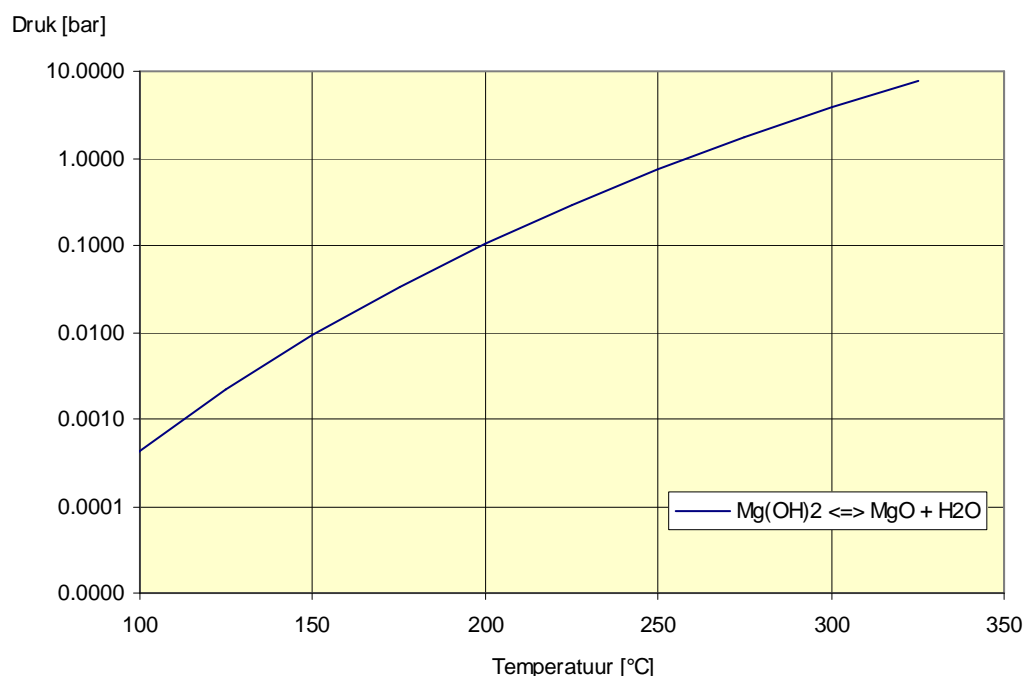
## 2.3 Hydroxiden

Onder de hydroxide verbindingen zijn  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  en  $\text{Be}(\text{OH})_2$  met redelijke temperaturen en opslagdichtheden als kandidaat gevonden (Matsumura, 1995; Kato, 2001; Kato, 2002)(Levitskij, 1996). De andere onderzochte hydroxiden hebben allen een te sterke binding en dus een te hoge uitstoottemperatuur (Ogura, 2001; Ogura, 2002). Het magnesiumhydroxide reageert onder een lage partiële waterdampspanning al bij  $150^\circ\text{C}$  (zie Figuur 23). Een partiële waterdampspanning van 10 mbar is in de praktijk te realiseren op twee manieren. Ten eerste kan men door lucht over de reactor te blazen de waterdampspanning voldoende laag houden. De andere manier is om een condensor met een condensortemperatuur van  $7^\circ\text{C}$  te gebruiken om het water te condenseren.

Beryllium hydroxide is extreem giftig en kan dus niet in de gebouwde omgeving worden toegepast. Het nikkel en ijzer hydroxide hebben als nadeel dat de reversibiliteit van de reactie slecht is.

Tabel 13 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van hydroxiden.

	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta S$ [J/(mol·K)]	$T^*$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	M [g/mol]	Opslag- dichtheid [GJ/m <sup>3</sup> ]
$\text{Be}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$	54	132	138	1920	43	2.42
$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	58	137	150	3400	89.8	2.19
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	79	146	266	2370	58.33	3.20
$\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$	65	115	290	4150	92.7	2.90
$\text{Sr}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{SrO} + \text{H}_2\text{O}$	135	209	375	3625	121.6	4.03
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	154	226	408	4430	171	3.99
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	106	135	511	2200	74.09	3.14
$2\text{Li}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	66	55	925	1880	24	5.20



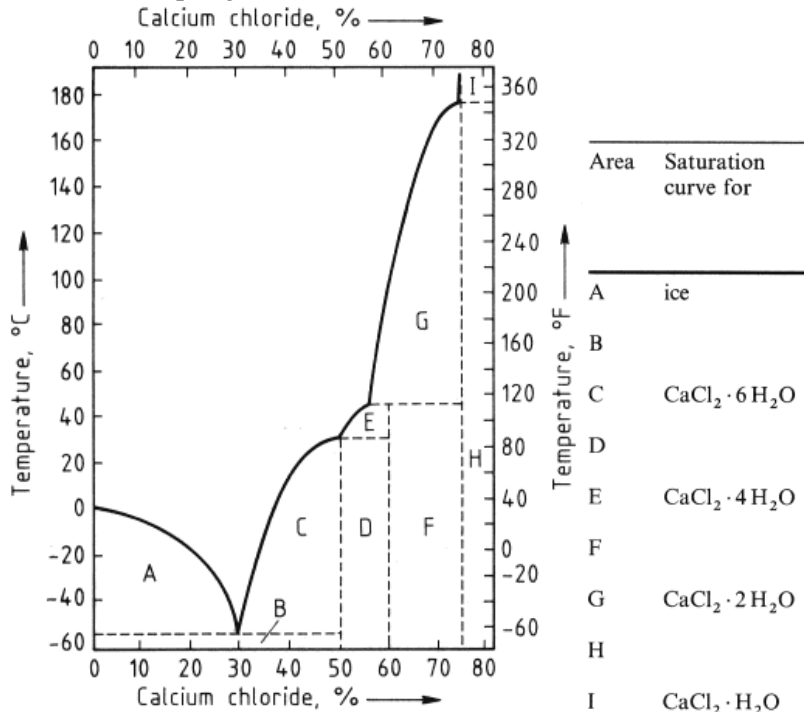
Figuur 23 Invloed van de temperatuur op de partiële waterdampspanning voor de decompositie van magnesiumhydroxide

## 2.4 Hydraten

Een bekende klasse van hydraten, toegepast in adsorptie/desorptie warmtepompen, is de groep van de zeolieten. De gemiddelde warmte van hydratatie is 200 kJ/kg (Selvidge, 1990). Grofweg kunnen we voor de dichtheid van zeolieten zo'n 1000 tot 2000 kg/m<sup>3</sup> schatten. Vervolgens kunnen we dan afleiden dat de energie-opslagdichtheid van zeolieten te laag is (0,2 – 0,4 GJ/m<sup>3</sup>) om interessant te zijn voor deze toepassing. (Water in het temperatuurbereik tot 100 °C heeft al 0.2 GJ/m<sup>3</sup>)

De zouthydraten vormen een andere klasse van hydraten. Bekende hydraten zijn ondermeer het blauwe kopersulfaat pentahydraat (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O). De watermoleculen ordenen zich rond het metaalion, waardoor deze zijn blauwe kleur krijgt en stabiel is bij normale temperaturen. Verhogen we de temperatuur dan verliest de verbinding in stappen het water en de verbinding wordt wit. Op een zelfde wijze reageren de hydraten van CaCl<sub>2</sub> (Fujioka, 2002), MgCl<sub>2</sub> en SrCl<sub>2</sub> (Wentlandt, 1975). Volgens (Naumann, 1989) vindt de eerste dehydratatiestap bij lage temperatuur plaats. Deze is dan niet direct toe te passen voor de hydratatiestap die plaats zou moeten vinden rond de 60 – 100 °C om een goed temperatuurniveau voor tapwaterlevering te kunnen geven. Deze dient dan in mindering te worden gebracht op de energie-opslagdichtheid. Ook de reactiewarmte bij lage temperaturen is veel minder doordat het water niet verdampt maar als vloeistof achterblijft. Natuurlijk is het mogelijk om de druk van het systeem te verlagen zodat het water wel verdampt, maar daar is op dit moment nog geen gedetailleerde berekening aan besteed. In principe is dit ongewenst omdat dit arbeid kost en dus het systeemrendement verlaagt.

Een voorbeeld van de verschillende vormen van hydraten zien we in het fasediagram van calciumchloride (Ullmann 1996). Daaruit blijkt dat vooral het dihydraat ingezet zou kunnen worden voor opslag.



Figuur 24 Temperatuur en fasediagram van CaCl<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O

De smeltcurves (zie Figuur 24) van de diverse calciumchloridehydraten laten zien dat bij 60 °C verbindingen als CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (C) en CaCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (E) gesmolten zijn.

Magnesiumchloride hexahydraat (bischofiet) heeft een veel hogere temperatuur voor de eerste stap: bij 117 °C verliest het twee water om  $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  te vormen (zie Figuur 25). Hierdoor is het mogelijk om alle stappen in de decompositie van het hexahydraat te gebruiken voor energieopslag. De benodigde temperatuur voor de reactie verloopt dan met het veranderen van de magnesium-chloridehydraatfasen tijdens de reactie. Voor de synthesesreactie geldt dat het temperatuurniveau daalt met het verlopen van de reactie.

Vele hydraten zijn reeds onderzocht. In de meeste gevallen is de enthalpie van de dehydratiereactie redelijk tot goed bekend. De entropie van deze reactie is minder vaak bekend.

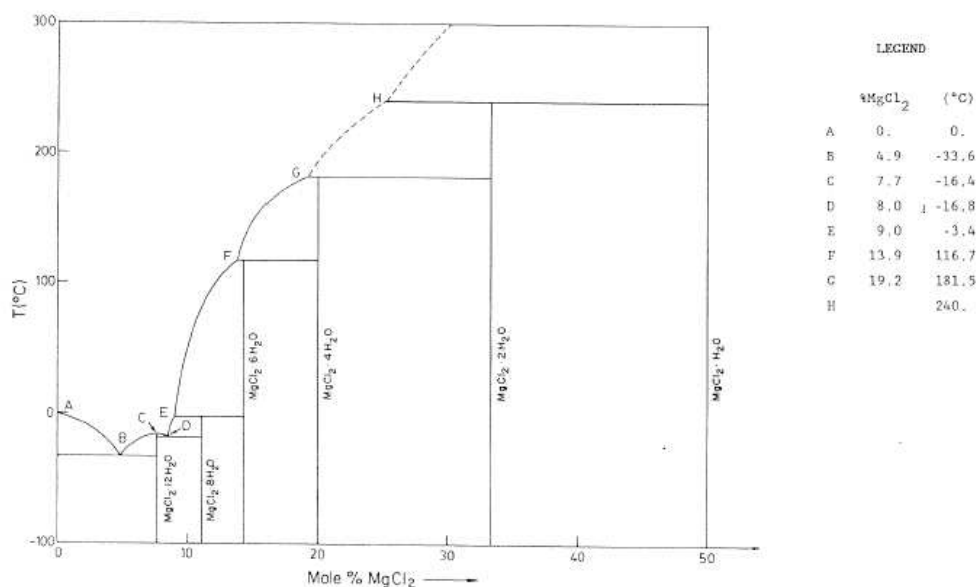


Figure 2. Phase diagram of the system  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (schematic).

Figuur 25 Schematisch fasegediagram van het systeem  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Tabel 14 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van de reacties van magnesiumchloride hexahydraat NBS,1982)

	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta S$ [J/(mol·K)]	$T^*$ [°C]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	M [g/mol]	Opslag- dichtheid [GJ/m <sup>3</sup> ]
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	116.4	276	149	1560	203.3	0.89
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	135.6	294	189	1560	167.2	1.27
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	71.3	146	215	1560	131.2	0.85
$\text{MgCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	83.5	141	318	1560	113.2	1.15
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	406.8	857	202	1560	203.3	3.12

Tabel 15 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van de reacties van calciumchloride hexahydraat (Iyimen-Schwarz, 1984 Meisingset 1986)

	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta S$ [J/(mol·K)]	$T^*$ [°C]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	M [g/mol]	Opslag- dichtheid [GJ/m <sup>3</sup> ]
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	117.1		- 30	1710	219.0	-
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	43.4	143	30	1710	219.0	0.34
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	121.2		- 46	1780	183.0	
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	30.6	96	46	1780	183.0	0.30
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	52.4		- 174	1850	147.0	
$\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	72.1-		- 260	2240	129.0	
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	362.0			1710	219.0	2.80

Tabel 16 Overzicht van de voor energieopslag relevante thermodynamische gegevens van de reacties van magnesiumsulfaat heptahydraat (NBS, 1982)

	$\Delta H$ [kJ/mol]	$\Delta S$ [J/(mol·K)]	$T^*$ [°C]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	M [g/mol]	Opslag- dichtheid [GJ/m <sup>3</sup> ]
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 1\text{H}_2\text{O}$	59.9	165	90	1680	246.5	0.41
$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	106.8	345	37	1680	228.5	0.79
$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	116.8	317	95	1680	192.4	1.02
$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	52.3	135	114	1680	156.4	0.56
$\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	75.4	154	216	2445	138.4	1.33
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	335.7	887	105	1680	246.5	2.29
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	411.1	1,041	122	1680	246.5	2.80



Het silicium proces wijkt op de volgende punten af van het basisproces in Figuur 2 dat als uitgangspunt is genomen voor deze studie:

1. Er zijn diverse nevenreacties nodig voor het bedrijven van het basisproces. Daardoor kan de productie van de stoffen B en A (silicium respectievelijk zuurstof) uit C (kiesel; zand) alleen economisch haalbaar zijn als dit op grote schaal plaatsvindt, ofwel in een industrieel proces.
2. Het geproduceerde silicium moet vervoerd worden ten behoeve van gebruik in een lokaal proces zoals een gebouwverwarmingsinstallatie.
3. Na verbranding moet het geproduceerde zand terug vervoerd worden naar de industriële procesinstallatie, of lokaal worden gebruikt voor bijvoorbeeld landophoging.

## 2.5.2 Schatting van het theoretisch haalbare systeemrendement van het silicium proces

Uit de publicatie [Auner, Holl 2003] is niet zomaar de conclusie te trekken dat het silicium proces energetisch gezien met voldoende rendement bedreven kan worden. In deze paragraaf wordt daarom een schatting van het theoretisch haalbare systeemrendement gegeven. Dit is hier gedefinieerd als het percentage zonne-energie dat maximaal via het proces in silicium kan worden opgeslagen

### 2.5.2.1 Energieopbrengst voor een vereenvoudigd reactieschema

Het vereenvoudigde reactieschema van het cyclische proces is weergegeven in Tabel 17. De standaard thermodynamische data voor dit proces zijn weergegeven per mol Si (1 mol silicium heeft een massa van 28 gram). Als reacties 1 t/m 6 zijn doorlopen is het kringproces rond.

Om de thermodynamische berekening te vereenvoudigen is elke stap in Tabel 17 zodanig opgezet dat de aanwezige atomen steeds dezelfde zijn.

Het proces in reactie 1 speelt zich in werkelijkheid af in de gebouwde omgeving zonder de genoemde hulpstoffen. Dus alleen het verbrandingsproces  $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$  treedt daar op. De stappen 2 tot en met 6 spelen zich af in een industriële procesinstallatie.

Tabel 17 Vereenvoudigd cyclisch reactieschema van het silicium proces

No.	Reactievergelijking				$\Delta_r H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)
	reagerende stof	hulpstof (reageert niet)	product	hulpstof (reageert niet)		
1	$\text{Si} + \text{O}_2 +$	$4 \text{ HF} + 4 \text{ Na}$	$\rightarrow \text{SiO}_2 +$	$4 \text{ HF} + 4 \text{ Na}$	-859	-805
2	$\text{SiO}_2 + 4 \text{ HF} +$	$4 \text{ Na}$	$\rightarrow \text{SiF}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} +$	$4 \text{ Na}$	-185	-91
3	$\text{SiF}_4 + 4 \text{ Na} +$	$2 \text{ H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Si} + 4 \text{ NaF} +$	$2 \text{ H}_2\text{O}$	-728	-658
4	$4 \text{ NaF} +$	$\text{Si} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	$\rightarrow 4 \text{ Na} + 2 \text{ F}_2 +$	$\text{Si} + 2 \text{ H}_2\text{O}$	+2276	+2164
5	$2 \text{ H}_2\text{O} +$	$\text{Si} + 4 \text{ Na} + 2 \text{ F}_2$	$\rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 +$	$\text{Si} + 4 \text{ Na} + 2 \text{ F}_2$	+572	+474
6	$2 \text{ H}_2 + 2 \text{ F}_2 +$	$\text{Si} + \text{O}_2 + 4 \text{ Na}$	$\rightarrow 4 \text{ HF} +$	$\text{Si} + \text{O}_2 + 4 \text{ Na}$	-1076	-1084

Reactie 1 kan worden gebruikt als representatie van het silicium verbrandingsproces dat de warmte opwekt die nodig is voor verwarming van het huis en tapwater (859 kJ per mol Si).

Om dit Si te maken uit  $\text{SiO}_2$  zijn de reacties 2 t/m 6 nodig. Van deze reacties verlopen alleen reactie 4 (ontleding van NaF in elementen) en reactie 5 (ontleding van water in elementen) niet spontaan. Deze processen kunnen m.b.v. elektrolyse worden uitgevoerd en de benodigde elektrische energie kan m.b.v. zonne-energie worden opgewekt. De benodigde hoeveelheid elektrische energie bedraagt minimaal de standaard Gibbs energie, dus 2164 kJ voor de ontleding van 4 mol NaF en 474 kJ voor de ontleding van 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

Niet meegenomen is dat de elektrolyse van NaF vereist dat dit zout moet worden gesmolten (smeltpunt  $993^\circ\text{C}$ ), maar de benodigde warmte kan waarschijnlijk worden geleverd door de exotherme reacties 2, 3 en 6, eventueel aangevuld met zonnearmte.

Conclusie: voor de productie van 1 mol Si (= 28 gram) is 2638 kJ elektrische energie (uit zonne-energie) nodig; hiermee kan 859 kJ warmte worden geleverd voor gebouwverwarming en tapwater verwarming.

Voor de berekening van de thermodynamische gegevens zijn de volgende gegevens gebruikt [Weast, 1977]:

Tabel 18 Brongegevens voor berekening van de maximale opbrengst van het silicium proces

Substance	$T_m$ (°C)	$T_b$ (°C)	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)
SiO <sub>2</sub>	1610		-859	-805
SiF <sub>4</sub>	-90	-86	-1548	-1506
NaF	993		-569	-541
H <sub>2</sub> O	0	100	-286	-237
HF	-83	20	-269	-271

### 2.5.2.2 Systeemrendement bij opslag van zonne-energie

Het theoretisch haalbare rendement van het silicium opslagproces is volgens voorgaande paragraaf:

$$Q_{th\_Si} = -859 \text{ kJ} \quad \eta_{proces} := \left| \frac{Q_{th\_Si}}{Q_{el\_zon}} \right| \quad \Rightarrow \quad \eta_{proces} = 33\%$$

$$Q_{el\_zon} = 2638 \text{ kJ}$$

Voor een schatting van het theoretisch haalbare systeemrendement moet ook het rendement van de elektriciteitopwekking via zonne-energie mee worden gerekend. Voor de lokaties Nederland en Californië zijn de volgende representatieve kentallen genomen op basis van rendementgetallen van PV-panelen, de "solar thermal trough Rankine cyle" en de "Stirling solar dish":

$$\eta_{zonnecentrale} := \begin{pmatrix} 10 \\ 25 \end{pmatrix} \% \quad \begin{array}{l} \bullet \text{ Nederland (veel diffuse zonnestraling)} \\ \bullet \text{ Californië (veel directe zonnestraling)} \end{array}$$

Vermenigvuldigen van het procesrendement met het opwekkingsrendement voor elektriciteit geeft de volgende waarden voor het theoretisch haalbare systeemrendement:

$$\eta_{systeem} = \begin{pmatrix} 3.3 \\ 8.1 \end{pmatrix} \% \quad \begin{array}{l} \bullet \text{ Nederland (veel diffuse zonnestraling)} \\ \bullet \text{ Californië (veel directe zonnestraling)} \end{array}$$

Het theoretisch haalbare systeemrendement is dus met de beste technieken ongeveer 8% in landen met veel directe zonnestraling. De systeemrendementgetallen laten zien dat dit proces niet geschikt voor landen met relatief weinig directe zonnestraling. De belangrijkste reden is dat het proces voornamelijk loopt op elektriciteit in plaats van warmte.

Voor de berekening van het theoretisch haalbare systeemrendement van het silicium opslagproces is ervan uitgegaan dat de rendementen van de benodigde deelreactiestappen vrijwel 100% zijn. Voor een juiste beoordeling van het berekende resultaat moet echter de invloed van deelrendementen van minder van 100% beschouwd worden. Een rendement van 95% voor elke reactiestap levert voor een 6-staps chemische reactie een reactierendement van



circa 73%. Bij een rendement van 80% per reactiestap wordt dit circa 26%. Het proces kan dus alleen succesvol zijn als de deelrendementen dicht bij 100% liggen.

In de literatuur wordt echter ook melding gemaakt van onderzoek naar een veel eenvoudiger elektrochemische reactie voor het produceren van silicium uit siliciumdioxide [35]. Deze methode zou een hoger reactierendement kunnen halen.

Het theoretisch haalbare systeemrendement is laag. Er wordt echter uit een volop verkrijgbare natuurlijke grondstof (kieselzand) een energetisch hoogwaardige en stabiele silicium brandstof verkregen met een zeer hoge energiedichtheid en een vrijwel onbeperkte houdbaarheid (indien afgeschermd van vrije lucht opgeslagen). Dit impliceert lage materiaalkosten, lage opslagkosten en lage vervoerkosten per energie-eenheid.

Daardoor zou dit proces toch economisch rendabel kunnen zijn.

Een nog op te lossen probleem is het gedoseerd en beheerst verbranden van het silicium (vermogensregeling). Het verbrandingsproces moet naar willekeur te activeren zijn. Omdat bij dit verbrandingsproces geen gassen ontstaan, maar alleen een vaste stof ( $\text{SiO}_2$ ), zal hiervoor een compleet nieuw verbrandingsconcept moeten worden ontwikkeld.

### 3. BIJLAGE: RESULTATEN VAN THERMISCHE ANALYSE EXPERIMENTEN

#### 3.1 Ontleding van basisch magnesiumcarbonaat $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

De ontleding van het mineraal “dipengite”, ook wel genoemd “basic magnesiumcarbonate” of “magnesiumcarbonatehydroxide”, is onderzocht met behulp van TG-DTA. Het materiaal is geleverd door Sigma. De experimenten zijn uitgevoerd in een stikstofatmosfeer. De resultaten laten zien dat het massaverlies, op het verlies van een zeer kleine hoeveelheid massa (ca. 1%, waarschijnlijk een hoeveelheid niet gebonden vocht) bij lage temperatuur ( $< 150^\circ\text{C}$ ) na, plaats vindt in drie stappen:

Tabel 19 Gemeten massaverlies bij ontleding van dipengite

Temperatuurbereik	Gemeten massaverlies
1. ca. $150^\circ\text{C}$ tot ca. $325^\circ\text{C}$	14%
2. ca. $325^\circ\text{C}$ tot ca. $490^\circ\text{C}$	36%
3. ca. $490^\circ\text{C}$ tot ca. $550^\circ\text{C}$	4%.

Alle drie de stappen gaan gepaard met een endotherm warmte-effect. In de derde stap lijkt er echter sprake van een exotherm effect, gesuperponeerd op het brede endotherme effect. Bij experimenten uitgevoerd met een opwarmingsnelheid van 10 K/min tot 20 K/min resulteert dit in een endotherme dubbelpiek. Bij experimenten uitgevoerd met een lage opwarmingsnelheid (2 K/min) is echter een zeer scherpe exotherme piek te zien juist boven  $500^\circ\text{C}$ . Het exotherme effect wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door een overgang naar een stabielere kristalstructuur.

Op grond van de resultaten wordt het ontledingsschema in Tabel 20 verwacht.

Tabel 20 Verwacht ontledingsschema en daaruit berekend massaverlies van dipengite

Ontledingstap	Berekend massaverlies
1. $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$	18.6%
2. $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{MgO})_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4 \text{CO}_2$	36.3%
3. $(\text{MgO})_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 5 \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	3.7%

De theoretisch berekende massa-afname voor deze stappen in Tabel 20 komt vrij goed overeen met de gemeten waarden uit Tabel 19.

#### 3.2 Ontleding van magnesiumcarbonaat $\text{MgCO}_3$

Er zijn ook TG-DTA experimenten uitgevoerd aan magnesiumcarbonaat. Het materiaal is geleverd door Acros organics. De experimenten zijn uitgevoerd in een  $\text{CO}_2$ -atmosfeer. Opvallend is dat ook nu massaverlies is waargenomen in vier stappen:

Tabel 21 Gemeten massaverlies bij ontleding van magnesiumcarbonaat

Temperatuurbereik	Gemeten massaverlies
1. tot ca. 100°C	1.5%
2. ca. 100°C tot ca. 300°C	14%
3. ca. 300°C tot ca. 525°C	19%
4. ca. 525°C tot ca. 625°C	21%.

Alle stappen gaan gepaard met een endotherm warmte-effect. Bij ca. 525°C is bovendien een scherpe exotherme piek te zien, die waarschijnlijk wordt veroorzaakt door een overgang naar een stabielere kristalstructuur.

Het is waarschijnlijk dat de eerste stap wordt veroorzaakt door het verdampen van ongebonden vocht. Dat er daarnaast nog drie stappen worden waargenomen, duidt erop dat het onderzochte materiaal zeker geen zuiver magnesiumcarbonaat kan zijn: magnesiumcarbonaat zou in één stap moeten ontleden. In vergelijking met de waargenomen ontledingsstappen van “dipengite” (hierboven beschreven), zien we een significant verschil in de laatste twee stappen. Het totale massaverlies in de drie stappen is echter gelijk. Het lijkt daarom waarschijnlijk dat we met een soortgelijk mineraal hebben te maken.

Het tot 750°C opgewarmde materiaal (bij deze temperatuur rest waarschijnlijk magnesiumoxide) is ook in afkoeling gemeten (in een CO<sub>2</sub>-atmosfeer): er is geen significante massaverandering waargenomen. Hierdoor kunnen we concluderen dat gedurende de afkoeling geen magnesiumcarbonaat wordt gevormd. Ook is geen significante massatoename waargenomen toen materiaal, na te zijn opgewarmd tot 750°C, gedurende 5 uren isotherm werd gehouden bij 300°C en bij 200°C: er is dus geen (of slechts zeer weinig) carbonaat gevormd.

### 3.3 Reactie van magnesiumoxide MgO met CO<sub>2</sub>.

Om verder te onderzoeken of magnesiumcarbonaat kan worden gevormd uit magnesiumoxide is een hoeveelheid magnesiumoxide (geleverd door Aldrich) in een druk-DSC afgekoeld vanaf 400°C naar 200°C met een snelheid van 1 K/min; bij 200°C is onder isotherme condities de meting nog 30 min voorgezet. De meting ving aan in een luchtatmosfeer, maar door te spoelen met CO<sub>2</sub>-gas ontstond na ca. 10 minuten een CO<sub>2</sub>-atmosfeer met een constante druk van 2 bar. Er is geen significant warmte-effect waargenomen. Ook tijdens het weer opwarmen (snelheid 10 K/min) van het materiaal in deze atmosfeer naar 500°C is geen warmte-effect waargenomen. Hierdoor concluderen we dat er geen magnesiumcarbonaat is gevormd.

In de literatuur wordt door enkele auteurs gemeld [Zevenhoven, Kavaliauskaite, 2003] dat enkele onderzoekers in de USA de reactie van MgO met CO<sub>2</sub> met voldoende conversie plaats kunnen laten vinden in het temperatuurbereik 150 °C tot 250 °C bij een CO<sub>2</sub> gasdruk van 85 tot 125 bar.

In een vervolg op dit onderzoek zou kunnen worden nagegaan of dit perspectieven biedt voor toepassing in een energieopslag proces.

In een aantal gevallen wil de aanwezigheid van Li-ionen het verloop van vaste stof reacties wel eens bevorderen. Om dit voor de vorming van MgCO<sub>3</sub> uit MgO en CO<sub>2</sub> te onderzoeken is een hoeveelheid MgO gemengd (m.b.v. een stamper en mortier) met een kleine hoeveelheid LiCl. Met dit mengsel zijn een aantal TG-DTA metingen uitgevoerd in een CO<sub>2</sub>-atmosfeer (1 atm). Omdat LiCl een zeer hygroscopische stof is, zullen de monsters waaraan de metingen zijn verricht kunnen verschillen in watergehalte. Ook het LiCl gehalte is niet steeds gelijk; het gaat er hier slechts om om te kijken of Li de carbonaatvorming kan katalyseren.

De metingen resulteerden in de volgende waarnemingen. Bij verwarming tot 600°C werd tot 100°C wat massaverlies en een endotherm warmte-effect geregistreerd. Deze effecten zijn

veroorzaakt door verdamping van vocht. Vervolgens werd tussen ca. 200°C en 400°C een massatoename (tot 15 à 20%) en een exotherm warmte-effect waargenomen. Dit kan eigenlijk alleen maar worden verklaard door aan te nemen dat de vaste stof reageert met het gas, dus door vorming van carbonaat. Tussen ca. 400°C en 450°C is massaverlies en een endotherme piek waargenomen, waarschijnlijk veroorzaakt door de ontleding van carbonaat. Het massaverlies is steeds groter dan de toename in massa die werd waargenomen tussen 200°C en 400°C.

Tijdens het afkoelen vanaf 600°C naar kamertemperatuur is echter geen enkel significant effect waargenomen! Er is dus geen carbonaat gevormd tijdens de koeling. Na een aantal uren bij kamertemperatuur is een tweede opwarming tot 600°C uitgevoerd en ook tijdens deze meting is geen enkel significant effect geregistreerd. Ook nadat een monster een uur isotherm is gehouden bij 150°C zijn geen significante effecten waargenomen gedurende de verwarming van kamertemperatuur tot 500°C.

Uit deze resultaten concluderen we dat in de eerste opwarming van de gemaakte mengsels de vorming van magnesiumcarbonaat plaatsvindt. Nadat dit carbonaat door verdere verwarming weer is ontleed, is het echter veel moeilijker of onmogelijk om opnieuw carbonaatvorming te laten plaatsvinden. Hoewel het erop lijkt dat de toevoeging van Li-ionen de carbonaatvorming in eerste instantie bevordert, is het ook mogelijk dat niet specifiek Li de vorming katalyseert maar de combinatie Li + water (of zelfs water alleen). Dit laatste zou verklaren waarom het proces niet meer verloopt na de eerste opwarming: eventueel aanwezig water is dan verdampt!

### 3.4 Dehydratatie van magnesiumchloride hydraten

In referentie [2] zijn waarden voor de standaard vormingsenthalpie en vormings Gibbs energie van magnesiumchloride en magnesiumchloride-hydraten gevonden. Deze gegevens zijn in onderstaande tabel weergegeven. De weergegeven gegevens voor gasvormig water zijn overgenomen uit ref. [3].

*Tabel 22 Standaard vormings-enthalpie en standaard vormings Gibbs energie van magnesium-chloride en magnesium-chloride-hydraten*

Stof	$\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ (kJ/mol)	$\Delta_f G^\circ(298.15 \text{ K})$ (kJ/mol)
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	-2499	-2115
MgCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-1899	-1623
MgCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-1280	-1118
MgCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-966	-862
MgCl <sub>2</sub>	-641	-602
H <sub>2</sub> O (g)	-242	-229

Met deze gegevens zijn voor de verschillende dehydratatie-reacties de volgende waarden voor de reactie-enthalpieën en evenwichtstemperaturen geschat (warmtecapaciteitseffecten zijn verwaarloosd). De resultaten staan in Tabel 23.

Tabel 23 Reactie-enthalpieën  $\Delta_r H^\circ$  en evenwichtstemperaturen  $T_{eq}$  voor een aantal dehydratatiereacties

Reactie	$\Delta_r H^\circ$	$T_{eq}$	
	(kJ/mol)	(K)	(°C)
$MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O \uparrow$	116	422	149
$MgCl_2 \cdot 4H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O \uparrow$	136	461	188
$MgCl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MgCl_2 \cdot H_2O + H_2O \uparrow$	71	488	215
$MgCl_2 \cdot H_2O \rightarrow MgCl_2 + H_2O \uparrow$	83	480	207
Totaal	406		

NB: de geschatte evenwichtstemperaturen  $T_{eq}$  gelden voor een partiële waterdampdruk van 1 atmosfeer.

Er zijn ook TG-DTA metingen uitgevoerd aan magnesiumchloride en magnesiumchloridehydraten. Deze metingen zijn uitgevoerd in een stikstof atmosfeer. In eerste instantie is een hoeveelheid magnesiumchloride verwarmd tot 600°C om dit te drogen. Vervolgens werd een monstervaatje met een hoeveelheid van 45.29 mg “droog”  $MgCl_2$  geplaatst in een afgesloten potje waar ook een bakje met warm water instond. Dit warme water zorgt voor een vochtige atmosfeer zodat het  $MgCl_2$  gemakkelijk water kan opnemen. Na enige tijd is de massa van de inhoud van het monstervaatje toegenomen tot 59.81 mg (dus: de hoeveelheid opgenomen vocht is 14.52 mg). Dit materiaal is in de TG-DTA verwarmd tot 600°C met een opwarmnelheid van 10 K/min. Tot ca. 320°C werd een massaverlies van 18 mg waargenomen. In dit temperatuurgebied is ook een endotherm effect geregistreerd. Het massaverlies lijkt in een aantal stappen plaats te vinden. Deze stappen worden echter niet gescheiden van elkaar waargenomen. Ook tussen ca. 425°C en 525°C is massaverlies (4 mg) en een endotherme piek waargenomen. In totaal is gedurende deze meting de massa dus met 22 mg afgenomen! De gemeten massa-afname is dus groter dan de gemeten toename van de massa door opname van water. Het “residue”, dat na bovenstaande meting in het vaatje achter is gebleven (38.10 mg) werd gedurende een nacht in de gelegenheid gesteld om vocht op te nemen: de massatoename was 81.16 mg en het monster had een vochtig uiterlijk. In een volgende TG-DTA meting werd wederom een groter massaverlies waargenomen dan de hoeveelheid vocht die is opgenomen. De conclusie is dat er meer gebeurt dan het simpele verdampen van water! Een mogelijke verklaring is het optreden van de volgende reactie naast de genoemde dehydratatiestappen :





## 4. BIJLAGE: SIMULATIEMODEL IN SIMULINK

### 4.1 Inleiding

Het procesmodel van Figuur 2 model is gebouwd in de simulatieomgeving Simulink [The Mathworks, 2003]. De blokschematische weergave van het model in Simulink is gegeven in Figuur 27.

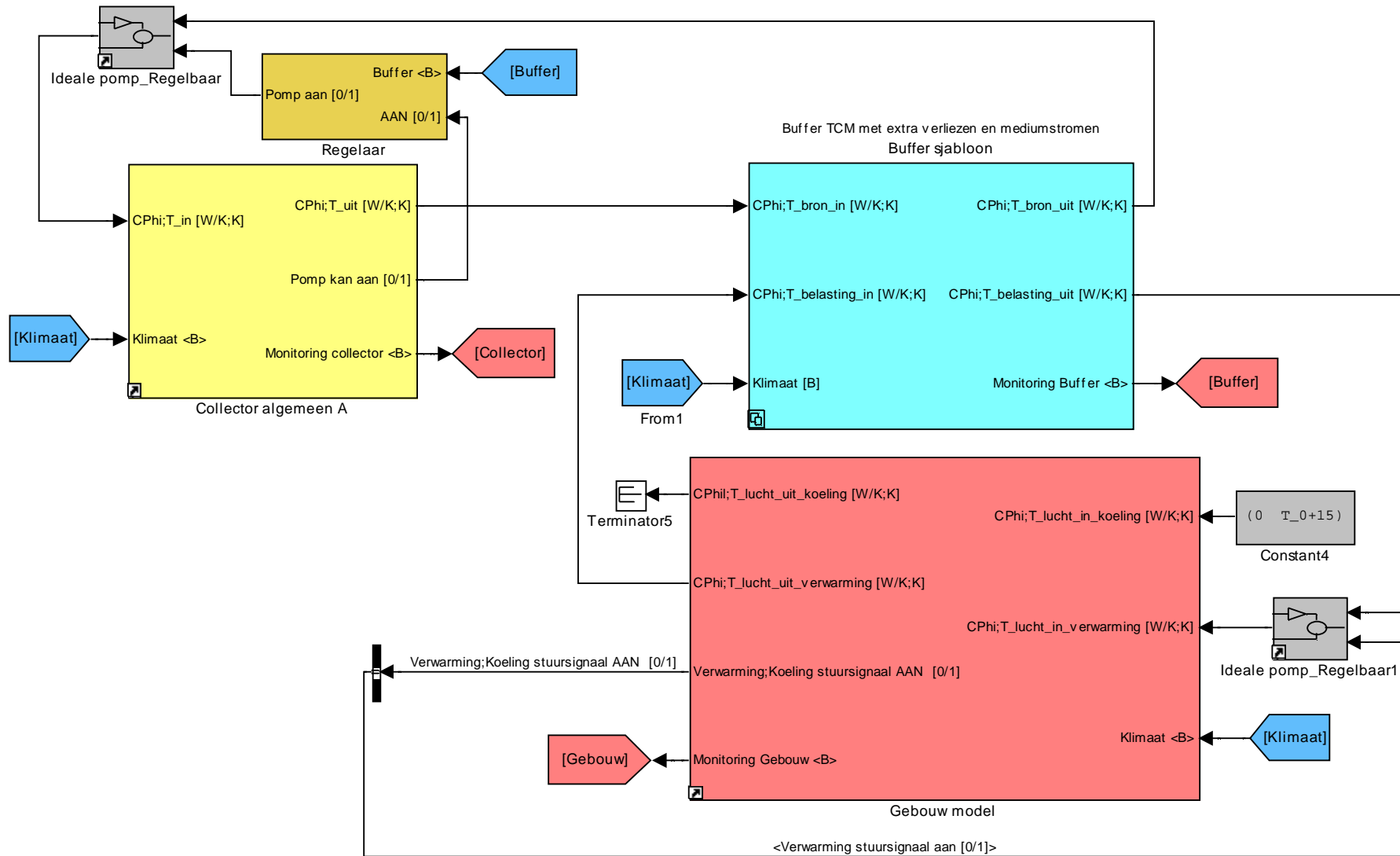
Een zonnecollector levert, afhankelijk van de klimatologische omstandigheden zoals buitentemperatuur en zoninstraling, warmte toe aan een TCM seizoenbuffer module. Deze module bevat het basisproces van Figuur 2. De toegevoerde warmte wordt hier opgeslagen door een TCM (stof C) door middel van verwarming te scheiden in een chemisch stoffenpaar A en B.

Het woonhuis onttrekt, afhankelijk van de klimatologische omstandigheden, warmte aan de TCM seizoenbuffer module. De installatie wordt volledig duurzaam bedreven als gedurende een heel jaar het woonhuis bij aanwezigheid van de bewoners door de TCM seizoenbuffer module kan worden verwarmd op een ruimtetemperatuur van tenminste 20 °C.

De hoofdblokken zijn met elkaar verbonden middels de "capacity rates" en temperaturen van de materiestromen (meestal water) die rondgepompt worden. De "capacity rate" is gedefinieerd als het product van specifieke warmtecapaciteit [ $J/(kg \cdot K)$ ] en debiet [ $kg/s$ ], met dimensie [ $W/K$ ].

De buffer in het model is een zogenaamd "Buffersjabloon". Dit wil zeggen dat dit blokmodel verschillende buffers met dezelfde in- en uitgangen bevat waarvan er maar één tegelijk actief kan zijn. In dit geval bevat dit blok een TCM buffer en een PCM buffer. De PCM buffer wordt in dit rapport gebruikt voor de simulatie van een buffer met verwarmd water, waarbij de faseovergangen (het vriespunt en het kookpunt) niet overschreden worden.

Teneinde de gekozen buffer niet te overladen schakelt de regelaar in Figuur 27 de pomp van de zonnecollector uit als de ladingstoestand groter dan 1 dreigt te worden. In de volgende paragrafen worden de deelmodules van het model in meer detail beschreven.



Figuur 27 Blokschematische weergave van het simulatiemodel in Simulink



## 4.2 Klimaat

De module “Klimaat” in Figuur 27 bevat klimaatgegevens van De Bilt van het KNMI [KNMI] voor een standaard kalenderjaar. Hiervan worden in het model met name de zoninstraling, de buitentemperatuur en de windsnelheid gebruikt.

De dynamische simulatie start steeds op 1 juli van het jaar, ofwel midden in de zomer.

## 4.3 Zonnecollector

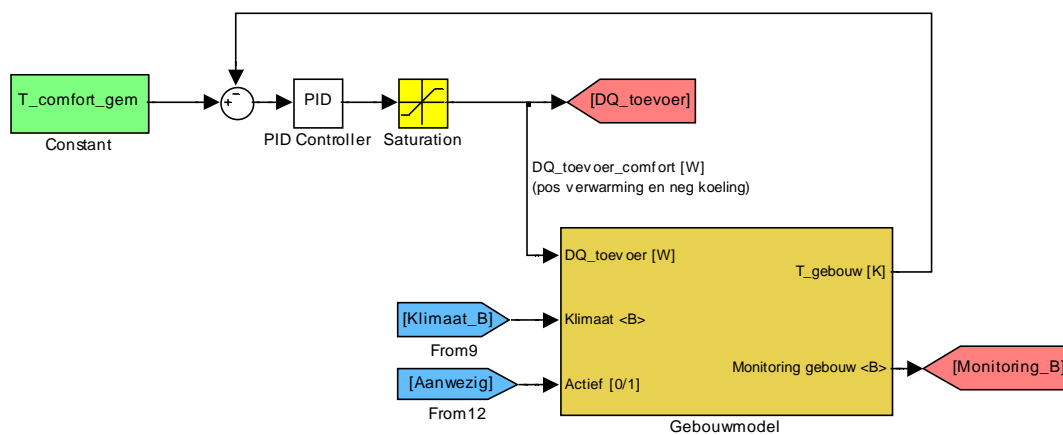
De module “Collector Algemeen A” is gemodelleerd volgens de parameters van een commercieel verkrijgbare vacuümbuiscollector van het zogenaamde “Sydney-type” [Microtherm, 2003]. In het model staat de collector onder hoek 30 graden met de horizontaal, en op het zuiden gericht.

Het benodigde collectoroppervlak wordt in de dynamische simulatie per type TCM of PCM bepaald door dit in een recursief proces af te stemmen op de prestaties van de seizoenbuffer module voor het betreffende opslagmateriaal.

## 4.4 Woonhuis

Voor het woonhuis is een vereenvoudigd model voor een vrijstaande woning gebruikt dat een warmtevraag oplevert die representatief is voor nieuwbouw. Het parameters van het woonhuis zijn gegeven in Tabel 24.

De warmtevraag van het woonhuis, exclusief koeling en exclusief tapwater verwarming, bedraagt ongeveer 35 GJ ofwel evenveel energie als ongeveer in 1000 m<sup>3</sup> aardgas zit. Hierin is het CV-rendement voor aardgas nog niet meegeteld. Als uitgegaan wordt van 90% CV-rendement voor ruimteverwarming, dan is 35 GJ warmtevraag equivalent met ongeveer 1100 m<sup>3</sup> aardgas.



Figuur 28 Blokschematische weergave in Simulink van de "Testbank" voor het gebouwmodel.

In de tabel zijn ook zogenaamde "Testbank" simulatieresultaten gegeven. Dit betreft de prestaties van het gebouw indien dit voorzien is van een koel- en verwarmingsinstallatie met een zeer groot thermisch vermogen. Het simulatieschema van de "Testbank" is gegeven in Figuur 28. De prestaties in de "Testbank" situatie zijn nodig om de buffer en collector juist te kunnen dimensioneren op het woonhuis.

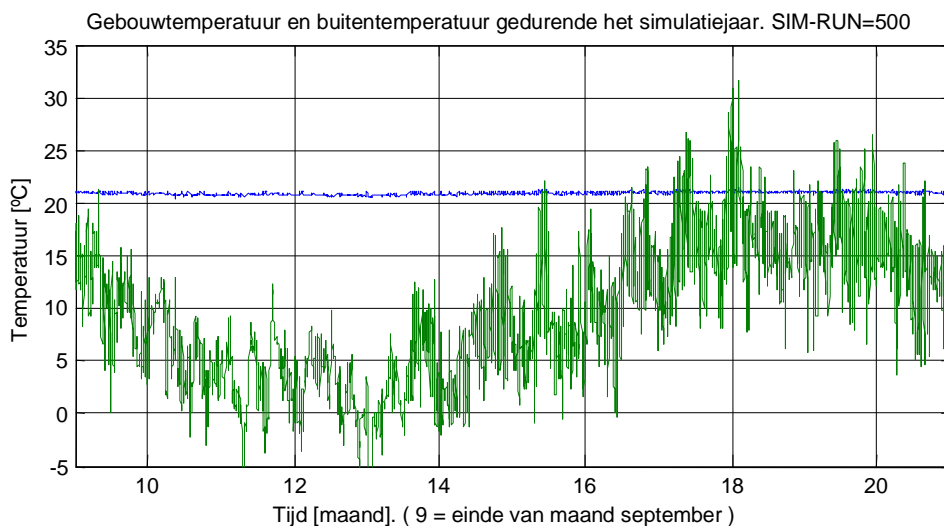
Tabel 24 Beschrijving en karakteristieke simulatieresultaten van het woonhuis

OMSCHRIJVING	WAARDEN	EENHEID
<b>KLIMAAT/ ZONINSTRALING</b>		
Lokatie	NL	[-]
Buitemtemperatuur (min,gem,max)	-10 ; 9.5 ; 32	[°C]
Maximale horizontale zoninstraling	290 ; 610 ; 900	[W/m <sup>2</sup> ]
Gebouwgevelorientatie	zuid-west-noord-oost	[-]
<b>GEBOUWGEOMETRIE</b>		
Gebouwtype	VRIJSTAAND WOONHUIS	[]
Gebouw geometrie	blok	[]
Bouwmateriaal	baksteen	[-]
Breedte gebouw	5	[m]
Lengte gebouw	10	[m]
Gevelhoogte	7.5	[m]
Gevelmuurdikte	0.24	[m]
Aantal woonlagen	3	[1]
Woonlaag buitenhoogte	2.5	[m]
Buitenvolume	380	[m <sup>3</sup> ]
Binnenvolume	280	[m <sup>3</sup> ]
Oppervlak woonlaag	50	[m <sup>2</sup> ]
Binnenoppervlak woonlaag	43	[m <sup>2</sup> ]
<b>GEBOUW BEWONING</b>		
Aantal bewoners	3	[1]
Aanwezigheidschema per weekdag	1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1 ; 1	[0/1]
Aanwezigheidsschema per dag (beginuur,aanwezigheidsduur)	7 ; 16 ;	[uur]
Warmteproductie per persoon	100	[W/persoon]
Verbruik kantoorapparatuur per persoon	100	[W/persoon]
Verbruik verlichting per persoon	120	[W/persoon]
<b>GEBOUW VENTILATIE</b>		
Ventilatiedebit per persoon	35	[m <sup>3</sup> /hr]
Ventilatievoud (laag,middel,hoog)	0.23 ; 0.46 ; 0.92	[1/hr]
Warmterugwinning fractie	0	[1]
<b>GEBOUW INFILTRATIE</b>		
Referentie windsnelheid	4	[m/s]
Referentie infiltratievoud	0.3	[1/hr]
<b>GEBOUW RAMEN</b>		
Raamoppervlak (zuid,west,noord,oost)	7.5 ; 3.8 ; 3.8 ; 0 ;	[m <sup>2</sup> ]
Zontoetredingfactor van ramen (zuid,west,noord,oost)	0.6 ; 0.6 ; 0.6 ; 0.6 ;	[1]
Uc-waarde van ramen inclusief kozijnen (zuid,west,noord,oost)	1 ; 1 ; 1 ; 1 ;	[W/(m <sup>2</sup> ·K)]
Fractie zonlicht die wordt tegengehouden door de zonwering (zuid,west,noord,oost)	0.4 ; 0.4 ; 0.4 ; 0.4 ;	[1]
Drempelwaarde zoninstraling op zuidraam voor activering zonwering	400	[W/m <sup>2</sup> ]
<b>GEBOUW THERMISCHE PARAMETERS</b>		
Warmtegeleidingscoëfficiënt van isolatie	0.028	[W/(m·K)]
Isolatie dikte buitengevel	0.08	[m]
Warmtegeleiding van gebouwschil	100	[W/K]
Warmtegeleiding van gevel	89	[W/K]
Warmtegeleiding van ramen	15	[W/K]

OMSCHRIJVING	WAARDEN	EENHEID
Thermische tijdconstante van gebouw	4.1	[dag]
<b>GEBOUW COMFORTREGELING</b>		
Comforttemperatuur instellingen bij bewoning (min,gem,max)	20 ; 21 ; 22	[°C]
Gebouwtemperatuur instellingen zonder bewoning (min,nacht,dag,max)	10 ; 15 ; 30 ; 35 ;	[°C]
<b>GEBOUW TESTBANK SIMULATIERESULTATEN</b>		
Gebouwtemperatuur buitenzone (max,min)	22 ; 20 ;	[°C]
Gebouwtemperatuur binnenzone (max,min)	21 ; 21 ;	[°C]
Maximaal verwarmingsvermogen en koelvermogen	5.3 ; -5.3 ;	[kW]
Warmtevraag gebouw (verwarming,koeling)	34 ; -15 ;	[GJ]
Maximaal optredend infiltratievoud (afhankelijk van windsnelheid)	4.2	[1/hr]
Interne warmtelast plus warmtevraag gebouw (verwarming,koeling)	47 ; -7.9 ;	[GJ]
Aanwezigheidsuurgemiddelde temperatuuroverschrijding buitenzone (max,min)	0 ; 0 ;	[K]
Aanwezigheidsuurgemiddelde temperatuuroverschrijding binnenzone (max,min)	0 ; 0 ;	[K]

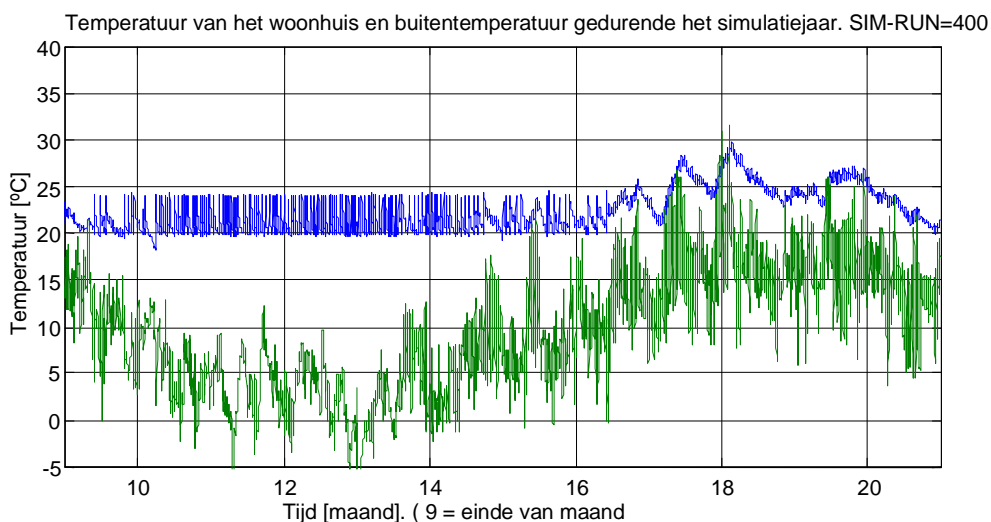
Voor de door de bewoners opgewekte interne warmtelast is een “actief-schema” c.q. “aanwezigheidschema” aangehouden, plus een continue achtergrondbelasting. Volgens dit schema wordt ook de ventilatie van het gebouw gestuurd. De infiltratie is afhankelijk genomen van de windsnelheid buiten.

Het karakteristiek temperatuurverloop van het woonhuis in de "Testbank" is gegeven in Figuur 29. In de uiteindelijke simulatie van Figuur 27 wordt het gebouw gedurende de zomer niet gekoeld, waardoor de binnentemperatuur tijdelijk op kan lopen tot circa 25 à 30 graden Celsius .



*Figuur 29 Temperatuurverloop van het woonhuis in de "Testbank". Als referentie is ook de buitentemperatuur gegeven. Het simulatiejaar begint op 1 oktober.*

Dit is te zien in Figuur 30, waar de temperatuur in het woonhuis gedurende een werkelijk simulatiejaar is weergegeven.



Figuur 30 Temperatuurverloop van het woonhuis tijdens simulatie 400. Als referentie is ook de buitentemperatuur gegeven. Het simulatiejaar begint op 1 oktober.

#### 4.5 TCM seizoenbuffer procesmodel (Simulink)

In het onderstaande wordt de werking van de simulatiemodule “TCM seizoenbuffer” in het Simulink blokschema van Figuur 27 beschreven. De werking van deze module komt overeen met die van het basisproces in Figuur 2.

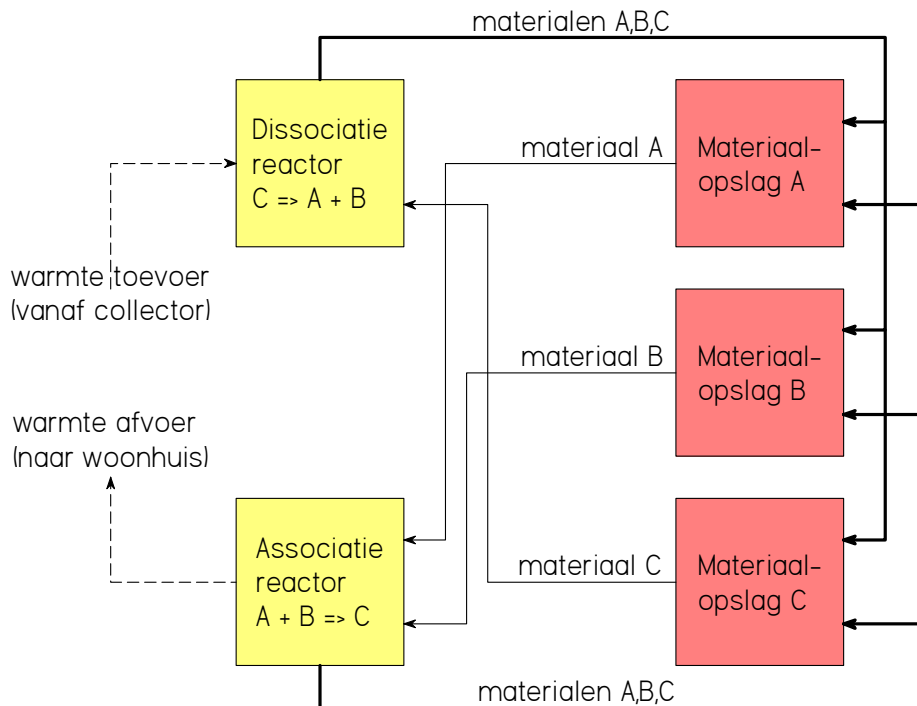
Een vereenvoudigde blokschematische weergave van het TCM seizoenbuffer model staat in Figuur 31. De TCM seizoenbuffer procesmodule in Figuur 31 bestaat uit de twee chemische reactoren en drie opslagvaten voor de materialen A,B en C.

Als warmte wordt toegevoerd aan de dissociatiereactor, dan voert deze stof C uit Materiaalopslag C aan, die vervolgens wordt verhit en omgezet in stoffen B en A, die daarna opgeslagen worden in respectievelijk Materiaalopslag B en A.

Als een extern proces warmte wil onttrekken aan de associatiereactor, dan voert deze stoffen B en A uit respectievelijk Materiaalopslag B en A aan, en zet deze om in stof C. Dit gaat gepaard met ontwikkeling van warmte, die wordt onttrokken aan de reactor ten behoeve van het externe proces. De gevormde stof C wordt vervolgens afgevoerd naar Materiaalopslag C.

Tijdens een chemische reactie moeten de materialen over een relatief grote ruimte verdeeld worden. Teneinde het totale volume van de installatie zoveel mogelijk te beperken moet een reactor daarom een relatief klein volume beslaan. In het model is dit gerealiseerd door aan de reactoren geen volume toe te kennen. Alle volume in het model is toegekend aan de opslagvaten voor de materialen C,B en A. Dit levert het kleinste volumebeslag van de installatie op.

De werking van de deelmodules het TCM seizoenbuffer model wordt in het onderstaande meer in detail toegelicht.



*Figuur 31 Vereenvoudigde blokschematische weergave van het procesmodel in de TCM seizoenbuffer module*

#### 4.5.1 Niet vermijdbare opslag- en transportverliezen

In de simulatie zijn alleen opslag- en transportverliezen meegeteld die zeker niet kunnen worden vermeden. Het betreft dan volumeverlies, transportverlies en verlies voor het malen van vaste reactieproducten t.b.v. compacte opslag.

Een vaste stof kan niet opgeslagen worden met dezelfde dichtheid als het getal van zijn soortelijke massa. In de praktijk worden dus de componenten B en C als granulaat opgeslagen.

Richtwaarden hiervoor zijn ontleend aan een praktische meting aan keukenzout en de commerciële gegevens van slijpmaterialen ("abrasives"). Voor een redelijk fijn granulaat c.q. poeder blijkt dan een opslagvolume gehaald te kunnen worden dat circa 1.5 maal het volume van de zuivere stof is.

Deze "granulaatfactor" is voor de componenten B en C gesteld op 1.5 (A is een gas of vloeistof).

Het materiaaltransport kost energie. Aangezien het voornamelijk vaste stof transport betreft is hiervoor als referentie genomen het energiegebruik van een lopende band ("feeder").

Dit is gesteld op 10 kJ/kg per materiestroom.

Tijdens de reactie kan niet zomaar verwacht worden dat de vaste reactieproducten als fijn granulaat vrijkomen. Daarom is gesteld dat het reactieproduct gemaal moet worden.

Een richtwaarde hiervoor is ontleend aan literatuurwaarden voor het malen en breken van natuurgips op industriële schaal.

Voor het malen is per materiestroom een energiegebruik van 50 kJ/kg genomen.

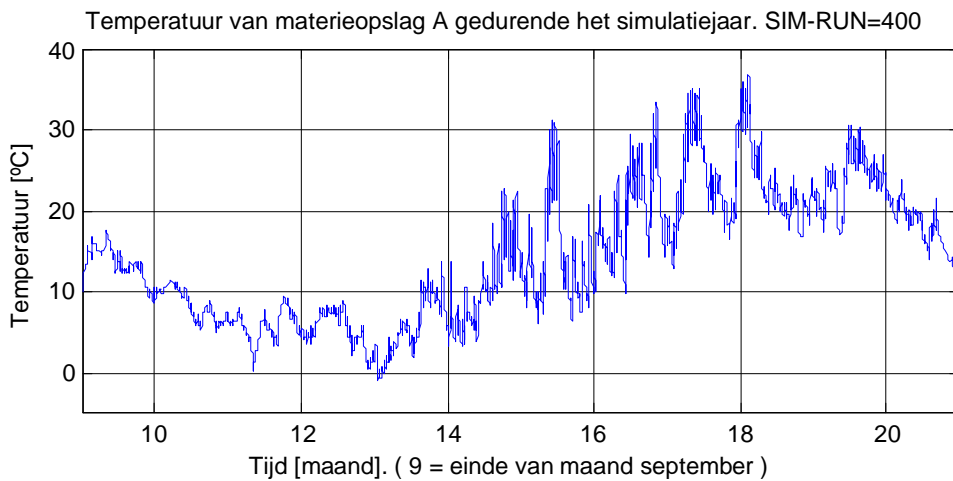
In de simulatie is het verlies voor malen en transport gesteld op 50+10=60 kJ/kg voor elke materiestroom A, B en C, ongeacht zijn fasetoestand.

#### 4.5.2 Materiaalopslag model

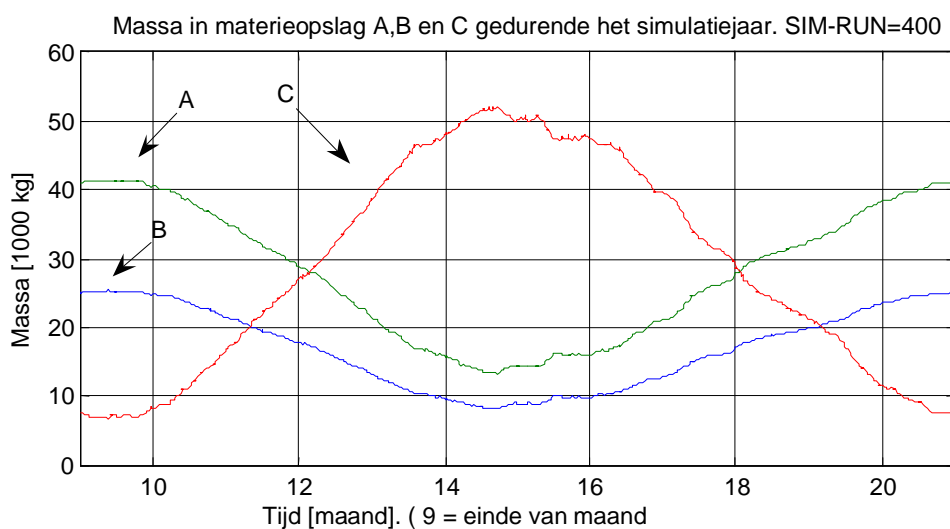
Een materiaalopslag bestaat in tegenstelling tot een reactor een groot volume. In een materiaalopslag worden de massatoename en de enthalpietoeename ten gevolge van de binnenkomende en uitgaande massastroom berekend. Omdat dan de totale enthalpie bekend is, kan vervolgens wordt uitgerekend welke gemiddelde opslagtemperatuur hoort bij de werkdruk (1 atmosfeer) van het opslagvat. Omdat van de enthalpiefunctie van het materiaal gebruik wordt gemaakt, zijn hierin ook de effecten van faseovergangen meegerekend.

Ten gevolge van een inkomende hete materiaalstroom zal het opslagvat opwarmen. Het vat zal dan warmte afstaan aan de omgeving. Dit is gemodelleerd met een warmtegeleiding tussen opslagvat en omgeving van 100 W/K. Omdat in het simulatiemodel de warmte in het opslagvat niet gebruikt wordt verwarming van bijvoorbeeld tapwater, is een zwakke warmte-isolatie gekozen.

In Figuur 32 is het temperatuurverloop van materieopslag A weergegeven tijdens simulatie 400. Het verloop van de massahoeveelheid in materieopslag A, B en C tijdens dezelfde simulatierun is gegeven in Figuur 33.



*Figuur 32 Verloop van de temperatuur in materiebuffer A gedurende het simulatiejaar.*



*Figuur 33 Verloop van de massa in de materiebuffers gedurende het simulatiejaar.*

### 4.5.3 Dissociatiereactor

Als warmte wordt toegevoerd aan de dissociatiereactor, dan voert deze stof C uit Materiaalopslag C aan, die vervolgens wordt verhit en omgezet in stoffen B en A, die daarna opgeslagen worden in respectievelijk Materiaalopslag B en A.

De toegevoerde warmte is ten gevolge van warmtelek naar de omgeving niet geheel beschikbaar voor de chemische reactor. Dit is gemodelleerd met een warmtegeleiding tussen reactor en omgeving. Deze warmtegeleiding wordt per type TCM met bijbehorende reactietemperatuur berekend, door uit te gaan van een nominaal warmteverlies van 1%. De praktisch optredende waarde van de warmtegeleiding tussen reactor en omgeving ligt in de orde van 2 tot 3 W/K.

De reactietemperatuur van de dissociatiereactor is 20 °C hoger gekozen dan de evenwichttemperatuur van de reactie bij 1 atmosfeer.

De chemische reactie is gemodelleerd door de ingaande en uitgaande massastromen terug te rekenen naar standaardomstandigheden (1 atmosfeer, 25 °C). Het enthalpieverschil tussen de ingaande en uitgaande massastromen en de standaardomstandigheden wordt geacht verlieswarmte te zijn. Vervolgens kunnen de ingaande massastroom C en de uitgaande massastroom bestaande uit B en A volgens de reactievergelijking bij standaard omstandigheden worden doorgerekend.

De omzetting van C naar B en A is niet-ideaal gemodelleerd met een omzettinggraad van 80% (massafractie). Dit is een behoorlijk hoge omzettingsgraad die geldt voor een goed geoptimaliseerd proces. Er zal dus 20% (massafractie) C overblijven, die echter wel in de reactor mee wordt verwarmd en daarna naar Materiaalopslag C wordt vervoerd waar het weer afkoelt.

### 4.5.4 Associatiereactor

Als een extern proces warmte wil onttrekken aan de associatiereactor, dan voert deze stoffen B en A uit respectievelijk Materiaalopslag B en A aan, en zet deze om in stof C. Dit gaat gepaard met ontwikkeling van warmte, die wordt onttrokken aan de reactor ten behoeve van het externe proces. De gevormde stof C wordt vervolgens afgevoerd naar Materiaalopslag C.

De toegevoerde warmte is ten gevolge van warmtelek naar de omgeving niet geheel beschikbaar voor de chemische reactor. Dit is gemodelleerd met een warmtegeleiding tussen reactor en omgeving. Deze warmtegeleiding wordt per type TCM met bijbehorende reactietemperatuur berekend, door uit te gaan van een nominaal warmteverlies van 1%. De praktisch optredende waarde van de warmtegeleiding tussen reactor en omgeving ligt in de orde van 2 tot 3 W/K.

De reactietemperatuur van de associatiereactor is 20 °C lager gekozen dan de evenwichttemperatuur van de reactie bij 1 atmosfeer.

De chemische reactie is gemodelleerd door de ingaande en uitgaande massastromen terug te rekenen naar standaardomstandigheden (1 atmosfeer, 25 °C). Het enthalpieverschil tussen de ingaande en uitgaande massastromen en de standaardomstandigheden wordt geacht verlieswarmte te zijn. Vervolgens kunnen de ingaande massastromen B en A en de uitgaande massastroom bestaande uit C volgens de reactievergelijking bij standaard omstandigheden worden doorgerekend.

De omzetting van B en A naar C is niet-ideaal gemodelleerd met een omzettinggraad van 80% (massafractie). Dit is een behoorlijk hoge omzettingsgraad die geldt voor een goed geoptimaliseerd proces. Er zal dus 20% (massafractie) B plus A overblijven, die echter wel in de reactor mee wordt verwarmd en daarna naar respectievelijk Materiaalopslagen B en A worden vervoerd waar ze weer afkoelen.

## 5. BIJLAGE: EIGENSCHAPPEN VAN DE ONDERZOCHE MINERALEN

Tabel 25 Basislijst reactie-enthalpie, reactietemperatuur en realisatiepotentie

De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de potentie dat de betreffende stof in een praktisch proces zal kunnen voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.

Stofnaam	Dissociatie reactie	C <=>	B +	A	Reactie-temperatuur °C	partiële druk van A of B (indien gas of damp) bar	energie opslag-dichtheid GJ/m3	omkeer-temperatuur °C	Referenties	realisatie-potentie %
bariumbicarbonaat	$Ba(HCO_3)_2$		$BaCO_3$	$H_2O, CO_2$			1.08	(56)	NBS	#N/B
bariumcarbonaat	$BaCO_3$		$BaO$	$CO_2$		1.0	6.04	1,293	Wentworth, 1976	0.00%
bariumhydroxide	$Ba(OH)_2$		$BaO$	$H_2O$	408	1.0	3.99	408	Levitskij 1996	0.00%
bariumhydroxide	$Ba(OH)_2$		$BaO$	$H_2O$		1.0	3.86	730	Ogura, 2001	0.00%
beryllium hydroxide	$Be(OH)_2$		$BeO$	$H_2O$	138	1.0	2.42	138	Levitskij 1996	0.00%
calciumcarbonaat	$CaCO_3$		$CaO$	$CO_2$		1.0	4.79	838	Wentworth, 1976; Li, 2002	0.00%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 1H_2O$		$CaCl_2$	$H_2O$		1.0	0.74	217	Patent 4186797	0.54%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$		$CaCl_2 \cdot 1H_2O$	$H_2O$		1.0	0.59	174	Patent 4186796	1.1%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$		$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	$H_2O$		1.0	0.48	135	Patent 4186795	0.00%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$		$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	$H_2O$		1.0	0.35	136	Patent 4186794	0.00%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$		$CaCl_2 \cdot H_2O$	$H_2O$	175	1.0	0.66	175	Iyimen-Schwarz, 1984	0.97%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$		$CaCl_2$	$H_2O$	175-260	1.0	1.57	220	berekend	0.54%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$		$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	$H_2O$	46	liquid	0.30	46	Meisingset, 1986	0.00%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$		$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	$H_2O$	30	liquid	0.34	30	Meisingset, 1986	0.00%
calciumchloride	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$		$CaCl_2$	$H_2O$		1.0	4.40	142	berekend	9.7%



*De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de potentie dat de betreffende stof in een praktisch proces zal kunnen voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.*

Stofnaam	Dissociatie reactie			Reactie-temperatuur	partiële druk van A of B (indien gas of damp)	energie opslag-dichtheid	omkeer-temperatuur	Referenties	realisatie-potentie
calciumchloride	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		1.0	2.81	213	Fujioka, 2002	0.00%
calciumchloride	CaCl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	260	1.0	1.25	260	Iyimen-Schwarz, 1984	0.09%
calciumhydroxide	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O		1.0	3.30	479	Ogura, 2001	0.00%
calciumhydroxide	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O	510	1.0	3.14	511	Barin (T=500K)	0.00%
calciumhydroxide	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O	580	1.0	3.27	580	Levitskij 1996	0.00%
calciumsulfaat	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	CaSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O		1.0	1.41	89	NBS	4.3%
ijzercarbonaat	FeCO <sub>3</sub>	FeO	CO <sub>2</sub>	100-200	1.0	2.46	144	CRC Handbook 1982/83, D-73, bij 25 °C	5.6%
ijzercarbonaat	FeCO <sub>3</sub>	FeO (wustite)	CO <sub>2</sub>		1.0	2.65	180	NBS	6.3%
ijzerhydroxide	Fe(OH) <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> O	150	1.0	2.19	150	Levitskij 1996	4.8%
kaliumaluminiumsulfaat	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		1.0	1.86	107	NBS	0.05%
kaliumaluminiumsulfaat	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			2.54	114	NBS	0.10%
kaliumaluminiumsulfaat	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			1.04	133	NBS	0.43%
kaliumbicarbonaat	2KHCO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	100-120	1.0	1.17	110	ECN-C-99-012	0.30%
kaliumbicarbonaat	2KHCO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O			1.52	155	NBS	0.42%
kopersulfaat	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		1.0	1.02	101	NBS	0.22%
kopersulfaat	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		1.0	2.07	104	NBS	0.10%
kopersulfaat	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O		1.0	2.74	124	NBS	0.91%
lithiumhydroxide	2LiOH	Li <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	925	1.0	5.20	925	Levitskij 1996	0.00%
loodcarbonaat	PbCO <sub>3</sub>	PbO	CO <sub>2</sub>	80-132	1.0	2.18	173	G. Li et al JCEJ (2002) 35, 886 - 892	0.00%
loodcarbonaat	PbCO <sub>3</sub>	PbO	CO <sub>2</sub>	310	1.0	2.05	310	Barin (T=600K)	0.00%

*De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de potentie dat de betreffende stof in een praktisch proces zal kunnen voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.*

Stofnaam	Dissociatie reactie	Reactie-temperatuur		partiele druk van A of B (indien gas of damp)	energie opslag-dichtheid	omkeertemperatuur	Referenties	realisatiepotentie
		B +	A					
magnesiumcarbonaat	$C \rightleftharpoons$ $MgCO_3$	MgO	CO <sub>2</sub>	1.0	4.11	397	Wentworth, 1976	0.00%
magnesiumcarbonaat	$MgCO_3$	MgO	CO <sub>2</sub>	1.0	4.15	400	Robie et al	0.00%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 1H_2O$	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1.0	0.90	255	Iyimen-Schwarz, 1984	0.03%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	0.85	215	NBS	0.15%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	0.85	215	Perry 2-190	0.15%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	0.70	240	Iyimen-Schwarz, 1984	0.05%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	1.36	150	Iyimen-Schwarz, 1984	0.6%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	1.26	188	Perry 2-190	0.48%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	1.27	189	NBS	0.48%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	0.86	65	Iyimen-Schwarz, 1984	0.01%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	0.89	149	Perry 2-190	0.30%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	0.89	149	NBS	0.30%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	1.93	169	Perry 2-190	0.18%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	MgCl <sub>2</sub> · 1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1.0	2.48	178	berekend	0.22%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1.0	3.12	184	berekend	0.00%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1.0	3.12	202	NBS	0.00%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot H_2O$	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1.0	1.15	207	Perry 2-190	0.27%
magnesiumchloride	$MgCl_2 \cdot H_2O$	MgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1.0	1.15	318	NBS	0.00%
magnesiumhydroxide	$Mg(OH)_2$	MgO	H <sub>2</sub> O	1.0	4.73	200	Levitskij 1996	0.66%
magnesiumhydroxide	$Mg(OH)_2$	MgO	H <sub>2</sub> O	1.0	3.28	258	Kato, 2001	0.02%
magnesiumhydroxide	$Mg(OH)_2$	MgO	H <sub>2</sub> O	1.0	3.20	266	Barin (T=500K)	0.00%
magnesiumsulfaat	$MgSO_4 \cdot 2H_2O$	$MgSO_4 \cdot H_2O$	H <sub>2</sub> O	1.0	0.56	114	NBS	1.62%
magnesiumsulfaat	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	$MgSO_4 \cdot 2H_2O$	H <sub>2</sub> O	1.0	1.02	95	NBS	1.62%
magnesiumsulfaat	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	H <sub>2</sub> O	1.0	0.79	37	NBS	0.00%

*De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de potentie dat de betreffende stof in een praktisch proces zal kunnen voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.*

Stofnaam	Dissociatie reactie			Reactie-temperatuur	partiële druk van A of B (indien gas of damp)	energie opslag-dichtheid	omkeer-temperatuur	Referenties	realisatie-potentie
									%
	C $\rightleftharpoons$	B +	A	°C	bar	GJ/m <sup>3</sup>	°C		
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		1.0	0.41	90	NBS	0.00%
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	150	1.0	2.29	105	NBS	1.1%
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	200	1.0	2.80	122	NBS	9.5%
magnesiumsulfaat	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	200	1.0	1.33	216	NBS	2.7%
magnesiumsulfiel	MgSO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			2.13	172	NBS	0.44%
magnesiumsulfiel	MgSO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		1.0	1.28	80	NBS	0.02%
magnesiumsulfiel	MgSO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			2.87	126	NBS	0.44%
mangaancarbonaat	MnCO <sub>3</sub>	MnO	CO <sub>2</sub>		1.0	3.14	342	NBS	0.00%
natriumbicarbonaat	2NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O	80-130	1.0	1.29	81	ECN-C-99-012	0.42%
natriumbicarbonaat	2NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> en H <sub>2</sub> O			1.74	133	NBS	0.84%
natriumsulfaat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	32		0.24	88	NBS	0.00%
nikkelhydroxide	Ni(OH) <sub>2</sub>	NiO	H <sub>2</sub> O	290	1.0	2.90	290	Levitskij 1996	0.00%
silicium oxide	SiO <sub>2</sub>	Si	O <sub>2</sub>	150	1.0	37.91	4,065	data HF P.J. van Ekeren; density quartz	9.0%
strontiumbicarbonaat	Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SrCO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>			1.28	-	NBS	0.00%
strontiumcarbonaat	SrCO <sub>3</sub>	SrO	CO <sub>2</sub>		1.0	5.92	1,108	Wentworth, 1976	0.00%
strontiumchloride	SrCl <sub>2</sub> ·1H <sub>2</sub> O	SrCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		1.0	0.71	229	NBS	0.09%
strontiumchloride	SrCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	SrCl <sub>2</sub> ·1H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		1.0	0.58	143	NBS	0.20%
strontiumchloride	SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	SrCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		1.0	1.56	102	NBS	0.11%
strontiumchloride	SrCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	SrCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		1.0	2.42	50	Iyimen-Schwarz, 1984	0.00%
strontiumhydroxide	Sr(OH) <sub>2</sub>	SrO	H <sub>2</sub> O	375	1.0	4.03	375	Levitskij 1996	0.00%

*De realisatiepotentie van een materiaal is, zoals gedefinieerd in hoofdstuk 5 "Selectiecriteria", de potentie dat de betreffende stof in een praktisch proces zal kunnen voldoen aan de in dit onderzoek gewenste materiaaleigenschappen.*

Stofnaam	Dissociatie reactie			Reactie-temperatuur	partiële druk van A of B (indien gas of damp)	energie opslag-dichtheid	omkeer-temperatuur	Referenties	realisatie-potentie
									C <=>
strontiumhydroxide	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{SrO}$	$\text{H}_2\text{O}$		1.0	3.78	578	Ogura, 2001	0.00%
strontiumhydroxide octahydraat	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{O}$	140	air	-	-	Levitskij 1996	0.00%
strontiumhydroxide octahydraat	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	70-210	1.0	0.59	-	Dinescu 1973	0.00%
strontiumhydroxide octahydraat	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{O}$	200	air	0.12	-	Levitskij 1996	0.00%
zeoliet met calciumchloride	MCM-41 / $\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	70-120	0.01-0.1	2.10	-	Tokarev 2002	0.00%
zinkcarbonaat	$\text{ZnCO}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{CO}_2$		1.0	2.49	133	NBS	1.6%
zinksulfaat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4$	$\text{H}_2\text{O}$			1.58	223	NBS	0.98%
zinksulfaat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$			2.03	94	NBS	0.27%
zinksulfaat	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$		1.0	0.40	84	NBS	0.00%