

TNO 2023 P12709 – 22 december 2023

Eindrapport "Industrial heat decarbonisation"

Auteurs	R. de Boer, H.A. Zondag, S.F. Smeding, M. van der Pal
Rubricering verslag	TNO Public
Titel	Eindrapport "Industrial heat decarbonisation"
Verslagtekst	
Aantal pagina's	28
Aantal bijlagen	0
Opdrachtgever	Het in dit rapport beschreven onderzoek is mede gefinancierd uit het Energietransitiebudget van de gemeente Rotterdam, subsidie. Nr.: SUB.20.10.00037.SBSA. Het restant is gefinancierd uit TNO SMO-fondsen
Projectnaam	RKA-FLIE
Projectnummer	060.50647

Alle rechten voorbehouden

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

© 2023 TNO

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	3
1 Inleiding	4
2 Inventarisatie van potentiële materialen voor industriële warmteopslag	6
2.1 Latente warmteopslag (PCM)	6
2.2 Voelbare warmte opslag.....	8
3 Proceswarmte-modelleer tools.....	14
3.1 Berekening E-kostenbesparing.....	14
3.2 Warmtetransport model.....	18
4 Thermische prestaties van PCM-materialen.	20
4.1 Achtergrond en doelstelling.....	20
4.2 DSC metingen.....	21
4.3 Thermostaatbad metingen.....	22
4.4 Flexsteam metingen.....	23
5 Conclusies en aanbevelingen	26

1 Inleiding

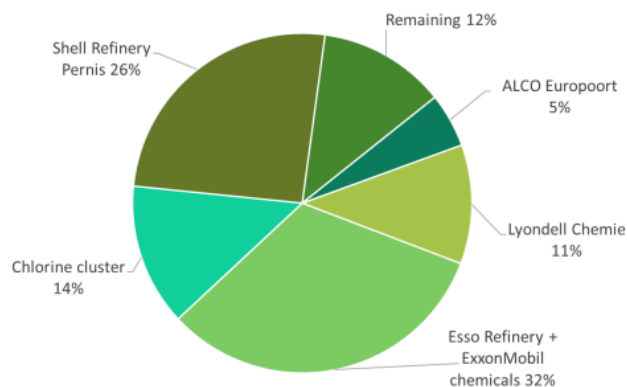
In november 2019 heeft de gemeente Rotterdam haar eigen Rotterdams Klimaatakkoord (RKA) geformuleerd met als doel de CO₂-uitstoot in 2030 met 49% terug te dringen. Van de 49 klimaatdeals in het RKA is industriële elektrificatie opgenomen in klimaatakkoord 5. Dit klimaatakkoord heeft tot doel het aardgas dat wordt gebruikt voor verwarming tot 300°C zoveel mogelijk te vervangen door elektriciteit. Elektrische boilers en -warmtepompen komen naar voren als belangrijke elektrificatieopties voor de korte termijn (Energieswitch - Rotterdams Klimaat Alliantie, 2019).

Elektrische boilers en -warmtepompen kunnen worden gevoed met groene stoom, en hiermee kan proceswarmte die tot dusver met fossiele bronnen wordt opgewekt worden vergroend. Omdat dit hoog-TRL technologie is kan dit in principe op korte termijn worden uitgevoerd.

Groene stroom uit zon en wind heeft de eigenschap dat het aanbod sterk fluctueert. Elektrificatie van proceswarmte zal daarom vaak ondersteund of gecombineerd moeten worden met een vorm van energieopslag.

De jaarlijkse hoeveelheid stoom die in de Botlek/Pernis regio wordt gebruikt bedraagt 62.6 PJ/jaar. De verdeling over de verschillende bedrijven is getoond in onderstaande figuur.

Total final steam use of the companies in this report of 62.6 PJ/yr and their shares



Figuur 1: Overzicht van het stoomgebruik in de Botlek/Pernis regio naar verschillende gebruikersgroepen.

(Bron figuur: <https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2022-decarbonisation-of-the-industry-cluster-botlek-pernis-rotterdam-4946.pdf>)

Energieopslag voor industriële processen is traditioneel afhankelijk van opslagcapaciteiten op basis van fossiele brandstoffen, zoals ondergrondse gasopslagen en grote brandstoftanks. Het afstappen van fossiele brandstoffen en het overstappen op hernieuwbare elektriciteit heeft een grote impact op de huidige energieopslagcapaciteit. Voor industriële processen, waarbij warmte de dominante energievraag is, kan warmteopslag een kostenefficiëntere manier van energieopslag bieden dan opslag in elektrische batterijen.

Er wordt een breed scala aan innovatieve concepten voor thermische energieopslag ontwikkeld om industrieën te helpen, 'net-zero' op warmte te bereiken en om aan de sterk groeiende toekomstige behoeften aan energieopslag te kunnen voldoen. [221108_NZH_LDES brochure.pdf \(ldescouncil.com\)](https://www.ldescouncil.com/brochure.pdf)

Verschillende materialen, systemen en toepassingen voor thermische opslag worden ontwikkeld en opgeschaald door een groeiend aantal startende en opschalende bedrijven over de hele wereld, en onlangs samenwerkend in de LDES-raad (Long Duration Energy Storage). Een eerste toepassing in NL van een power-to-heat + thermische opslagoplossing is het Kraftwerk/PepsiCo/Eneco demonstratieproject. ([Eneco en PepsiCo starten met elektrificeren chipsfabriek](#))

Met de grote variatie aan innovatieve thermische opslagconcepten is het van belang om de belangrijkste kenmerken van verschillende opslagtechnologieën te begrijpen en hoe deze kunnen worden afgestemd op de verschillende behoeften van de industriële eindgebruikers. Het is de ambitie van FLIE om zowel technologieleveranciers als eindgebruikers te ondersteunen bij het identificeren van de geoptimaliseerde integratie van power-to-heat- en thermische opslagtechnologieën in bestaande en nieuwe processen.

Het uitgevoerde werk heeft tot doel de kennisbasis voor het groeiende scala aan thermische opslagtechnologieën en -oplossingen die momenteel in ontwikkeling zijn, te vergroten en te versterken. Het doel van het project is het opbouwen van kennis op het gebied van industriële warmteopslag technologieën en hun toepassingen in industriële processen.

Thermische energieopslag voor industriële processen wordt momenteel in enkele sectoren toegepast. Met de toenemende belangstelling voor energie-efficiëntie en flexibiliteit worden nieuwe technieken nu toegepast in pilots en demonstraties. Deze ontwikkelingen zijn allemaal afhankelijk van voelbare warmteopslag in bijvoorbeeld steen, beton, zand en keramiek. Hierom is het belangrijk om enerzijds te inventariseren wat de prestaties en bottlenecks zijn voor deze voelbare warmteopslag technologie, en anderzijds te kijken naar het potentieel van nieuwe technologieën, zoals PCM warmteopslag (Phase Change Material, faseovergangsmateriaal, ook wel latente warmteopslag), die het mogelijk maakt om meer warmte op te slaan in een kleine temperatuurrange. Dit maakt PCM warmteopslag in het bijzonder geschikt om toe te passen in combinatie met industriële processtoom systemen.

2 Inventarisatie van materialen voor industriële warmteopslag

Decarbonisatie van de industrie vereist meerdere ontwikkelingen. Een belangrijke daarvan is het gebruik van niet-fossiele energie, zoals duurzame elektriciteit opgewekt vanuit zon en wind. De beschikbaarheid van deze energie fluctueert echter sterk. Een andere ontwikkeling is het verbeteren van de efficiency in industriële processen, onder andere door het beter hergebruiken van restwarmte, met name in industriële batchprocessen. Beide ontwikkelingen vereisen effectieve en betaalbare industriële warmteopslag. Daarbij is PCM warmteopslag in het bijzonder geschikt voor industriële stoomsystemen in de temperatuurrange 150-300°C, terwijl voelbare warmteopslag in het bijzonder geschikt is voor warmteopslag bij hogere temperaturen.

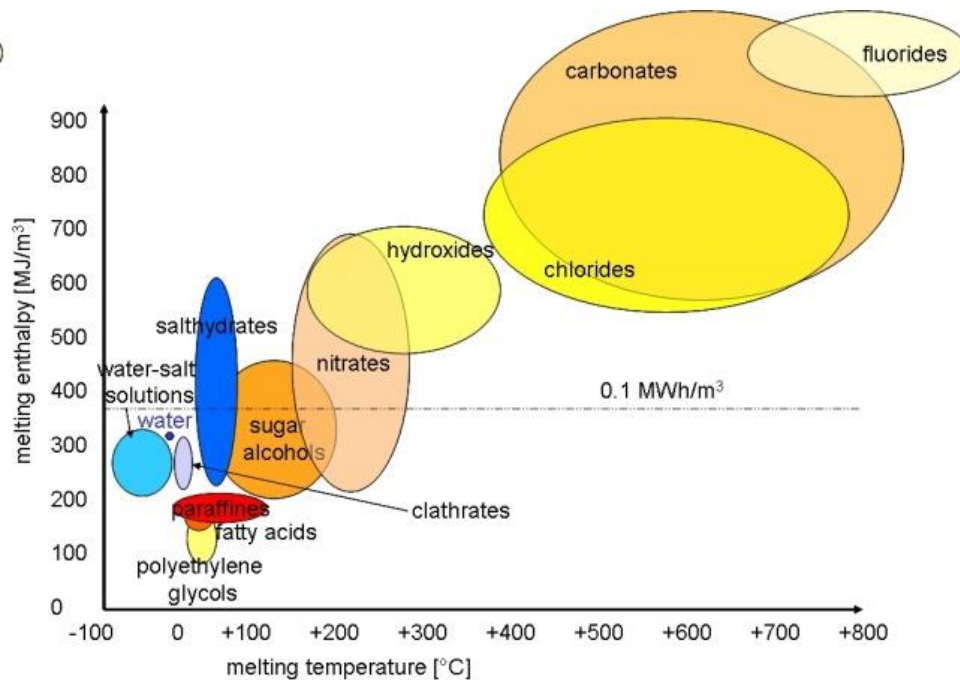
2.1 Latente warmteopslag (PCM)

Industriële processtoom is een belangrijke energiedrager in de procesindustrie, van de voedingsindustrie en de papier tot de chemische industrie en de raffinaderijen. Stoom geeft condensatiewarmte af op constante temperatuur, en de generatie van stoom door verdamping wordt gerealiseerd bij constante temperatuur en druk. Dit maakt PCM warmteopslag (Phase Change Material), waarbij smelten en stollen van de PCM eveneens bij constante temperatuur plaatsvinden, een zeer geschikte technologie om te combineren met gewenste opslag van de warmte in stoomsystemen.

Dit stelt een aantal eisen aan de beschikbare PCM materialen. In het bijzonder moeten ze de juiste smelttemperatuur hebben voor de toepassing, voldoende smeltwarmte hebben en stabiel zijn onder de gewenste toepascondities. Daarnaast is het wenselijk dat ze voldoende betaalbaar zijn.

Een aandachtspunt hierbij is dat iedere PCM zijn eigen vaste smeltpunt heeft. Om dus een reeks van industriële procestemperaturen te kunnen dekken, is een reeks van PCM materialen met verschillende smeltpunten nodig. Bij aanvang van het project was met name goede ervaring opgedaan met de PCM adipinezuur, die smelt bij 152°C. Om echter de hele range van 150-300°C af te kunnen dekken, was het noodzakelijk om ervaring op te doen met meerdere PCM's met hogere smeltpunten. Het identificeren van geschikte PCM's was het hoofddoel van dit gedeelte van het werk.

Om deze PCM's te vinden, is er gekeken naar verschillende materiaalklassen. Een overzicht van PCM klassen voor verschillende temperaturen wordt gegeven in onderstaande figuur. Voor de range 150-300°C zien we hier vooral suikeralcoholen, nitraatzouten en hydroxidezouten.



In het project zijn op basis van literatuuronderzoek nog een aantal andere categorieën geïdentificeerd, zoals dicarbonsuren, diverse aromatische verbindingen en een aantal metaallegeringen. Ook is aandacht besteed aan het identificeren van eutectische mengsels van PCM materialen boven de 300°C, om zo een nieuw samengesteld PCM te vinden met een lager smeltpunt.

Dit heeft geresulteerd in een overzicht van omstreeks 100 materialen die potentieel geschikt zouden kunnen zijn als PCM. Veel materialen zijn echter te duur om als PCM te worden toegepast; vooral chemicaliën die op grote schaal in de industrie worden toegepast, bleken voldoende lage kosten te hebben. Een probleem was verder dat informatie over cyclische stabiliteit van deze materialen vaak zeer schaars of ontbrekend, en waar hier wel iets over te vinden was, bleken auteurs elkaar regelmatig tegen te spreken. Het is daarom essentieel om potentiële materialen verder te testen.

Uit de lijst van materialen is uiteindelijk een zestal materialen geselecteerd voor verdere tests binnen het huidige project. Dit aantal is daarbij ingegeven door beschikbaarheid van budget en meettijd.

De selectie is gedaan op basis van de volgende criteria:

1. Smelttemperaturen gespreid over gewenste temperatuurrange
2. Indicaties van voldoende stabiliteit
3. Relatief lage materiaalkosten per hoeveelheid smeltenergie
4. PCM's uit diverse materiaalklassen, om zo meer inzicht te krijgen in de karakteristieken van iedere materiaalklasse.

Dit heeft geleid tot de volgende selectie aan PCM materialen voor verdere tests.

Tabel 1: Geselecteerde PCM's met bijbehorende smelttemperatuur en smeltwarmtes.

range	name	Tmelt (C)	DH melt (kJ/kg)	DH melt (MJ/m3)
150-160	Adipic acid	152	233	317
160-170	NaOH/KOH	170	213	415
170-180	Hydroquinone	172	225	293
180-190	Penta-erythritol,	188	244	342
200-210	Phthalic acid	208	315	501
230-240	Sn	232	59	431
250-260	NaOH/NaNO ₃	257	270	527

Een opmerking bij deze lijst is dat tin (Sn) eigenlijk te hoge kosten per eenheid smeltwarmte heeft, maar dat de voordelen van stabiliteit en hoge thermische geleiding van het materiaal toch voldoende reden werden gevonden om het materiaal nader te onderzoeken.

2.2 Voelbare warmte opslag

Opslag van warmte in een materiaal kan door gebruik te maken van een temperatuurverschil. Dit kan zowel met vaste materialen als met vloeistoffen. Er bestaan ook systemen waar gebruik wordt gemaakt van zowel voelbare warmte als een fase overgang (PCM). Indien bij deze feitelijk PCM's ook gebruik gemaakt wordt van een groot temperatuurverschil, worden ze hier ook meegenomen.

Overzicht warmteopslagmaterialen

Een geschikt warmteopslagmateriaal heeft een breed temperatuurbereik, een hoge energiedichtheid, kan de warmte gemakkelijk overdragen en geleiden, heeft een lange levensduur (geen degradatie), niet giftig of brandbaar, goedkoop, recyclebaar en is algemeen beschikbaar.

Water is het meest gebruikte medium voor warmteopslag. Als vloeistof heeft het veel van bovenstaande eigenschappen. Alleen het temperatuurbereik is beperkt. Als drukloze vloeistof tussen de 0 en 100 °C. In grote tanksystemen kan dit onder druk verhoogd worden tot 130 graden Celcius. Temperaturen tot 200 graden zijn ook mogelijk in bijvoorbeeld stoomaccumulatoren. De drukvaten zijn echter kostbaar.

Gesmolten nitraatzout is een andere bekend warmteopslagmedium in vloeibare vorm. Hiervoor moet het zout wel boven de smelttemperatuur gehouden worden (150-250 °C). Het nitraatzout kan gebruikt worden tot een temperatuur van 560 °C. Het voordeel van een vloeistof is dat het warmteoverdrachtsmedium gelijk is aan het opslag materiaal. Er is dus geen extra warmtewisseling nodig. Nadelen van het zout is dat het corrosief kan zijn en dat bij een langdurige storing het zout kan gaan stollen waarna opstart van het systeem erg lastig kan zijn. Een goed zout is niet goedkoop in vergelijking met water. Ook kan menging van koud en warm zout optreden, wat tot efficiency verlies van de opslag leidt. Dit kan met een twee-tank systeem worden verhinderd, echter tegen hogere investeringskosten.

De laatste jaren is er duidelijk opkomst van het gebruik van vaste materialen. Ondanks dat de soortelijke warmte veel lager is, is door het grote temperatuurverschil toch een hoge energie opslagdichtheid mogelijk.

In eerste instantie is vooral gekeken naar **beton**. Warmte wordt overgedragen via een stalen buis ingebed in het beton. Als warmteoverdrachtsmedium wordt olie of stoom gebruikt. Eventueel kan ook een elektrische weerstand-verwarmingselement toegevoegd worden om het beton te verwarmen. Het nadeel van beton is dat er spanning kan ontstaan door uitzettingsverschillen met het metaal. Ook de warmte geleiding van beton ligt laag. Tenslotte is het hergebruik van beton lastig.

Gebruik van **metaal** is een goed alternatief. Het heeft een hoge dichtheid, een hoge geleiding en is goed te recyclen. Nadelen zijn een lage soortelijke warmte en een hoge prijs.

Gebroken **steen, rots, lava steen of kiezel** wordt ook steeds meer gebruikt in warmteopslag systemen. Dit kan op meerdere wijzen.

1. Als gestort bed waar lucht met een ventilator door heen geblazen wordt. De drukval en daarmee het ventilatorvermogen ligt relatief hoog, zeker indien kleine deeltjes worden genomen. Ook de verdeling van de deeltjesgrootte is van belang. De warmteoverdracht is veelal erg goed door het grote contact oppervlak.
2. Gebruik van buizen om het warmteoverdrachtsmedium doorheen te leiden. Doordat de geleiding in steen beperkt is, is een redelijk fijnmazig buizenstelsel nodig.
3. Als vulmateriaal in combinatie met bijvoorbeeld gesmolten zout.

De mechanische stabiliteit van het materiaal moet hoog zijn. Echter diverse gesteentes verpulveren onder de thermische cycli / spanning. Zeker voor systemen waar lucht doorheen geblazen wordt kan dit een probleem zijn.

Keramische materialen of vuurstenen zijn ook zeer geschikt voor opslag van warmte. Het materiaal kan hoge temperaturen tot ruim boven de 1000°C aan. Zijn in diverse vormen te maken en zijn stapelbaar. De warmte kan overgedragen worden door convectie (lucht langs de stenen) of door straling.

Miscibility Gap Alloy (MGA) zijn blokken met een zeer hoge smelttemperatuur waarin legeringsdeeltjes met een lagere smelttemperatuur zijn ingebed. Zodoende is het mogelijk gebruik te maken van de smeltwarmte van een materiaal en het materiaal naar buiten vast blijft en zijn vorm behoudt. De blokken kunnen van grafiet gemaakt worden (Smeltpunt is 3890°C) en als legering Aluminium (smeltpunt 659°C). Het is mogelijk om in de afdankfase de beide materialen weer van elkaar te scheiden.



Figuur 2.1: Foto van MGA blok.

Naast water is (droog) **zand** één van de goedkoopste materialen om warmte op te slaan. De korrels zijn te klein om er effectief lucht door heen te blazen. Wel is warmteoverdracht mogelijk door een buizensysteem of door gebruik te maken van een wervelbed. De soortelijke warmte van zand is laag en de dichtheid is maar de helft hoger dan van water. De warmtegeleiding van zand is slecht.

Staalslakken zijn restmaterialen die ontstaan bij de productie van staal. Deze slakken worden momenteel veel ingezet als vulmateriaal in geluidswallen of onder wegen. Staalslakken zijn te herkennen als grijs, steenachtig materiaal met een fijne tot grove korrelgrootte. Onvoldoende afgedekte staalslakken kunnen in contact komen met water. Dit kan door uitloging negatieve effecten hebben voor het milieu. Als warmte opslag materiaal kan het ingezet worden tot hoge temperaturen (800 °C). Het materiaal is gratis of tegen negatieve prijzen beschikbaar. Qua thermische eigenschappen is het materiaal vergelijkbaar met gebroken steen.



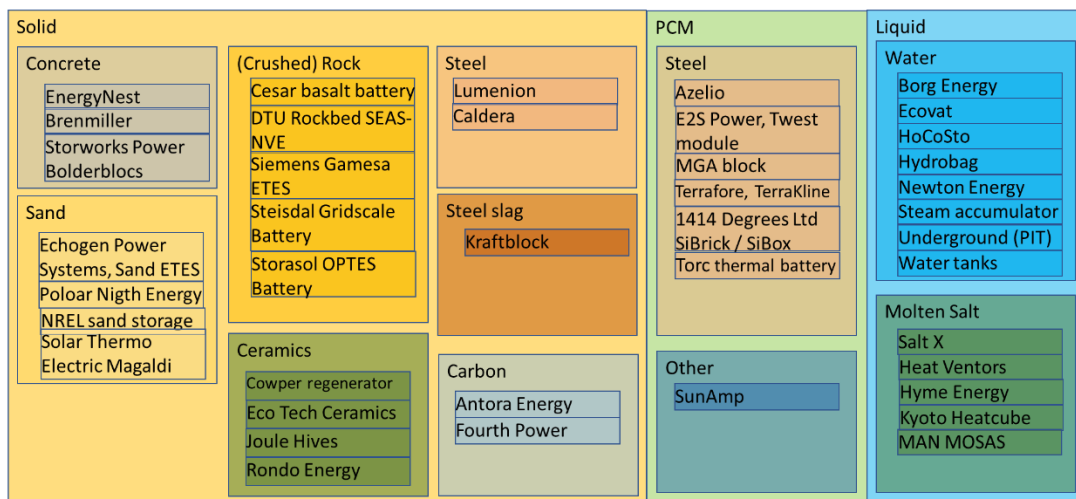
Figuur 2.2: Foto van staalslakken.

De energiedichtheid van een warmte opslagsysteem wordt bepaald door de dichtheid van het opslagmateriaal, de soortelijke warmte, het temperatuurverschil tussen laden en ontladen en tenslotte het effectieve percentage van het opslag materiaal ten opzichte van het gehele systeem. Doordat veel systemen nog in een beginfase van ontwikkeling zitten, is het verschil tussen de energiedichtheid van een materiaal en een systeem nog groot. Ook zit er een groot verschil wat fabrikanten aangeven (tot 1,2 MWh/m³) en de berekende waarden op basis van opgave van energie inhoud en totale volume systeem (max 0.16 MWh/m³).

		Water		Gesmolten zout		Beton		Staal		(Gebroken) Steen		Vuur stenen & keramiek		Carbon / MGA		Zand		Staal slakken	
Temperatuur	°C	p-atm	3 bar	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
t _l - min		0	0	150		0		120		20									100
- max		100	130	560		450		650		700								800	1300
- dT laden-ontladen		40	50	310		250		330		500		750				500		500	
Dichtheid rho	kg/m ³	998				2300	2750	8000		1600		3500				1522		1650	2050
Soortelijke warmte c _p	kJ/kg K	4,18				0,85	0,916	0,49		0,8	1,28	0,866				0,83			0,81
rho x c _p	kJ/m ³ K	4172				1955	2519	3920		2048		3031				1.263		1337	1661
Energiedichtheid	kWh/m ³																		
- materiaal		46,35	57,94			136	174,9	359		284,4		631,5		486	722		175	185,6	230,6
- systeem								160		135				34,72					
Geleiding	W/m K					1	1,5			1,3	1,5	1,35				0,25			
Degradatie																			
Gifstig																			
Brandbaar																			
Prijs	euro/ton			500-800		80						4500	9000						
Thermocline																			
Recyclebaarheid																			
Beschikbaarheid																			

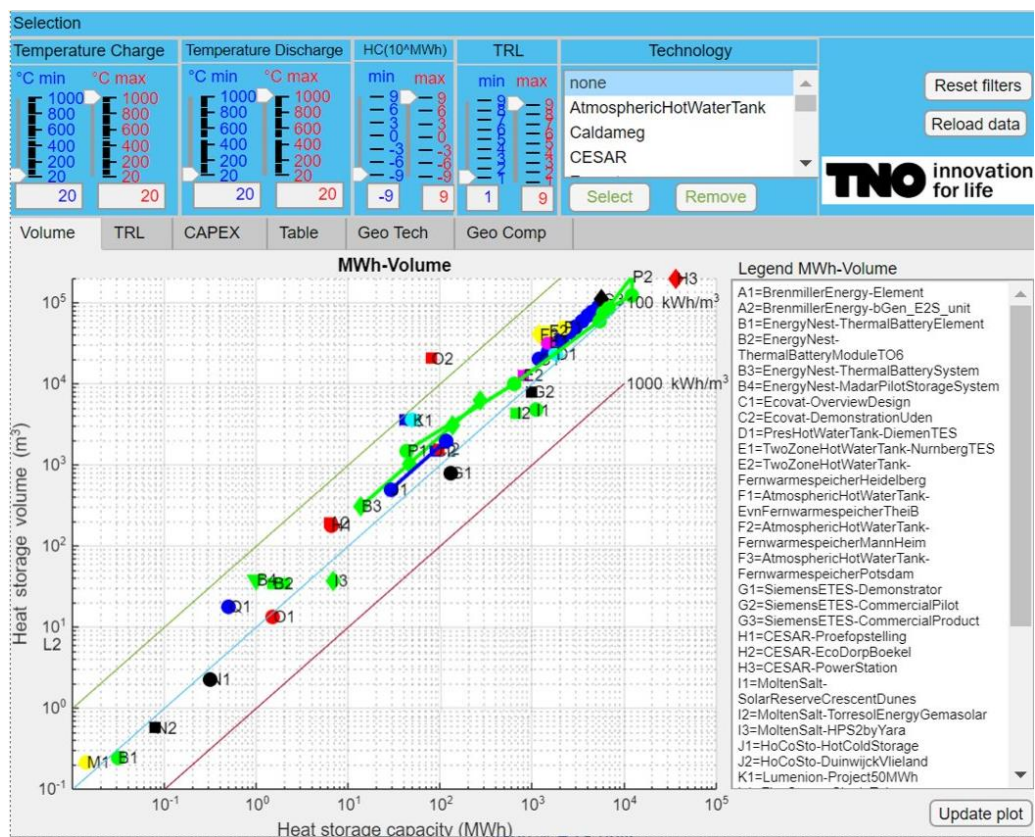
Tabel 2: Overzicht van eigenschappen van opslagmaterialen.

Voor de genoemde opslagmaterialen zijn één of meerdere systemen ontwikkeld (zie figuur hieronder). Systemen voor vloeistoffen zijn commercieel verkrijgbaar. Voor vaste materialen bevinden veel systemen zich in de demonstratie fase of concept fase. Slechts een enkel systeem wordt commercieel ingezet, maar nog geen enkel systeem op seriematige wijze.

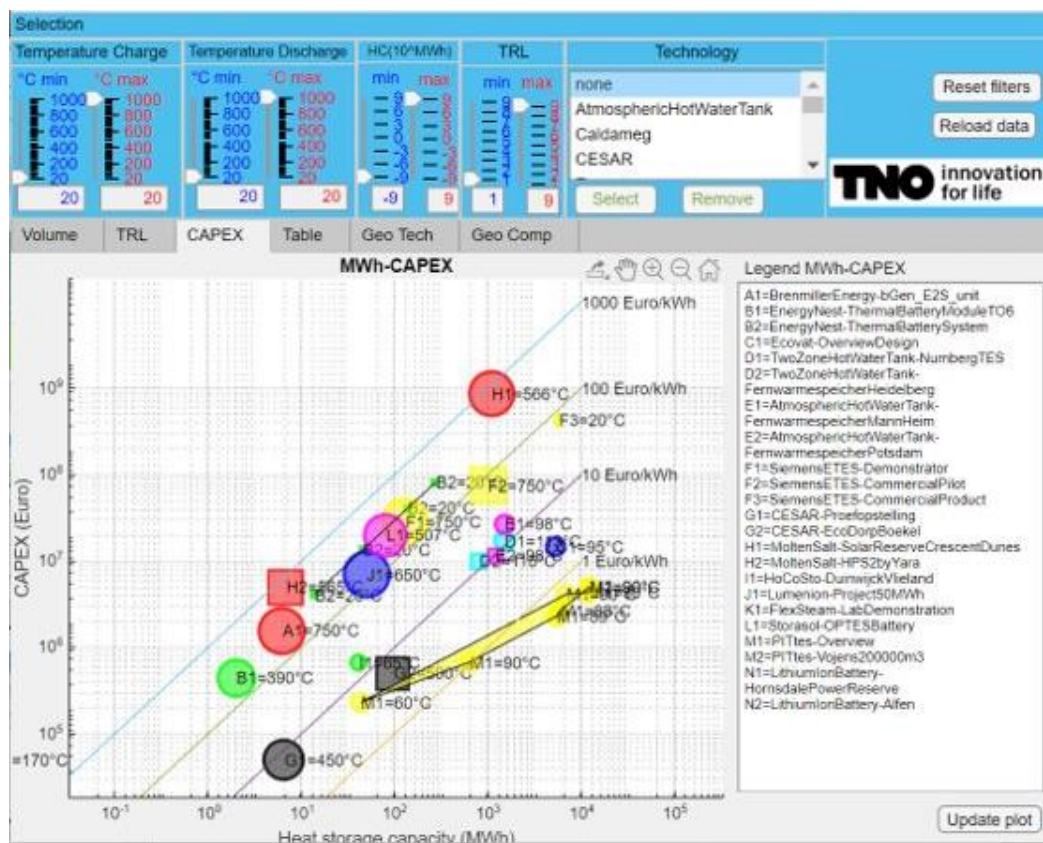


Figuur 2.3: Overzicht van thermische opslagsystemen per type opslagmateriaal

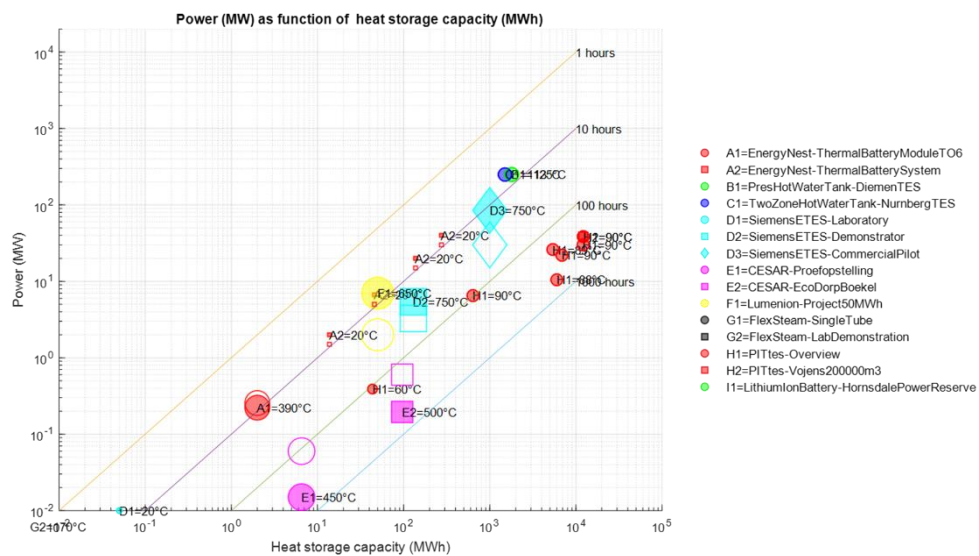
TNO heeft een database structuur ontwikkeld waarmee een goed overzicht gecreëerd kan worden van de stand der techniek. Een filter op basis van temperatuur, opslagcapaciteit en TRL maakt selectie eenvoudiger en overzichtelijker. De gegevens worden grafisch weergegeven op basis van opslag capaciteit. In combinatie met volume levert dit tevens inzicht in op energiedichtheid (zie figuur 2.5). Veel systemen werken uiteindelijk met een opslagdichtheid rond de 100 kWh/m³. Soortgelijke weergaves zijn ook te maken voor CAPEX, temperatuurniveau, laad/ontlaad vermogen en TRL.



Figuur 2.4: Weergave van opslagcapaciteit versus volume van diverse warmteopslagsystemen.



Figuur 2.5: Weergave van opslag capaciteit versus CAPEX van diverse energie opslagsystemen.



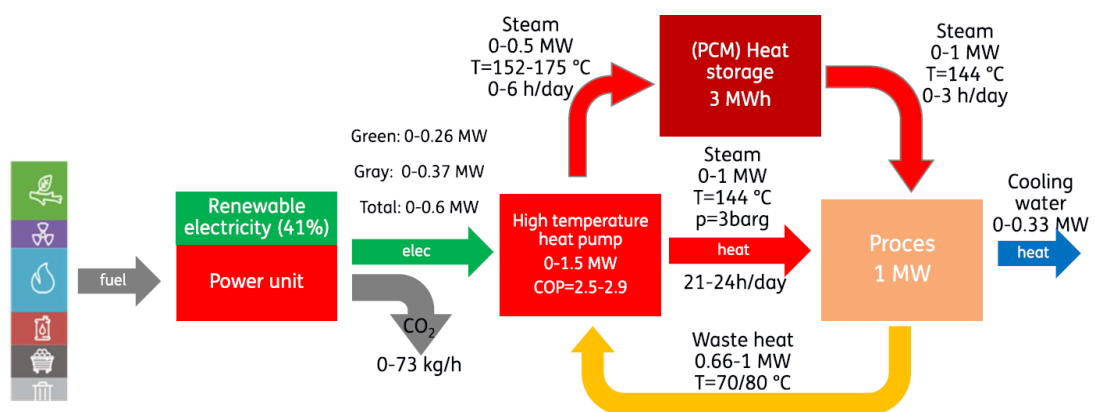
Figuur 2.6: Weergave van opslag capaciteit versus vermogen van diverse energie opslagsystemen.

3 Proceswarmte modeller tools

Dit hoofdstuk beschrijft de modellering tools die zijn ontwikkeld en toegepast om een beter inzicht te verkrijgen in de rol van warmteopslag als onderdeel van de voorziening van proceswarmte. Met het eerste model is specifiek beoordeeld op de potentiële kostenbesparingen voor de eindgebruiker die met de inzet van een warmtebuffer gegenereerd kunnen worden. Bij lage E-prijzen kan meer warmte opgewekt worden en deels opgeslagen in de buffer, voor later gebruik op momenten dat de E-prijzen weer hoger zijn. Het tweede model

3.1 Berekening E-kostenbesparing

Warmtepompen spelen een belangrijke rol in de elektrificatie van industriële processen tot een temperatuur van 200 °C. Warmtepompen worden doorgaans ingezet op basislast en dragen niet of nauwelijks bij aan flexibiliteit bij fluctuatie van het energie-aanbod of warmtevraag. Hier kan energie opslag in de vorm van warmte een rol spelen. In onderstaande figuur is dit schematisch weergegeven met een thermische buffer, toegevoegd aan het stoomsysteem. Door te kiezen voor een PCM buffer kan warmte opgeslagen worden in een smal temperatuurgebied net boven de warmtevraag (3 barg stoom / 144 °C) en onder de maximale condensor temperatuur van een warmtepomp.



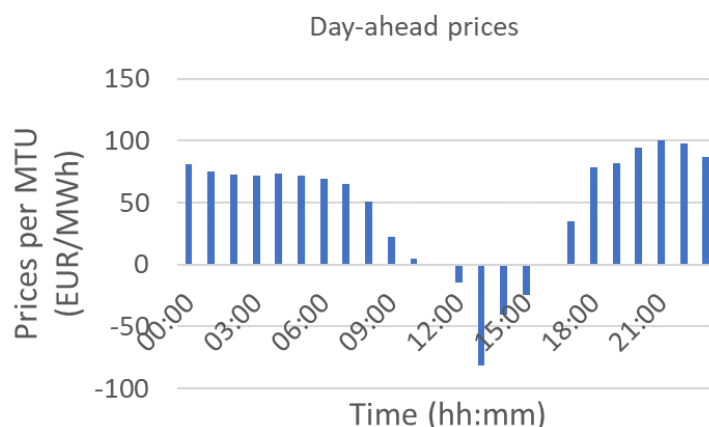
Figuur 3.1: Schematische weergave van inpassing van een hoge temperatuur warmtepomp in een industrieel proces van 1 MW.

In deze casus is uitgegaan dat de warmtepomp tot 50 % extra capaciteit heeft om de buffer te kunnen laden en dat de restwarmte van het proces volledig teruggevoerd kan worden naar de verdampers van de warmtepomp. Is dit niet mogelijk dan kan tevens gedacht worden aan een buffer om de restwarmte op te slaan op het moment dat de warmtepomp uitgeschakeld is.

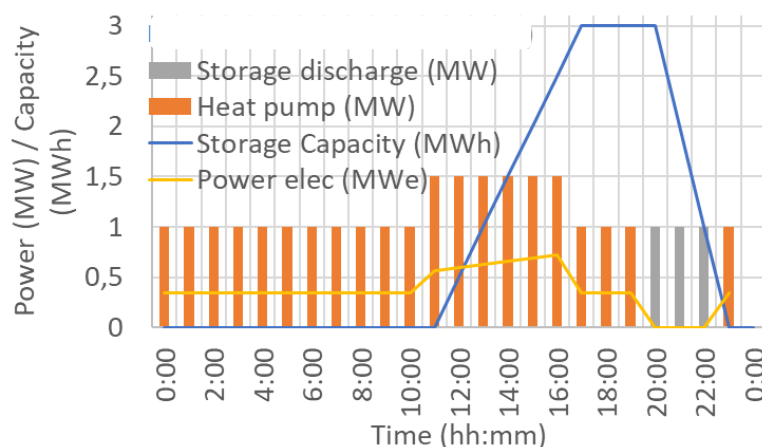
Als alternatief voor een thermische buffer kan ook een elektrische batterij van 1 MWh worden toegepast. Dan kan echter alleen flexibiliteit aan aanbod zijde worden opgevangen. De warmtepomp blijft dan continue draaien en heeft geen extra capaciteit nodig.

Om een thermische buffer te laden met een warmtepomp moet de warmtepomp warmte op een iets hogere temperatuur leveren dan voor de warmtelevering direct aan het proces. Hierdoor wordt de gemiddelde COP van de warmtepomp iets lager (COP is Coëfficiënt of Performance, een maat voor de efficiency van de warmtepomp). Ook moet de warmtepomp schakelen tussen deellast en vollast. Een warmtepomp functioneert veelal optimaal op $\pm 80\%$ van de vollast. Onder de 60% is de efficiency juist lager. De correctie voor de COP kan worden bepaald met een zogenoemde laadfactor.

In een eenvoudig model zijn bovenstaande invloeden berekend. Hierbij is proefondervindelijk vastgesteld dat een opslagtijd van 3 uur optimaal is om de pieken en dalen in een gegeven elektriciteitsprijs over een dag (day-ahead prijs) op te vangen. Hierbij is de laadtijd 6 uren en de ontladtijd 3 uren per dag. In het voorbeeld hieronder is gekozen voor een zondag met groot aanbod van elektriciteit opgewekt met zonnepanelen. Tussen 11 en 17 uur wordt benut om de buffer te laden en in de duurdere avonduren de buffer te ontladen. Hierbij dalen de elektriciteitskosten over deze dag met 39 procent.

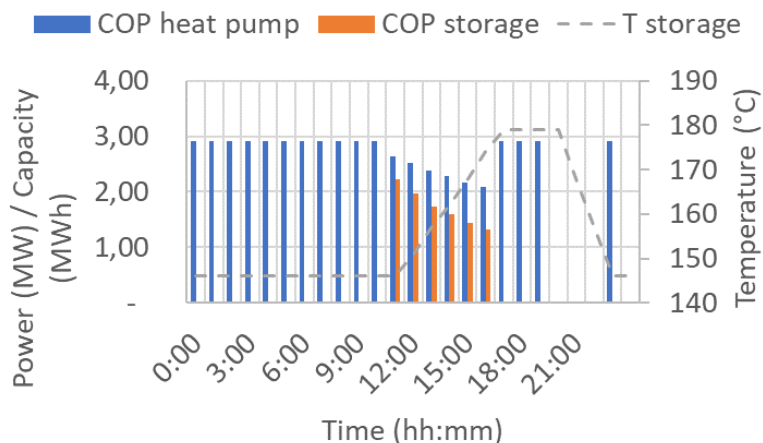


Figuur 3.2: Day-ahead prijs van zondag 4 juni 2023.

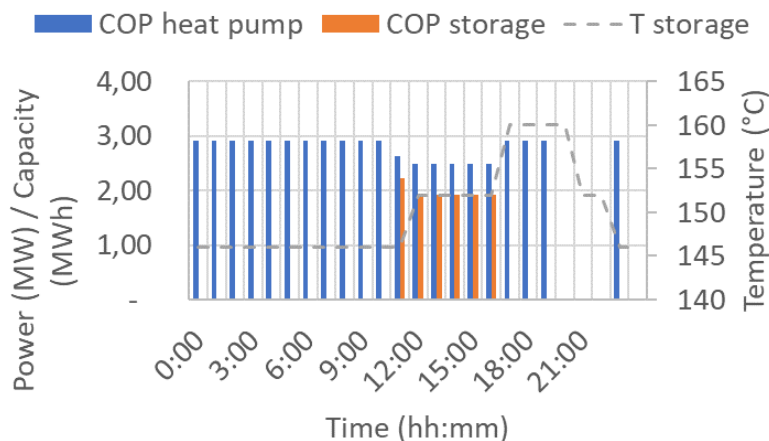


Figuur 3.3: Weergave van het vermogen van de warmtepomp, het laad en ontlad vermogen van de buffer, de beladingsgraad van de buffer en de elektriciteitsvraag van de warmtepomp.

De invloed van het PCM wordt in onderstaande twee figuren duidelijk gemaakt. Bij een buffer met voelbare warmte stijgt de gemiddelde temperatuur van de buffer en daalt de COP van de warmtepomp. Wordt gebruik gemaakt van een PCM dan blijft de temperatuur van de buffer gedurende de fase overgang constant en blijft de COP van de warmtepomp daarmee gunstiger.



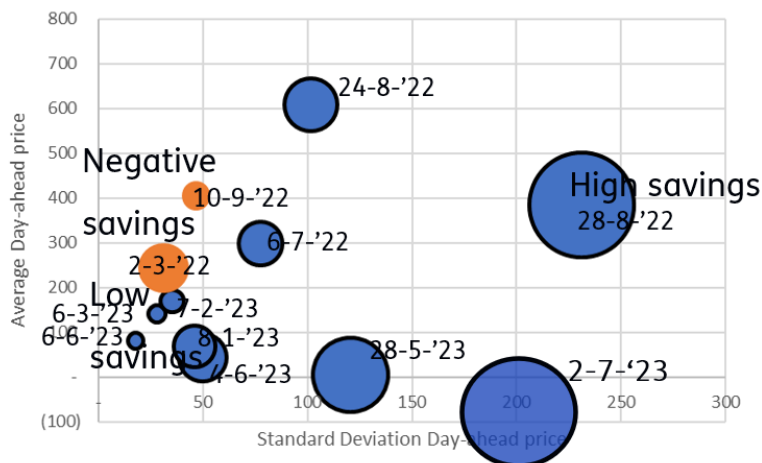
Figuur 3.4: Weergave van de COP van de warmtepomp, de COP van de warmtepomp benodigd om de opslag te laden en de actuele temperatuur van de buffer (voelbare warmte, stoom accumulator, 75 ton H₂O).



Figuur 3.5: Weergave van de COP van de warmtepomp, de COP van de warmtepomp benodigd om de opslag te laden en de actuele temperatuur van de buffer (PCM, 37½ ton adipine zuur).

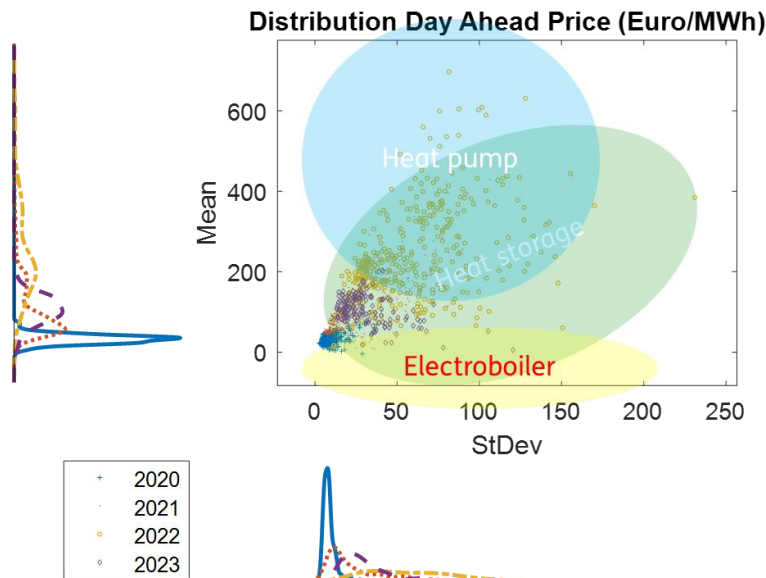
Om een financieel voordeel te halen uit een warmteopslagsysteem is een fluctuatie in de E-prijs over de dag noodzakelijk. Prijs fluctuaties over het seizoen gezien zijn minder aantrekkelijk omdat de buffer dan zeer weinig cycli kan maken. Deze spreiding in prijs kan zichtbaar gemaakt worden door de standaard variatie van de prijs uit te zetten tegen de gemiddelde prijs. Negatieve prijzen (hogere standaard deviatie bij een lage gemiddelde prijs)

lijkt erg gunstig voor de combinatie van een warmtepomp en een opslag unit. Echter is het nog gunstiger om de warmtepomp uit te zetten en een elektroboiler in te zetten om te profiteren van de lage of zelfs negatieve elektriciteitsprijzen. Een hoge elektriciteitsprijs in combinatie met een lage standaard deviatie van de prijs maakt een efficiënte warmtepomp zonder opslag het gunstigste. Een gemiddelde prijs met iets meer fluctuatie in prijs is gunstiger voor de combinatie van een warmtepomp met een warmteopslag.



Figuur 3.6: Het besparingspotentieel weergegeven als functie de day-ahead prijs. Op 2 juli '23 was een besparing mogelijk tot 700 euro voor een 1 MW systeem en een opslagtijd van 3 uur. In enkele doorgerekende casus is de besparing negatief (oranje bollen).

In het huidige eenvoudige model is geen volledig jaar doorgerekend. Om toch een beeld te krijgen van het besparingspotentieel is gekeken hoe vaak een bepaalde prijscombinatie zich voordoet. In 2020 (Corona jaar) was de elektriciteitsprijs laag in combinatie met zeer beperkte fluctuaties. Hetgeen weinig potentieel voor zowel warmtepompen als een opslag oplevert. Door het herstel van de economie in 2021 na Corona en in nog sterkere mate in 2022 met de inval van Rusland in Oekraïne is er sprake van veel hogere elektriciteitsprijzen in combinatie met groter fluctuaties. In 2023 daalt de gemiddelde elektriciteitsprijs weer maar heeft het veel grotere aanbod van duurzame energie vooral invloed op de fluctuatie van prijzen. Er is sprake van een veel groter aantal uren met prijzen rond de nul of zelfs negatieve prijzen. (in '23 waren er 315 uren met negatieve prijzen op de day-ahead markt)



Figuur 3.7: Verdeling van fluctuatie van de Day Ahead markt over de periode 2020 – 2023.

Worden bovenstaande figuren gecombineerd dan is vooralsnog de conclusie dat het aantal dagen waarop fors bespaard kan worden op de E-kosten (> 100 euro / MWth/dag) met een buffer (in combinatie met een warmtepomp) nog beperkt is. Wel is er een toenemend aantal dagen waarop beperkt verdiend kan worden (25-50 euro / MWth/dag).

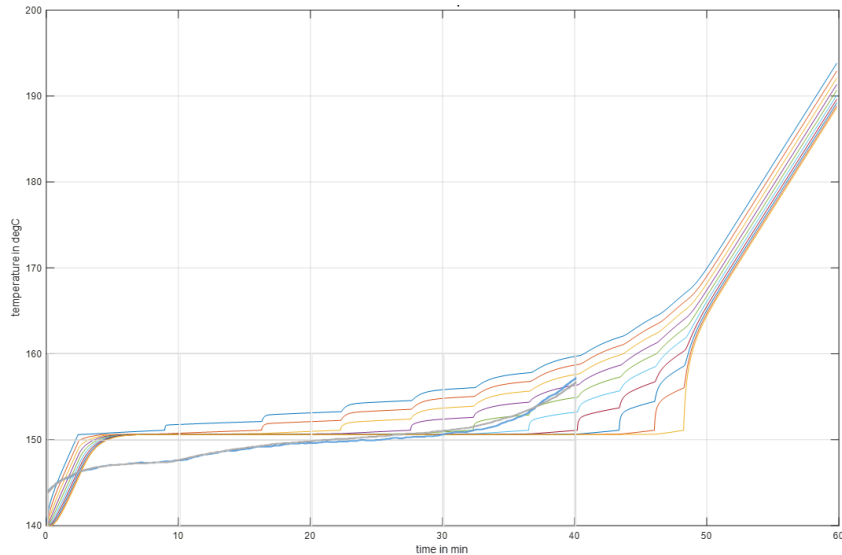
3.2 Warmtetransport model

Naast de ontwikkeling van een systeemmodel voor het bepalen van het besparingspotentieel van warmteopslagtechnologieën, is er ook de ontwikkeling van een meer gedetailleerd model om de prestaties van het modulaire PCM systeem, zoals ontwikkeld door TNO te beschrijven. Dit systeem maakt gebruik van macro-encapsulatie van het PCM materiaal. Het model beschrijft het warmtetransport van het warmtetransport medium (stoom of water) via de wand van de capsule naar en door het PCM. Dit 1D-model is eerder gevalideerd voor isotherme condities waarbij stoom op constante druk en temperatuur wordt aangevoerd (of afgevoerd). Binnen de activiteiten voor RKA-FLIE is dit model toegepast voor het beschrijven van het warmtetransport onder condities die meer vergelijkbaar zijn voor het laden met behulp van een warmtepomp. Een warmtepomp levert namelijk bij een constante temperatuur ook een constant vermogen terwijl het warmteopslagsysteem steeds trager laadt naarmate er meer warmte is opgeslagen. In de praktijk betekent dit dat gedurende de laadcycli de druk en temperatuur van de stoom zal stijgen. De mate waarin hangt af van de gewenste laadsnelheid (zie ook resultaten uit hoofdstuk 4).

Onderstaand figuur toont het temperatuurverloop van het PCM (adipinezuur, smeltpunt 152°C) en als functie van de tijd waarbij het laadvermogen met toenemende temperatuur geleidelijk afneemt, vergelijkbaar met het gedrag van een warmtepomp. De grijze en blauwe lijnen tonen de temperatuur gemeten in het PCM terwijl de 10 gekleurde lijnen de berekende temperatuur over de dikte van de PCM module tonen.

Hoewel er geen perfecte match is tussen de modelberekening en de gemeten temperatuurverandering, zijn de trends en duur voldoende vergelijkbaar om als input te

kunnen gebruiken voor een verfijnder systeemmodel waarin ook effecten van beladingsgraad en (gewenst) laadvermogen op benodigde temperatuur kunnen worden meegenomen



Figuur 3.8: Temperatuurverloop PCM gemodelleerd (10 posities) en gemeten (blauwe en grijze lijn) als functie van de tijd.

4 Thermische prestaties van PCM's

4.1 Achtergrond en doelstelling

De smelttemperatuur van PCM's is een cruciale parameter om te beoordelen of het materiaal geschikt is voor een specifieke toepassing. Daarnaast zijn er een aantal andere aspecten die ook van grote invloed zijn op de toepasbaarheid van een materiaal als PCM. Deze zijn:

- 1) Cyclische stabiliteit: in de uiteindelijke toepassing zal het PCM vele malen worden gesmolten. Sommige materialen vertonen degradatie dat zich uit in verminderde smeltenthalpie;
- 2) Hysterese effecten waarbij de temperatuur waarbij het materiaal smelt en stolt (aanzienlijk) verschilt. In de meeste gevallen is er sprake van superkoeling, ook subkoeling genoemd, waarbij het materiaal soms tientallen graden onder de smelttemperatuur moet worden afgekoeld voordat stolling plaatsvindt. Dit is een effect dat overigens vaker optreedt op kleine (milligram) schaal dan op grotere (kilogrammen) schaal;
- 3) Warmtegeleiding: om het PCM-materiaal te kunnen laten smelten (laden) en stollen (ontladen) binnen enkele uren (de verwachte typische laadtijd voor de toepassing) met een kleine drijvende kracht – een temperatuurverschil van maximaal 10K wordt nagestreefd – dient de warmtegeleiding van het materiaal voldoende hoog te zijn. Hiertoe wordt in de meeste gevallen een kleine hoeveelheid grafiet toegevoegd aan het materiaal maar het effect ervan verschilt per materiaal.
- 4) Opschalingeffecten: typisch worden PCM-materialen op kleine (milligram) schaal getest maar in de uiteindelijke toepassingen worden vele kilogrammen of zelfs tonnen materiaal gebruikt. Dit kan van invloed zijn op het gedrag van het materiaal en de prestaties op systeemniveau.

Doelstelling van de hierna beschreven metingen is om bovenstaande aspecten te verifiëren.

Voor het bepalen van de cyclische stabiliteit en hysterese effecten is gebruik gemaakt van een DSC, een Differential Scanning Calorimeter. Hierin wordt een sample (een tiental mg) herhaaldelijk opgewarmd en afgekoeld waarbij tegelijkertijd de warmteopname en afgifte ten opzichte van een referentie wordt gemeten.

Voor het bepalen van de hysterese op grotere schaal en de warmtegeleiding wordt het materiaal in kleine testbuisjes (15cm hoog, 5 cm diameter) in een oliebad gevarieerd in temperatuur. Door het meten van de temperatuur van het PCM materiaal in het buisje als functie van de tijd wordt een indicatie gekregen van de laad- en ontlaadsnelheden en eventuele hysterese-effecten.

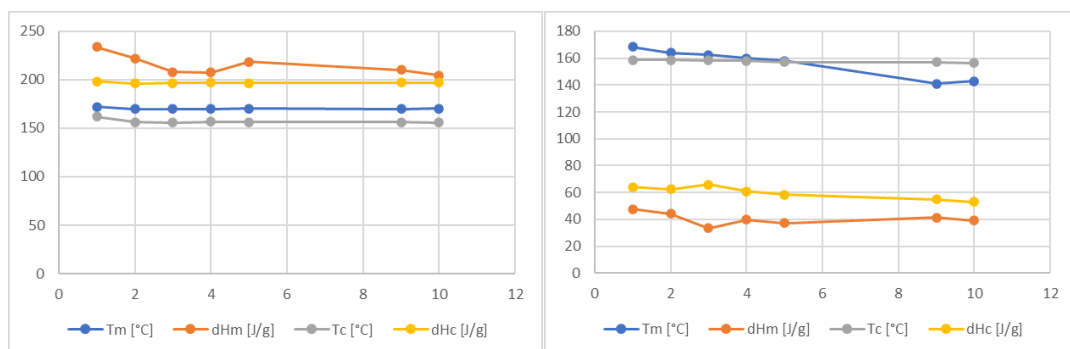
Tenslotte zijn er op 60-kilogram schaal metingen gedaan waarin een bundel van 2m lange buizen gevuld met PCM materiaal zijn getest in een stoomomgeving, daarmee zo dicht mogelijk in de buurt komend van de uiteindelijke toepassing en gebruikscondities.

4.2 DSC metingen

Voor de DSC metingen zijn de in hoofdstuk 2 geselecteerde PCM-materialen gebruikt. Voor al deze materialen zijn metingen gedaan van 10 cycli van smelten en stollen. In sommige gevallen zijn de metingen herhaald met bijvoorbeeld een minder zuiver materiaal (wat minder onderkoeling zou kunnen opleveren en beter vergelijkbaar is met de uiteindelijke toepassing) of in een andere type sample-houder ("cup") om invloed van corrosie uit te kunnen sluiten.

De volgende materialen zijn gemeten: hydroquinon, penta-erythritol, tin, ftaalzuur, NaOH-NaNO₃ mengsel en het eutectisch mengsel van KOH-NaOH. Hieronder staat het DSC-resultaat van hydroquinon (links) en NaOH-KOH mengsel (rechts) weergegeven. De hydroquinon toont een stabiele smelt-temperatuur (blauw) en stol-temperatuur (grijs) maar waarbij wel enige hysteresis/onderkoeling zichtbaar is. De enthalpie waarden (geel en oranje) verschillen weinig van elkaar en komen met ongeveer 200J/g dicht in de buurt van de verwachte literatuurwaarde.

Het NaOH-KOH mengsel vertoont een veel grimmiger patroon: de smelttemperatuur (blauw) neemt af van initieel 170°C tot minder dan 140°C –daarentegen is de stoltemperatuur wel redelijk stabiel op 160oC. Ook de smelt en stol-enthalpie verschillen enorm en zijn bovendien veel lager dan de verwachte waarde op basis van de literatuur. Post-test analyse toonde corrosie van het gebruikte aluminium cupje. Herhaalde meting in een Au-cupje leverde weliswaar een veel kleinere verschil en verandering in smelt- en stoltemperatuur (deze bedroeg ongeveer 170°C) maar de enthalpie waarden bleven beperkt tot ongeveer 70J/g.



Figuur 2 smelttemperatuur (°C) en smeltenthalpie (J/g) als functie van het aantal cycli met links hydroquinone en rechts NaOH-KOH mengsel (in Al-cup).

Tabel 3 geeft een samenvatting van de DSC-resultaten. Op basis van deze resultaten is gekozen om hydroquinon, pentaerythritol en tin als PCM-materialen verder te gaan testen in kleine buisjes in een thermostaatbad.

Tabel 3 Overzicht resultaten DSC metingen

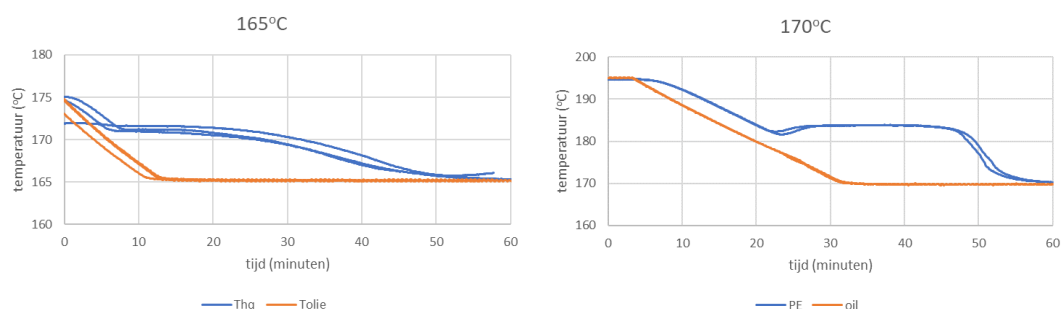
materiaal	T_{smelt} (°C)	ΔH_{smelt} (J/g)	subcooling	opmerkingen	toepasbaar?
Hydroquinon	170	200	14K	geen	mogelijk
Pentaerythritol	185	220	12K	vast-vast overgang	mogelijk
Tin	232	~50	>40K	ΔH neemt af	onduidelijk
Ftaalzuur	200	N/A	100K	dubbele piek, 50% massa verlies	onwaarschijnlijk
NaOH-KOH	165-170	~65	enkele K	$\Delta H_{\text{gemeten}} \ll \Delta H_{\text{literatuur}}$, corrosie, hygroscopisch	onwaarschijnlijk
NaOH- NaNO_3	255	230	10K	no mixing with graphite	mogelijk

4.3 Thermostaatbad metingen

De hierboven genoemde materialen zijn elk gemengd met grafiet en vervolgens als vast materiaal (poeder) gestort in buisjes met een diameter van 50mm en een hoogte van 150mm. Vervolgens zijn de materialen tot boven de smelttemperatuur gebracht om zo een compacter en beter warmtegeleidende composiet te verkrijgen.

Hierna zijn de metingen verricht. Hierin zijn de PCM-materialen meerdere malen gesmolten en gestold, waar mogelijk met verschillende drijvende krachten (temperatuurverschillen ten opzichte van de smelttemperatuur). Gedurende de metingen werd de temperatuur van de thermische olie in het thermostaatbad en het PCM-materiaal gemonitord.

Hieronder staan twee serie metingen weergegeven, een van hydroquinone (links) en een van pentaerythritol (rechts). Op de x-as staat de tijd in minuten weergegeven en op de y-as de temperatuur in °C. De oranje lijn is de olietemperatuur en de blauwe lijn de temperatuur in het midden van het buisje met PCM.



Figuur 3: Olie (oranje) en PCM (blauw) temperatuur (oC) als functie van de tijd (minuten) voor hydroquinon (links) en pentaerythritol (rechts).

Uit de figuren is op te maken dat er tussen de verschillende cycli (links drie cycli, rechts twee cycli weergegeven) slechts kleine verschillen bestaan. Wel zijn er significante verschillen tussen hydroquinon en pentaerythritol. Naast de verschillen in smelttemperatuur, laat

hydroquinon zien met een veel kleinere drijvende kracht ($\Delta T = 6K$) in ongeveer 40 minuten te kunnen stollen terwijl pentaerythritol hiervoor 15K drijvende kracht nodig is. Voor pentaerythritol is ook enige onderkoeling (enkele K) zichtbaar. Voor beide materialen geldt dat de onderkoeling aanzienlijk minder is dan weergenomen in de DSC metingen. Voor toepassing in PCM opslagsysteem lijken beide materialen geschikt hoewel een verbetering van de prestaties van pentaerythritol (laadsnelheid) wenselijk is. Hiertoe zou de fractie toegevoegd grafiet kunnen worden verhoogd.

4.4 Flexsteam metingen

Uit eerdere experimenten met de DSC en kleine buisjes is adipinezuur een geschikt PCM gebleken. Van dit materiaal is vervolgens 60kg verdeeld over 19 buizen met 50mm diameter en 2meter lengte gestort, samen met grafiet voor het verhogen van de warmtegeleiding. Deze buizen zijn vervolgens in een drukvat geplaatst dat wordt aangesloten op een stoomgenerator. Met een regelklep kan zodoende de stoomdruk en daarmee condensatie/verdampingstemperatuur in het vat worden gecontroleerd. Een pomp wordt gebruikt om water over de buizen te pompen tijdens de ontladingsfase van de cyclus en zo een waterfilm te realiseren voor het produceren van stoom.



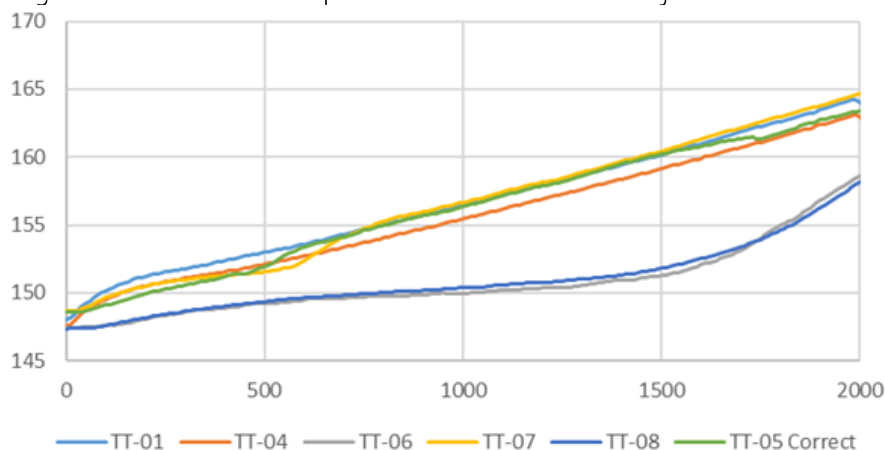
Figuur 4: foto van de Flexsteam unit met rechts de stoomgenerator en links het reactorvat met daarin de met PCM gevulde buizen.

In een eerder project (Flexsteam) is het PCM geladen en ontladen met een vaste stoomdruk/temperatuur. Dit is vergelijkbaar met de metingen in het oliebad en typisch voor een industriële systemen waarin de stoomdruk constant is. Door onder deze condities het

PCM-opslagsysteem te laden, neemt het laadvermogen af naarmate het systeem meer warmte bevat.

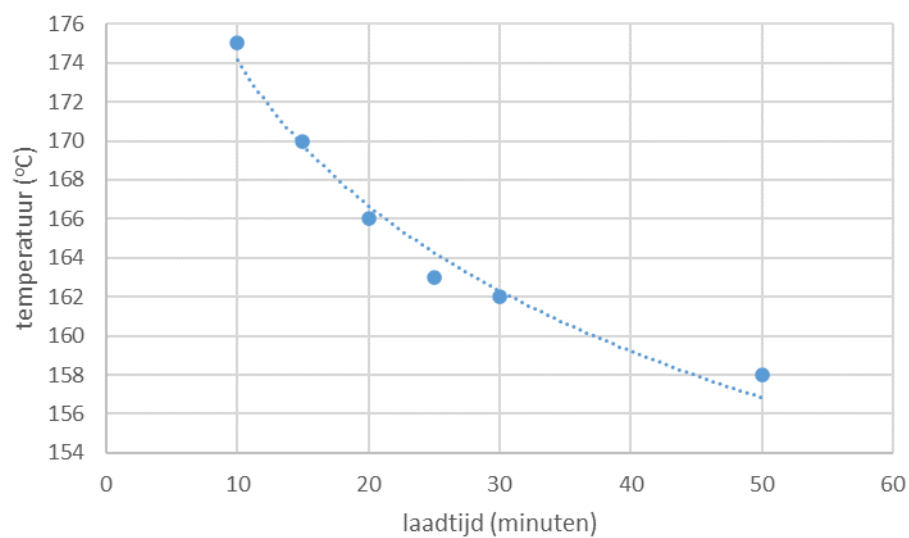
Een warmtepomp levert echter bij een constante temperatuur ook bij voorkeur een constant vermogen maar is veelal in staat om ook op hogere temperatuur warmte te leveren, maar daarbij wel met afnemend vermogen. De metingen gedaan binnen het RKA-FLIE project simuleren dit gedrag. Hiertoe wordt de regelklep tussen stoomgenerator en flexsteam unit op een vaste waarde ingesteld. In deze meting is de stoomdruk/temperatuur niet langer gecontroleerd maar zal toenemen naarmate de laadsnelheid van het opslag systeem afneemt. Dit is vergelijkbaar met een industriële toepassing waarbij de warmte vanuit een warmtepomp wordt toegevoerd.

Figuur 5 toont een typisch laadprofiel waarbij de stoomtemperatuur (°C) toeneemt in de tijd (in seconden) door constante stoomflow. Met name de blauwe en grijze lijn van PCM tonen de laadsnelheid van het systeem. Pas wanneer al het PCM is gesmolten zal de temperatuurstijging weer sneller toenemen – in dit geval is rond de 1800 seconden het PCM gesmolten en daarmee het systeem volledig geladen. Om dit te realiseren dient een stoomtemperatuur van 162°C te worden aangeboden. Vergelijkbare metingen zijn uitgevoerd voor andere klepstanden en daarmee laadtijden.



Figuur 5: Flexsteam meting met toenemende stoomtemperatuur waarbij temperatuur van de stoom (TT-01, TT-04) en het PCM (TT-05 t/m TT-08) (y-as in °C) als functie van de tijd (x-as in seconden) wordt weergegeven.

Figuur 6 hieronder toont de maximale laadtemperatuur (°C) als functie van de laadtijd (in minuten). De maximale temperatuur is dan de temperatuur die de warmtepomp moet kunnen halen om voor een gegeven laadtijd tot volledige belading te komen. Bijvoorbeeld wanneer het systeem in een half uur dient te worden geladen dan kan moet worden rekening gehouden dat de warmtepomp een temperatuur van 162°C moet kunnen halen.



Figuur 6: Maximale laadtemperatuur (°C) als functie van de laadtijd (minuten) op basis van metingen aan de flexsteam unit met een vaste klepstand. De stippellijn toont de trendline, de punten de gemeten waarden.

5 Conclusies en aanbevelingen

Elektrificatie van industriële processen vormt een belangrijke stap in de verduurzaming en het terugdringen van de CO₂ emissies van de industrie. Omdat warmte de dominante industriële energievraag vormt, kunnen elektrische boilers en -warmtepompen, gevoed met groene stoom, op de korte termijn een belangrijke bijdrage leveren aan de verduurzaming. Groene stroom uit zon en wind heeft de eigenschap dat het aanbod sterk fluctueert. Elektrificatie van proceswarmte zal daarom vaak ondersteund of gecombineerd moeten worden met een vorm van energieopslag. Warmteopslag bij de industrie heeft de potentie om een kostenefficiëntere alternatief te zijn voor opslag in elektrische batterijen.

In deze studie is in meer detail gekeken naar de materialen die ingezet kunnen worden voor warmteopslag bij de industrie. Stoom is voor de industrie een belangrijke vorm waarin warmte wordt toegepast in de processen, in een temperatuurrange tussen 150-300°C. In dit temperatuurgebied kan warmteopslag zowel in de vorm van ‘voelbare warmte’ als ‘latente warmte’ worden ingezet. Voelbare warmteopslag is geschikt voor situaties waarbij de opslag tot hogere temperaturen kan worden verwarmd, bijvoorbeeld met elektrische verwarming. Latente warmteopslag, waarbij gebruik wordt gemaakt van een faseovergang in een materiaal, zoals smelten-stollen, (PCM, phase change material) is juist meer geschikt voor warmteopslag systemen die in een kleine temperatuurrange veel warmte moeten bufferen, zoals bijvoorbeeld in combinatie met warmtepompen.

Conclusies

- Er is een sterke groei te zien in de globale ontwikkelingen van warmteopslag technologieën. De meeste ontwikkelingen zijn gebaseerd op voelbare warmteopslag, gebruik makend van materialen zoals (lava)steen, zand, keramiek, beton, koolstof, staal, staalslakken en gesmolten zouten. Een beperkter aantal ontwikkelingen is gebaseerd op latente warmteopslag, gebaseerd op het smelten van aluminium (~600°C) of silicium (1400°C)
- Om een goed overzicht te verkrijgen van de stand der techniek van industriële warmteopslag is er een warmteopslag database ontwikkeld. Deze database omvat informatie van de diverse warmteopslag ontwikkelingen en systemen, en is zeer geschikt om inzicht te verschaffen in welke technologieën voor welke toepassingscondities inzetbaar zijn. Tevens biedt het inzicht in hoe de verschillende technologieën zich tot elkaar verhouden qua prestatiekenmerken en kosten.
- Voor latente warmteopslag in PCM in het T-gebied 150-300°C is een overzicht gemaakt van potentieel toepasbare materialen. Een selectie van 6 van de geïdentificeerde PCM's zijn op kleine schaal (<1 gram) getest op hun smelt en stol gedrag, en op stabiliteit. Uit deze test zijn de materialen hydroquinon (170°C) en penta-erythritol (185°C) als beste geselecteerd, en zijn vervolgonderzoek op grotere schaal (~100 gram) uitgevoerd. In deze experimenten is vastgesteld dat de cyclische stabiliteit voldoende is om verdere ontwikkeling voor PCM warmteopslag

technologie met deze materialen te doen. Met het huidige Het al eerder geselecteerde PCM Adipinezuur (152°C) is getest op nog grotere schaal (60 kg) in de bestaande proefopstelling. In deze serie tests is de snelheid van smelten (laden) van het warmteopslagsysteem bij verschillende laadtemperaturen vastgesteld.

- Ter ondersteuning van de doorontwikkeling en opschaling van de PCM opslagtechnologie is een warmtetransportmodel gemaakt waarmee de snelheid van smelten (laden) en stollen (ontladen) van een PCM warmteopslag voorspeld kan worden. Hoewel er nog geen perfecte match is tussen de modelberekening en de gemeten temperatuurverandering, zijn de trends voldoende vergelijkbaar om dit model als basis te gebruiken voor een meer verfijnd systeemmodel.
- De economische haalbaarheid van industriële warmteopslag is verkend op basis van de recente elektriciteitsprijzen op de NL'se day-ahead markt. De mogelijke kostenbesparingen die met een dagelijkse warmteopslag gerealiseerd kunnen worden zijn gebaseerd op extra inkoop op de 'goedkope uren' en vermeden inkoop tijdens 'dure uren'. De besparingen zijn daarmee sterk afhankelijk van de fluctuaties in de E-prijzen over een dag, en variëren zeer sterk gedurende een jaar. De conclusie luidt dat de dagen waarop fors bespaard kan worden op de E-kosten met een warmtebuffer nog beperkt is tot enkele dagen per jaar. Wel is er een toenemend aantal dagen waarop beperkt bespaard kan worden.
- De meerwaarde van een PCM warmteopslag ten opzichte voelbare warmteopslag komt het best naar voren in combinatie met een warmtepomp, waarbij de temperatuurniveaus van het proces, de warmtepomp en de PCM nauw op elkaar afgestemd zijn.

Gebaseerd op de bevindingen en inzichten uit de studie zijn de volgende aanbevelingen mbt de ontwikkeling en implementatie van industriële warmteopslag te maken.

Aanbevelingen

- De ecologische aspecten van voelbare warmteopslag materialen en PCM nader in kaart te brengen: Inzet van industriële warmteopslag betekent al snel het gebruik van grote volumes aan opslagmateriaal. Er dient zekerheid verkregen te worden dat het gebruik van deze materialen geen schadelijke gevolgen voor natuur en milieu heeft, ook niet op de langere termijn of bij end-of-life.
- Verkenning van bio-based varianten van de geselecteerde PCM's, voor verdere verlaging van de ecologische voetafdruk van warmteopslag systemen.
- Vervolgstudie + kleinschalige tests voor toepasbare PCM's voor het T-gebied 200-300°C.
- Een nadere studie uitvoeren naar de rol van flexibiliteit en warmteopslag bij het verlichten van netcongestie en overige net-balanceringsdiensten, en de daarbij bijbehorende kostenbesparingen. In de huidige studie is vooralsnog gekeken naar de besparingen op de 'day-ahead markt'. Aanvullende besparingen of inkomsten op basis van 'ancillary services' ter ondersteuning van stabiel bedrijf van het lokale en nationale E-netwerk kunnen een grote impact hebben op de economische haalbaarheid van warmteopslag.
- Het nader in kaart brengen van de behoeftes, vragen en uitdagingen bij industriële eindgebruikers ten aanzien van elektrificatie van de warmtevoorziening, inclusief integratie van warmteopslag. Met de huidige WO-database kunnen de eerste screenings van toepasbare warmteopslag technologieën worden uitgevoerd, bijvoorbeeld in de vorm van techno-economische haalbaarheidsstudies.

- De warmteopslag database blijvend up-to-date houden, door de huidige ontwikkelingen nauwlettend te volgen en vast te leggen: De ontwikkeling en implementatie van energieopslag in algemene zin en zeker die van warmteopslag vertoont een sterke dynamiek. Er wordt momenteel wereldwijd veel tijd en geld geïnvesteerd in de ontwikkeling en demonstratie van diverse warmteopslag technologieën. Een goed inzicht hierin helpt om de sterktes en zwaktes van de diverse opties te kennen en de kansen voor toekomstige demonstraties bij NL'se industriële processen in een vroeg stadium te identificeren.