



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

DIPLOMARBEIT

Modellierung eines Wirbelschichtreaktors zur thermochemischen
Energiespeicherung

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Master of Science

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Werner

Projektass. Dipl.-Ing. Stylianos Flegkas

E302

Institut für Energietechnik und Thermodynamik

eingereicht an der technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Mario Tancos

1125535

Dr. Karl Renner Straße 7/1/17

2401 Fischamend

Wien, 21. Juni 2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Wien, 21. Juni 2016

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	i
Zusammenfassung	v
Abstract	v
1 Einführung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Thermochemische Energiespeicherung	3
2.1.1 Gas-Feststoff-Reaktionen	6
2.1.2 Reaktionssystem $Ca(OH)_2 - CaO$	8
2.1.3 Reaktionssystem $Mg(OH)_2 - MgO$	10
2.2 Wirbelschicht	11
2.2.1 Strömungsformen und Existenzbereich von Wirbelschichten	11
2.2.2 Strömungsmechanische Grundlagen	13
2.2.3 Gasverteilerboden	15
2.2.4 Blasenbildung	16
2.2.5 Wärmeübergang zwischen Wirbelschicht und Wärmetauscher . . .	18
2.3 Wärmeübertragung	22
2.3.1 Wärmedurchgang	22
2.3.2 Wärmeübertragung bei der Strömung durch Rohre	24
3 Modelle und Simulationen	27
3.1 gPROMS	27
3.2 Konzept	28
3.3 Modell <i>chemical_reaction</i>	29
3.4 Modell <i>pipe</i>	33
3.5 Modell <i>alpha_inside</i>	34
3.6 Modell <i>alpha_outside</i>	36
3.7 Modell <i>gas_distributor</i>	38
3.8 Modell <i>bubbles</i>	39
3.9 Modell <i>fluidized_bed</i>	40
3.10 Modelle <i>source_fluid</i> und <i>sink_fluid</i>	45
3.11 Modelle <i>source_solid</i> und <i>sink_solid</i>	45
3.12 Initialisierung	46
3.13 Simulationen des Reaktors	47

3.13.1	Hydration von CaO	47
3.13.2	Dehydration von $Ca(OH_2)$	50
3.13.3	Hydration von MgO	53
3.13.4	Dehydration von $Mg(OH_2)$	55
3.13.5	Fazit	58
4	Potentielle Erweiterungen	59
A	Simulationen	61
A.1	Modell <i>chemical_reaction</i>	61
A.2	Modell <i>alpha_inside</i>	62
A.3	Simulationen des Reaktors	65
A.3.1	Hydration von CaO	65
A.3.2	Dehydration von $Ca(OH)_2$	71
A.3.3	Hydration von MgO	76
A.3.4	Dehydration von $Mg(OH)_2$	81
	Literaturverzeichnis	87

Symbolverzeichnis

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Beschreibung	Definition
Ar	Archimedes-Zahl	$Ar = \frac{\Delta\rho \cdot \rho \cdot L_{char}^3 \cdot g}{\eta^2}$
Nu	Nußelt-Zahl	$Nu = \frac{\alpha \cdot L_{char}}{\lambda}$
Pr	Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda}$
Re	Reynolds-Zahl	$Re = \frac{v \cdot L_{char} \cdot \rho}{\eta}$

Indices

Symbol	Beschreibung
0	Loch des Gasverteilerbodens
a	Außenseite der Rohrwand
äq	äquivalent
aus	Reaktoraustritt
b	Blase
b, a	Blasenschwarm
$b\infty$	Einzelblase
$char$	charakteristisch
D	Distributor, Gasverteiler
ein	Reaktoreintritt
ent	entrainment, Austrag
f	Film
G	Gleichgewicht
g	Gas
ges	gesamt
gk	gaskonvektiv
$krit$	kritisch
L	Lockerungspunkt
lam	laminar
m	Mittelwert
mol	molar

O	Oxid
OH	Hydroxid
P	Partikel
p	konstanter Druck
pk	partikelkonvektiv
$Produkt$	Reaktionsprodukt
pt	packet
R	Rohr
Re	Reaktion
S	sieden
s	scheinbar
$Schuet$	Schüttdichte
Str	Strahlung
tur	turbulent
U	Umwälzung
V	Verweilzeit
W	Wand
WP	Wand-Partikel-Kontakt
$WP(max)$	mit dem maximalen Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wand und Partikel nach Schlünder
WS	Wirbelschicht
WT	Wärmetauscher
ν	Exponent des druckabhängi- gen Terms

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Beschreibung
A	m^2	Flächeninhalt
$\tilde{A}$	s^{-1}	Präexponentieller Faktor
c	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität
C_A	–	Konstante zur Bestimmung von α_P ; Für Luft: $C_A = 2,8$
C_i	–	Koeffizienten zur Berechnung der spez. Wärmeka- pazitäten des Feststoffs, $i=1,2,3,4$
C_K	–	Konstante zur Bestimmung von α_{pk} ; $C_K = 2,6$
d	m	Durchmesser

d_{SV}	m	Oberflächen-/volumenbezogener Äquivalentdurchmesser eines Partikels
E_A	Jmol	Aktivierungsenergie
f	–	Freiflächenverhältnis
G	J	Gibbs-Energie
g	m s^{-2}	Erdbeschleunigung, $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$
H	J	Enthalpie
h	J kg^{-1}	Spezifische Enthalpie
$\dot{H}$	W	Enthalpiestrom
h_{WS}	m	Höhe der Wirbelschicht
$h_{Re,mol}$	J mol^{-1}	Molare Reaktionsenthalpie
K	–	Gleichgewichtskonstante
k	s^{-1}	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion
K_b	–	Konstante zur Berechnung des Blasendurchmessers
k_{WT}	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	Wärmedurchgangskoeffizient zwischen Wärmetauschermedium und Wirbelschicht
L	m	Länge
ℓ	m	Modifizierte freie Weglänge der Gasmoleküle
M	g mol^{-1}	Molare Masse
$\tilde{M}$	g mol^{-1}	Mittlere molare Masse des Gases
$\dot{m}$	kg s^{-1}	Massenstrom
N	–	Parameter zur Bestimmung von Nu_P
n	–	Anzahl
$\dot{n}$	mol s^{-1}	Stoffmengenstrom
p	Pa	Druck
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
$\tilde{R}$	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante, $\tilde{R} = 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	K	Temperatur
ΔT_{ln}	K	Mittlere logarithmische Temperaturdifferenz
t	s	Zeit
V	m^3	Volumen
$\dot{V}$	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	Volumenstrom
v	m s^{-1}	Strömungsgeschwindigkeit
w	–	Massenanteil
X	–	Reaktionsumsatz

X_0	–	Bereits umgesetzter Stoffmengenanteil am Eintritt des Reaktors
X_e	–	Umsatz im Gleichgewichtszustand
Y	–	Korrekturfaktor für die Zweiphasentheorie
Z	–	Parameter zur Bestimmung von Nu_P
α	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	Wärmeübergangskoeffizient
γ	–	Interpolationskoeffizient für die Rohrströmung
γ_A	–	Akkommodationskoeffizient
Δ	–	Differenz
δ	m	Dicke
ϵ	–	Porosität der Wirbelschicht
ϵ_{Str}	–	Effektive Emissionszahl
η	Pas	Dynamische Viskosität
Λ	m	Effektive freie Weglänge der Gasmoleküle
λ	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$	Stefan-Boltzmann-Konstante, $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4}$
ξ	–	Durchflusskoeffizient
ψ	m	Lochteilung

Zusammenfassung

Für die Simulation der Lade- und Entladevorgänge der thermochemischen Energiespeicherung wurde ein kontinuierlich betriebener Wirbelschichtreaktor mit der Prozesssimulationssoftware *gPROMS* von *Process Systems Enterprise Ltd.* modelliert. Als Speichermaterialien wurden die Stoffpaare CaO-Ca(OH)_2 und MgO-Mg(OH)_2 implementiert. Für die Zu- und Abfuhr der zu speichernden bzw. freigesetzten Wärme wurde ein Wärmetauscherrohr im Inneren der Wirbelschicht vorgesehen. Die Berechnung der Wärmeübertragung berücksichtigt die Strömungsform des Fluids im Rohr, sowie den Einfluss der Fluidisierung. Im Anschluss an die Modellierung wurden verschiedene Simulationen durchgeführt, die gezeigt haben, dass der Einsatz der Wirbelschicht tatsächlich den Wärmeaustausch fördert, jedoch wird durch das Fluidisierungsgas Wärme ausgetragen und dadurch die während der Wärmefreisetzung erreichbare Reaktortemperatur gesenkt. Außerdem zeigte sich, besonders beim Stoffsystem MgO-Mg(OH)_2 , dass der Reaktionsumsatz bzw. die Verweilzeit des Speichermaterials stark von der Temperatur abhängt und diese daher in der praktischen Anwendung nur in einem begrenzten Bereich gewählt werden kann.

Abstract

A fluidized bed reactor for the simulation of the charging and discharging processes of thermochemical heat storages was modeled in *Process Systems Enterprise Ltd.*'s process simulation software *gPROMS*. The storage material pairs CaO-Ca(OH)_2 and MgO-Mg(OH)_2 were implemented. Inside the fluidized bed a pipe serves as an inbed heat exchanger for the energy to be saved and released. The calculation of the heat transfer considers the flow regime of the fluid inside the pipe as well as the influence of the fluidisation of the bed. Subsequent to the modelling different simulations were performed. These revealed that the application of the fluidized bed effectively improves the heat exchange, but the fluidisation gas removes heat from the reactor and therefore reduces the achievable temperature. Additionally, especially for the material system MgO-Mg(OH)_2 , the residence time and the conversion appeared to heavily depend on the temperature, which can therefore only be chosen from a limited range.

1 Einführung

Erneuerbare Energiequellen, wie Wind- oder Solarenergie sind häufig mit ungleichmäßigen Leistungsabgaben verbunden. Der Anteil dieser regenerativen Energien wird in Europa laufend größer, und damit wächst auch der Einfluss der Schwankungen auf das Stromnetz. Energiespeicher können genutzt werden, um in Perioden niedriger Stromerzeugung den Bedarf zu decken.

Es existieren zahlreiche Ansätze, Energie zu speichern. Unterschieden werden kann zwischen mechanischen, thermischen und chemischen Prinzipien. Zu letzterer Gruppe zählen auch elektrochemische Energiespeicher, herkömmliche Akkumulatoren eignen sich aber aufgrund geringer Leistungen und Energiedichten kaum für die Speicherung großer Energiemengen. Üblicherweise wird überschüssiger Strom zunächst in eine andere, leichter speicherbare Energieform umgewandelt, wie das zum Beispiel in Pumpspeicherkraftwerken geschieht. In diesen wird Wasser in ein höher gelegenes Becken gepumpt und bei Bedarf durch eine Turbine wieder auf das niedrigere Höhenniveau abgelassen. Dabei wird die gespeicherte Energie mit einem Wirkungsgrad von 75-80% wieder nutzbar gemacht. Beschränkt ist die Nutzung von Pumpspeicherkraftwerken vor allem durch geographische und geologische Gegebenheiten. In Österreich wird dieser Speichertyp seit den 1950er Jahren eingesetzt und ist bisher so weit ausgebaut, dass in einer Studie der *Energy Economics Group* der TU Wien zukünftig von keiner signifikanten Erhöhung der Speicherkapazität ausgegangen wird [1].

Überschüssiger Strom kann weiters in Wärme umgewandelt und in dieser Form gespeichert werden. Wärmespeicher sind außerdem für industrielle Prozesse, die große Abwärmeströme erzeugen, interessant. Diese können gespeichert und zu einem anderen Zeitpunkt wieder freigesetzt werden, um den Energieeinsatz zu reduzieren. Thermische Energie kann gespeichert werden, indem die Temperatur eines entsprechend isolierten Stoffes durch Wärmezufuhr erhöht wird. Dieses einfache Prinzip wird als sensible Wärmespeicherung bezeichnet und findet heute in zahlreichen Haushalten Anwendung: Pufferspeicher von Heizungsanlagen speichern Energie in Form von Warmwasser. Für höhere Temperaturniveaus werden auch Feststoffe, wie Beton, verwendet. Latentwärmespeicher arbeiten im Gegensatz dazu auf nur einem Temperaturniveau, da in diesen Wärme in Form einer Phasenumwandlung gespeichert wird. Zu dieser Gruppe zählen beispielsweise Handwärmer, in denen durch die Erstarrung einer unterkühlten Salzschmelze Wärme frei wird.

Thermochemische Energiespeicher nutzen chemische Reaktionen und Sorptionsprozesse zur Speicherung von Wärme. Der Vorteil dieser ist eine sehr hohe Energiedichte, wie Abb. 1.1 zeigt. Weiters kann dieser Speichertyp sowohl in großen, als auch in kleinen Dimensionen realisiert werden. Zum Beispiel wurde am Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik der Universität Stuttgart ein Heizungssystem entworfen, das im Som-

1 Einführung

mer gespeicherte Wärme im Winter freisetzt. [2] Andererseits kann das Prinzip auch in Geschirrspülern genutzt werden, um den Energiebedarf zu senken, indem beim Trocknungsvorgang Wasser vom Speichermedium aufgenommen und dabei Wärme abgegeben wird. In der Industrie ist ein Einsatz der thermochemischen Speicherung überall dort denkbar, wo große Wärmemengen für längere Zeiträume gespeichert werden sollen, da Verluste während der Lagerung einfach zu reduzieren sind. Problematisch ist allerdings die Reaktorkonzipierung, da eine ausreichende Wärmezu- und -abfuhr sichergestellt werden muss, um den Prozess wirtschaftlich nutzbar zu machen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Modellierung eines Reaktors zur thermochemischen Energiespeicherung. Dieser soll als Wirbelschicht ausgeführt sein und kontinuierlich und stationär betrieben werden. Anschließend soll untersucht werden, wie die Vorteile der Wirbelschicht, eine gute Durchmischung und Wärmeübertragung, den Prozess beeinflussen. Dazu sollen verschiedene Betriebsfälle simuliert werden.

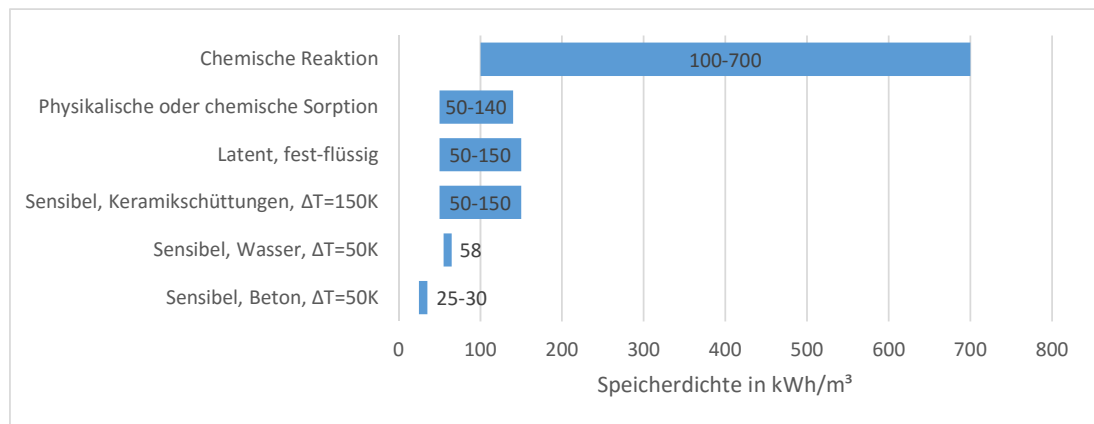


Abbildung 1.1: Typische Speicherdichten verschiedener Wärmespeicher [3]

2 Grundlagen

2.1 Thermochemische Energiespeicherung

Bei der thermochemischen Energiespeicherung wird Wärme durch endotherme Reaktionen in Form einer chemischen Verbindung gespeichert. Das beladene Material kann unter entsprechenden Bedingungen gelagert und transportiert werden. Die Umkehr des Prozesses setzt die gespeicherte Wärme frei. Dieses Prinzip ist in Abb. 2.1 dargestellt.

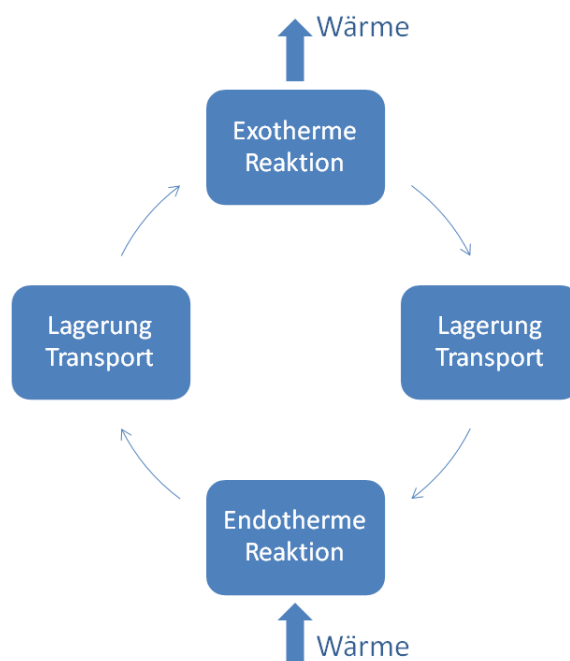


Abbildung 2.1: Kreislauf des thermochemischen Speichermaterials (TCSM)

Reaktionen für den Prozess der thermochemischen Energiespeicherung müssen reversibel sein und stabile Produkte erzeugen. Neben diesen Voraussetzungen gibt es zahlreiche weitere Anforderungen an den Prozess und die verwendeten Materialien: Die Wärme-freisetzung soll auf einem Temperaturniveau erfolgen, das möglichst nah an dem der Wärmespeicherung liegt. Die bei den Reaktionen entstehenden Phasen sollen leicht zu trennen sein. Hohe Energiedichten und geringe Materialdichten vermindern den Aufwand für Lagerung und Transport. Außerdem ist Zyklenstabilität der Stoffe gewünscht, das heißt, die Kapazität soll sich mit steigender Anzahl von Be- und Entladevorgängen nicht ändern. Nicht zuletzt sind die Kosten des Speichermaterials zu beachten, die jedoch im

2 Grundlagen

Idealfall nur bei der initiellen Aufbereitung anfallen.

Im Allgemeinen ist eine Vielzahl unterschiedlicher Feststoffe für die thermochemische Energiespeicherung nutzbar. Diese Speichermaterialien können Metallen, Hydroxiden, Hydraten, Karbonaten und anderen Verbindungsgruppen zugeordnet werden. Als Reaktionspartner für die festen Speichermaterialien bieten sich neben Flüssigkeiten vor allem Gase auf Grund der leichten Abtrennbarkeit an. Ein Beispiel dafür sind Metalloxide bzw. -hydroxide, die Wasserdampf aufnehmen (exotherme Reaktion) bzw. abgeben (endotherme Reaktion). Diese und weitere Reaktionen sind in Tab. 2.1 mit den zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen bei einem Partialdruck des Gases von 1 bar zu finden. Es existieren noch zahlreiche weitere Reaktionen, die theoretisch die Voraussetzungen für die thermochemische Energiespeicherung erfüllen. Deren tatsächliche Eignung muss jedoch noch untersucht werden.

Tabelle 2.1: Beispiele für Reaktionen für die thermochemische Energiespeicherung [3]

Reaktion	T_G in °C bei $p_G = 1$ bar
$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	505
$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	268
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	896
$\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{CO}_2$	1497
$\text{Co}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons 3 \text{CoO} + 0,5 \text{O}_2$	850
$6 \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4 \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	900

Welche Wärmemenge durch eine chemische Reaktion aufgenommen oder abgegeben wird, ist von der Reaktionsenthalpie ΔH_{Re} abhängig. Wie in Abb. 2.2 zu sehen ist, entspricht diese der Differenz der Energieniveaus von Produkt und Edukt. Die ebenfalls dargestellte Aktivierungsenergie E_A bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und muss zusätzlich aufgebracht werden, um die Reaktion zu starten. Die Reaktionsenthalpie ist genauso wie die Aktivierungsenergie für jede Reaktion charakteristisch.

Ob eine Reaktion abläuft, wird von der Änderung der Gibbs-Energie (freien Enthalpie) ΔG bestimmt. Die Gibbs-Energie G ist ein thermodynamisches Potential, das von der Temperatur, dem Druck und der Stoffmenge abhängt. Die Differenz der Potentiale von Produkten und Edukten gibt an, in welche Richtung eine chemische Reaktion verläuft. Ein Edukt reagiert zu einem Produkt, wenn ΔG der Reaktanden negativ ist.

Bei Gleichgewichtsreaktionen wird ein Zustand angestrebt, in dem sich die Konzentrationen der Produkte und Edukte in einem Gleichgewicht befinden. Dieses Gleichgewicht ist dynamisch, das heißt, es finden ständig Reaktionen in beiden Richtungen statt, makroskopisch betrachtet ist aber keine Konzentrationsänderung feststellbar. Im Gleichgewichtszustand ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Produkte und dem Produkt der Konzentrationen der Edukte konstant. Dieser Wert wird als Gleichgewichtskonstante bezeichnet. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten ist temperaturabhängig und für jede Reaktion unterschiedlich. Es können außerdem anstelle der Konzentrationen auch andere Größen, wie Aktivitäten oder Partialdrücke von Produkten

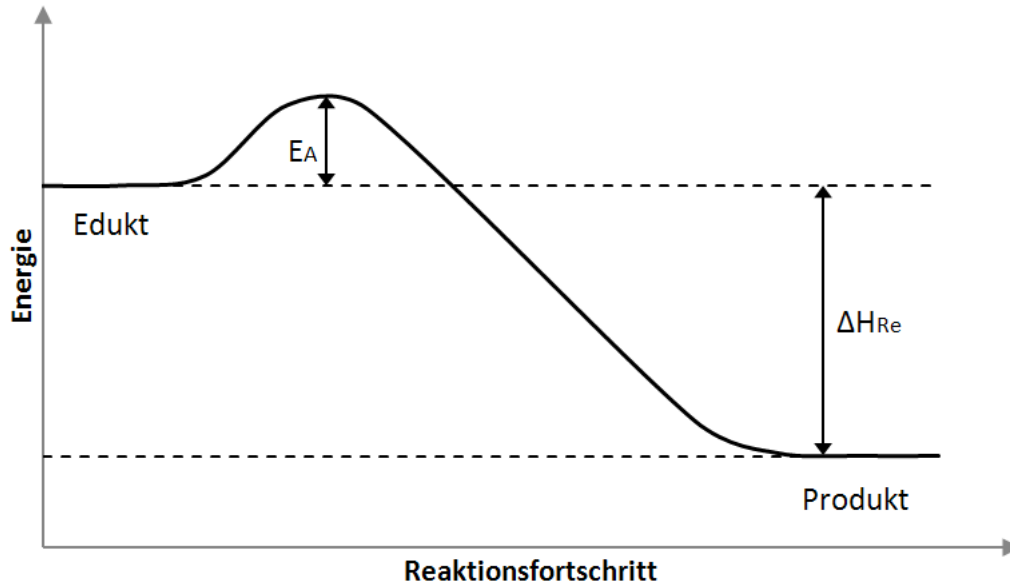


Abbildung 2.2: Schematischer Verlauf der Energie während einer chemischen Reaktion

und Edukten ins Verhältnis gesetzt werden.

$$K = \frac{\Pi[\text{Produkt}]}{\Pi[\text{Edukt}]} \quad (2.1)$$

$$K_p = \frac{p_{\text{Produkt}}}{p_{\text{Edukt}}} \quad (2.2)$$

Die Konzentrationen der Ausgangsstoffe reagieren solange, bis die Quotienten den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten entsprechen. Wird das Gleichgewicht gestört, sorgt eine Erhöhung der Reaktionsrate in die jeweilige Richtung für einen Ausgleich. Diese Störungen können Änderungen der Konzentrationen, der Temperatur, oder bei Gasreaktionen auch des Drucks sein. Zum Beispiel wird bei einer Druckerhöhung das Gleichgewicht auf die Seite der Reaktion verschoben, auf der die Gasmolzahl kleiner ist. Es ist für die Untersuchung von Gas-Feststoff-Reaktionen somit notwendig, einen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Druck im Gleichgewichtszustand zu beschreiben.

Die Gibbs-Energie bei der Temperatur T und dem Druck p ist gegeben durch:

$$\Delta G = \Delta G^0 + \tilde{R} \cdot T \cdot \ln K_p \quad (2.3)$$

Im Gleichgewicht ist die Änderung der Gibbs-Energie $\Delta G = 0$, die freie Standardenthalpie ΔG^0 ist eine reaktionsspezifische Konstante. Da im Anwendungsfall nur jeweils

2 Grundlagen

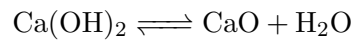
auf einer Seite der Reaktionsgleichungen ein Gas vorkommt, kann für die Gleichgewichtskonstante K_p eingesetzt werden:

$$K_p = \frac{1}{p} \quad (2.4)$$

Es ergibt sich somit zwischen Gleichgewichtstemperatur T_G und Gleichgewichtsdruck p_G folgender Zusammenhang:

$$\frac{1}{p_G} = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{\bar{R} \cdot T_G}\right) \quad (2.5)$$

Ein Beispiel für eine bereits eingehend untersuchte und vielversprechende reversible Reaktion ist die Dehydration von Kalziumhydroxid ($Ca(OH)_2$):



Hierbei wird der Ausgangsstoff in Kalziumoxid (CaO) und Wasser unter Wärmezugabe von $\Delta H_{Re} = 104,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ [3] gespalten. Der entstandene Feststoff CaO ist unter Ausschluss von Wasser auch bei niedrigen Temperaturen stabil und damit lager- und transportfähig. Wird die gespeicherte Wärme zu einem anderen Zeitpunkt oder an einem anderen Ort wieder benötigt, kann die umgekehrte Reaktion eingeleitet werden, indem das sehr reaktive Kalziumoxid mit Wasserdampf durchströmt wird.

Die Hydratation mit flüssigem Wasser ist ebenfalls möglich, allerdings sinkt dabei der Betrag der Reaktionsenthalpie auf 62 kJ mol^{-1} [4]. Um dies zu vermeiden wird mit Dampf hydratisiert. Es handelt sich somit um Gas-Feststoff-Reaktionen, deren kinetische Eigenschaften kaum vorhersagbar sind und daher für jede Reaktion experimentell bestimmt werden müssen. Mit Hilfe von Messungen kann jeder Reaktion ein mathematisches Modell zur Bestimmung der Umsatzrate zugeteilt werden.

Neben den chemischen Eigenschaften des Speichermaterials ist auch die Änderung der physikalischen Eigenschaften während der Reaktionen zu beachten. Unter anderem können sich Kristallstruktur, Dichte und Härte des Feststoffs stark ändern, wodurch Partikel mechanisch belastet werden und brechen können. Dies wirkt sich auch auf die Reaktivität aus, da kleinere Partikel eine größere spezifische Oberfläche besitzen und die Diffusion des Gases in den Feststoff durch Risse erleichtert wird. Dieser Effekt zeigte sich in Messungen von Criado et. al. [4] mit Speichermaterialien verschiedener Partikelgrößen.

2.1.1 Gas-Feststoff-Reaktionen

Die Kinetik von chemischen Reaktionen zwischen Gasen und Feststoffen kann allgemein folgendermaßen differenziell oder integral beschrieben werden:

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot h(p) \cdot f(X) \quad (2.6)$$

$$X = k(T) \cdot h(p) \cdot g(X) \cdot t \quad (2.7)$$

2.1 Thermochemische Energiespeicherung

Die Umsatzrate $\frac{dX}{dt}$ bzw. der Umsatz X nach der Zeit t hängt von der Temperatur T , dem Partialdruck des reagierenden Gases p und dem bereits umgesetzten Stoffmengenanteil X ab. X ist definiert als die Stoffmenge des Produktes bezogen auf die gesamte Stoffmenge der festen Phase:

$$X = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{ges}}} \quad (2.8)$$

Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ kann durch die Arrhenius-Gleichung ausgedrückt werden:

$$k(T) = \tilde{A} \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (2.9)$$

Darin beschreibt der präexponentielle Faktor $\tilde{A}$ die Häufigkeit eines Zusammenstoßes zweier Teilchen. Dass es nicht bei jeder Kollision tatsächlich zu einer Reaktion kommt, wird durch die Exponentialfunktion ausgedrückt, die die Aktivierungsenergie E_A und die Reaktionstemperatur T berücksichtigt. Die Aktivierungsenergie ist schematisch in Abb. 2.2 dargestellt und bildet eine energetische Barriere, die zur Durchführung einer Reaktion überwunden werden muss. $\tilde{R}$ ist die universelle Gaskonstante.

Ist es jedoch mathematisch nicht möglich, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante durch die Arrhenius-Gleichung darzustellen, wird ein empirischer Zusammenhang angewandt, der keine physikalische Abbildung darstellt, sondern scheinbare Parameter $\tilde{A}_s$ und $E_{A,s}$ für die gesamte Temperaturabhängigkeit nutzt:

$$k(T) = \tilde{A}_s \cdot e^{-\frac{E_{A,s}}{R \cdot T}} \quad (2.10)$$

Der Ausdruck $h(p)$ stellt die Druckabhängigkeit der Reaktionskinetik dar. Er beschreibt im Allgemeinen die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn sich der Partialdruck dem Gleichgewichtsdruck des reagierenden Gases annähert. Üblicherweise wird folgende Form mit dem Exponenten ν , der durch Messungen zu bestimmen ist, verwendet:

$$h(p) = \left(1 - \frac{p}{p_G}\right)^\nu \quad (2.11)$$

Mit den Funktionen $f(X)$ oder $g(X)$ wird die Abhängigkeit der Reaktionskinetik vom bereits umgesetzten Stoffmengenanteil X beschrieben. Dafür existieren zahlreiche Ansätze, die auf Beobachtungen der verschiedenen Reaktionsmechanismen begründen. Diese mathematischen Modelle können an die Ergebnisse von Messungen des Umsatzes oder der Umsatzrate einer Reaktion angepasst werden, um damit die Kinetik zu beschreiben. In Tab. 2.2 sind einige Funktionen für $f(X)$ und $g(X)$, sowie deren Bezeichnungen zu sehen. Die Avrami-Erofeev-Modelle, abgekürzt mit An , stellen eine Phasenänderung in Feststoffen anhand der Nukleationsrate der neuen Phase und der Ausbreitungsgeschwindigkeit in n Dimensionen dar. Charakteristisch für diesen Mechanismus ist ein

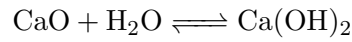
2 Grundlagen

s-förmiger Verlauf des Umsatzes. Das geometrische Modell $R2$ beschreibt eine Verkleinerung der Oberfläche, das Modell $R3$ eine Verkleinerung des Volumens. In den Modellen $D2$ und $D3$ wird der Mechanismus durch die 2- bzw. 3-dimensionale Diffusion bestimmt. $F1$, $F2$ und $F3$ stellen die Kinetik anhand der Reaktionsordnungen 1, 2 und 3 dar [5].

Tabelle 2.2: Relevante Reaktionsmechanismen [3]

Bezeichn.	$f(X)$	$g(X)$
An	$n(1-X)[- \ln(1-X)]^{(n-1)/n}$	$[- \ln(1-X)]^{1/n}$
R2	$2(1-X)^{1/2}$	$1-(1-X)^{1/2}$
R3	$3(1-X)^{2/3}$	$1-(1-X)^{1/3}$
D2	$[- \ln(1-X)]^{-1}$	$(1-X) \ln(1-X) + X$
D3	$3/2(1-X)^{2/3}[1-(1-X)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-X)^{1/3}]^2$
F1	$1-X$	$-\ln(1-X)$
F _n , n=2,3	$(1-X)^n$	$[(1-X)^{n-1}]^{-1} - 1$

2.1.2 Reaktionssystem $Ca(OH)_2 - CaO$



Die Reaktion von Kalziumoxid mit Wasser tritt im technischen Kalkkreislauf zur Umwandlung von Kalkstein als „Kalklösch“ auf. Die Reaktion ist reversibel und stark exotherm und bietet sich zur thermochemischen Energiespeicherung an, daher kann auf verschiedene Untersuchungen dieses Stoffpaares zurückgegriffen werden. Einige Stoffdaten von $Ca(OH)_2$ und CaO sind in Tab. 2.3 zu sehen. Die Gleichgewichtskurve der Reaktion ist in Abb. 2.3 entsprechend Gl. 2.12 [3] dargestellt.

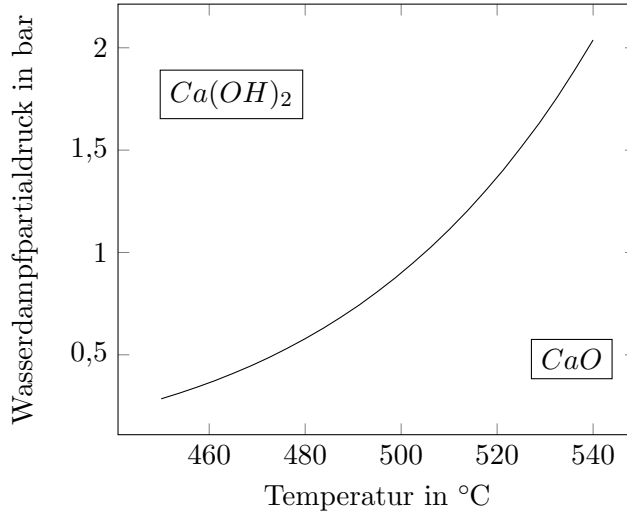
$$\ln \left(\frac{p_G \cdot 10^{-5}}{Pa} \right) = -\frac{12\,845\,K}{T_G} + 16,508 \quad (2.12)$$

Tabelle 2.3: Stoffdaten von $Ca(OH)_2$ und CaO

	$Ca(OH)_2$	CaO	Einheit
Molare Masse M	74,1	56,08	$g\,mol^{-1}$
Dichte ρ	2240	3340	$kg\,m^{-3}$
Wärmekapazität c (25 °C)	1180,7	750,1	$J\,kg^{-1}\,K^{-1}$
Reaktionsenthalpie $h_{Re,mol}$ [3]	104,4		$kJ\,mol^{-1}$

- Hydratation von CaO

Schaube et. al. [6] stellen fest, dass das zu verwendende Reaktionsmodell von der Differenz der Reaktions- zur Gleichgewichtstemperatur abhängt. Für den gleichgewichtsfernen Bereich mit $T_G - T \geq 50\,K$ gilt mit Mechanismus A3:


 Abbildung 2.3: Gleichgewichtskurve der Reaktion $Ca(OH)_2 - CaO$

$$\frac{dX}{dt} = 13\,945\,s^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{89\,486\,J\,mol^{-1}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{p_G} - 1\right)^{0,83} \cdot 3 \cdot (1-X) \cdot [-\ln(1-X)]^{0,666} \quad (2.13)$$

Im gleichgewichtsnahen Bereich mit $T_G - T < 50\,K$ ist die Umsatzrate unabhängig vom Gleichgewichtsdruck, außerdem wird das Modell *F1* verwendet. Die Temperaturabhängigkeit folgt einem empirischen Zusammenhang:

$$\frac{dX}{dt} = 1,0004 \times 10^{-34}\,s^{-1} \cdot \exp\left(\frac{53,332 \times 10^3\,K}{T}\right) \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{1 \times 10^5\,Pa}\right)^6 \cdot (1-X) \quad (2.14)$$

für $p_{H_2O} > p_G$

- Dehydration von $Ca(OH)_2$

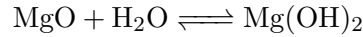
Auch bei der Dehydration von $Ca(OH)_2$ wurden von Schaub et. al. [6] zwei unterschiedliche Modelle für die Umsatzrate beschrieben. Deren Gültigkeitsbereiche werden anhand des bereits entstandenen Reaktionsprodukts X unterschieden. Im Bereich geringer Umsätze, $X < 0,2$, gilt Mechanismus *F1*:

$$\frac{dX}{dt} = 1,9425 \times 10^{12}\,s^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{187,88 \times 10^3\,J\,mol^{-1}}{\tilde{R} \cdot T_R}\right) \cdot \left(1 - \frac{p_{H_2O}}{p_G}\right)^3 \cdot (1-X) \quad (2.15)$$

Für Umsätze $X > 0,2$ wurde folgendes Modell mit Mechanismus *R2* erstellt:

$$\frac{dX}{dt} = 8,9583 \times 10^9\,s^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{162,26 \times 10^3\,J\,mol^{-1}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \frac{p_{H_2O}}{p_G}\right)^3 \cdot 2 \cdot (1-X)^{0,5} \quad (2.16)$$

2.1.3 Reaktionssystem $Mg(OH)_2 - MgO$

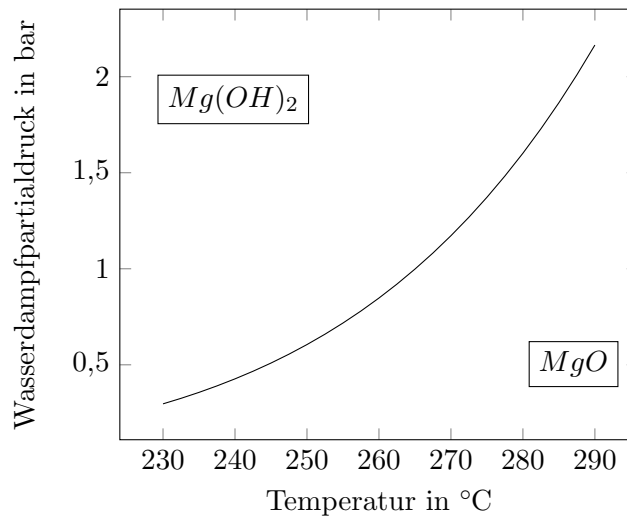


Die Umwandlung von Magnesiumoxid in Magnesiumhydroxid ist ebenfalls exotherm und reversibel. Wie die anhand Gl. 2.17 berechnete Gleichgewichtskurve in Abb. 2.4 zeigt, findet diese Reaktion aber im Vergleich zu Kalziumoxid bei gleichem Partialdruck auf einem niedrigeren Temperaturniveau statt. Stoffdaten dieses Stoffpaares sind in Tabelle 2.4 zu finden.

Tabelle 2.4: Stoffdaten von $Mg(OH)_2$ und MgO

	$Mg(OH)_2$	MgO	Einheit
Molare Masse M	58,33	40,3044	g mol^{-1}
Dichte ρ	2360	3580	kg m^{-3}
Wärmekapazität c (25 °C)	1322	923,4	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Reaktionsenthalpie $h_{Re,mol}$ [7]	81		kJ mol^{-1}

$$\ln \left(\frac{p_G \cdot 10^{-5}}{\text{Pa}} \right) = -\frac{9384 \text{ K}}{T_G} + 22,041 \quad (2.17)$$

Abbildung 2.4: Gleichgewichtskurve der Reaktion $Mg(OH)_2 - MgO$

Folgende Modelle wurden zur Berechnung der Umsatzraten für die Dehydratation und die Hydratation erstellt:

- Hydratation von MgO

Einer Untersuchung von Kato et. al. [7] kann entnommen werden, dass der Hydratation von Magnesiumoxid kein Modell eindeutig zugeordnet werden kann, stattdessen

wurde die Umsatzrate beschrieben wie folgt:

$$\frac{dX}{dt} = 5,85 \times 10^{-20} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{8,43 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{\tilde{R} \cdot T_R}\right) \cdot p_{H_2O} \cdot (X_e - X) \quad (2.18)$$

X_e ist der maximal erreichbare Umsatz, der auf Grund eines sich einstellenden Sorptionsgleichgewichts kleiner als 1 ist.

- Dehydration von $Mg(OH)_2$

Nahdi et. al. [8] ordneten der Dehydration von Magnesiumhydroxid den Mechanismus A3 zu. Dieses Ergebnis wurde bei einem Partialdruck von $p_{H_2O} = 0,1 \text{ Pa}$ erzielt. Für ähnlich niedrige Konzentrationen des Wassers im Reaktor kann somit von einer druckunabhängigen Reaktion ausgegangen werden, das bedeutet $h(p) = 1$.

$$\frac{dX}{dt} = 9,51 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{179,53 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{\tilde{R} \cdot T}\right) \cdot 3 \cdot (1 - X) \cdot (-\ln(1 - X))^{\frac{2}{3}} \quad (2.19)$$

2.2 Wirbelschicht

2.2.1 Strömungsformen und Existenzbereich von Wirbelschichten

Wird eine Schüttung von unten nach oben mit einem Fluid durchströmt, können sich unterschiedliche Strömungszustände ausbilden. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten fließt das Fluid zwischen den Partikeln hindurch, ohne deren Lage zu beeinflussen. Eine Erhöhung des Fluidstroms führt zunächst zu einer Expansion des Betts, bei der die Feststoffteilchen durch das Fluid bewegt werden. Dieser Zustand wird Lockerungspunkt genannt, die zugehörige Leerrohrgeschwindigkeit ist die Lockerungsgeschwindigkeit u_L . Durch eine Erhöhung des Fluidstroms über den Lockerungspunkt hinaus wird aus dem Festbett eine Wirbelschicht.

In Abb. 2.5 sind unterschiedliche Zustände von Wirbelschichten zu sehen. In homogenen Wirbelschichten (Abb. 2.5c) sind die Partikel gleichmäßig im Fluid verteilt. Dies tritt vorwiegend bei der Verwendung von Flüssigkeiten auf. In Gasen dagegen entstehen vorrangig heterogene Wirbelschichten, in welchen eine gleichmäßige Verteilung nicht aufrechterhalten werden kann und Gasblasen entstehen. Abb. 2.5e und 2.5f zeigen schlanke Wirbelschichtbehälter, in denen die Blasen den gesamten Querschnitt ausfüllen. Dieser Zustand wird als stoßende Wirbelschicht bezeichnet.

Wenn die Fluidgeschwindigkeit die stationäre Sinkgeschwindigkeit eines Partikel u_{ent} erreicht, kann dieses nicht mehr absinken und wird in Folge ausgetragen. Ab dieser Geschwindigkeit spricht man von pneumatischem bzw. hydraulischem Transport.

Auch die Eigenschaften des Bettmaterials beeinflussen die Ausbildung einer Wirbelschicht. Geldart [10] unterteilt Schüttgüter hinsichtlich ihrer Fluidisierbarkeit in Gas-Feststoff-Wirbelschichten in vier Gruppen. Ein maßgebliches Kriterium für die Fluidisierbarkeit eines Feststoffs ist die Partikelgröße, wie in Abb. 2.6 zu sehen ist.

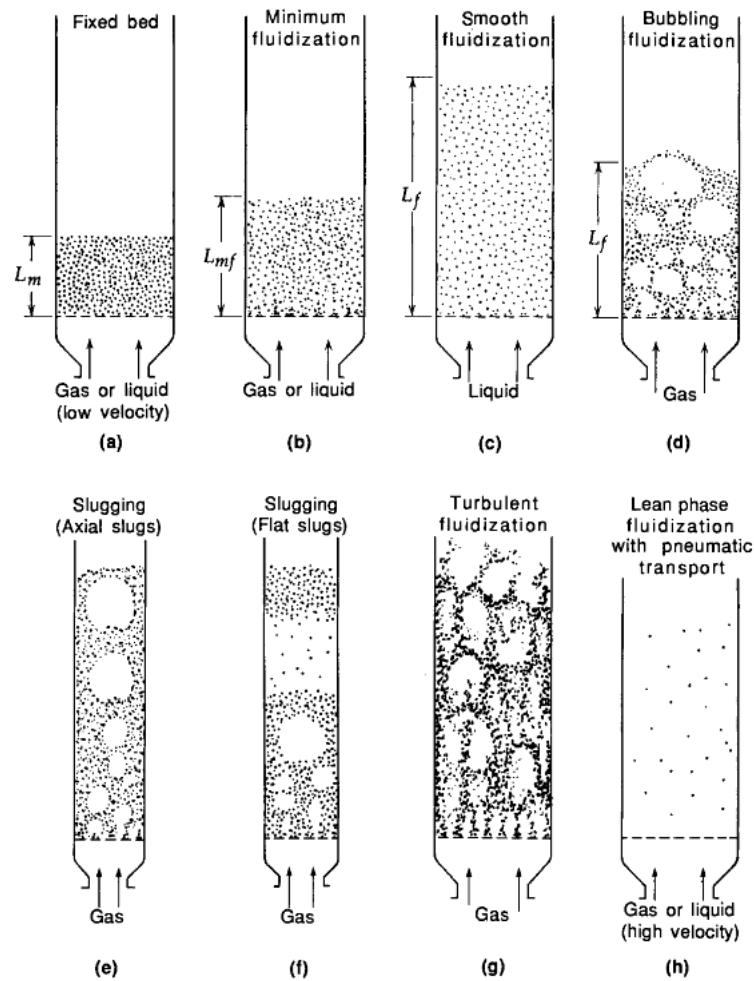


Abbildung 2.5: Unterschiedliche Ausbildungsformen durchströmter Schüttungen [9]

Große Partikel ($> 1 \text{ mm}$) kommen vor allem in der Nahrungsmittelindustrie vor und werden meist als Sprudelschichten ausgeführt. Diese werden *Gruppe D* zugeordnet. Bei feuchten oder sehr kleinen Partikeln ($< 20 \mu\text{m}$) treten oft Kohäsionskräfte gegenüber der Gewichtskraft der Partikel in den Vordergrund. Die Fluidisierung dieser Stoffe, die in *Gruppe C* zusammengefasst werden, ist sehr schwierig, da häufig Effekte wie Pfropfen- oder Kanalbildung auftreten. *Gruppe A* beinhaltet Stoffe, die leicht kohäsiv sind. Sie sind gut für stark expandierte Wirbelschichten geeignet. Stoffe aus *Gruppe B* sind nicht kohäsiv und es tritt schon kurz nach Überschreitung der Lockerungsgeschwindigkeit Blasenbildung auf.

Wirbelschichten zeichnen sich durch eine sehr gute Durchmischung und infolge dessen durch einen schnellen Wärmeaustausch aus und werden in zahlreichen Fällen eingesetzt.

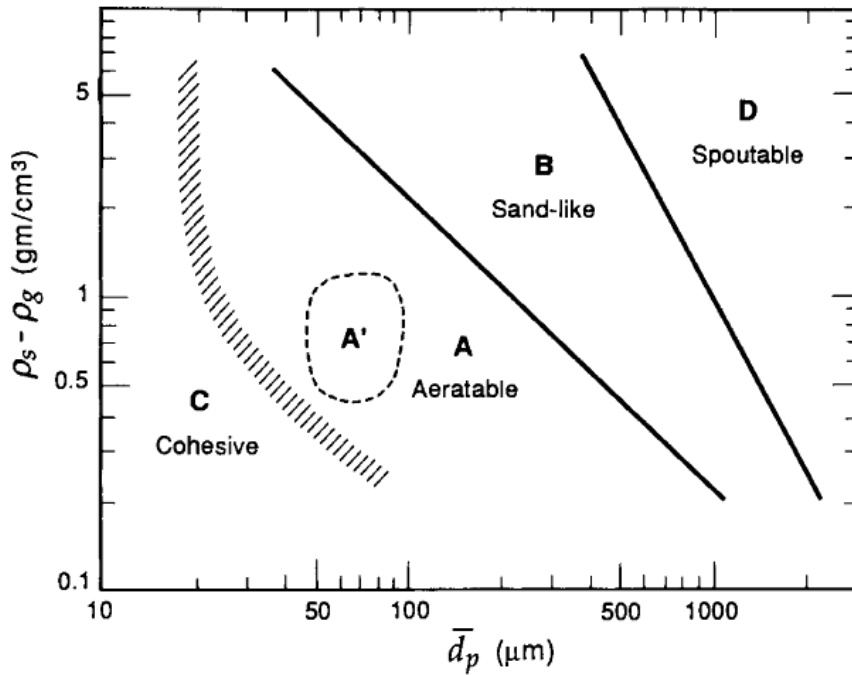


Abbildung 2.6: Klassifikation nach Geldart [9]

Neben einfachen Anwendungen wie Wirbelschichtmischern oder Wirbelschichtwärmeaustauschern nutzen auch Adsorptionsanlagen, Feuerungen, Vergaser und viele weitere Beispiele die Vorteile der Fluidisierung. Bei chemischen Prozessen in Wirbelschichten kann das Bettmaterial die Aufgabe eines Wärmeträgers, eines Katalysators oder eines Reaktanden haben. Für die feste Phase gelten näherungsweise die Annahmen eines idealen Rührkessels: durch die vollständige Durchmischung treten keine Konzentrations- und Temperaturgradienten auf, eintretendes Material nimmt sofort die Konzentration und die Temperatur des Betts an, welche der Austrittskonzentration und -temperatur entsprechen. Die Temperatur des Fluidisierungsgases entspricht zwar ebenfalls der homogenen Betttemperatur T_{WS} , durch die hauptsächlich nach oben gerichtete Bewegung treten jedoch Druck- und Konzentrationsgradienten entlang der Höhe des Betts auf.

2.2.2 Strömungsmechanische Grundlagen

Fluidgeschwindigkeiten in der Wirbelschicht werden im Allgemeinen als Leerrohrgeschwindigkeiten u angegeben, welche sich auf die gesamte Querschnittsfläche des Betts beziehen:

$$u = \frac{\dot{V}_g}{\frac{d_{WS}^2 \cdot \pi}{4}} \quad (2.20)$$

Die Lockerungsgeschwindigkeit u_L kann mit Hilfe der Reynolds-Zahl eines Partikels

2 Grundlagen

am Lockerungspunkt Re_L und einem empirischen Zusammenhang mit der Archimedes-Zahl Ar [11] ermittelt werden:

$$Re_L = 33,7 \cdot (\sqrt{1 + 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot Ar} - 1) \quad (2.21)$$

Dabei stellt die Reynolds-Zahl das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften eines strömenden Mediums dar:

$$Re_L = \frac{u_L \cdot d_{SV} \cdot \rho_g}{\eta_g} \quad (2.22)$$

Die Archimedes-Zahl kann als Verhältnis von Auftriebs- zu Reibungskraft interpretiert werden:

$$Ar = \frac{(\rho_P - \rho_g) \cdot \rho_g \cdot d_{SV}^3 \cdot g}{\eta_g^2} \quad (2.23)$$

Erreicht die Gasgeschwindigkeit die stationäre Sinkgeschwindigkeit eines Partikels, sinkt dieses nicht mehr ab und wird in Folge aus der Wirbelschicht ausgetragen. Die Reynolds-Zahl Re_{ent} , die sich bei dieser Leerrohrgeschwindigkeit ergibt, kann ebenfalls anhand der Archimedes-Zahl ermittelt werden, um damit die Austragsgeschwindigkeit u_{ent} abzuschätzen.

$$Re_{ent} = \sqrt{\frac{4 \cdot Ar}{3}} \quad (2.24)$$

Wie stark das Bett expandiert, hängt von der Leerrohrgeschwindigkeit u ab. Die Expansion wird mit Hilfe der Porosität ϵ angegeben, welche als Hohlraumvolumenanteil der Wirbelschicht definiert ist:

$$\epsilon = \frac{V_{WS} - V_P}{V_{WS}} \quad (2.25)$$

Mit den Leerrohrgeschwindigkeiten u_L und u_{ent} und der Porosität am Lockerungspunkt ϵ_L wird die Porosität im Betriebszustand ϵ ermittelt:

$$\epsilon = \epsilon_L + (1 - \epsilon_L) \cdot \frac{u - u_L}{u_{ent} - u_L} \quad (2.26)$$

In Abb. 2.7 ist zu sehen, dass der Druckabfall Δp bei der Durchströmung eines Festbetts linear mit der Strömungsgeschwindigkeit ansteigt. Im Existenzbereich der Wirbelschicht ist er konstant, erst bei Erreichen des pneumatischen Transports kommt es zu einer weiteren Erhöhung, wenn das aus dem Bett ausgetragene Material wieder zugeführt wird.

Die Größe des Druckabfalls Δp_{WS} im Existenzbereich der Wirbelschicht ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht. Die Widerstandskraft der Gasströmung auf das Schüttgut wirkt zusammen mit dem Auftrieb der Partikel im Fluid deren Gewichtskraft entgegen und hält das Bett in Schwebelage. Es folgt:

$$\Delta p_{WS} = (1 - \epsilon) \cdot (\rho_P - \rho_g) \cdot g \cdot h_{WS} \quad (2.27)$$

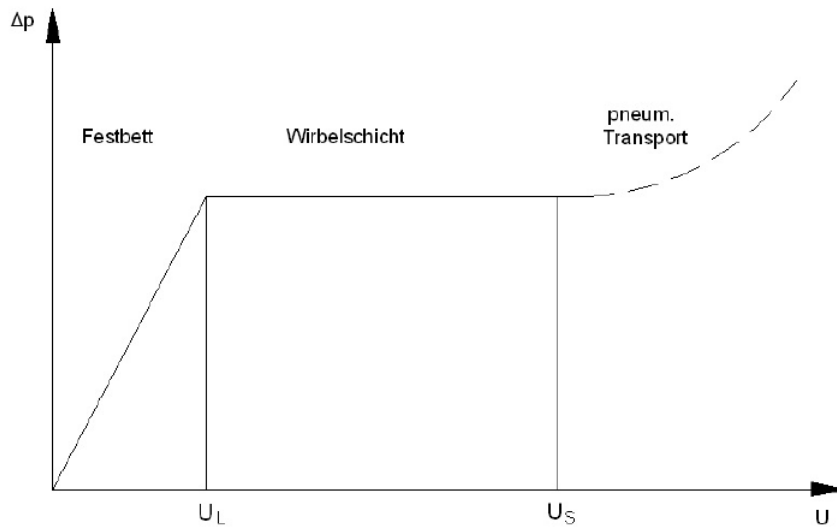


Abbildung 2.7: Druckabfall bei der Durchströmung einer Schüttung [11]

2.2.3 Gasverteilerboden

Ein Gasverteilerboden ist für eine gleichmäßige Verteilung des Gases auf den Wirbelschichtquerschnitt notwendig, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Während sich in Laboranlagen poröse Platten als Gasverteiler eignen, kommen in größeren Wirbelschichten Lochböden, gelochte Rohre, Düsen- oder Glockenböden zum Einsatz.

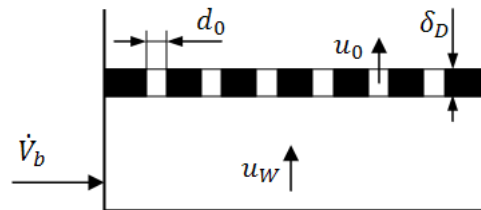


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines Lochbodens

Um eine gleichmäßige Verteilung des Gases sicherzustellen, ist ein bestimmter Druckabfall im Verteilerboden Δp_D erforderlich. Dieser wird im Verhältnis zum Druckabfall im Bett Δp_{WS} berechnet:

$$\frac{\Delta p_D}{\Delta p_{WS}} = 0,01 + 0,2 \cdot \left(1 - e^{-\frac{d_{WS}}{2 \cdot h_{WS}}}\right) \quad (2.28)$$

2 Grundlagen

Für die Auslegung eines Lochbodens (Abb. 2.8), ist ein Zusammenhang zwischen dem Druckverlust im Boden Δp_D und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases v_0 erforderlich:

$$\Delta p_D = \xi_0 \cdot \frac{\rho_g \cdot v_0^2}{2} \quad (2.29)$$

Die Größe des Durchflusskoeffizienten ξ_0 hängt von der Dicke des Lochbodens δ_D und dem Lochdurchmesser d_0 ab. Dieser soll sich dabei im Bereich $3 \cdot d_{SV} < d_0 < 10 \cdot d_{SV}$ befinden, um Verstopfen der Löcher oder Eindringen des Bettmaterials in den Windkasten zu verhindern.

$$\xi_0 = 1,5 \cdot \left(\frac{d_0}{\delta_D} \right)^{0,26} \quad (2.30)$$

Die Strömungsgeschwindigkeiten in einem Loch v_0 und im Windkasten v_D verhalten sich umgekehrt zum Freiflächenverhältnis f_0 , welches das Verhältnis der Fläche aller Löcher zur Gesamtquerschnittsfläche der Wirbelschicht darstellt. Durch Umformen und Einsetzen von v_0 aus Gl. 2.29 folgt somit:

$$f_0 = \frac{v_D}{\sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p_D}{\xi_0 \cdot \rho_g}}} \quad (2.31)$$

Die notwendige Anzahl der Löcher ergibt sich aus den geometrischen Zusammenhängen:

$$n_0 = \frac{f_0 \cdot \frac{d_{WS}^2 \cdot \pi}{4}}{\frac{d_0^2 \cdot \pi}{4}} \quad (2.32)$$

Je nach gewählter Lochteilung kann der Lochabstand ψ_0 bestimmt werden. Für eine Dreiecksteilung gilt:

$$\frac{\psi_0}{d_0} = \frac{0,9523}{\sqrt{f_0}} \quad (2.33)$$

Für eine Quadratteilung gilt:

$$\frac{\psi_0}{d_0} = \frac{0,8862}{\sqrt{f_0}} \quad (2.34)$$

2.2.4 Blasenbildung

Aufsteigende Blasen in Wirbelschichten fördern die Durchmischung des Bettmaterials, jedoch sind sie praktisch feststofffreie Bereiche, in denen kein Stoff- oder Wärmeaustausch stattfindet.

Die einfache Zweiphasentheorie für blasenbildende Wirbelschichten nimmt an, dass sich der Volumenstrom des Gases $\dot{V}_g$ in eine Emulsionsphase und eine Blasenphase aufteilt. Wie in Abb. 2.9 dargestellt ist, befindet sich in der Emulsionsphase nur jener Anteil des Gasstroms, der zum Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit u_L notwendig ist, der Rest des Fluidisierungsgases bildet Blasen. Tatsächlich ist jedoch der Anteil des Gases in

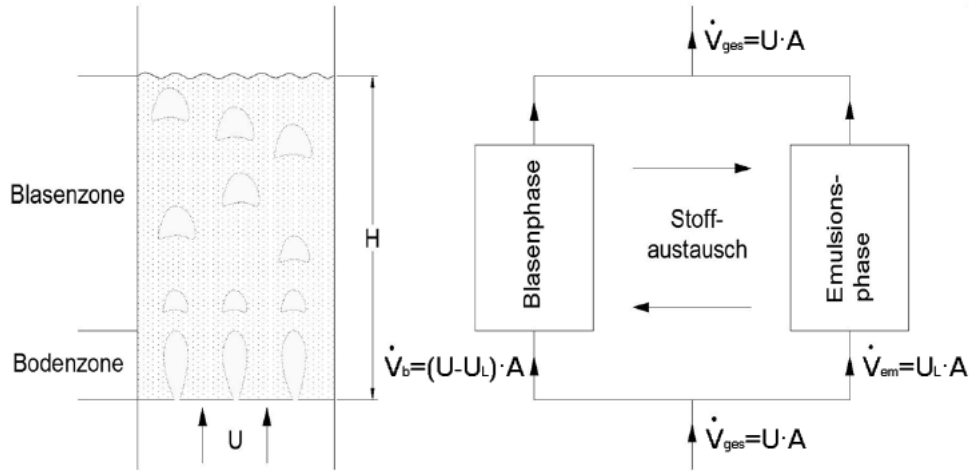


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Zweiphasentheorie für blasenbildende Wirbelschichten nach Toomey und Johnstone [11]

der Blasenphasen kleiner, als die Theorie besagt. Diese Abweichung wird durch den Faktor Y , der von der Archimedes-Zahl Ar abhängig ist, berücksichtigt. Bei kleinen Werten von Ar weicht Y nur gering von 1 ab, das heißt, die Zweiphasentheorie ist annähernd erfüllt. Mit steigender Archimedes-Zahl wächst die Abweichung und Y sinkt. Y kann anhand Abb. 2.10 abgeschätzt werden. Damit kann der Volumenstrom des Gases in der Blasenphase $\dot{V}_b$ ermittelt werden:

$$\dot{V}_b = Y \cdot \frac{d_{WS}^2 \cdot \pi}{4} \cdot (u - u_L) \quad (2.35)$$

Die Abmessungen der Blasen bestimmen, wie stark sie Wärmeaustausch, Reaktion und Durchmischung beeinflussen. Da sie als Schirmblasen auftreten, wird als Größe der Äquivalentdurchmesser $d_{b,\ddot{a}q}$ der volumengleichen Kugel herangezogen. Aus dem Volumen einer Blase zum Zeitpunkt des Ablösens folgt mit $K_b = 1,38$ (für Lochböden [11]):

$$d_{b,\ddot{a}q} = \left(\frac{6 \cdot K_b}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{\dot{V}_b}{n_0} \right)^{0,4} \cdot g^{-0,2} \quad (2.36)$$

Die Aufstiegsgeschwindigkeit einer Einzelblase $v_{b\infty}$ wird unter anderem durch die Behälterwand beeinflusst, daher ist anhand des Verhältnisses des Blasendurchmessers $d_{b,\ddot{a}q}$ zum Bettdurchmesser d_{WS} zu unterscheiden. Ist der Wirbelschichtdurchmesser groß genug, so kann der Aufstieg der Blasen als von der Wand unbeeinträchtigt angenommen werden. Dies ist im Allgemeinen bei großtechnischen Wirbelschichtanlagen der Fall. Für $\frac{d_{b,\ddot{a}q}}{d_{WS}} < 0,125$ gilt:

$$v_{b\infty} = 0,71 \cdot \sqrt{g \cdot d_{b,\ddot{a}q}} \quad (2.37)$$

2 Grundlagen

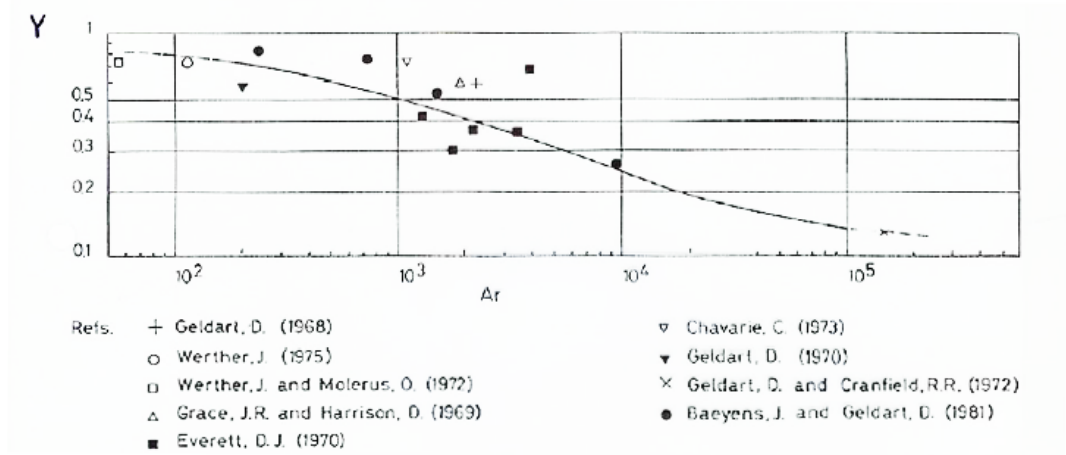


Abbildung 2.10: Abweichung von der Zweiphasentheorie in Abhängigkeit von der Archimedes-Zahl [11]

Als voll durch die Wand determiniert gilt die Aufstiegsgeschwindigkeit einer Einzelblase bei $\frac{d_{b,\ddot{a}q}}{d_{WS}} > 0,8$:

$$v_{b\infty} = 0,35 \cdot \sqrt{g \cdot d_{WS}} \quad (2.38)$$

Dazwischen ($0,125 \leq \frac{d_{b,\ddot{a}q}}{d_{WS}} \leq 0,8$) gilt:

$$v_{b\infty} = 1,13 \cdot (0,71 \cdot \sqrt{g \cdot d_{b,\ddot{a}q}}) \cdot e^{-\frac{d_{b,\ddot{a}q}}{d_{WS}}} \quad (2.39)$$

Koaleszenzerscheinungen der Einzelblasen bewirken eine Erhöhung der Aufstiegsgeschwindigkeit in Blasenschwärmen $v_{b,a}$:

$$v_{b,a} = v_{b\infty} + (u - u_L) \quad (2.40)$$

Mit dem Blasenvolumenstrom $\dot{V}_b$ und der Blasenauftstiegsgeschwindigkeit $v_{b,a}$ kann der Anteil des Wirbelschichtquerschnitts, der durch Blasen ausgefüllt ist, ermittelt werden:

$$\epsilon_b = \frac{\dot{V}_b}{\frac{d_{WS}^2 \cdot \pi}{4} \cdot v_{b,a}} \quad (2.41)$$

2.2.5 Wärmeübergang zwischen Wirbelschicht und Wärmetauscher

Ein großer Vorteil von Wirbelschichten ist die im Vergleich zu Festbetten bedeutend effektivere Wärmeübertragung. Der von Einbauten auf die Wirbelschicht übertragbare

Wärmestrom hängt von der Größe der Oberfläche des Wärmetauschers $A_{R,a}$, der Temperaturdifferenz zwischen Oberflächentemperatur $T_{R,a}$ und Betttemperatur T_{WS} und dem Wärmeübergangskoeffizienten α_a ab:

$$\dot{Q}_{WT} = \alpha_a \cdot A_{R,a} \cdot (T_{R,a} - T_{WS}) \quad (2.42)$$

Während die Temperaturdifferenz häufig durch den Prozess bestimmt und die Wärmetauscherfläche durch die Behältergeometrie begrenzt ist, kann der Wärmeübergangskoeffizient durch Optimierungen je nach Betriebsfall angepasst werden. Im Diagramm in Abb. 2.11 sind exemplarisch die Verläufe des Wärmeübergangskoeffizienten α_a in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit für unterschiedliche Stoffe und Temperaturen aufgetragen.

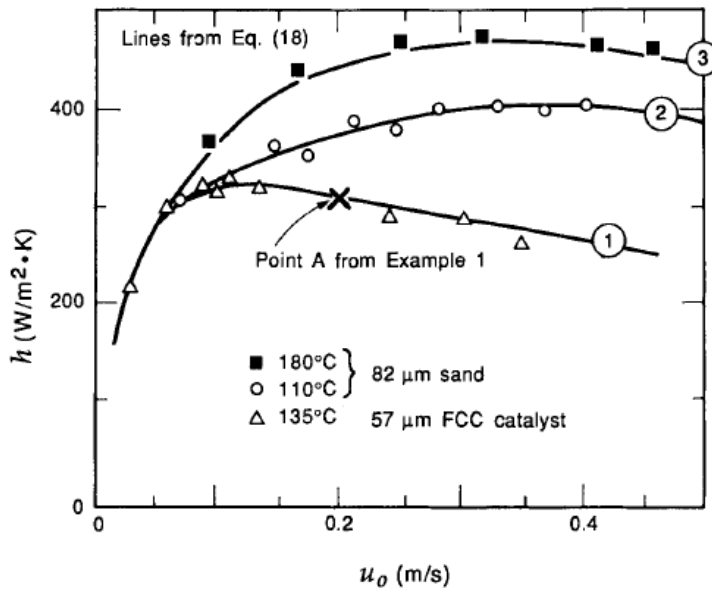


Abbildung 2.11: Wärmeübergangskoeffizient $h = \alpha_a$ in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit $u_0 = u$ [9]

Der Wärmeübergangskoeffizient α_a zwischen der Wärmetauscherfläche und der Wirbelschicht entspricht der Summe der drei auftretenden Wärmetransportmechanismen: Wärmestrahlung α_{Str} , Wärmeübergang auf Grund von Gaskonvektion α_{gk} und Wärmeübergang auf Grund von Partikelkonvektion α_{pk} .

$$\alpha_a = \alpha_{Str} + \alpha_{gk} + \alpha_{pk} \quad (2.43)$$

Entsprechend [12] (Abschnitt *Mf*) wird der Wärmeübergangskoeffizient auf Grund der Wärmestrahlung α_{Str} mit Hilfe der Emissionszahl ϵ_{Str} und der Oberflächentemperatur

2 Grundlagen

des Wärmetauscherrohrs $T_{R,a}$ wie folgt berechnet.

$$\alpha_{Str} = 4 \cdot \epsilon_{Str} \cdot \sigma \cdot T_{R,a}^3 \quad (2.44)$$

Der Anteil der Gaskonvektion am Wärmeübergangskoeffizienten α_{gk} wird mit folgendem empirischen Zusammenhang mit der Archimedes-Zahl Ar und der Prandtl-Zahl des Gases Pr_g ermittelt [12] (Abschnitt *Mf*):

$$Nu_g = 0,009 \cdot Pr_g^{\frac{1}{3}} \cdot Ar^{\frac{1}{2}} \quad (2.45)$$

Die Nußelt-Zahl des Gases Nu_g beschreibt darin den konvektiven Wärmeübergang zwischen dem Fluidisierungs- und dem Wärmetauscherrohr.

$$Nu_g = \frac{\alpha_{gk} \cdot d_{SV}}{\lambda_g} \quad (2.46)$$

Die Prandtl-Zahl Pr_g berücksichtigt das Verhältnis der Dicken von Strömungs- und Temperaturschicht dieses Wärmeübergangs.

$$Pr_g = \frac{c_{p,g} \cdot \eta_g}{\lambda_g} \quad (2.47)$$

Der durch die Partikelkonvektion bestimmte Wärmeübergangskoeffizient α_{pk} kann entsprechend [12] (Abschnitt *Mf*) unter Anwendung der kinetischen Gastheorie folgendermaßen berechnet werden:

$$Nu_P = (1 - \epsilon) \cdot Z \cdot (1 - e^{-N}) \quad (2.48)$$

$$Z = \frac{1}{6} \cdot \frac{(\rho c)_P}{\lambda_g} \cdot \sqrt{\frac{g \cdot d_{SV}^3 \cdot (\epsilon - \epsilon_L)}{5 \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot (1 - \epsilon)}} \quad (2.49)$$

$$N = \frac{Nu_{WP(max)}}{C_K \cdot Z} \quad (2.50)$$

$$Nu_{WP(max)} = 4 \cdot \left[\left(1 + \frac{2 \cdot \ell}{d_{SV}} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{d_{SV}}{2 \cdot \ell} \right) - 1 \right] \quad (2.51)$$

$$\ell = 2 \cdot \Lambda \cdot \left(\frac{2}{\gamma_A} - 1 \right) \quad (2.52)$$

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot \tilde{R} \cdot T_{WS}}{\tilde{M}}} \cdot \frac{\lambda_g}{p_{WS} \cdot (2 \cdot c_{pg} - \frac{\tilde{R}}{M})} \quad (2.53)$$

$$\log \left(\frac{1}{\gamma_A} - 1 \right) = 0,6 - \frac{\left(\frac{1000K}{T_{ws}} + 1 \right)}{C_A} \quad (2.54)$$

Alternativ kann α_{pk} auch mit dem „packet model“ von Mickley und Fairbanks (1955) ermittelt werden [11]. Dieses Modell betrachtet Partikelagglomerate, die am Wärmeaustausch beteiligt sind. Zwischen diesen Agglomeraten und der Wärmetauscheroberfläche wird ein Gasfilm angenommen. Unter Berücksichtigung der Blasen in der Wirbelschicht ergibt sich α_{pk} somit zu:

$$\alpha_{pk} = \frac{1 - \epsilon_b}{\frac{1}{\alpha_{pt}} + \frac{1}{\alpha_f}} \quad (2.55)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient des Gasfilms α_f ist durch die Wärmeleitfähigkeit des Gases λ_g und den Partikeldurchmesser d_{SV} bestimmt.

$$\alpha_f = 6 \cdot \frac{\lambda_g}{d_{SV}} \quad (2.56)$$

Ein Partikelagglomerat wird für die Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten α_{pt} im Zustand am Lockerungspunkt betrachtet. In folgender Gleichung können die Dichte und die spezifische Wärmekapazität mit $\rho_L = \rho_P \cdot (1 - \epsilon)$ und $c_L = c_P$ vereinfacht werden. Die Wärmeleitfähigkeit des Agglomerats λ_L muss anhand des Diagrammes in Abb. 2.12 ermittelt werden.

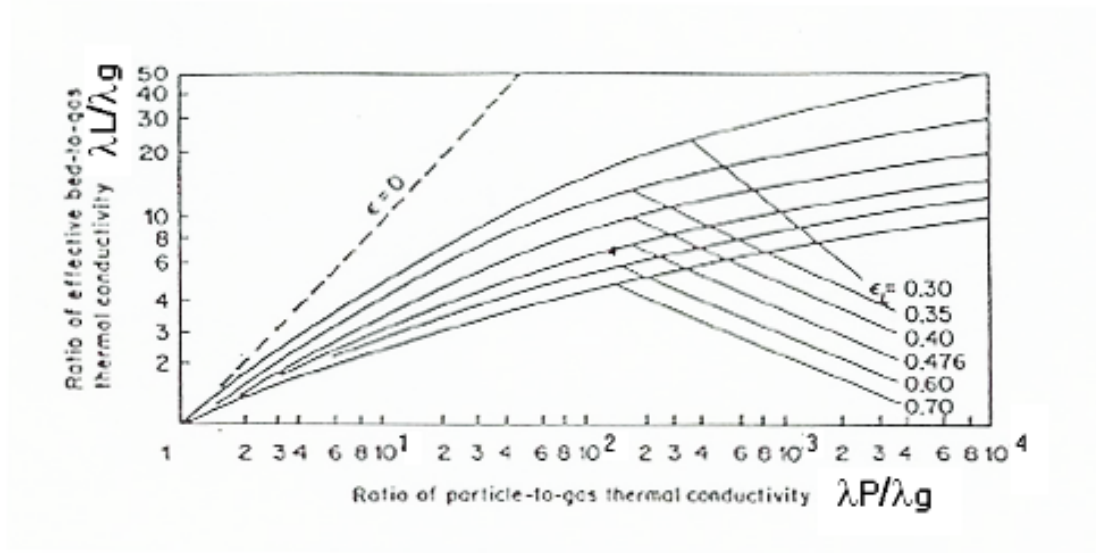


Abbildung 2.12: Diagramm zur Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Partikelagglomerat λ_L [11]

$$\alpha_{pt} = 2 \cdot \sqrt{\frac{\lambda_L \cdot \rho_L \cdot c_L}{\pi \cdot t_{WP}}} \quad (2.57)$$

Die mittlere Kontaktzeit zwischen Wärmetauscher und Partikel t_{WP} kann anhand strömungsmechanischer Größen zu berechnet werden:

$$t_{WP} = \frac{(1 - \epsilon) \cdot (u - u_L) \cdot (1 - \epsilon_L)}{Ar^{0,19} \cdot g \cdot (\epsilon - \epsilon_L)} \quad (2.58)$$

Trotz des typischerweise sehr guten Wärmeübergangs in einer Wirbelschicht, kann im kontinuierlichen Betrieb eine tatsächliche Anpassung der Temperatur des gesamten Feststoffs auf die Betttemperatur nur durch eine ausreichende Verweilzeit im Reaktor gewährleistet werden. Die mittlere Verweilzeit t_V wird mit dem Massenstrom des Feststoffs am Eingang $\dot{m}_{P, \text{ein}}$ und der Masse des Betts m_{WT} berechnet:

$$t_V = \frac{m_{WT}}{\dot{m}_{P, \text{Ein}}} \quad (2.59)$$

Zur Gewährleistung einer vollständigen Durchmischung soll t_V fünf bis zehn Mal größer als die Umwälzzeit t_U sein [13]. Diese ist von der Höhe der Wirbelschicht h_{WS} und der Blasenbildung abhängig.

$$t_U = \frac{h_{WS}}{(0,25 + 0,38 \cdot 0,35) \cdot Y \cdot (u - u_L)} \quad (2.60)$$

2.3 Wärmeübertragung

2.3.1 Wärmedurchgang

Für die thermochemische Energiespeicherung spielt der Wärmeaustausch zwischen Reaktor und Wärmetauscher eine entscheidende Rolle, denn das Ziel des Prozesses ist die Übertragung der Wärme aus bzw. in den Reaktionsraum. In Abb. 2.13 ist der Temperaturverlauf beim Wärmedurchgang durch eine zylindrische Rohrwand dargestellt. Dieser setzt sich aus dem Wärmeübergang an der Innenseite, der Wärmeleitung durch die Wand, und dem Wärmeübergang an der Außenseite des Rohres zusammen.

Der Wärmestrom durch die Rohrwand $\dot{Q}_{WT}$ ist im stationären Fall konstant. Die drei genannten Schritte des Wärmedurchgangs können daher wie folgt formuliert werden [14]:

Wärmeübergang an der Innenseite des Rohres:

$$\dot{Q}_{WT} = \alpha_i \cdot A_{R,i} \cdot (T_{R,i} - T_{WT}) \quad (2.61)$$

An der Innenseite des Rohres wird Wärme vom strömenden Fluid an die Rohrwand übertragen. Die Triebkraft ist die Temperaturdifferenz zwischen dem Wärmetransportmedium T_{WT} und der inneren Oberfläche des Rohres $T_{R,i}$. Der Wärmeübergangskoeffizient α_i berücksichtigt die Strömungsform des Fluids im Rohr (siehe 2.3.2).

Wärmeleitung durch die Rohrwand:

$$\dot{Q}_{WT} = \lambda_R \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot L_R}{\ln\left(\frac{d_{R,i}}{d_{R,a}}\right)} \cdot (T_{R,a} - T_{R,i}) \quad (2.62)$$

Anhand der temperatur- und stoffabhängigen Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials λ_R kann der Wärmestrom $\dot{Q}_{WT}$ berechnet werden. Dazu werden die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Oberflächen des Rohres $T_{R,a}$ und $T_{R,i}$ und, auf Grund der zylindrischen Form der Rohrwand, der Logarithmus des Durchmesser- verhältnisses $d_{R,i}/d_{R,a}$ herangezogen.

Wärmeübergang an der Außenseite des Rohres:

$$\dot{Q}_{WT} = \alpha_a \cdot A_{R,a} \cdot (T_a - T_{R,a}) \quad (2.63)$$

Der Wärmeübergang zwischen der äußeren Rohroberfläche $A_{R,a}$ und dem umgebenden Medium wird durch den Wärmeübergangskoeffizienten α_a und die Temperaturdifferenz zwischen der Rohroberfläche $T_{R,a}$ und dem Medium T_a bestimmt. α_a hängt vom umgebenden Stoff und dessen Bewegung ab.

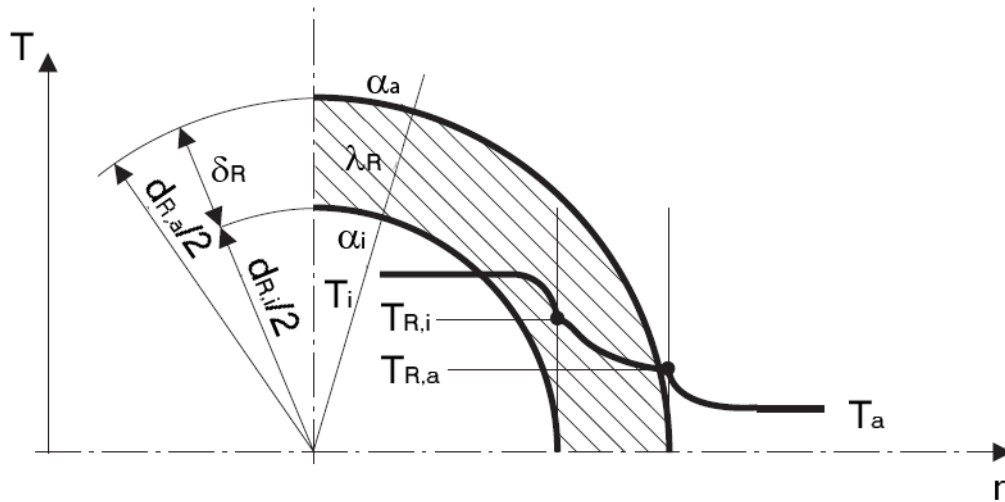


Abbildung 2.13: Temperaturverlauf beim Wärmedurchgang durch eine Rohrwand [14]

2 Grundlagen

Um einen direkten Zusammenhang zwischen den Temperaturen des Wärmetauschermediums T_{WT} und des umgebenden Mediums T_a herzustellen, wird der Wärmedurchgangskoeffizient k_{WT} benötigt. Dieser wird auf die mittlere Oberfläche des Wärmetauscherrohrs $A_{R,m}$ bezogen [12] (Abschnitt *Cb*).

$$\frac{1}{k_{WT} \cdot A_{R,m}} = \frac{1}{\alpha_i \cdot A_{R,i}} + \frac{1}{\alpha_a \cdot A_{R,a}} + \frac{\delta_R}{\lambda_R \cdot A_{R,m}} \quad (2.64)$$

$$\dot{Q}_{WT} = k_{WT} \cdot A_{R,m} \cdot (T_a - T_{WT}) \quad (2.65)$$

$$A_{R,m} = \frac{d_{R,i} - d_{R,a}}{\ln \frac{d_{R,i}}{d_{R,a}}} \cdot \pi \cdot L_R \quad (2.66)$$

2.3.2 Wärmeübertragung bei der Strömung durch Rohre

Der Wärmeübergangskoeffizient an der Innenseite der Rohrwand α_i kann nach [12] (Abschnitt *Ga*) für einphasige Strömungen mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen berechnet werden. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wärmetauschermediums v_R ergibt sich aus dem Massenstrom $\dot{m}_{WT}$ und der Dichte ρ_{WT} des Fluids und den geometrischen Abmessungen des Wärmetauscherrohrs:

$$v_R = \frac{\dot{m}_{WT}}{\frac{d_{R,i}^2 \cdot \pi}{4} \cdot \rho_{WT}} \quad (2.67)$$

Ein fließendes Medium kann je nach Viskosität η , Geschwindigkeit v und Größe des durchströmten Querschnitts unterschiedliche Strömungsformen ausbilden. Die Reynoldszahl für die Rohrströmung Re_{WT} gibt darüber Aufschluss und ist definiert als

$$Re_{WT} = \frac{v_R \cdot d_{R,i} \cdot \rho_{WT}}{\eta_{WT}} \quad (2.68)$$

Bei Werten von $Re_{WT} < 2300$ wird die Strömungsform laminar genannt. Das Medium fließt in Schichten, die sich nicht miteinander vermischen. Bei der turbulenten Strömung dagegen entstehen praktisch nicht vorhersagbare Verwirbelungen, die einen intensiven Stoff- und Wärmeaustausch bewirken. Bei Reynoldszahlen $Re_{WT} > 10^4$ gilt eine Rohrströmung als mit Sicherheit turbulent, zwischen diesen beiden Grenzen befindet sich ein Übergangsbereich, in dem sich die Strömungsformen überlagern oder abwechseln können.

Die Nußelt-Zahl Nu_{WT} kann als Verhältnis von Wärmeübergang zu Wärmeleitung interpretiert werden und wird stark von der Strömungsform beeinflusst. Für die Berechnung von Nu_{WT} werden daher drei Fälle unterschieden.

$$Nu_{WT} = \frac{\alpha_i \cdot d_{R,i}}{\lambda_{WT}} \quad (2.69)$$

Für laminare Strömung, das heißt $Re_{WT} < 2300$, gilt:

$$Nu_{WT,m} = \left[3,66^3 + 0,7^3 + \left(1,615 \cdot \left(Re_{WT} \cdot Pr_{WT} \cdot \frac{d_{R,i}}{L_R} \right)^{\frac{1}{3}} - 0,7 \right)^3 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.70)$$

Bei einer Reynolds-Zahl von $Re_{WT} > 10^4$ gilt:

$$Nu_{WT,m} = \frac{\frac{\xi_{WT}}{8} \cdot Re_{WT} \cdot Pr_{WT}}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{\xi_{WT}}{8}} \cdot (Pr_{WT}^{\frac{2}{3}} - 1)} \cdot \left(1 + \left(\frac{d_{R,i}}{L_R} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (2.71)$$

$$\xi_{WT} = (1,8 \cdot \log Re_{WT} - 1,5)^{-2} \quad (2.72)$$

Im Übergangsbereich, $2300 < Re_{WT} < 10000$, wird zwischen laminarem und turbulentem Bereich interpoliert:

$$Nu_{WT,m} = (1 - \gamma_{WT}) \cdot Nu_{m,lam} + \gamma_{WT} \cdot Nu_{m,tur} \quad (2.73)$$

Der Koeffizient γ_{WT} berücksichtigt dabei anhand der Reynolds-Zahl Re , wie nahe sich der Strömungszustand am laminaren bzw. turbulenten Bereich befindet:

$$\gamma_{WT} = \frac{Re_{WT} - 2300}{10^4 - 2300} \quad (2.74)$$

$Nu_{m,lam}$ ist die Nusselt-Zahl im laminaren Grenzfall:

$$Nu_{m,lam} = (49,371 + Nu_{m,2}^3 + Nu_{m,3}^3)^{\frac{1}{3}} \quad (2.75)$$

$$Nu_{m,2} = 1,615 \cdot \left(2300 \cdot Pr_{WT} \cdot \frac{d_{R,i}}{L_R} \right)^{\frac{1}{3}} - 0,7 \quad (2.76)$$

$$Nu_{m,3} = \left(\frac{2}{1 + 22 \cdot Pr_{WT}} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(2300 \cdot Pr_{WT} \cdot \frac{d_{R,i}}{L_R} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.77)$$

Für den turbulenten Grenzfall gilt:

$$Nu_{m,tur} = \frac{\frac{0,0308}{8} \cdot 10^4 \cdot Pr_{WT}}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{0,0308}{8}} \cdot (Pr_{WT}^{\frac{2}{3}} - 1)} \cdot \left[1 + \left(\frac{d_{R,i}}{L_R} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad (2.78)$$

Der Einfluss der Richtung der Wärmeübertragung, also die Richtung des Temperaturgradienten zwischen Rohrwand und Wärmetauschermedium, wird mit Hilfe der Prandtl-Zahl des Fluids bei der Wandtemperatur $Pr_{WT,W}$ in folgender Gleichung berücksichtigt:

$$Nu_{WT} = Nu_{WT,m} \cdot \frac{Pr_{WT}^{0,11}}{Pr_{WT,W}} \quad (2.79)$$

3 Modelle und Simulationen

3.1 gPROMS

gPROMS (*General Process Modelling System*) ist eine Prozesssimulationssoftware des Unternehmens *Process Systems Enterprise Ltd. (PSE)*.

Das Programm arbeitet gleichungsorientiert und kann sowohl stationäre, als auch dynamische Prozesse simulieren. Ein zu simulierendes Problem wird durch *models* dargestellt. In einem *model* können andere Modelle, *sub-models*, genutzt werden und es ist somit möglich, einen komplexen Prozess auf mehrere Teilmodelle aufzuteilen. Diese Teilmodelle werden dann in einem *composite model* kombiniert, um die ursprüngliche Problemstellung abzubilden. Dabei gibt es keine Beschränkung der hierarchischen Stufen - es können auch *composite models* einem noch komplexeren *model* untergeordnet werden.

Ein großer Vorteil dieses modulartigen Aufbaus ist die Möglichkeit, Teilaspekte gesondert behandeln zu können. Dies erleichtert vor allem die Kontrolle und die Fehlersuche, da immer nur der jeweilige Teil des Problems berechnet werden muss. Außerdem ist es möglich, ein Teilmodell aus einem Prozess auch in einem anderen zu verwenden.

Ein *model* enthält neben der mathematischen Formulierung der Problemstellung ein *interface*, über das der Anwender Eingabewerte festlegen kann und *ports*, mit denen es mit anderen Modellen in einem Fließbild verknüpft werden kann. Weiters gibt es eine grafische Darstellung dieser Verknüpfungen, die *topology* genannt wird. In dieser können auch Werte von Variablen nach der Berechnung angezeigt werden. Welche *ports* miteinander verknüpft werden können, wird anhand der *connection types* vorgegeben. In diesen wird für alle Modelle definiert, welche Variablen durch die Verbindungen übergeben werden.

Unstetige Funktionen können in Modellen in *gPROMS* einerseits durch *IF*-Funktionen, andererseits durch *CASE*-Funktionen dargestellt werden. Während in *IF* eine Boolesche Bedingung überprüft wird, die entweder *wahr* oder *falsch* ist (z.B. eine Ungleichung), wird für *CASE* ein *selector* benötigt. Dies ist eine Variable, die nur definierte Werte annehmen kann. Beispielsweise kann mit einem *selector* gewählt werden, ob ein Absperrhahn offen oder geschlossen ist. Im Gegensatz zum Wert eines *selectors* ist für die Bewertung der Bedingung einer *IF*-Funktion eine auf diese rückwirkende Berechnung nötig.

Ein weiterer Vorteil der Software *gPROMS* ist die Möglichkeit, *initialisation procedures* zu verwenden. In *initialisation procedures* wird der Vorgang der Initialisierung festgelegt, um die Berechnung des Problems zu vereinfachen. Dabei können beliebig viele Gleichungen oder Werte individuell verändert werden, um zunächst eine Annäherung an die Lösung zu erreichen. Die Vereinfachungen können dann schrittweise in einer wähl-

baren Reihenfolge wieder zurückgesetzt werden, um auch bei komplexen Systemen Konvergenz zu erreichen. Andere Prozesssimulationsprogramme benötigen zur Berechnung Startwerte, die bereits hinreichend nahe an der tatsächlichen Lösung liegen müssen. Bei einer Veränderung der Eingabewerte muss in einem solchen Fall auch eine mögliche Änderung der Startwerte beachtet werden. Durch die Vereinfachung der Initialisierung mit *initialisation procedures* ist das in *gPROMS* nicht nötig.

gPROMS kann sogenannte *foreign objects* verwenden. Dies sind externe Software-Komponenten, die Berechnungen, wie zum Beispiel CFD-Simulationen oder Stoffdatenermittlungen, durchführen und *gPROMS* Daten bereit stellen. Das *foreign object* „Multiflash“ wird verwendet, um Stoffdaten von Fluiden bei den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen anhand unterschiedlicher Modelle zu berechnen. Unterstützt werden zum Beispiel die Modelle UNIFAC und PSRK für binäre Gemische, Zustandsgleichungen von Peng-Robinson, Redlich-Kwong und Redlich-Kwong-Soave, oder Aktivitätskoeffizientenmodelle wie NRTL oder UNIQUAC. Mit dieser großen Anzahl unterschiedlicher Modelle deckt „Multiflash“ auch den überkritischen Bereich vieler Medien ab [15].

„LookupTableFO“ ist ein weiteres Beispiel für *foreign objects*. Damit wird auf externe Tabellen zugegriffen, aus welchen Werte interpoliert und extrapoliert werden können.

3.2 Konzept

Der Aufbau des Modells des Wirbelschichtreaktors ist in Abb. 3.1 ersichtlich. Das Modell *fluidized_bed* ist das *compound model*, das der Benutzer in einem Fließbild verwenden kann. Alle anderen Modelle sind *non-compound models* und diesem direkt untergeordnet.

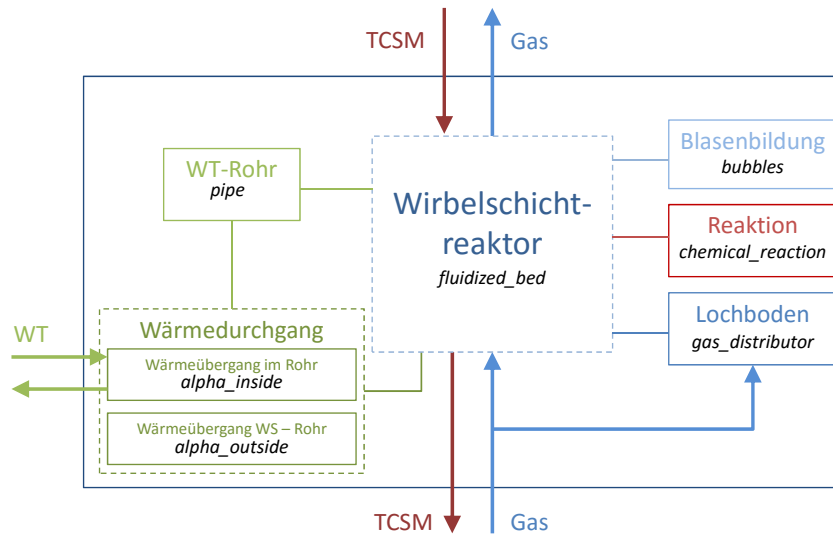


Abbildung 3.1: Schema des Modells - durchgezogene Linien kennzeichnen Teilmodelle

3.3 Modell chemical_reaction

Im Modell *chemical_reaction* werden der Reaktionsumsatz X und die Reaktionswärme $\Delta\dot{H}_{Re}$ berechnet. Beide sind abhängig von der Reaktionsrichtung und dem reagierenden Stoffpaar, daher gibt es jeweils einen *selector*, *reaction_mode* und *material_selector*. Die zugehörigen Verzweigungen sind so verschachtelt, dass zunächst nach dem Stoffpaar unterschieden wird. Es werden die molaren Massen des Hydroxids M_{OH} , und des Oxids M_O , festgelegt, und anschließend folgt eine Unterscheidung der Reaktionsrichtung.

Das Modell enthält die in 2.1.1 angegebenen Gleichungen zur Beschreibung der Reaktionskinetik. Diese wurden in integrierter Form folgendermaßen implementiert:

- Hydration von CaO

Wie in 2.1.1 angegeben, hängt die Berechnung der Umsatzrate von der Differenz der Reaktionstemperatur T_{WS} zur Gleichgewichtstemperatur T_G ab. Im Sinne der thermochemischen Energiespeicherung ist bei der Freisetzung der Wärme ein möglichst hohes Temperaturniveau anzustreben, dieses wird bei einem gleichgewichtsnahen Betrieb erreicht [4]. Aus diesem Grund wurde für die Hydration von Kalziumoxid nur die Gleichung für den Bereich $T_G - T < 50 \text{ K}$ angegeben:

$$\ln(1 - X) = \ln(1 - X_0) - 1,0004 \times 10^{-34} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{53\,332 \text{ K}}{T_{WS}}\right) \cdot \left(\frac{p_{H_2O}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}}\right)^6 \cdot t_V \quad (3.1)$$

- Dehydration von $Ca(OH)_2$

Die Gültigkeitsbereiche der beiden für die Dehydration von Kalziumhydroxid gefundenen Gleichungen werden anhand der umgesetzten Stoffmenge X unterschieden. Die Berechnung der Kinetik bei einem Umsatz $X < 0,2$ wurde jedoch nicht implementiert, da in diesem Bereich der Vorteil der hohen Energiedichte des Speichermaterials nicht ausgenutzt wird. Außerdem ist am Reaktoreintritt mit einem Gemisch aus Hydroxid und bereits umgesetztem Oxid zu rechnen. Für $X \geq 0,2$ gilt:

$$\sqrt{1 - X} = \sqrt{1 - X_0} + 8,9583 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{162\,260 \text{ J mol}^{-1}}{\tilde{R} \cdot T_{WS}}\right) \cdot \left(1 - \frac{p_{H_2O}}{p_G}\right)^3 \cdot t_V \quad (3.2)$$

Die Umsatzfunktion entspricht in diesem Fall einer Parabel mit einem Maximum von $X = 1$ bei einer bestimmten Verweilzeit t_V , bei längeren Zeiten nimmt der Umsatz wieder ab, was nicht der Realität entspricht. Um dies zu verhindern, wird die Steigung der Funktion näherungsweise durch eine zusätzliche Berechnung des Umsatzes in einer zweiten Variable mit einer Verweilzeit von $1,001 \cdot t_V$ bestimmt. Ist die Steigung negativ, wird der tatsächliche Umsatz auf den Wert $X = 1$ gesetzt. Umsätze $X < 1$ werden anhand der angegebenen Gleichung richtig berechnet.

3 Modelle und Simulationen

- Hydration von MgO

Im Modell der Umsatzrate der Hydration von Magnesiumoxid stellt X_e den maximal erreichbaren Umsatz dar. Unter der Annahme, dass der Umsatz den Wert $X_e = 1$ bei geeigneter Wahl von Temperatur, Druck und Verweilzeit erreichen kann, folgt:

$$\ln(1 - X) = \ln(1 - X_0) - 5,85 \times 10^{-20} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{8,43 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{\tilde{R} \cdot T_{WS}}\right) \cdot p_{H_2O} \cdot t_V \quad (3.3)$$

- Dehydration von $Mg(OH)_2$

Folgende Gleichung wurde zur Berechnung des Umsatzes der Dehydration von Magnesiumhydroxid implementiert:

$$(-\ln(1 - X))^{\frac{1}{3}} = (-\ln(1 - X_0))^{\frac{1}{3}} + 9,51 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{179\,530 \text{ J mol}^{-1}}{\tilde{R} \cdot T_{WS}}\right) \cdot t_V \quad (3.4)$$

Weiters werden im Modell *chemical_reaction* die Stoffmengenströme der Reaktanden $\dot{n}_{H_2O,aus}$, $\dot{n}_{OH,aus}$ und $\dot{n}_{O,aus}$ am Rektorausgang berechnet. Dazu wird zunächst anhand der Definition des Umsatzes X der Molenstrom des Produkts ermittelt. Im Fall der Hydration wird X mit dem Stoffmengenstrom des Hydroxids $\dot{n}_{OH,aus}$ ausgedrückt:

$$\dot{n}_{OH,aus} = X \cdot (\dot{n}_{OH,aus} + \dot{n}_{O,aus}) \quad (3.5)$$

Aufgrund der Stöchiometrie sind die Gesamtstoffmengenströme des Feststoffs an Ein- und Ausgang gleich:

$$\dot{n}_{OH,ein} + \dot{n}_{O,ein} = \dot{n}_{OH,aus} + \dot{n}_{O,aus} \quad (3.6)$$

Mit den beiden oben angegebenen Gleichungen können alle Stoffmengenströme des Feststoffs berechnet werden. Der Molenstrom des Wassers $\dot{n}_{H_2O,ein}$ im eintretenden Gas wird um die umgesetzte Stoffmenge verringert, da Wasser im Feststoff gebunden wird:

$$\dot{n}_{H_2O,aus} = \dot{n}_{H_2O,ein} - (\dot{n}_{O,ein} - \dot{n}_{O,aus}) \quad (3.7)$$

Der Umsatz X wird im Fall der Dehydration als der Anteil des Oxidsstroms $\dot{n}_{O,aus}$ am Rektoraustritt definiert. Das freigesetzte Wasser wird vom Gas aufgenommen und aus der Wirbelschicht ausgetragen.

$$\dot{n}_{O,aus} = X \cdot (\dot{n}_{OH,aus} + \dot{n}_{O,aus}) \quad (3.8)$$

$$\dot{n}_{H_2O,aus} = \dot{n}_{H_2O,ein} + (\dot{n}_{O,ein} - \dot{n}_{O,aus}) \quad (3.9)$$

Mit der umgesetzten Stoffmenge wird letztendlich im Modell die Reaktionswärme $\Delta \dot{H}_{Re}$ berechnet. Die Differenz von ein- und austretendem Oxid bzw. Hydroxid wird dazu mit der molaren Reaktionsenthalpie h_{Re} multipliziert:

$$\Delta \dot{H}_{Re} = h_{Re} \cdot (\dot{n}_{O/OH,ein} - \dot{n}_{O/OH,aus}) \quad (3.10)$$

Simulationen

Um die Reaktionskinetik der Hydratation und Dehydratation zu veranschaulichen, wurden Parametervariationen der Reaktionstemperatur T_{Re} durchgeführt.

Die Hydratation des Kalziumoxids CaO ist exotherm. Wird die freiwerdende Wärme nicht abgeführt, steigt die Temperatur des Systems und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k sinkt, wie in Abb. 3.2 zu sehen ist. Das bedeutet, dass bei gleicher Verweilzeit $t_V = 120\text{ s}$ der Reaktionsumsatz X sinkt. Diese Verweilzeit wurde gewählt, um im gleichgewichtsnahen Bereich um $T_G = 430\text{ °C}$ bei einem Gleichgewichtsdruck von $p_{H_2O} = 60\text{ kPa}$ einen vollständigen Umsatz $X = 1$ darzustellen.

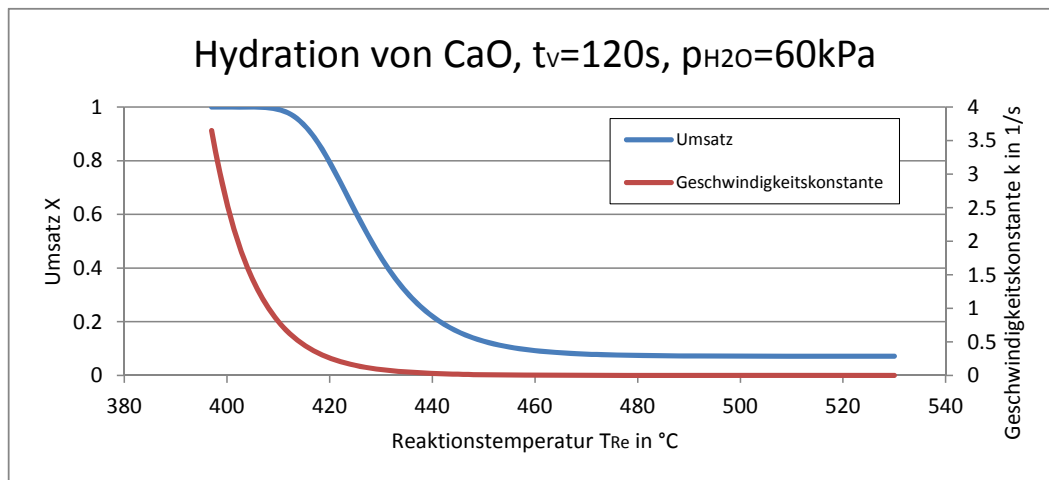


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k und des Umsatzes X von der Reaktionstemperatur T_{Re}

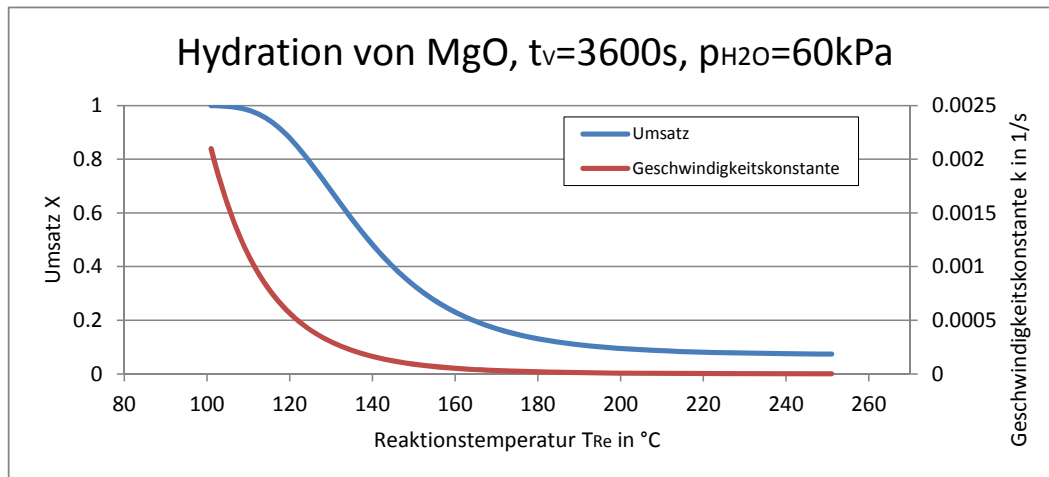


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k und des Umsatzes X von der Reaktionstemperatur T_{Re}

3 Modelle und Simulationen

Beim Vergleich mit der Hydration von Magnesiumoxid in Abb. 3.3 fällt zunächst die deutlich längere Verweilzeit von $t_V = 3600\text{ s}$ auf. Diese Zeit ist nötig, um bei Temperaturen über 100°C noch einen vollständigen Umsatz $X = 1$ zu erreichen. Kleinere Temperaturen hätten eine Kondensation des Wasserdampfs zur Folge, was im Wirbelschichtbetrieb zu vermeiden ist. Eine Steigerung der Temperatur führt zu einem raschen Abfall der Geschwindigkeitskonstante k und somit zu einem abnehmenden Umsatz X .

Anders als bei der Hydration steigt bei einem Temperaturanstieg des Systems bei der Dehydration die Geschwindigkeitskonstante k . Wie Abb. 3.4 zeigt, wächst der Umsatz X bei der Wärmespeicherung in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei einer konstanten Verweilzeit von $t_V = 120\text{ s}$ bis zum Maximum $X = 1$. Dazu sind Temperaturen von bis zu 460°C nötig.

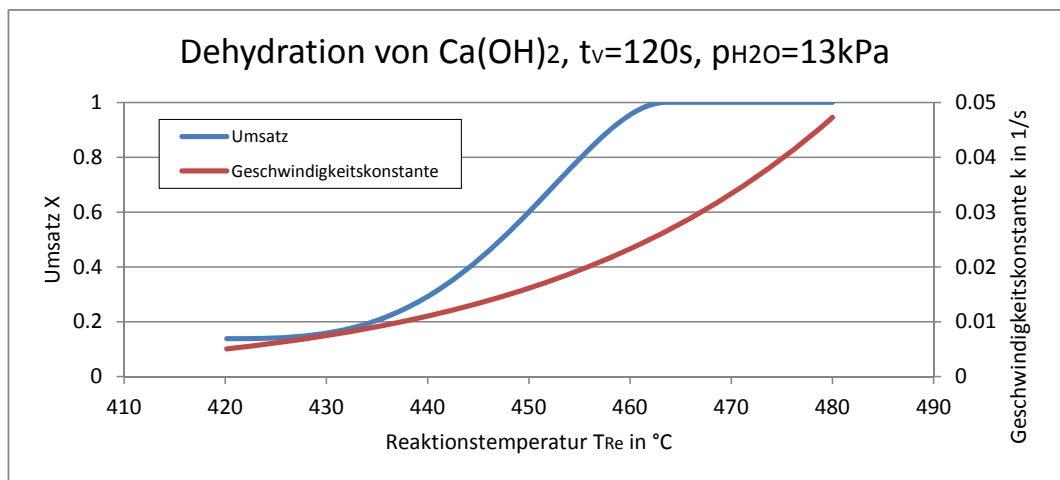


Abbildung 3.4: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k und des Umsatzes X von der Reaktionstemperatur T_{Re}

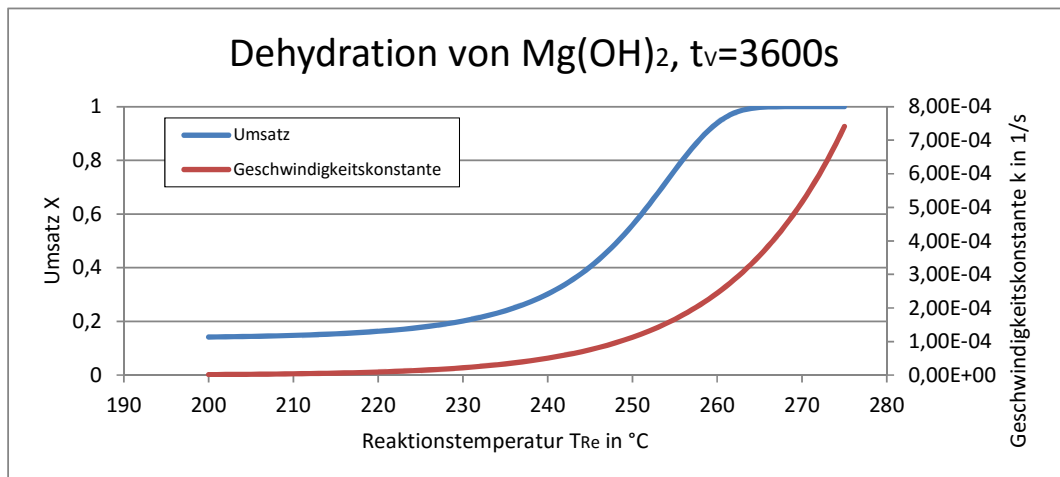


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k und des Umsatzes X von der Reaktionstemperatur T_{Re}

Niedrigere Temperaturen wurden bei der Dehydration von $Mg(OH)_2$ eingesetzt, um eine Reaktion in Gleichgewichtsnähe zu simulieren. Die Gleichgewichtstemperatur T_G beträgt in einer Wasserdampfumgebung bei atmosphärischem Druck 265°C . Dadurch ist, wie bereits bei der Hydratation von Magnesiumoxid, zum Erreichen des vollständigen Umsatzes in Gleichgewichtsnähe eine Verweilzeit von $t_V = 3600\text{ s}$ nötig. Zu beachten ist jedoch, dass der Umsatz X druckunabhängig berechnet wird.

Dass der Umsatz X mit steigender Verweilzeit t_V wächst, zeigt Abb. 3.6 anhand des Beispiels der Hydratation von Kalziumoxid. Das Diagramm stellt bei $t_V = 120\text{ s}$ einen Punkt des Graphen in Abb. 3.2 dar. Einen ähnlichen Verlauf weisen die Graphen der anderen genannten Reaktionen auf, die in Anhang A.1 zu finden sind.

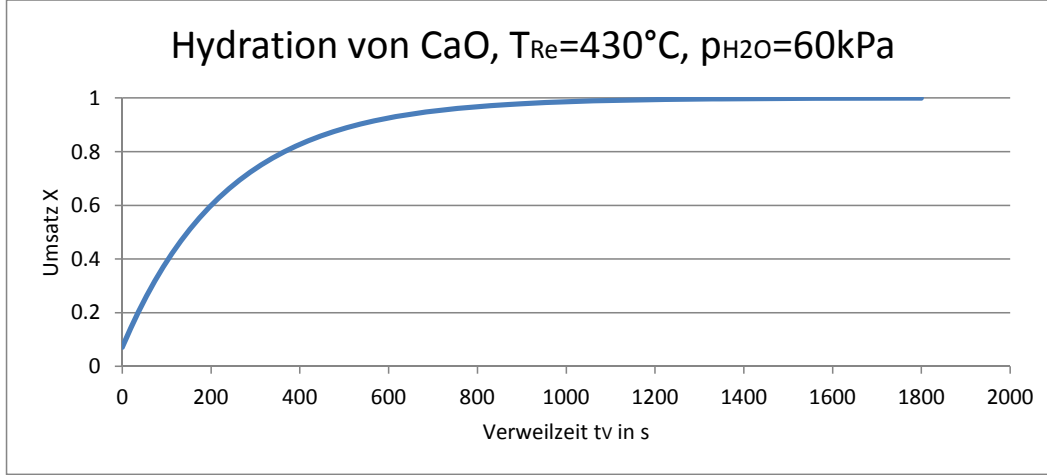


Abbildung 3.6: Abhängigkeit des Umsatzes X von der mittleren Verweilzeit t_V

3.4 Modell pipe

Das Modell *pipe* beinhaltet die Abmessungen eines Wärmetauscherrohres mit kreisförmigem Querschnitt. Die Länge L_R , der innere und der äußere Durchmesser $d_{R,i}$ und $d_{R,a}$ und die Dicke der Rohrwand δ_R können vorgegeben werden. Berechnet werden die innere, die äußere, sowie die mittlere Oberfläche als Zylindermantel:

$$A_R = d_R \cdot \pi \cdot L_R \quad (3.11)$$

Weiters wird in diesem Modell die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit des Rohrmaterials λ_R ermittelt. Viele Stähle weisen ein Maximum im Bereich zwischen 100°C und 300°C auf. Der Wert der Wärmeleitfähigkeit ist für Stähle abhängig von der Zusammensetzung und im Allgemeinen kleiner als $50\text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Das Modell berechnet λ_R bei einem Mittelwert der Wandtemperatur mit dem *foreign object* „LookupTableFO“. „LookupTableFO“ greift auf eine Tabelle zu, in der die Wärmeleitfähigkeitswerte der Stahlgruppen 1.1 und 8.1 bei den entsprechenden Temperaturen gelistet sind. Diese stammen aus der Norm DIN EN13445-3 [16] und können beliebig mit weiteren Gruppen erweitert werden.

3.5 Modell *alpha_inside*

Im Modell *alpha_inside* wird der Wärmeübergangskoeffizient zwischen dem Wärmetauschermedium und der Rohrwand α_i berechnet. Es besitzt zwei *ports*, die Ein- und Austritt des Wärmetauschermediums darstellen. Da dieses Modell auch alleine oder in einem anderen *compound model* angewandt werden kann, wurde ein Interface erstellt, in dem der Innendurchmesser $d_{R,i}$ und die Länge L_R des Rohres vorgegeben werden können.

Die Dichte ρ_{WT} , die Viskosität η_{WT} , die Wärmeleitfähigkeit λ_{WT} und die spezifische Wärmekapazität $c_{p,WT}$ des Fluids werden mit „Multiflash“ bei der mittleren Temperatur zwischen Ein- und Ausgang $(T_{WT,ein} + T_{WT,aus}) \cdot 0,5$ ermittelt. Zwischen den Funktionen für Gase und Flüssigkeiten wird anhand eines Vergleichs der mittleren Temperatur mit der Siedetemperatur des Mediums unterschieden. Mit diesen Stoffdaten wird entsprechend 2.3.2 die Nusselt-Zahl Nu_R unter Berücksichtigung der Strömungsform und in weiterer Folge der Wärmeübergangskoeffizient α_i berechnet. Es ist zu beachten, dass der Wärmeübergangskoeffizient nur im Fall einer einphasigen Strömung richtig berechnet wird, da die Berechnung während der Verdampfung/Kondensation nicht implementiert wurde.

Simulationen

Dass die unterschiedlichen Gleichungen zur Berechnung der Nusselt-Zahl Nu_{WT} keinen stetigen Verlauf abbilden ist in Abb. 3.7 erkennbar. In dieser Simulation wurde bei einem Rohrdurchmesser von $d_{R,i} = 40$ mm die Strömungsgeschwindigkeit des Wärmetauschermediums v_{WT} , die proportional zur Reynolds-Zahl Re ist, erhöht. Bei der Grenze zwischen laminarer Strömung und Übergangsbereich, $Re = 2300$, entsteht ein Sprung im Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten α_i . Im Übergangsbereich ist die Steigung der Kurve am größten, an der Grenze zum turbulenten Bereich, $Re = 10^4$, knickt die Kurve und α_i steigt weniger schnell.

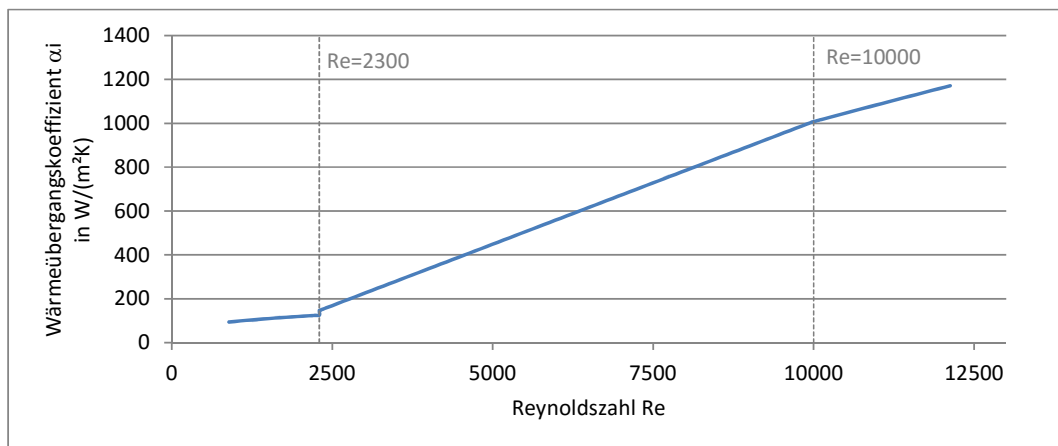


Abbildung 3.7: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Reynolds-Zahl Re

Die Parametervariation der Strömungsgeschwindigkeit wurde mit Luft durchgeführt. Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Wärmeübergangs unterschiedlicher Medien bei gleichem Rohrdurchmesser und konstanter Strömungsgeschwindigkeit $v_{WT} = 10 \text{ ms}^{-1}$ ist in Abb. 3.8 zu sehen.

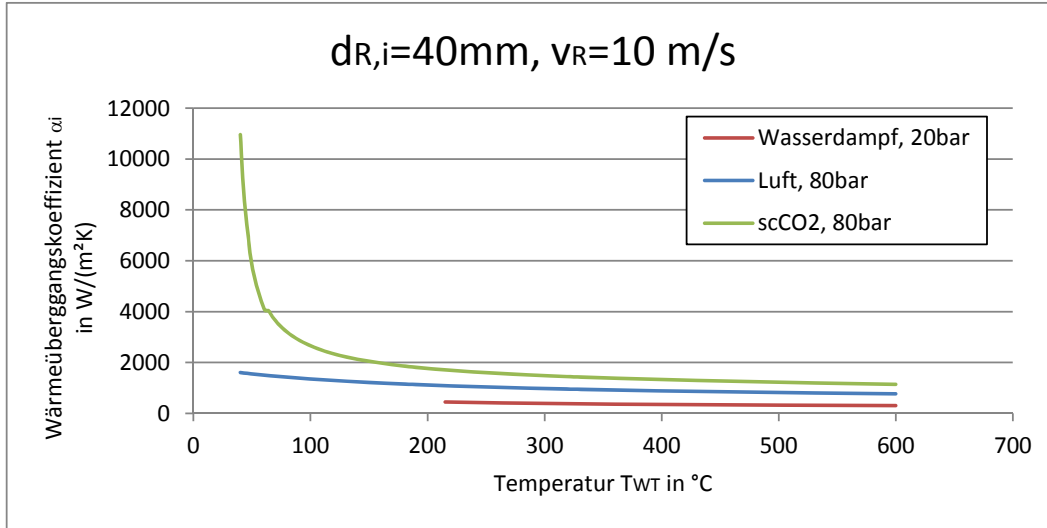


Abbildung 3.8: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i unterschiedlicher Medien von der Temperatur T_{WT}

Im Vergleich der Wärmeübergangskoeffizienten α_i liegt Luft bei 80 bar zwischen überkritischem Kohlenstoffdioxid ($scCO_2$) bei gleichem Druck und Wasserdampf bei 20 bar. Die Siedetemperatur des Wasser beträgt dabei $T_S = 212,4^\circ\text{C}$.

Der kritische Punkt von Kohlenstoffdioxid (CO_2) liegt bei $p_{krit} = 73,75 \text{ bar}$ und $T_{krit} = 31^\circ\text{C}$ [17]. Die Besonderheit von CO_2 im überkritischen Zustand ist eine hohe Wärmekapazität c_p in der Nähe des kritischen Punkts [12]. Daraus folgt ein großer Wert des Wärmeübergangskoeffizienten α_i , wie in Abb. 3.8 bei niedrigen Temperaturen zu sehen ist. Mit der Erhöhung der Temperatur fällt α_i rasch ab, bleibt aber über den Werten von Luft und Wasserdampf. Ähnlich deren Kurven sinkt der Wärmeübergangskoeffizient anschließend mit steigender Temperatur nur geringfügig.

Den höchsten Wärmeübergangskoeffizienten α_i erreicht somit $scCO_2$ bei geringer Überschreitung des kritischen Punktes. Eine weitere Erhöhung kann durch eine Steigerung des Drucks erreicht werden. Wie in Abb. 3.9 zu sehen ist, erreicht α_i bei höheren Drücken einerseits bei geringfügig überkritischen Temperaturen höhere Werte, andererseits fällt der Wert bei größeren Temperaturen langsamer ab. Die Sprünge im Verlauf der Kurven bei 180 bar und 220 bar sind auf unsichere Stoffdaten bei diesen Bedingungen zurückzuführen. Eine Druckerhöhung fördert auch bei den anderen Medien den Wärmeübergang. Abb. 3.10 zeigt als Beispiel das Ergebnis der Simulation mit Luft bei

3 Modelle und Simulationen

einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_{WT} = 10 \text{ m s}^{-1}$. Weitere Parametervariationen mit den drei genannten Fluiden bei unterschiedlichen Drücken sind in Anhang A.2 zu finden.

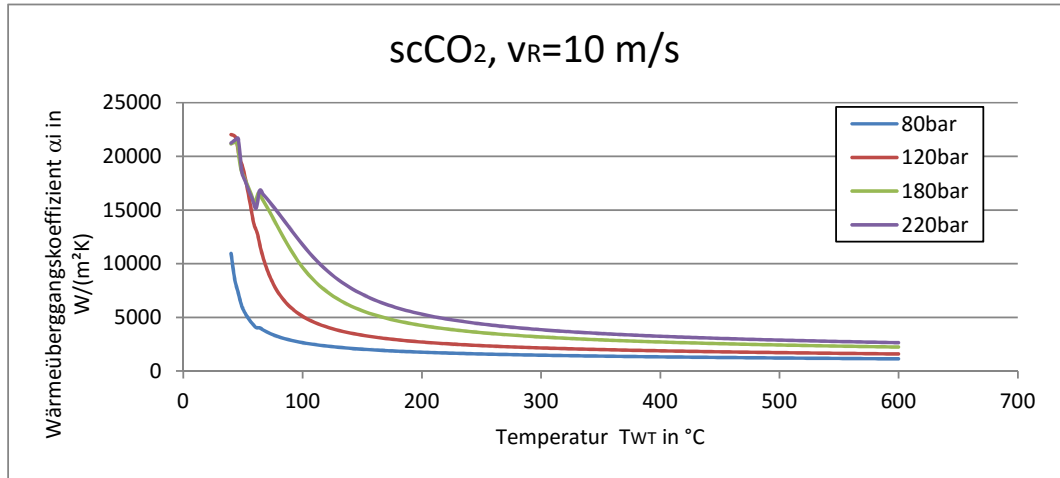


Abbildung 3.9: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken

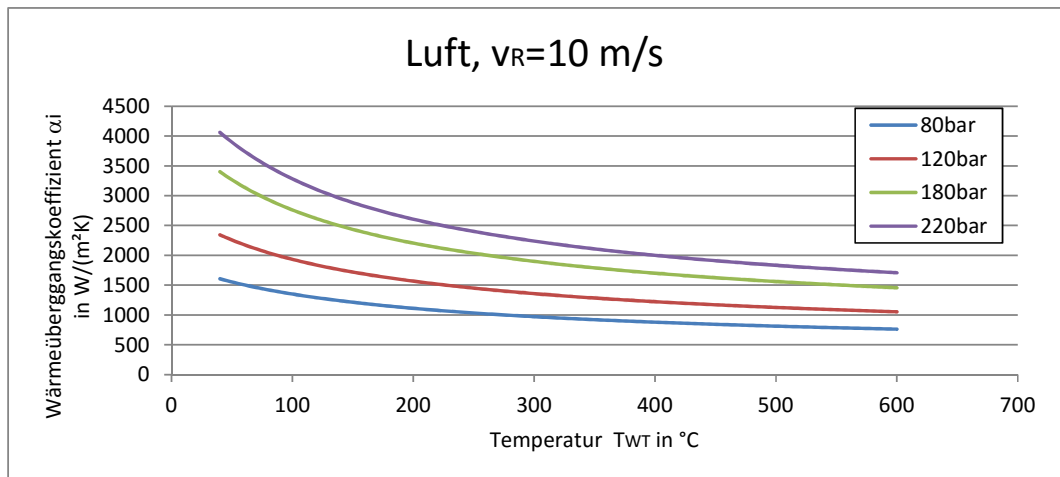


Abbildung 3.10: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken

3.6 Modell alpha_outside

Im Modell *alpha_outside* wird der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wirbelschicht und Oberfläche des Wärmetauscherrohres α_a entsprechend Abschnitt 2.2.5 berechnet. Der *selector* „calculation_particle_convective“ dient der Auswahl einer der beiden Methoden zur Ermittlung des partikelkonvektiven Wärmetransport.

Zur Berechnung nach dem „packet model“ ist die Wärmeleitfähigkeit eines Partikelagglomerats λ_L einem Diagramm (Abb. 2.12) zu entnehmen. Im Modell wurde dies umgangen, indem für das Verhältnis von Partikel- zu Gaswärmeleitfähigkeit der konstante Wert $\lambda_P/\lambda_g = 500$ angenommen wurde. Die Leerrohrgeschwindigkeit der Wirbelschicht u wird aufgrund des Wärmeaustrags durch das Gas nur geringfügig über der Lockerungsgeschwindigkeit u_L liegen, so dass die Porosität ϵ Werte zwischen 0,5 und 0,6 annimmt. Diese Vereinfachungen führen zu der Gleichung

$$\lambda_L = 5 \cdot \lambda_g \quad (3.12)$$

Die für die Berechnung benötigten Stoffdaten stammen aus dem Modell *fluidized_bed*.

Simulationen

Der Wärmeübergangskoeffizient α_a ist wesentlich von den Betriebsbedingungen der Wirbelschicht, wie zum Beispiel der Leerrohrgeschwindigkeit u und der Porosität ϵ abhängig. Diese werden im Modell *fluidized_bed* berechnet und können je nach Temperatur im Reaktor sehr unterschiedlich ausfallen. Eine Variation dieser Parameter ist also nur in einer Simulation des gesamten Prozesses sinnvoll.

Tabelle 3.1: Parameter für die Simulation des Modells *alpha_outside*

Größe	Wert
ϵ_{Str}	0,7
u	$0,145 \text{ m s}^{-1}$
u_L	$0,127 \text{ m s}^{-1}$
ϵ_L	0,5
ϵ_b	0,03
$\tilde{M}_g$	$24,8 \text{ g mol}^{-1}$
$c_{p,g}$	$1276 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
λ_g	$0,036 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
η_g	$2,14 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$
ρ_P	2802 kg m^{-3}
c_P	$1137 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
p_{WS}	130 kPa
T_{WS}	157 °C
$T_{R,a}$	71 °C

Durch Festlegung einiger Größen kann jedoch die Abhängigkeit des Wärmeübergangs von der Partikelgröße d_{SV} simuliert werden. Die benötigten Parameter sind in Tab. 3.1 zu sehen. Die Werte wurden einer Simulation der Hydratation von Magnesiumoxid entnommen. Das Ergebnis der Parametervariation des Partikeldurchmessers in Abb. 3.11 zeigt den für Wirbelschichten charakteristischen Verlauf mit einem Maximum des Wärmeübergangskoeffizienten α_a bei etwa $d_{SV} = 100 \mu\text{m}$. In Richtung feinerer Partikel nimmt α_a rasch ab, was auf eine Unterbindung des partikelkonvektiven Wärmetransports aufgrund von Partikel-Partikel-Kräften zurückzuführen ist. Etwas langsamer sinkt der Wärmeübergangskoeffizient in Richtung größerer Partikel. Die Abnahme kann mit der Erhöhung des Filmwiderstands im Gasspalt begründet werden [11].

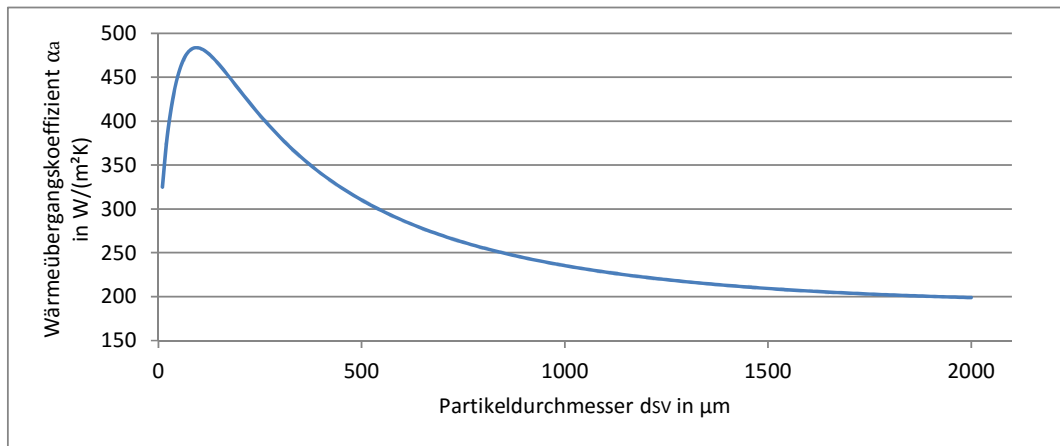


Abbildung 3.11: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_a vom Partikeldurchmesser d_{sv}

3.7 Modell gas_distributor

In diesem Modell wird ein Lochboden als Gasverteilerboden für die Wirbelschicht ausgelegt. Es besitzt einen *port* für die Eintrittsparameter des Fluidisierungsgases. Berechnet wird der Druckverlust Δp_D , sowie der Durchmesser d_0 und die Anzahl n_0 der Bohrungen, außerdem wird der Abstand zwischen den Bohrungen ψ_0 ermittelt. Dieser hängt von der Art der Lochteilung ab, die mit dem *selector* „hole_pitch_type“ ausgewählt werden kann. Wählbar sind die Dreiecks- und die Quadratteilung. Die Stoffdaten des Gases bei den Eintrittsbedingungen werden in diesem Modell durch „Multiflash“ aufgerufen.

Simulationen

Die Fertigungskosten eines Lochbodens für eine Wirbelschicht können maßgeblich von der Anzahl der Bohrungen n_0 abhängen. Bei großen Behältern mit einem Durchmesser von einigen Metern können mehrere Tausend Löcher notwendig sein. Da jedoch in der Auslegung die meisten Parameter durch den Prozess festgelegt sind, bleiben nur wenige Möglichkeiten, die Lochanzahl zu steuern. Ein einfach zu beeinflussender Parameter ist die Strömungsgeschwindigkeit im Windkasten des Gasverteilerbodens v_D . Diese hängt von dessen Querschnitt ab.

Die Abhängigkeit der Lochanzahl im Lochboden einer Wirbelschicht ($d_{WS} = 4\text{ m}$) von v_D ist in Abb. 3.12 dargestellt. In diesem Beispiel beträgt der Luftmassenstrom $m_g = 2\text{ kg s}^{-1}$, die Temperatur ist $T_g = 120^\circ\text{C}$. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten werden Werte $n_0 < 10000$ erreicht, die Kurve steigt jedoch rasch linear an. Dies ist vor allem bei der Konstruktion des Reaktors zu berücksichtigen.

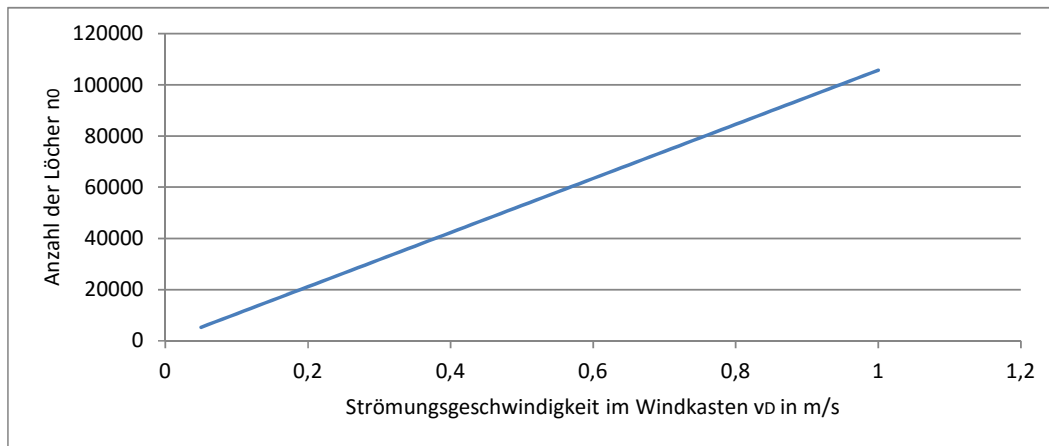


Abbildung 3.12: Abhängigkeit der Lochanzahl n_0 von der Strömungsgeschwindigkeit im Windkasten des Gasverteilers v_D

3.8 Modell bubbles

Das Modell *bubbles* berechnet die Eigenschaften der in der Wirbelschicht aufsteigenden Gasblasen entsprechend 2.2.4. Zur Bestimmung von Y , der Abweichung von der Zweiphasentheorie, wurde folgende Funktion aus dem Diagramm (Abb. 2.10) ermittelt:

$$Y = 3,9226 \cdot Ar^{-0,304} \quad (3.13)$$

Die Stoffdaten des Gases stammen aus dem Modell *fluidized_bed*.

Simulationen

Wie sich die Blasenbildung in der Wirbelschicht bei unterschiedlichen Gasbelastungen verhält, hängt vom Bettmaterial ab. Da das verwendete Material mit einer Partikelgröße von $d_{SV} = 400 \mu\text{m}$ Gruppe B der Geldart-Klassifikation zuzurechnen ist, kann schon bei geringen Leerrohrgeschwindigkeiten u Blasenbildung erwartet werden. Abb. 3.13 zeigt das Ergebnis einer Parametervariation des Gasstroms von der Lockerungsgeschwindigkeit u_L bis zur Austragsgeschwindigkeit u_{ent} . Der Blasenanteil am Wirbelschichtquerschnitt ϵ_b steigt mit wachsender Leerrohrgeschwindigkeit rasch an, flacht aber bis zur Mitte des Existenzbereichs der Wirbelschicht ab und wächst dann nur mehr geringfügig. Monoton steigend ist auch der Verlauf des Blasendurchmessers $d_{b,\ddot{a}q}$, die Blasen wachsen jedoch mit steigendem Gasstrom weiterhin an.

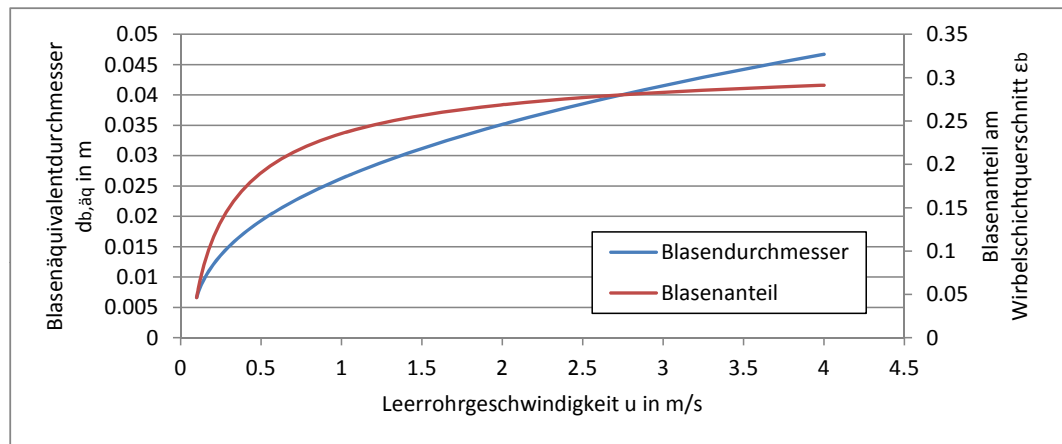


Abbildung 3.13: Abhängigkeit des Blasendurchmessers $d_{b,äq}$ und des Blasenanteils am Wirbelschichtquerschnitt ϵ_b von der Leerrohrgeschwindigkeit u

3.9 Modell *fluidized_bed*

Das Modell *fluidized_bed* dient als übergeordnetes Modell, das alle anderen Modelle enthält. Es besitzt sechs *ports*, jeweils Ein- und Ausgang für das Fluidisierungsgas, das Speichermaterial und das Wärmetauschermedium. Das *sub-model* *alpha_inside* ist direkt mit den *ports* für das Wärmetauschermedium und *gas_distributor* mit dem Gaseintritt verbunden. In der *topography* (Abb. 3.14) wird dies grafisch dargestellt.

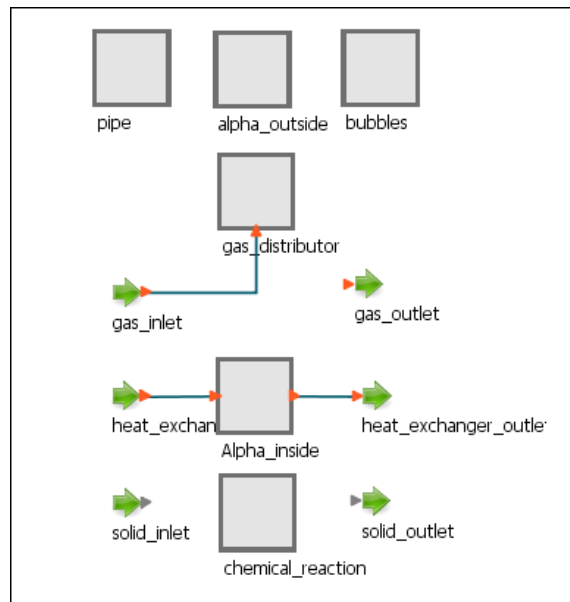


Abbildung 3.14: *topography* des Modells *fluidized_bed*

Im *interface* des Modells sind Betriebsmodus und Speichermaterial zu wählen, außerdem können die Abmessungen und weitere Parameter des Reaktors, die in Abb. 3.15 zu sehen sind, vorgegeben werden.

Parameter	Value	Unit
chemical_reaction.reaction_mode	Hydration	
chemical_reaction.material_selector	MgO_MgOH2	
alpha_outside.Calculation_particle_convective	Waermaatlas	
pipe.inner_diameter	0.08	m
pipe.outer_diameter	1.0	m
pipe.wall_thickness	0.005	m
pipe.length	100	m
pipe.material	StGr_1_1	
bed_diameter	4	m
bed_height	2	m
bed_mass	1.0	kg
bulk_density	678.48	kg/m³
residence_time	1.0	s
u	1.0	m/s
d_SV	0.0004	m
gas_distributor.hole_pitch_type	Triangular	
gas_distributor.distributor_thickness	0.005	m
gas_distributor.u_windbox	1.0	m/s

Abbildung 3.15: *interface* des Modells *fluidized_bed*

Neben der Berechnung der Betriebseigenschaften der Wirbelschicht entsprechend 2.2 werden die dafür erforderlichen Stoffdaten des Gases in diesem Modell mit dem *foreign object* „Multiflash“ aufgerufen. Aufgrund der Betrachtung der Wirbelschicht als idealen Rührkessel werden dazu die Temperatur, der Druck und die Zusammensetzung am Austritt des Reaktors herangezogen. Weiters wird die mittlere Molmasse des Gases $\tilde{M}$ berechnet:

$$\tilde{M} = \frac{\sum_i (\dot{n}_{g,aus,i} \cdot M_{g,i})}{\sum_i \dot{n}_{g,aus,i}} \quad (3.14)$$

Der Gasdruck im Reaktor p_{WS} wird als Mittelwert zwischen Eingang und Ausgang berechnet. Dabei ist zu beachten, dass der Druck am Eintritt des Betts dem Gaszulauf-

3 Modelle und Simulationen

druck $p_{g, \text{ein}}$ abzüglich dem Druckabfall am Gasverteilerboden Δp_D entspricht. Der durch die Wirbelschicht verursachte Druckabfall Δp_{WS} steigt linear mit der durchströmten Betthöhe.

$$p_{WS} = p_{g, \text{ein}} - \Delta p_D - \frac{\Delta p_{WS}}{2} \quad (3.15)$$

Die Stoffdaten des Feststoffs werden ebenfalls in diesem Modell berechnet. Dazu werden zunächst die Stoffmengenströme der Komponenten $\dot{n}_{OH}$ und $\dot{n}_O$ anhand des Massenstroms des gesamten Feststoffs $\dot{m}_P$ und des Massenanteils des Hydroxids w_{OH} ermittelt:

$$\dot{m}_{P, \text{ein}} = \dot{n}_{OH, \text{ein}} \cdot M_{OH} + \dot{n}_{\text{ein}, O} \cdot M_O \quad (3.16)$$

$$w_{OH} = \frac{\dot{n}_{OH} \cdot M_{OH}}{\dot{m}_P} \quad (3.17)$$

Die spezifischen Wärmekapazitäten der Komponenten des Feststoffstroms c_{OH} und c_O sind temperaturabhängig und werden daher für den Reaktoreintritt und den Reaktoraustritt anhand von Polynomen folgender Form ermittelt [18]:

$$c_{OH/O} = (C_1 + C_2 \cdot T_P + C_3 \cdot T_P^{-2} + C_4 \cdot T_P^2) \cdot \frac{1000}{M_{OH/O}} \quad (3.18)$$

Die Dichte ρ_P und die spezifische Wärmekapazität c_P des Partikelgemischs im Reaktor werden als Mischungen der Daten der Reinstoffe [18] berechnet:

$$\frac{1}{\rho_P} = \frac{\dot{n}_{OH} \cdot M_{OH}}{\dot{m}_P} \cdot \frac{1}{2380 \text{ kg m}^{-3}} + \frac{\dot{n}_O \cdot M_O}{\dot{m}_P} \cdot \frac{1}{3580 \text{ kg m}^{-3}} \quad (3.19)$$

$$c_P = w_{OH} \cdot c_{OH} + (1 - w_{OH}) \cdot c_O \quad (3.20)$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Feststoffs λ_P wurde mit $25 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen. Dieser Wert entspricht in etwa der Wärmeleitfähigkeit von polykristallinem Magnesiumoxid bei Temperaturen unter 500 K [19].

Im Modell befindet sich weiters die Massenbilanz, in der nur die Massenströme des Gases $\dot{m}_g$ und des Feststoffs $\dot{m}_P$ enthalten sind, da der Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$ konstant ist.

$$\dot{m}_{P, \text{ein}} - \dot{m}_{P, \text{aus}} + \dot{m}_{g, \text{ein}} - \dot{m}_{g, \text{aus}} = 0 \quad (3.21)$$

In der Energiebilanz des Reaktors ist neben den Enthalpiedifferenzen der ein- und austretenden Massenströme auch die Reaktionsenthalpie $\Delta \dot{H}_{Re}$ zu berücksichtigen.

$$\Delta \dot{H}_g + \Delta \dot{H}_{WT} + \Delta \dot{H}_P + \Delta \dot{H}_{Re} = 0 \quad (3.22)$$

Die Ermittlung der Reaktionsenthalpie $\Delta \dot{H}_{Re}$ findet im Modell *chemical_reaction* statt. Die Enthalpiedifferenzen des Gases $\Delta \dot{H}_g$ und des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$

werden mit spezifischen Enthalpien berechnet, die von Temperatur, Druck und Zusammensetzung abhängig sind. Bei den absoluten Enthalpieströmen des Fluidisierungsgases ist außerdem zu beachten, dass es durch die chemische Reaktion zu einer Änderung des Massenstroms kommt.

$$\Delta \dot{H}_g = \dot{m}_{g,ein} \cdot h_{g,ein} - \dot{m}_{g,aus} \cdot h_{g,aus} \quad (3.23)$$

$$\Delta \dot{H}_{WT} = \dot{m}_{WT} \cdot (h_{WT,ein} - h_{WT,aus}) \quad (3.24)$$

Die Enthalpiedifferenz $\Delta \dot{H}_P$, die sich aus der Erwärmung des Speichermaterials auf die Betttemperatur ergibt, wird mit der spezifischen Wärmekapazität des Feststoffs c_P berechnet:

$$\Delta \dot{H}_P = c_{P,ein} \cdot \dot{m}_{P,ein} \cdot T_{P,ein} - c_{P,aus} \cdot \dot{m}_{P,aus} \cdot T_{P,aus} \quad (3.25)$$

Mit dem Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Rohroberfläche und Wirbelschicht α_a und dem Wärmestrom durch die Rohrwand $\dot{Q}_{WT}$, welcher der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ entspricht, wird die Temperaturdifferenz zwischen Rohroberfläche und Wirbelschicht bestimmt. Aufgrund der homogenen Temperaturverteilung im Bett können Gasaustrittstemperatur $T_{g,aus}$, Feststoffaustrittstemperatur $T_{P,aus}$ und Betttemperatur T_{WS} gleichgesetzt werden. Somit ist der Zusammenhang zwischen der Temperatur der Rohroberfläche $T_{R,a}$ und der Betttemperatur gegeben durch:

$$\Delta \dot{H}_{WT} = -\alpha_a \cdot A_{R,a} \cdot (T_{g,aus} - T_{R,a}) \quad (3.26)$$

Die Wandtemperatur an der Innenseite des Wärmetauscherrohres $T_{R,i}$ wird anhand der Wärmeleitung durch die Rohrwand berechnet. Dazu benötigt wird die Wärmeleitfähigkeit λ_R und die Dicke δ_R der Rohrwand [12] (Abschnitt *Ea*):

$$\Delta \dot{H}_{WT} = \lambda_R \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot L_R \cdot (T_{R,i} - T_{R,a})}{\ln \left(\frac{\frac{d_{R,a}}{2}}{\frac{d_{R,i}}{2}} \right)} \quad (3.27)$$

Der Wärmestrom durch die Rohrwand $\dot{Q}_{WT}$ wird weiters auch für die Ermittlung der Differenz zwischen Betttemperatur T_{WS} und mittlerer Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} herangezogen. Diese Temperaturdifferenz ist die Triebkraft des Wärmedurchgangs durch die Rohrwand. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die Temperatur der Wirbelschicht entlang des Wärmetauscherrohres nicht ändert. Dies ist in Abb. 3.16 am Beispiel des Wärmeabtransports aus dem Bett durch den Wärmetauscher dargestellt: das Wärmetauschermedium wird erwärmt, die Temperaturdifferenz sinkt und somit wird der flächenbezogene Wärmestrom mit der Rohrlänge L_R kleiner. Das Wärmetauschermedium kann die Betttemperatur bei endlicher Rohrlänge nicht erreichen.

Aufgrund dieses nichtlinearen Zusammenhangs muss für die Berechnung des Wärmedurchgangs die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_{ln} herangezogen werden.

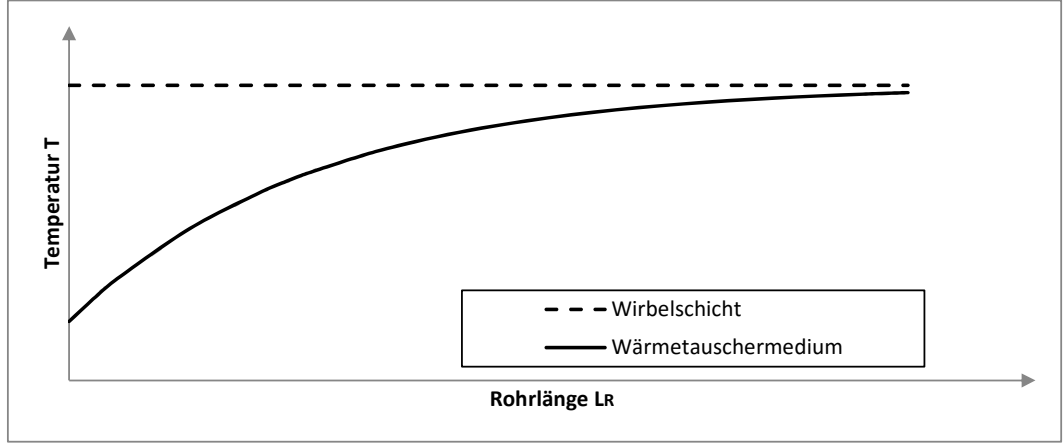


Abbildung 3.16: Temperaturverlauf beim Wärmeaustausch zwischen Wirbelschicht und Wärmetauschermedium

Der Wärmedurchgangskoeffizient k_{WT} bezieht sich auf die mittlere Oberfläche des Rohres $A_{R,m}$.

$$\dot{Q}_{WT} = -k_{WT} \cdot A_{R,m} \cdot \Delta T_{ln} \quad (3.28)$$

Mit $\dot{Q}_{WT} = \Delta \dot{H}_{WT}$ und

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_{WS} - T_{WT,ein}) - (T_{WS} - T_{WT,aus})}{\ln \left(\frac{T_{WS} - T_{WT,aus}}{T_{WS} - T_{WT,ein}} \right)} \quad (3.29)$$

folgt:

$$\Delta \dot{H}_{WT} = -k_{WT} \cdot A_{R,m} \cdot \frac{(T_{WS} - T_{WT,ein}) - (T_{WS} - T_{WT,aus})}{\ln \left(\frac{T_{WS} - T_{WT,aus}}{T_{WS} - T_{WT,ein}} \right)} \quad (3.30)$$

Durch Einsetzen von

$$\Delta \dot{H}_{WT} = \dot{m}_{WT} \cdot c_{p,WT,m} \cdot (T_{WT,aus} - T_{WT,ein}) \quad (3.31)$$

und Umformen auf die Temperatur am Wärmetauscheraustritt $T_{WT,aus}$ kann die Gleichung so vereinfacht werden, dass leicht ersichtlich ist, dass sich die Temperaturen von Wirbelschicht und Wärmetauschermedium nicht schneiden:

$$T_{WT,aus} = T_{WS} - (T_{WS} - T_{WT,ein}) \cdot \exp \left(-\frac{k_{WT} \cdot A_{R,m}}{\dot{m}_{WT} \cdot c_{p,WT,m}} \right) \quad (3.32)$$

Das Produkt aus dem Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der mittleren Rohroberfläche $A_{R,m}$ wird entsprechend [12] (Abschnitt Cb) für einen Zylindermantel berechnet:

$$\frac{1}{k_{WT} \cdot A_{R,m}} = \frac{1}{\alpha_i \cdot A_{R,i}} + \frac{\delta_R}{\lambda_R \cdot A_{R,m}} + \frac{1}{\alpha_a \cdot A_{R,a}} \quad (3.33)$$

3.10 Modelle *source_fluid* und *sink_fluid*

Das Modell *source_fluid* stellt eine Quelle für gasförmige und flüssige Stoffströme in Fließbildern dar. Neben dem Massenstrom und der Zusammensetzung des Fluids in Form von Massenanteilen w können in diesem Modell der Druck und die Temperatur bzw. die Enthalpie ausgewählt werden. Die Stoffmengenströme werden berechnet, um über das *foreign object* „Multiflash“ die Enthalpie und die Entropie abrufen zu können.

Das Modell *sink_fluid* dient als Senke für Fluide. In diesem wird die Temperatur von der Einheit K, die durch den *connection type* vorgegebenen ist, in °C für die Ein- und Ausgabe im Fließbild umgerechnet.

gas_source (source_fluid)

Specify

☒ out.composition ☐ Uniform for entire array ☒ Per element

WATER	0.5
OXYGEN	0.1
NITROGEN	0.4
CARBONDIOXIDE	0
ARGON	0
SULFURDIOXIDE	0
AMMONIA	0
NEON	0
HELIUM	0

out.components

☒ PPP

☒ T °C

☒ p bar

☒ m kg/s

☐ out.enthalpy J/kg

OK Cancel Reset all

Abbildung 3.17: *interface* des Modells *source_fluid*

3.11 Modelle *source_solid* und *sink_solid*

Das Modell *source_solid* ist die für die Erstellung eines Fließbildes nötige Quelle für das Speichermaterial des Reaktors. Hier können die Temperatur $T_{P, \text{ein}}$, der Massenstrom $m_{P, \text{ein}}$ und der Massenanteil des Hydroxids $w_{OH, \text{ein}}$ des Speichermaterials eingegeben werden, daher ist das Modell unabhängig vom gewählten Stoffpaar. Die Temperatur, die im *connection type* des Feststoffs die Einheit K trägt, wird in diesem Modell, genauso wie in der Senke *sink_solid* in °C umgerechnet.

3.12 Initialisierung

Zur Durchführung der Prozesssimulation ist eine stufenweise Initialisierung notwendig. In Summe sind zu Beginn des Lösungsvorgangs acht Vereinfachungen nötig. Diese werden in der angegebenen Reihenfolge zurückgesetzt:

Rohr: Im Modell *pipe* wird der Wärmeleitfähigkeit der Rohrwand λ_R zunächst ein fester Wert zugeteilt. Da diese nur geringfügig mit der Temperatur variiert, kann diese Vereinfachung nach der ersten Berechnung aufgehoben werden.

Chemische Reaktion: In *chemical_reaction* wird bei der Berechnung des Gleichgewichtsdrucks p_G und der Geschwindigkeitskonstante k eine Temperatur vorgegeben. Dadurch wird sichergestellt, dass der Umsatz X und die Stoffmengenströme der Reaktanten $\dot{n}$ positive Werte annehmen. Nach diesem Schritt wird die Reaktionstemperatur T_{Re} mit der Betttemperatur T_{WS} gleichgesetzt.

Gasaustrittstemperatur: Die Temperatur des Fluidisierungsgases ist zunächst an Reaktoreingang und -ausgang gleich. Dadurch kann die Energiebilanz einfacher berechnet werden. Erst nach Aufheben dieser Vereinfachung wird die Berechnung des Wärmedurchgangs eingesetzt, um die Differenz zwischen Betttemperatur T_{WS} und Wärmetauschertemperatur $T_{WT,m}$ zu berechnen.

Energiebilanz: Die Reaktionsenthalpie $\Delta \dot{H}_{Re}$ wird bisher nicht in der Energiebilanz berücksichtigt, die Wärmeabgabe oder -aufnahme wird also erst nach diesem Schritt berechnet.

Wärmeübergang in der Wirbelschicht: Den Parametern zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten (N , Z , γ_A , Λ) werden feste Werte zugeteilt. Diese können nun mit den entsprechenden Gleichungen ersetzt werden, da die Temperatur- und Betriebsverhältnisse in der Wirbelschicht ausreichend nahe am tatsächlichen Ergebnis liegen.

Stoffeigenschaften des Feststoffs: Die Stoffeigenschaften des Speichermaterials werden durch feste Werte vorgegeben. Da diese von der Mischung der beiden Feststoffphasen abhängen, muss dazu erst der Umsatz X näherungsweise richtig berechnet werden können.

Stoffeigenschaften des Fluidisierungsgases: Den Stoffeigenschaften des Fluidisierungsgases werden feste Werte zugeteilt. Diese sind von der Temperatur und Zusammensetzung abhängig, die durch die vorangegangenen Schritte ausreichend gut berechnet wurden.

Stoffeigenschaften des Wärmetauschermediums: Den Stoffeigenschaften des Wärmetauschermediums werden feste Werte zugeteilt. Da diese je nach Aggregatzustand des Fluids sehr unterschiedlich sein können, wurden dazu zwei unterschiedliche Sätze von Stoffdaten bereitgestellt, zwischen denen anhand einer frei festgelegten Temperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ unterschieden wird. Die berechneten Variablen des

Prozesses sind an diesem Punkt aber nahe genug an der tatsächlichen Lösung, um auch größere Differenzen der festgelegten und tatsächlichen Stoffdaten zu überwinden.

3.13 Simulationen des Reaktors

Zur Untersuchung des Verhaltens eines Wirbelschichtreaktors für die thermochemische Energiespeicherung wurden verschiedene Parametervariationen durchgeführt. Anhand dieser ist zum Beispiel ersichtlich, wie die Kinetik der Reaktionen und die Wärmeübertragung verbessert werden können oder welche Temperaturniveaus erreichbar sind.

Für die Simulationen mit unterschiedlichen Stoffpaaren und Reaktionsrichtungen wurden folgende Eckdaten gewählt: Mit einem Bettdurchmesser von $d_{WS} = 4\text{ m}$ und einer Höhe von $h_{WS} = 2\text{ m}$ wurden Abmessungen gewählt, wie sie für eine Wirbelschicht in der industriellen Anwendung vorstellbar sind. Die Masse der Schüttung beträgt in diesem Fall bei einer Schüttdichte von $\rho_{Schutt} = 678,48\text{ kg m}^{-3}$ $m_{WS} = 17\,052\text{ kg}$. Die Partikelgröße des Schüttguts beträgt $d_{SV} = 400\text{ }\mu\text{m}$. Da der als Lochboden ausgeführte Gasverteiler der Belastung des Bettmaterials standhalten muss, wurde dessen Dicke mit $\delta_D = 0,05\text{ m}$ angenommen. Eine zusätzliche Abstützung des Bodens ist vorzusehen. Die Strömungsgeschwindigkeit in der Windbox v_D soll $0,1\text{ m s}^{-1}$ betragen. Der Wärmeaustausch erfolgt über ein im Bett liegendes Rohr mit Innendurchmesser $d_{R,i} = 80\text{ mm}$, Wandstärke $\delta_R = 5\text{ mm}$ und Länge $L_R = 100\text{ m}$ aus einem Stahl der Werkstoffgruppe 1.1 (z.B. P265).

Nachfolgend werden Ergebnisse unterschiedlicher Simulationen betrachtet, weitere sind in Anhang A.3 zu finden.

3.13.1 Hydration von CaO

Bei der Hydration von Kalziumoxid wird Wasser chemisch gebunden und Wärme freigesetzt. Die Parameter der Stoffströme am Reaktoreintritt sind für diesen Betriebsfall in Tab. 3.2 zu sehen. Mit diesen wird bei einer Verweilzeit von $t_V = 6820\text{ s} = 114\text{ min}$ ein Umsatz von $X = 0,9$ erreicht. Die Wirbelschicht wird dabei auf $465\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und erwärmt den Dampf im Wärmetauscherrohr auf $416\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 3.2: Stoffströme für die Simulation der Hydration von CaO

Größe	TCSM	Gas	WT
Massenstrom $\dot{m}_{ein}$	$2,5\text{ kg s}^{-1}$	$2,5\text{ kg s}^{-1}$	3 kg s^{-1}
Temperatur T_{ein}	$400\text{ }^\circ\text{C}$	$120\text{ }^\circ\text{C}$	$220\text{ }^\circ\text{C}$
Druck p	–	$1,5\text{ bar}$	20 bar
Massenanteil w_{ein}	$w_{OH} = 0.1$	$w_{H_2O} = 0.5$	$w_{H_2O} = 1$

3 Modelle und Simulationen

Die in der Wirbelschicht freigesetzte Wärme führt zu einer Temperaturerhöhung, wenn sie nicht abgeführt werden kann. Wie in Abschnitt 2.1.2 festgestellt wurde, fällt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion k mit steigender Temperatur stark ab, daher ist für eine schnelle Wärmeabfuhr zu sorgen, um eine, für den jeweiligen Anwendungsfall, vertretbar kurze Verweilzeit t_V zu erreichen. Abb. 3.18 zeigt den Reaktionsumsatz X in Abhängigkeit der Verweilzeit t_V .

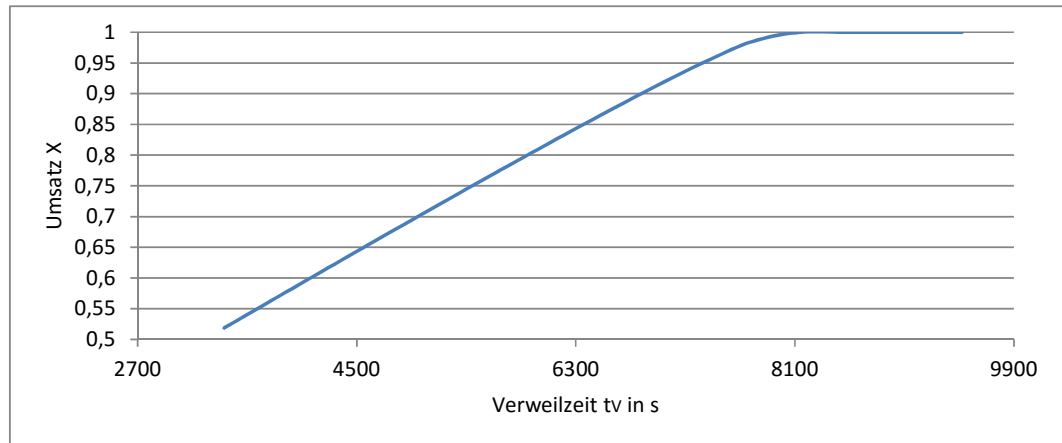


Abbildung 3.18: Hydratation von CaO : Abhängigkeit des Umsatzes X von der mittleren Verweilzeit t_V

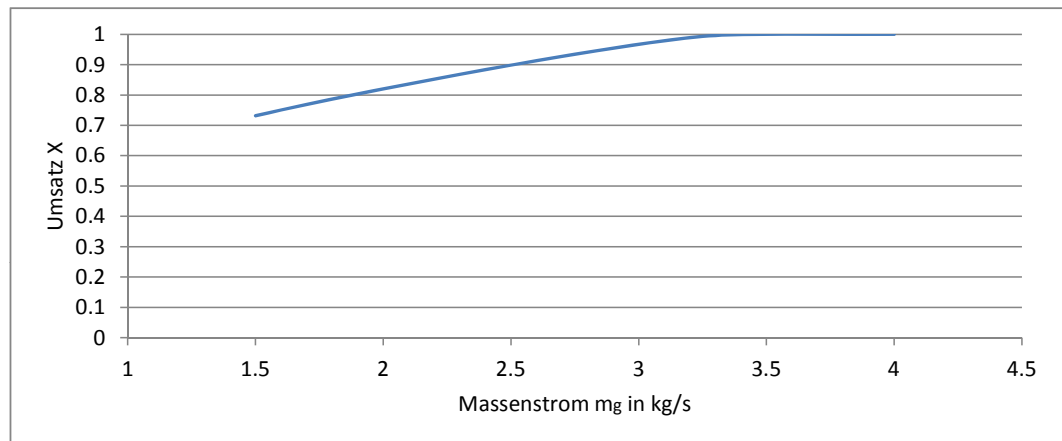


Abbildung 3.19: Hydratation von CaO : Abhängigkeit des Umsatzes X vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g,ein}$

Um den Umsatz X zu verbessern, ohne die Verweilzeit t_V zu erhöhen, muss die Reaktionsgeschwindigkeit angehoben werden. Dazu muss die Betttemperatur T_{WS} gesenkt,

also mehr Wärme abgeführt werden. Da bei einem Wärmedurchgangskoeffizienten von $k_{WT} = 385 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ nur noch mit einer geringen Verbesserung des Wärmedurchgangs gerechnet werden kann, müssen die Auswirkungen von Variationen anderer Parameter untersucht werden. Eine Senkung der Gaseintrittstemperatur $T_{g, \text{ein}}$ ist dabei nicht möglich, weil die Kondensation des im Fluidisierungsgas vorhandenen Wassers vermieden werden soll. Alternativ kann jedoch der Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g, \text{ein}}$ gesteigert werden, um dessen Enthalpiedifferenz zwischen Reaktorein- und -austritt zu erhöhen. Der Einfluss dieser Variation auf den Umsatz X ist in Abb. 3.19 dargestellt.

Wie in Abb. 3.20 zu sehen ist, verläuft die Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ mit steigendem Gasmassenstrom $\dot{m}_{g, \text{ein}}$ bis zu einem Wert von etwa $3,3 \text{ kg s}^{-1}$ näherungsweise konstant. An dieser Stelle ist der vollständige Umsatz $X = 1$ erreicht und daher wird nur noch die Wärmeabfuhr durch das Gas, nicht jedoch die Wärmefreisetzung durch die Reaktion erhöht. Damit sinken die Reaktortemperatur T_{WS} und die Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$.

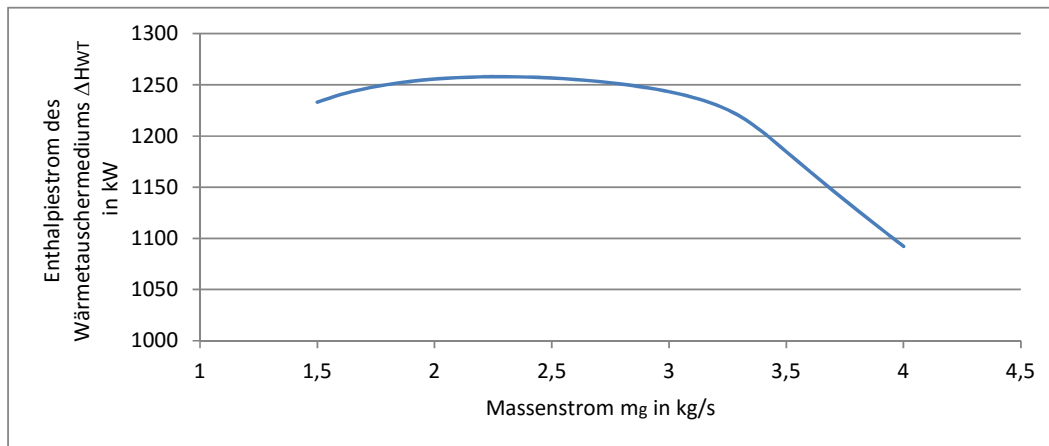


Abbildung 3.20: Hydratation von CaO : Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g, \text{ein}}$

Die Werte der spezifischen Wärmekapazitäten des Feststoffgemischs liegen je nach Zusammensetzung und Temperatur bei $900 - 1400 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Da daher ein großer Wärmestrom zur Erwärmung des Speichermaterials von Umgebungs- auf die Reaktortemperatur notwendig ist, ist es sinnvoll, die Schüttung vor dem Eintritt in den Reaktor zu erwärmen. Dadurch wird zwar die Enthalpiedifferenz des Feststoffs $\Delta \dot{H}_{TCSM}$ verringert, wie Abb. 3.21 zeigt, jedoch steigt die Betttemperatur T_{WS} und der Umsatz X sinkt somit. Das Diagramm zeigt außerdem, dass die geringe Änderung der Enthalpiedifferenz des Speichermaterials in etwa der Abnahme der freiwerdenden Reaktionswärme $\Delta \dot{H}_{Re}$ entspricht und sowohl die Enthalpiedifferenz des Gases $\Delta \dot{H}_g$, als auch des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ nur geringfügig beeinflusst werden.

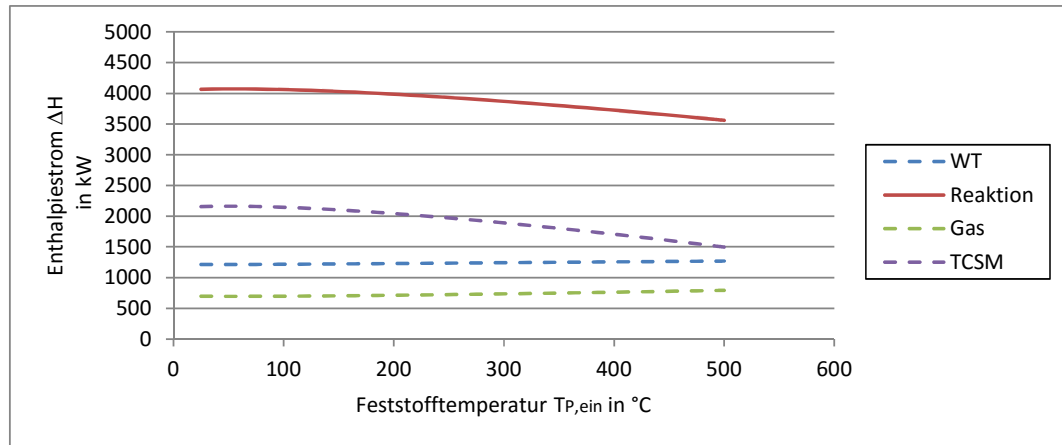


Abbildung 3.21: Hydratation von CaO : Abhängigkeit der Enthalpieströme $\Delta \dot{H}$ von der Eintrittstemperatur des Feststoffs $T_{P, \text{ein}}$; Strichlinien sind als abgeführte Wärmeströme zu betrachten

3.13.2 Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Um Kalziumhydroxid in der Wirbelschicht zu dehydrieren, ist ein großer Wärmestrom $\dot{Q}_{WT}$ nötig. In Tab. 3.3 ist zu sehen, dass die Wärmetauschereintrittstemperatur $T_{WT, \text{ein}}$ mit 800°C sehr hoch gewählt wurde. Der Gasmassenstrom $\dot{m}_g$ dagegen ist klein, um den Wärmeverlust durch das Gas zu vermindern. Zum Erreichen eines Umsatzes von $X = 0,79$ ist unter den angegebenen Bedingungen eine Verweilzeit von $t_V = 8526 \text{ s} = 142 \text{ min}$ nötig. Die Betttemperatur T_{WS} beträgt 448°C und das Wärmetauschermedium Wasserdampf wird auf $T_{WT, \text{aus}} = 523^\circ\text{C}$ abgekühlt.

Tabelle 3.3: Stoffströme für die Simulation der Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Größe	TCSM	Gas	WT
Massenstrom $\dot{m}_{\text{ein}}$	2 kg s^{-1}	1 kg s^{-1}	3 kg s^{-1}
Temperatur T_{ein}	400°C	120°C	800°C
Druck p	–	1,5 bar	20 bar
Massenanteil w_{ein}	$w_{\text{OH}} = 0.9$	$w_{\text{H}_2\text{O}} = 0$	$w_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

Die Abhängigkeit des Umsatzes X von der Verweilzeit t_V ist in Abb. 3.22 dargestellt. Zur Kürzung der für einen bestimmten Umsatz X benötigten Verweilzeit muss die Reaktion beschleunigt, also die Betttemperatur angehoben werden. Um dies zu erreichen, kann die Wärmeübertragung verbessert werden, indem die Wärmetauscherfläche vergrößert wird. Abb. 3.23 zeigt, dass die Betttemperatur T_{WS} selbst bei sehr langen Rohren nur wenig steigt, der Verlauf der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} fällt dagegen stark ab. Das bedeutet, dass die Wärme, die aus dem Rohr in den Reaktor übertragen wird, auf diesem Temperaturniveau schnell durch die Reaktion gespeichert

wird und der Umsatz X somit steigt. Bei einer Rohrlänge von $L_R = 200$ m ist $X = 0,94$, eine weitere Vergrößerung der Wärmetauscheroberfläche erhöht den Umsatz nur mehr geringfügig.

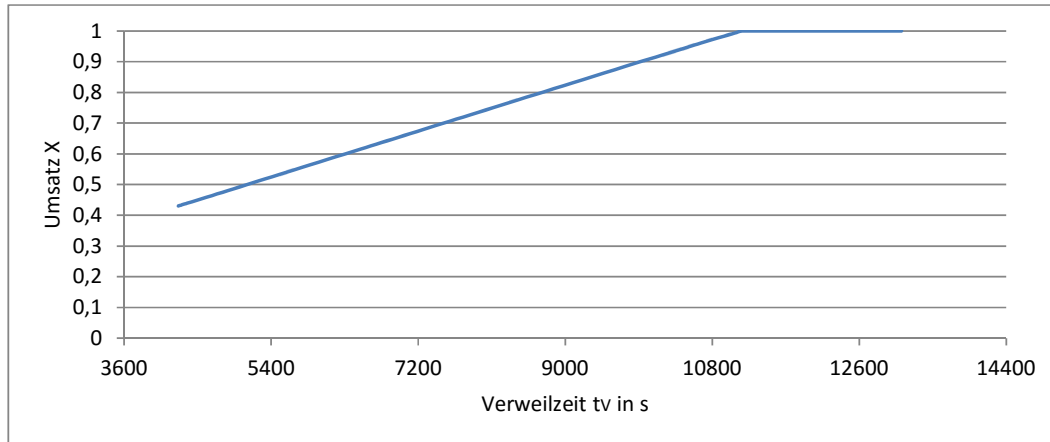


Abbildung 3.22: Dehydration von $Ca(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X von der mittleren Verweilzeit t_V

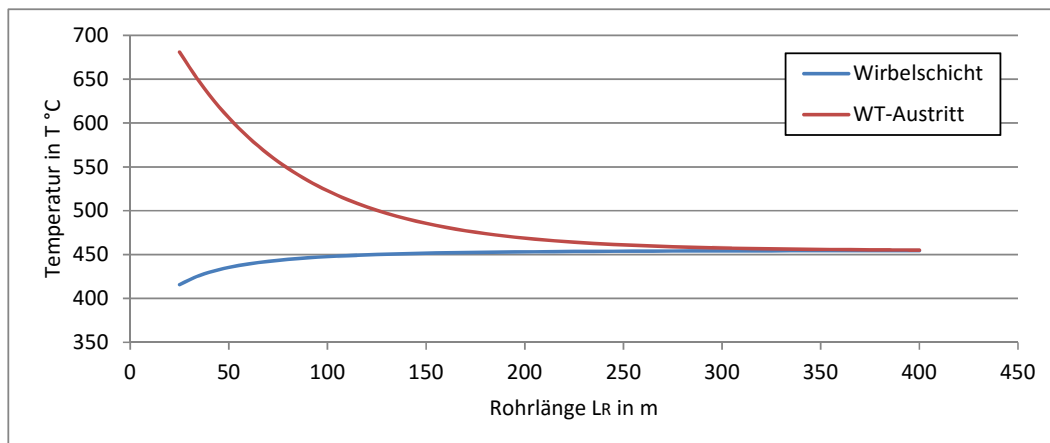


Abbildung 3.23: Dehydration von $Ca(OH)_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der Rohrlänge L_R

Ein ähnlicher Effekt zeigt sich auch bei der Feststoffvorwärmung. Trotz einer Erhöhung der Eintrittstemperatur des Speichermaterials $T_{P,ein}$ von 25 °C auf 400 °C bleibt die Betttemperatur T_{WS} bei Werten zwischen 425 °C und 445 °C und die Wärmetauscher-austrittstemperatur $T_{WS,aus}$ steigt um nur 10 °C auf 522 °C. Der Großteil der zusätzlich zugeführten Energie wird also in der Reaktion gespeichert, wie Abb. 3.24 zeigt. Zu beachten ist bei der Vorwärmung des Hydroxids jedoch, dass eine hohe Temperatur schon außerhalb des Reaktors zu einer Reaktion führt.

3 Modelle und Simulationen

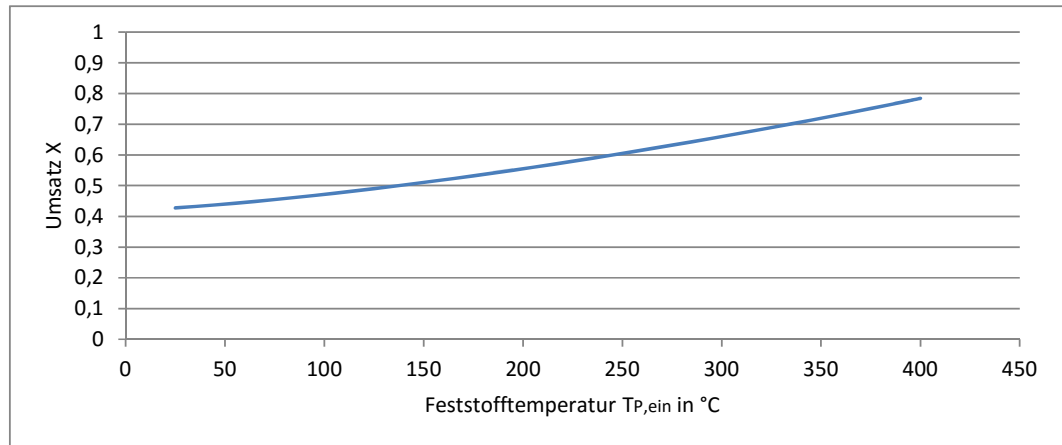


Abbildung 3.24: Dehydration von $Ca(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X von der Eintrittstemperatur des Feststoffs $T_{P,ein}$

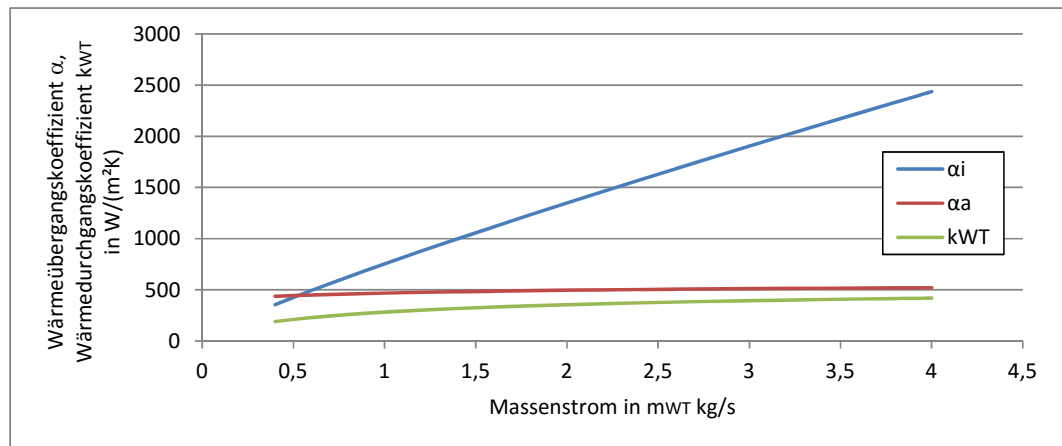


Abbildung 3.25: Dehydration von $Ca(OH)_2$: Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α vom Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$

Um die Wärmeübertragung zu verbessern, kann außerdem versucht werden, den Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} zu steigern. Wie allerdings in Abb. 3.25 zu erkennen ist, ist dies nicht durch eine Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten α_i zu erreichen. Dieser steigt mit der Erhöhung des Wärmetauschermassenstroms $\dot{m}_{WT}$ stark an, allerdings bleibt k_{WT} bei Werten unter $420 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Dies bedeutet, dass der Wärmeübergang zwischen Wärmetauschermedium und Rohr keinen relevanten Widerstand für die Wärmeübertragung darstellt. Diese wird hingegen durch den Wärmeübergang zwischen Rohr und Wirbelschicht bestimmt. Der Wärmeübergangskoeffizient α_a wächst mit steigendem Massenstrom $\dot{m}_{WT}$ aufgrund der steigenden Reaktortemperatur T_{WS} leicht.

3.13.3 Hydration von MgO

Die Geschwindigkeitskonstante k der Hydration von Magnesiumoxid sinkt bis zu einer Temperatur von etwa $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ rasch ab, die Gleichgewichtstemperatur T_G bei einem Wasserdampfdruck von $p_{H_2O} = 100\text{ kPa}$ im Reaktor liegt jedoch bei ungefähr $268\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe Abschnitt 2.1.3). Weil durch die Gas- und Feststoffströme die durch die Reaktion freigesetzte Wärme schnell abgeführt wird, kann ein Betrieb in der Nähe des Gleichgewichtszustands nicht erreicht werden. Stattdessen wurde ein Kompromiss aus hohem Umsatz X und kurzer Verweilzeit t_V angestrebt. Um dies zu erreichen, muss ein hoher Partialdruck des Wassers im Gas p_{H_2O} ausgewählt werden. Die Parameter der Stoffströme am Reaktoreintritt sind in Tab. 3.4 zu finden. Trotz der mittleren Verweilzeit von $t_V = 9730\text{ s} = 158\text{ min}$ wird dabei nur ein Umsatz von $X = 0,6$ erreicht.

Tabelle 3.4: Stoffströme für die Simulation der Hydration von MgO

Größe	TCSM	Gas	WT
Massenstrom $\dot{m}_{ein}$	$1,8\text{ kg s}^{-1}$	2 kg s^{-1}	10 kg s^{-1}
Temperatur T_{ein}	$25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$120\text{ }^{\circ}\text{C}$	$25\text{ }^{\circ}\text{C}$
Druck p	–	$1,5\text{ bar}$	20 bar
Massenanteil w_{ein}	$w_{OH} = 0.1$	$w_{H_2O} = 0.9$	$w_{H_2O} = 1$

Abb. 3.26 zeigt, welche Verweilzeiten t_V für höhere Umsätze X erforderlich sind. Wie bei der Dehydration von Kalziumhydroxid kann zur Steigerung des Umsatzes bei gleicher Verweilzeit die Wärmetauscherfläche vergrößert werden. Bei den angegebenen Parametern der Stoffströme und einer Rohrlänge von $L_R = 200\text{ m}$ zum Beispiel kann ein Umsatz von $X = 0,8$ erreicht werden, wie in Abb. 3.27 dargestellt ist. Durch eine weitere Verlängerung des Rohres nähert sich der Umsatz einem Wert $X > 0,9$ an.

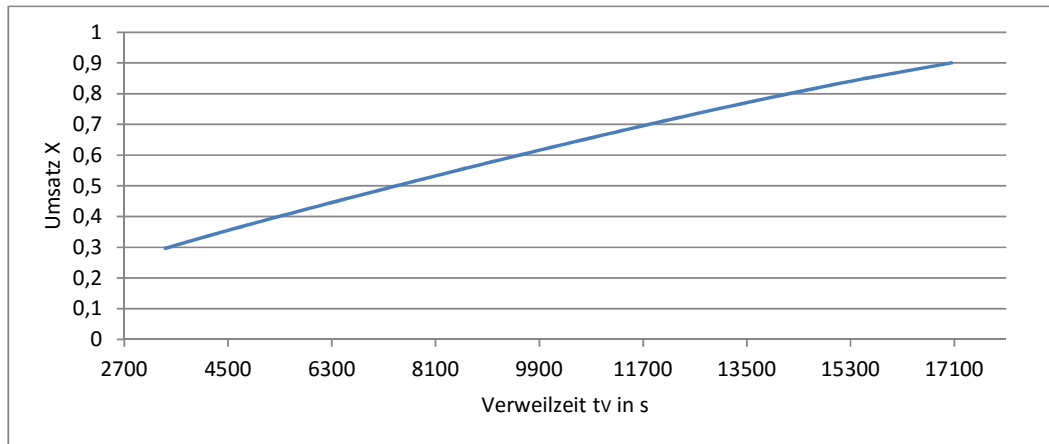


Abbildung 3.26: Hydration von MgO : Abhängigkeit des Umsatzes X von der mittleren Verweilzeit t_V

3 Modelle und Simulationen

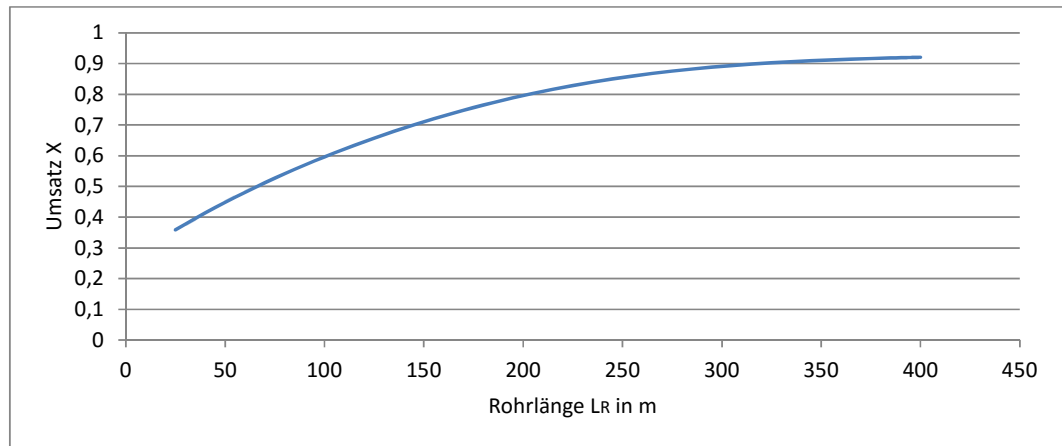


Abbildung 3.27: Hydration von MgO : Abhängigkeit des Umsatzes X von der Rohrlänge L_R

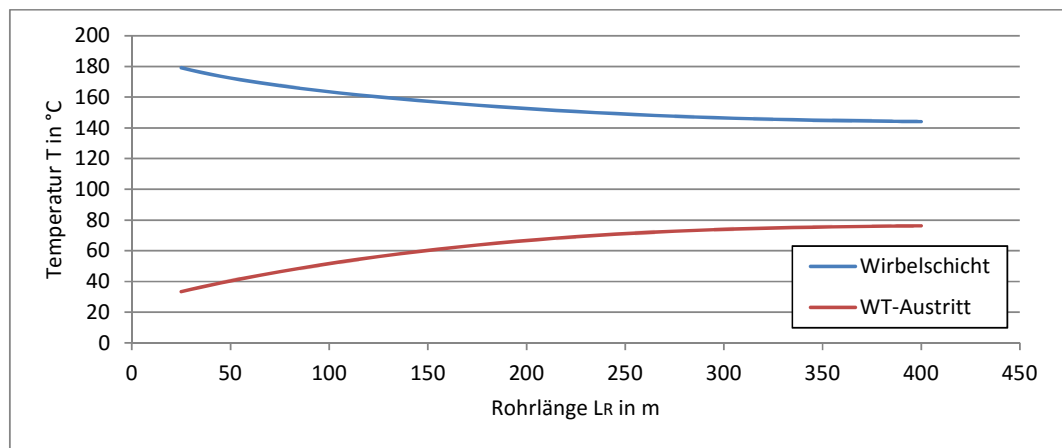


Abbildung 3.28: Hydration von MgO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der Rohrlänge L_R

Die Erhöhung des Umsatzes X mit steigender Rohrlänge L_R ist durch eine Senkung der Betttemperatur T_{WS} zu erklären, wie Abb. 3.28 zeigt. Außerdem ist zu sehen, dass die Temperaturdifferenz zwischen Betttemperatur und Austrittstemperatur des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ auch bei langen Rohren noch groß ist, sodass von einer weiteren Verbesserung der Wärmeabfuhr bei Vergrößerung der Wärmetauscherfläche ausgegangen werden kann.

Um die Wärmeübertragung zwischen Wirbelschicht und Wärmetauscher zu verbessern, kann außerdem der Wärmedurchgang optimiert werden. Charakteristisch für Wirbelschichten ist ein Maximum des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Bett und Einbauten α_a bei Leerrohrgeschwindigkeit u , die nur wenig über der Lockerungsgeschwin-

digkeit u_L liegen. Da dieser Wärmeübergang den größten Widerstand für die Wärmetragung durch die Rohrwand darstellt, ergibt sich für den Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} ebenso ein Verlauf mit einem Maximum, wie in Abb. 3.29 dargestellt ist. Zwar steigt mit wachsendem Gasmassenstrom $\dot{m}_{g, \text{ein}}$ der Umsatz X , wie bei der Hydratation von Kalziumoxid ebenfalls festgestellt wurde (vgl. Abb. 3.19), jedoch werden Bett- und Wärmetauscheraustrittstemperatur T_{WS} und $T_{WT, \text{aus}}$ dadurch nur wenig beeinflusst. Aus diesem Grund wird das Wärmetauschermedium beim Maximum des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} am stärksten erwärmt und daher bei diesem Gasmassenstrom die größte Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ erzielt.

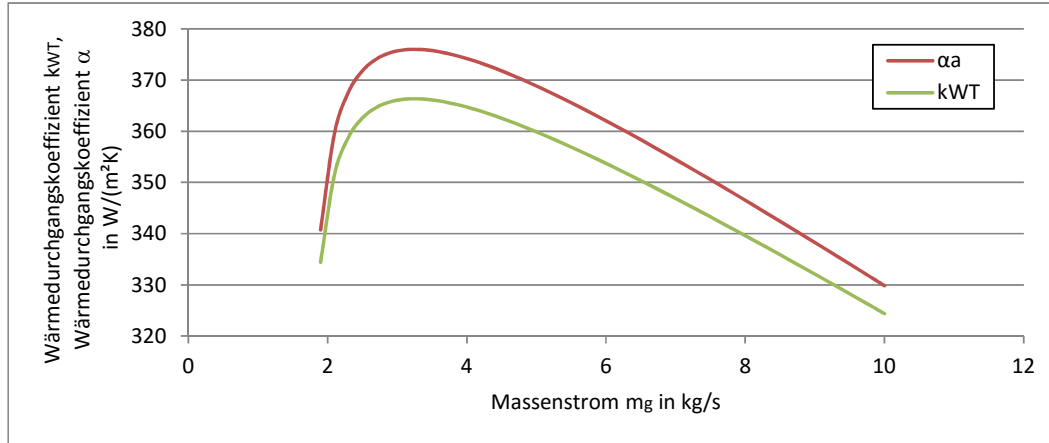


Abbildung 3.29: Hydratation von MgO : Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und des Wärmeübergangskoeffizienten α_a vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g, \text{ein}}$

3.13.4 Dehydration von $Mg(OH)_2$

Die Dehydration von Magnesiumhydroxid wurde mit einer Vorwärmung des Fluidisierungsgases simuliert. Wie Tab. 3.5 zeigt, sind hohe Temperaturen des Wärmetauschermediums und des Gases notwendig, um bei der gewählten Reaktorgeometrie und einer Verweilzeit von $t_V = 6820 \text{ s} = 114 \text{ min}$ einen Umsatz von $X = 0,73$ zu erreichen.

Tabelle 3.5: Stoffströme für die Simulation der Dehydration von $Mg(OH)_2$

Größe	TCSM	Gas	WT
Massenstrom $\dot{m}_{\text{ein}}$	$2,5 \text{ kg s}^{-1}$	$2,5 \text{ kg s}^{-1}$	$2,5 \text{ kg s}^{-1}$
Temperatur T_{ein}	25°C	600°C	600°C
Druck p	–	1,5 bar	20 bar
Massenanteil w_{ein}	$w_{OH} = 0,9$	$w_{H_2O} = 0$	$w_{H_2O} = 1$

Im Reaktor stellt sich unter diesen Bedingungen eine Temperatur von $T_{WS} = 246^\circ \text{C}$ ein und der Wasserdampf im Rohr wird auf $T_{WT, \text{aus}} = 317^\circ \text{C}$ gekühlt. Zur Verringerung

3 Modelle und Simulationen

der Temperaturspreizung am Ende des Wärmetauschers kann dieser verlängert werden. Bei einer Rohrlänge von $L_R = 200$ m zum Beispiel kann dadurch die Austrittstemperatur auf 262°C gesenkt werden. Dabei steigt die Reaktortemperatur nur um 2°C an, der Umsatz wird auf $X = 0,82$ erhöht.

Die Abhängigkeit des Umsatzes X von der Verweilzeit t_V zeigt Abb. 3.30. Eine Erhöhung des Umsatzes bei gleicher Verweilzeit kann durch eine Steigerung der Wärmetauschereintrittstemperatur $T_{WT, \text{ein}}$ bewirkt werden, wie in Abb. 3.31 dargestellt ist.

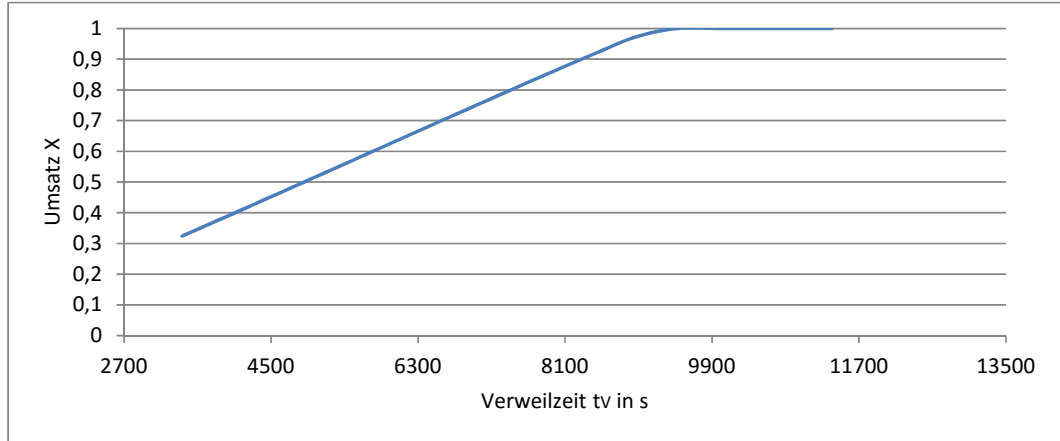


Abbildung 3.30: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X von der mittleren Verweilzeit t_V

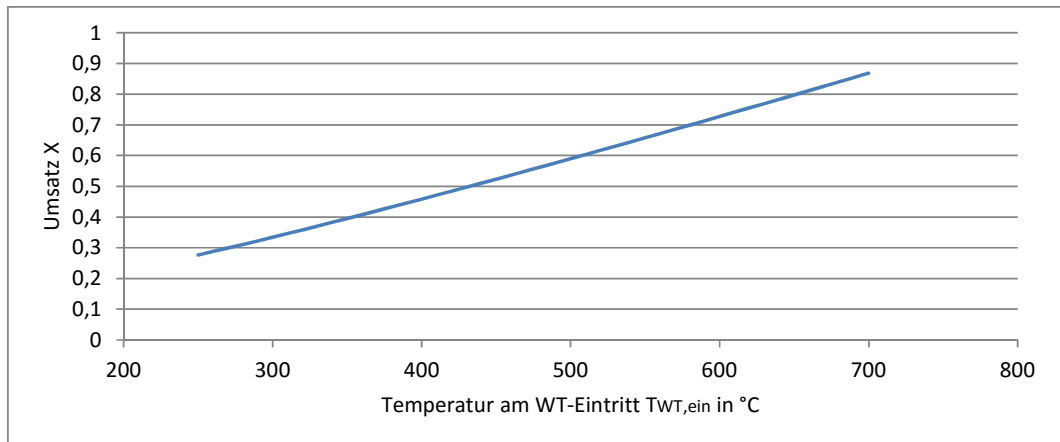


Abbildung 3.31: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X von der Eintrittstemperatur des Wärmetauschermediums $T_{WT, \text{ein}}$

Mit der Erhöhung der Eintrittstemperatur des Wärmetauschermediums $T_{WT, \text{ein}}$ wächst die Betttemperatur T_{WS} nur wenig. Da die Temperaturdifferenz zwischen Wirbelschicht und Wärmetauschermedium somit größer wird, wie in Abb. 3.32 zu sehen ist, steigt auch die Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ an.

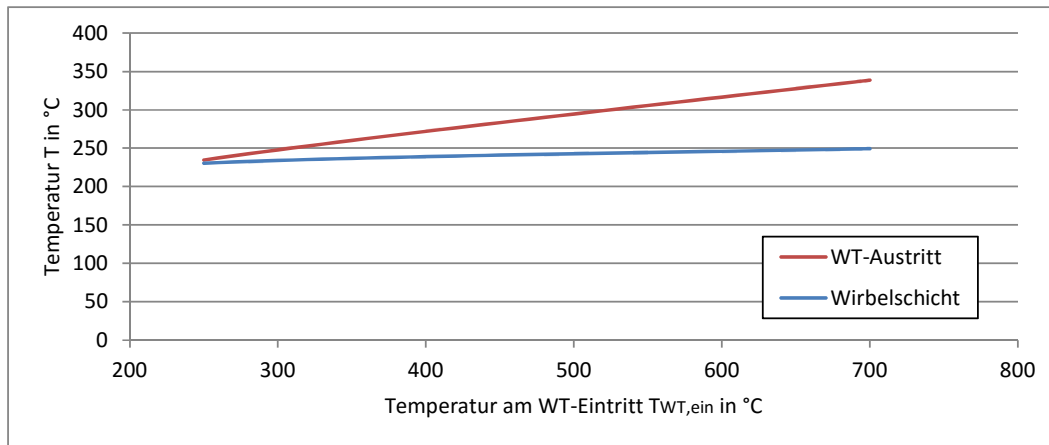


Abbildung 3.32: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von dessen Eintrittstemperatur $T_{WT,ein}$

Die Erhöhung der Gaseintrittstemperatur $T_{g,ein}$ beeinflusst die Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums am Reaktorausstritt $T_{WT,aus}$ nur wenig. Daraus ist zu schließen, dass die zusätzlich zugeführte Wärme durch die chemische Reaktion gespeichert wird. Tatsächlich kann ohne die Gasvorwärmung ($T_{g,ein} = 120^\circ\text{C}$) nur ein Umsatz von $X = 0,34$ erreicht werden, wie in Abb. 3.33 darstellt ist.

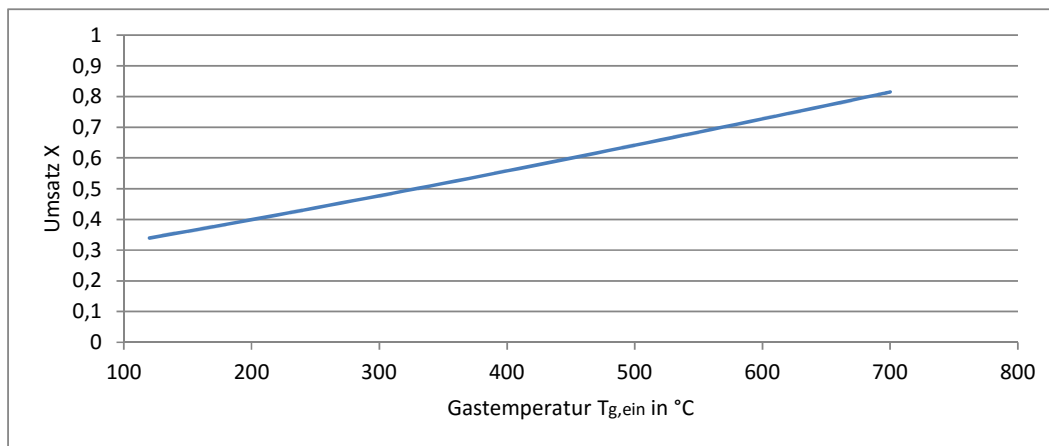


Abbildung 3.33: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X von der Temperatur des Gases $T_{g,ein}$

3.13.5 Fazit

Sowohl bei der Hydratation als auch bei der Dehydratation muss für eine effiziente Wärmespeicherung ein hoher Umsatz X erreicht werden, da das entstehende Oxid bzw. Hydroxid nicht ohne zusätzlichen Aufwand vom Edukt getrennt werden kann. Ideal wäre dabei die Speicherung eines Wärmestroms auf einem Temperaturniveau, das nur geringfügig über den Gleichgewichtstemperaturen bei den im Reaktor möglichen Wasserpartialdrücken liegt. Die Simulationen haben jedoch gezeigt, dass die Wärme bei sehr hohen Temperaturen bereitgestellt werden muss, um vertretbar kurze Verweilzeiten t_V zu erreichen. Um die notwendigen Temperaturen zu senken, ohne die Wärmeübertragung zu beeinträchtigen, kann die Wärmetauscherfläche vergrößert werden. Einen großen Einfluss hat außerdem die zusätzliche Wärmezufuhr durch eine Vorwärmung des Fluidisierungsgases oder des Speichermaterials. Da diese beiden Ströme mit der Betttemperatur des Reaktors austreten, ist es sinnvoll, sie im Kreislauf zu führen bzw. zur Erwärmung des eintretenden Feststoffs einzusetzen.

Die Größe der Wärmetauscherfläche ist auch bei der Hydratation ein wichtiger Parameter, da die freigesetzte Wärme schnell abgeführt werden muss, um eine Erwärmung des Reaktors und damit eine Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit zu verhindern. Aufgrund der großen notwendigen Massenströme im Wärmetauscher kann trotz hoher Reaktortemperaturen nur bei großen Wärmetauscherflächen eine entsprechend hohe Temperatur des Wärmetauschermediums am Austritt erreicht werden. Um die Reaktion zu beschleunigen ist weiters eine Erhöhung des Fluidisierungsgasstromes sinnvoll. Dadurch kann ein großer Wärmestrom abgeführt und außerhalb des Reaktors auf ein anderes Medium, zum Beispiel das zur Hydratation eingesetzte Wasser, übertragen werden. Die Temperaturen des Betts und des Wärmetauschermediums werden dadurch allerdings kaum beeinflusst, da aber eine möglichst hohe Austrittstemperatur letztendlich das Ziel der Hydratation ist, sind der Wärmetauschermassenstrom und die Wärmeübertragung in das Medium im Rohr für den Prozess entscheidend.

Um die für beide Betriebsfälle kritische Wärmeübertragung zu verbessern, kann zwar der Wärmedurchgang anhand der Partikelgröße und der Leerrohrgeschwindigkeit des Fluidisierungsgases optimiert werden, jedoch ist die so erreichbare Erhöhung des Wärmestroms durch die Rohrwand gering. Effektiver ist eine Vergrößerung der Wärmetauscherfläche, die durch Membranwände, zusätzliche Einbauten und die Nutzung von speziellen Rohren, wie zum Beispiel Rippenrohren, erreicht werden kann. Dabei ist jedoch zu beachten, dass Einbauten in Wirbelschichten einer Erosion durch die Partikel ausgesetzt sind und die Fluidisierung beeinflussen können.

4 Potentielle Erweiterungen

Das Modell des Wirbelschichtreaktors zur thermochemischen Energiespeicherung kann in unterschiedlichen Bereichen erweitert werden:

Chemische Reaktion: Das Modell *chemical_reaction* kann durch zusätzliche Stoffpaare erweitert werden. Dazu benötigt werden deren molare Massen, der Zusammenhang von Gleichgewichtstemperatur und -druck und das mathematische Modell der Umsatzrate bzw. des Umsatzes.

Wärmetauscher: Die geometrischen Abmessungen der Wärmetauschereinbauten werden durch die Größe des Wirbelschichtbehälters beschränkt, die nutzbare Wärmetauscherfläche ist aber eine wichtige Größe des Reaktors. Eine mögliche Erweiterung ist die Berechnung der unterbringbaren Rohrlänge. Außerdem können auch die Auslegung anderer Arten von Wärmetauschern modelliert werden, um deren Oberflächen miteinander zu vergleichen. Dabei kann berücksichtigt werden, dass Einbauten einer Erosion durch die bewegten Partikel ausgesetzt sind.

Der Druckverlust des Fluids bei der Durchströmung hängt von der Strömungsgeschwindigkeit und der Form des Wärmetauschers ab. Dessen Berechnung kann ebenfalls implementiert werden.

Um in der Simulation den Wärmetauscher als Verdampfer bzw. Kondensator zu nutzen, kann außerdem das Zweiphasengebiet modelliert werden.

Partikeleigenschaften: Das Speichermaterial wurde als monodisperse Schüttung modelliert, tatsächlich aber ist es wahrscheinlicher, dass im Reaktor eine Breite Partikelgrößenverteilung vorliegt. Eine Implementierung unterschiedlicher Partikelgrößenklassen würde zu einer Verbesserung der Simulationsergebnisse der Fluidisierungseigenschaften, aber auch der chemischen Reaktionen führen. Eine weitere mögliche Erweiterung ist die Berechnung des Partikelabriebs, welcher von der Partikelgröße und Härte des Speichermaterials abhängig ist. In weiterer Folge kann ein Abscheider modelliert werden, der den ausgetragenen Staub vom Gasstrom trennt. Der dadurch eventuell anfallende Druckverlust kann in der Leistung des Verdichters für das Fluidisierungsgas berücksichtigt werden.

Wirbelschichtreaktor: Anhand der Höhe, in die Partikel infolge der Blasenbewegung aus der Wirbelschicht geschleudert werden, kann die notwendige Freiraumhöhe berechnet werden, um den Platzbedarf des Behälters zu ermitteln.

A Simulationen

Beschreibungen und Interpretationen der Simulationsergebnisse der Einzelmodelle und des gesamten Reaktormodells befinden sich in Abschnitt 3. Weitere Diagramme aus den durchgeführten Simulationen sind in den Anhängen A.1 und A.2 bzw. A.3 zu finden.

A.1 Modell chemical_reaction

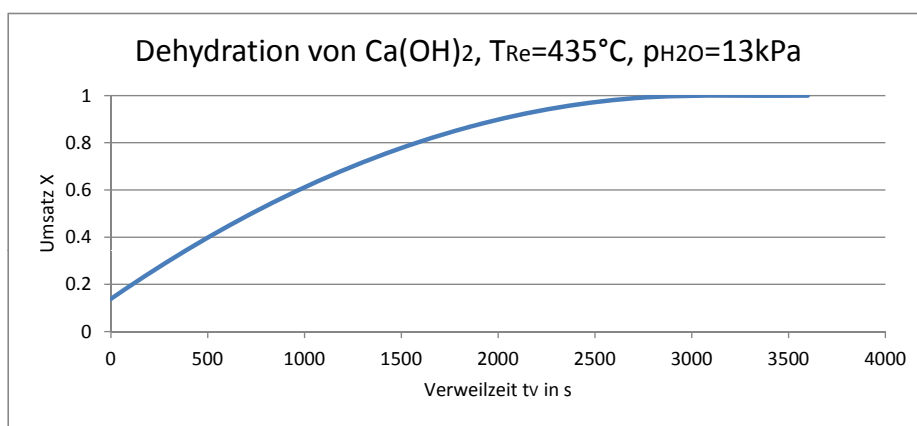


Abbildung A.1: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k und des Umsatzes X von der mittleren Verweilzeit t_V

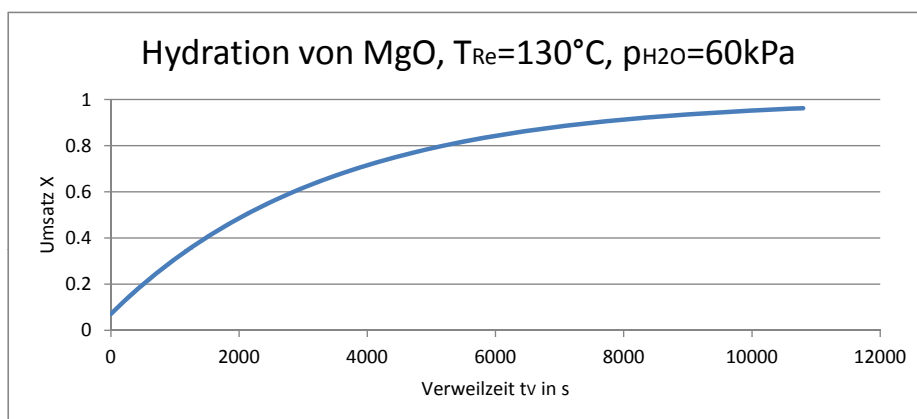


Abbildung A.2: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k und des Umsatzes X von der mittleren Verweilzeit t_V

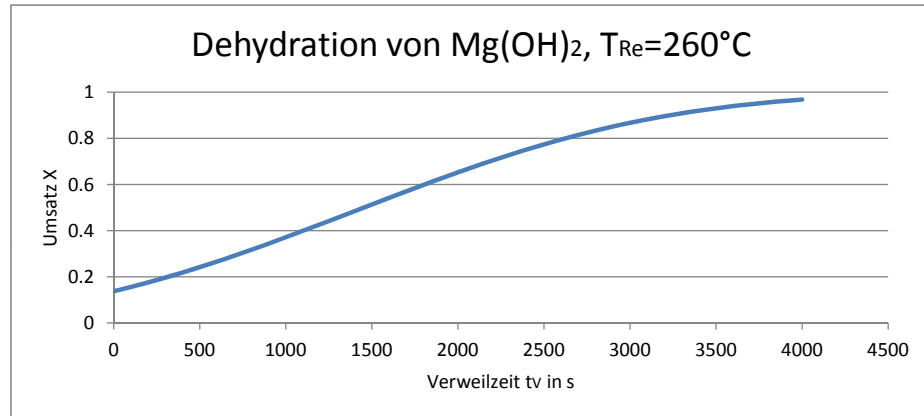


Abbildung A.3: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k und des Umsatzes X von der mittleren Verweilzeit t_V

A.2 Modell alpha_inside

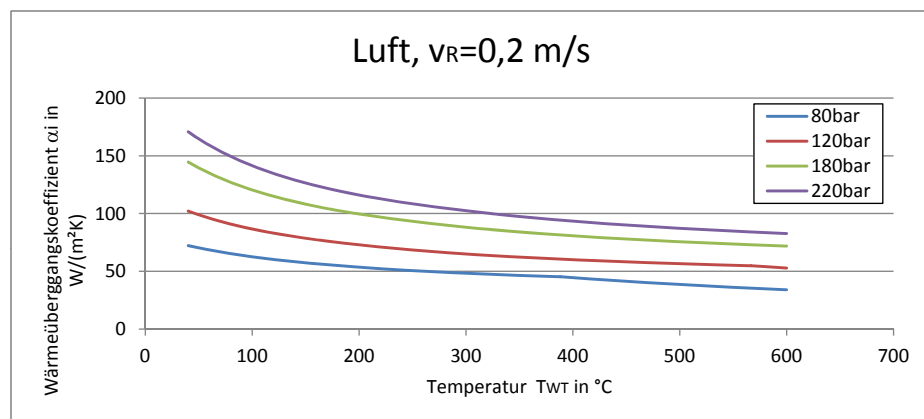


Abbildung A.4: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken

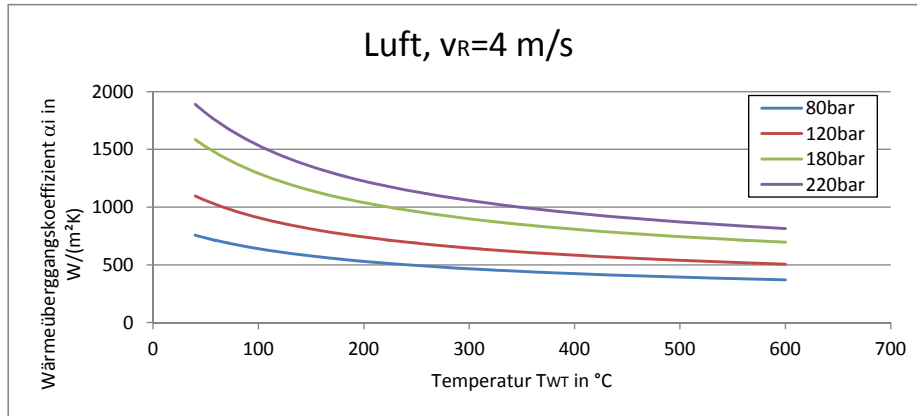


Abbildung A.5: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken

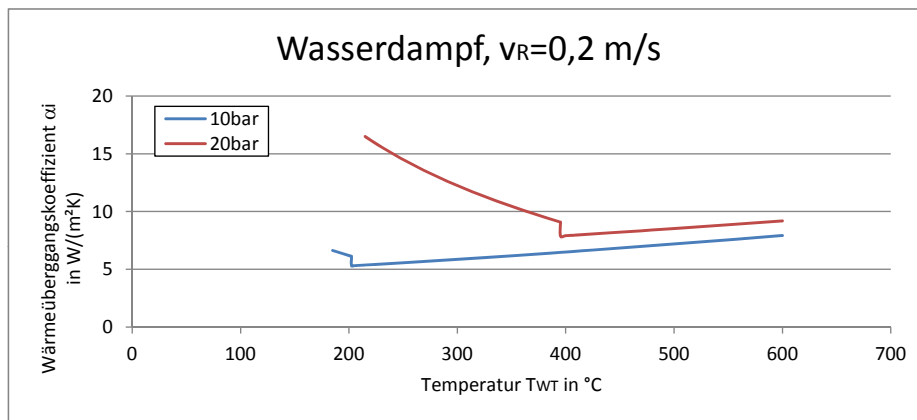


Abbildung A.6: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken; die Sprünge in den Kurven entstehen aufgrund der Änderung der Funktion bei $Re = 2300$

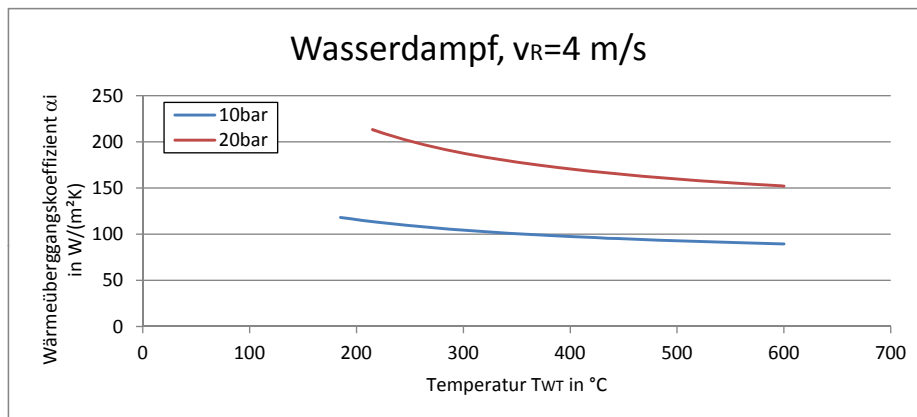


Abbildung A.7: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken

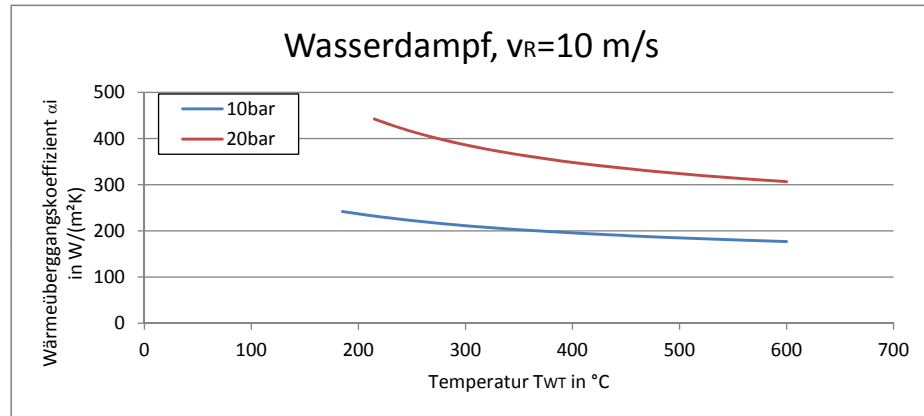


Abbildung A.8: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken

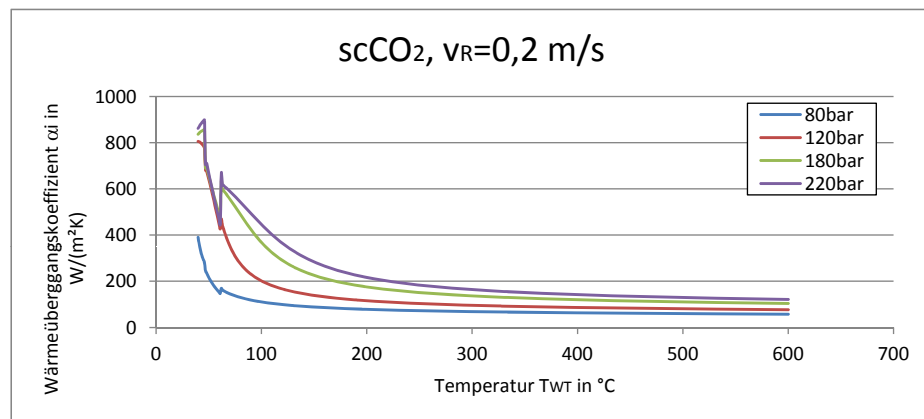


Abbildung A.9: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken; Sprünge nahe der kritischen Temperatur entstehen aufgrund der Stoffdaten

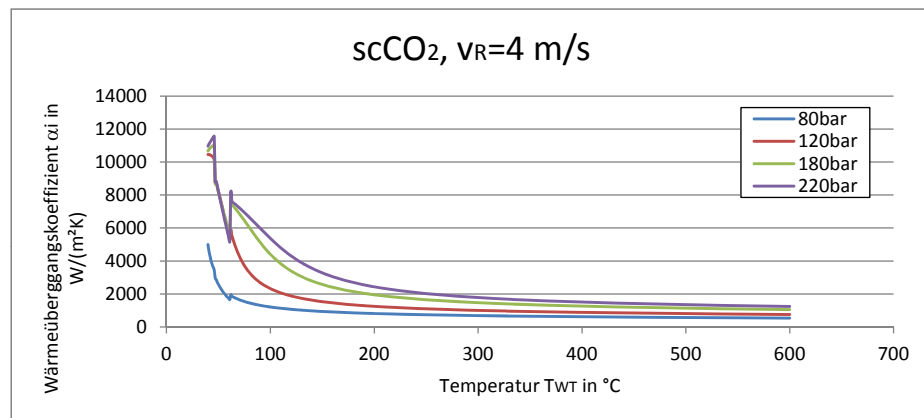


Abbildung A.10: Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten α_i von der Temperatur des Wärmetauschermediums T_{WT} bei unterschiedlichen Drücken; Sprünge nahe der kritischen Temperatur entstehen aufgrund der Stoffdaten

A.3 Simulationen des Reaktors

A.3.1 Hydration von CaO

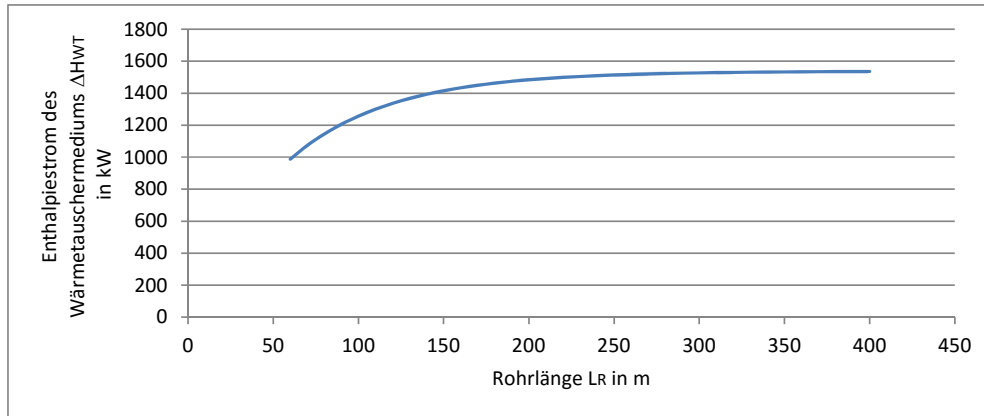


Abbildung A.11: Hydration von CaO : Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der Rohrlänge L_R

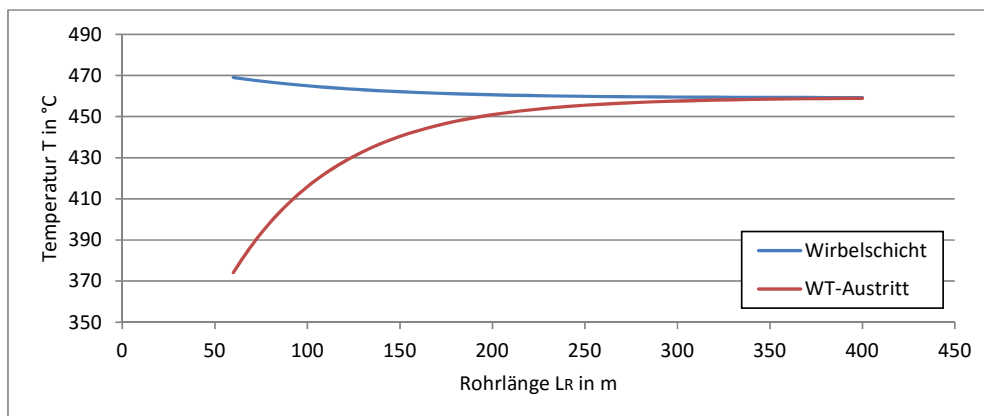


Abbildung A.12: Hydration von CaO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der Rohrlänge L_R

A Simulationen

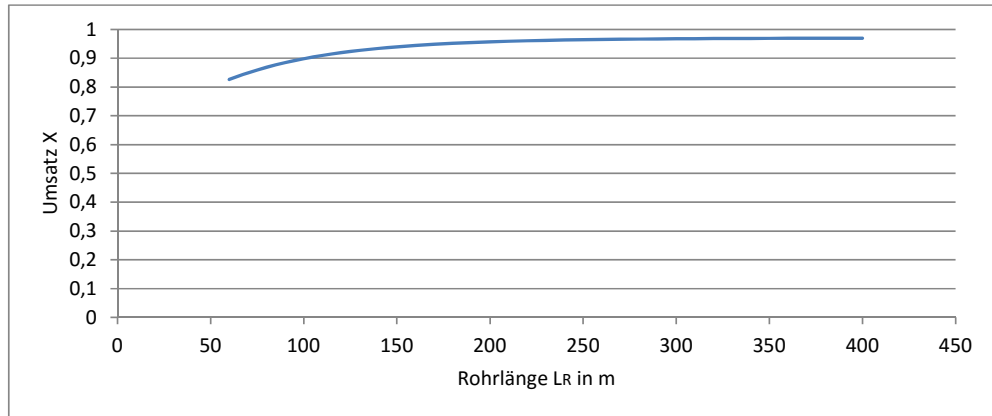


Abbildung A.13: Hydratation von CaO : Abhängigkeit des Umsatzes X von der Rohrlänge L_R

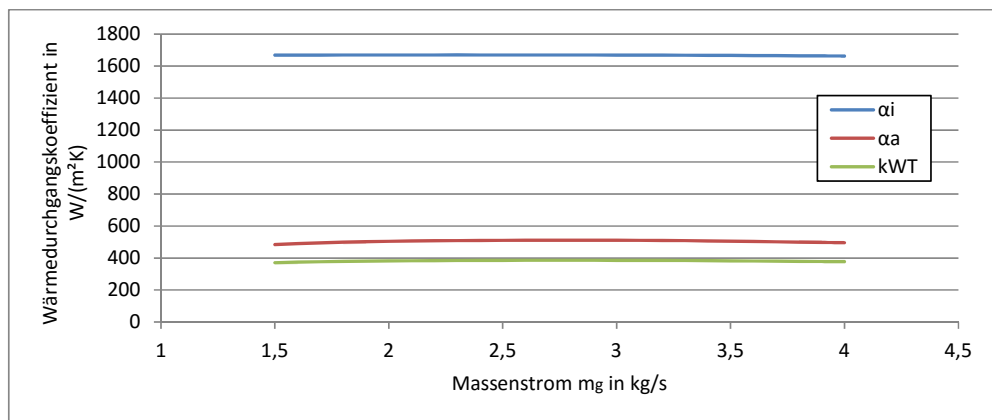


Abbildung A.14: Hydratation von CaO : Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g,ein}$

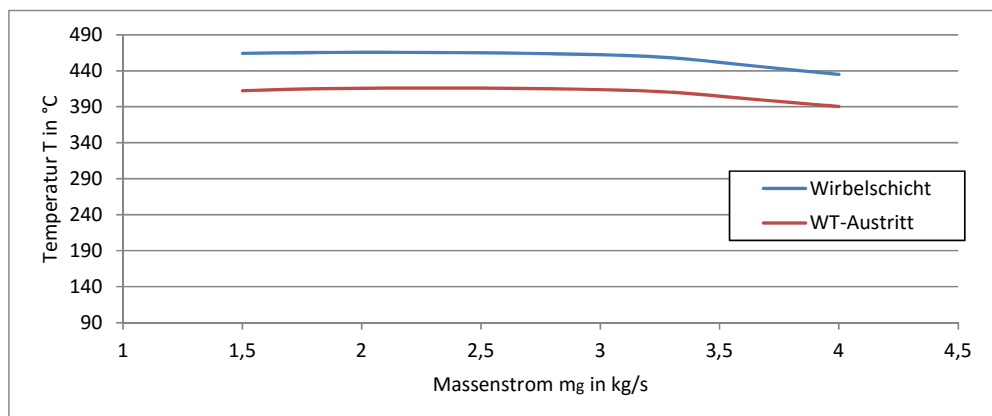


Abbildung A.15: Hydratation von CaO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g,ein}$

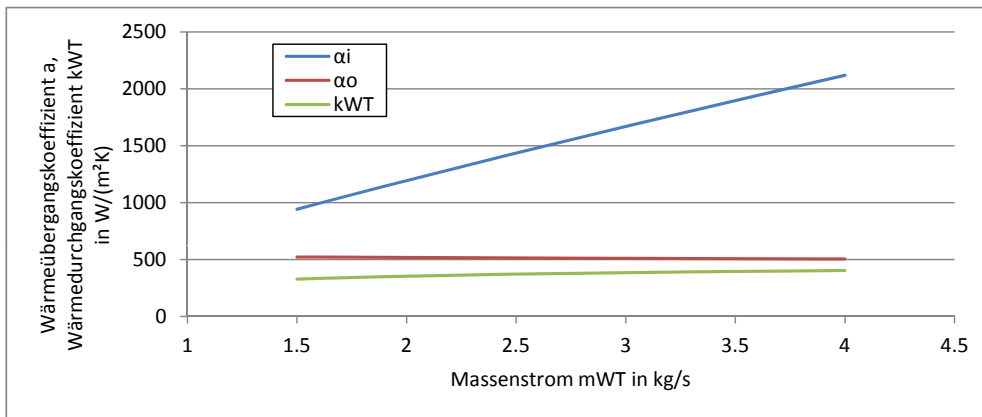


Abbildung A.16: Hydration von CaO : Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α vom Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$

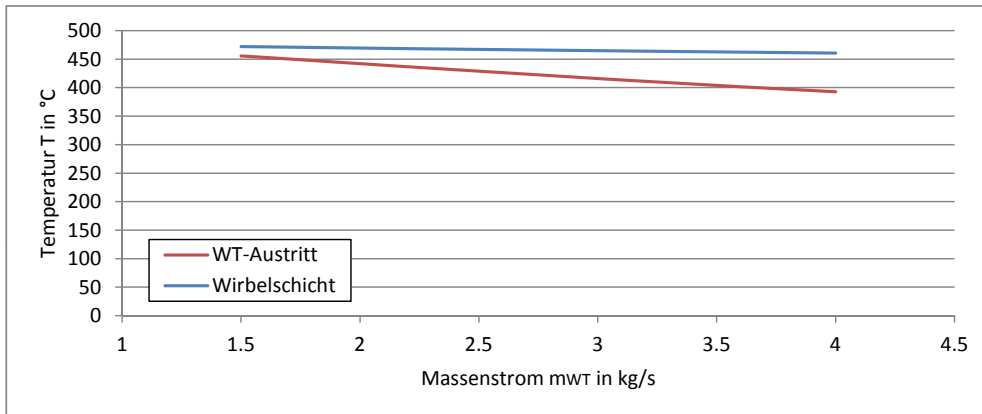


Abbildung A.17: Hydration von CaO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von dessen Massenstrom $\dot{m}_{WT}$

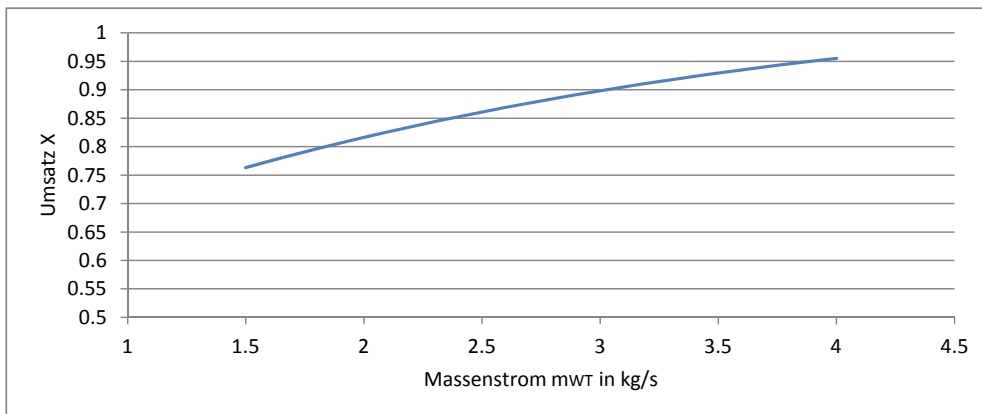


Abbildung A.18: Hydration von CaO : Abhängigkeit des Umsatzes X vom Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$

A Simulationen

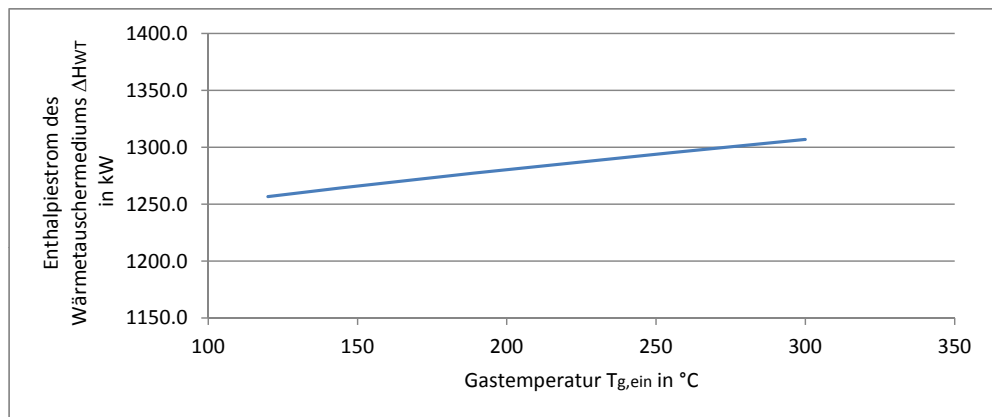


Abbildung A.19: Hydration von CaO : Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der Temperatur des Gases $T_{g, \text{ein}}$

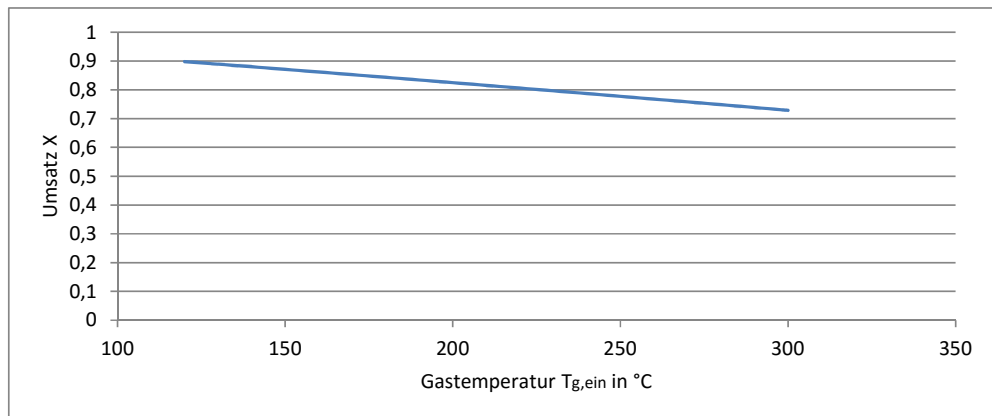


Abbildung A.20: Hydration von CaO : Abhängigkeit des Umsatzes X von der Temperatur des Gases $T_{g, \text{ein}}$

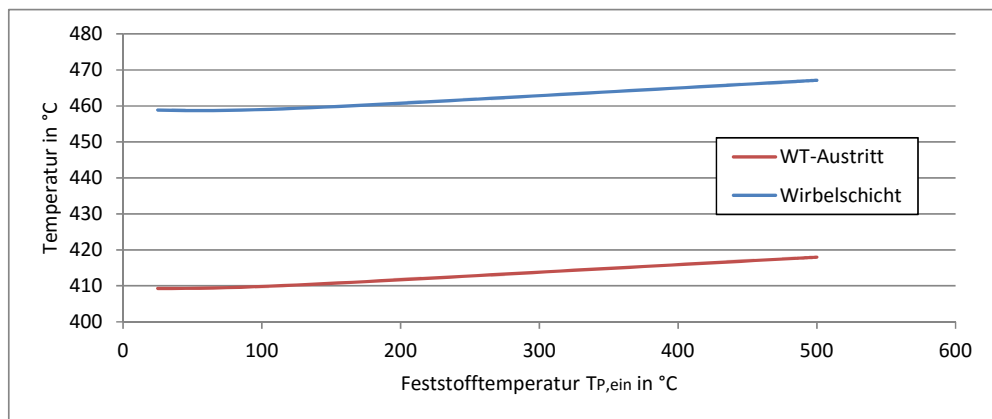


Abbildung A.21: Hydration von CaO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT, \text{aus}}$ von der Temperatur des Feststoffs $T_{P, \text{ein}}$

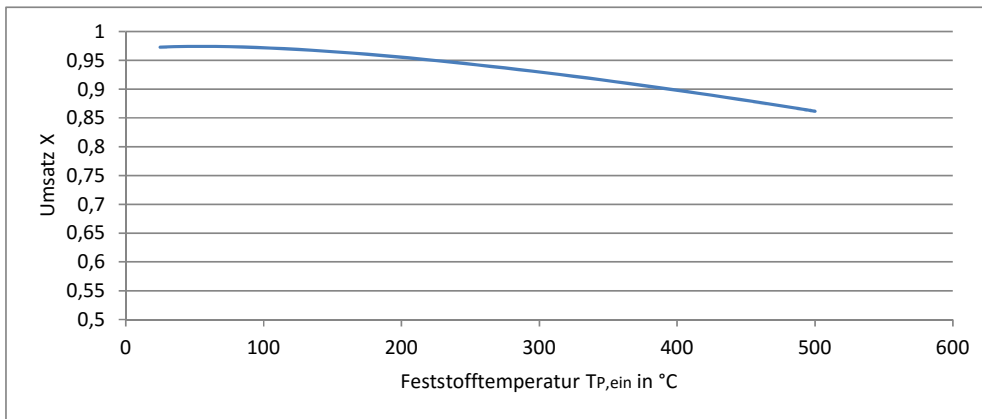


Abbildung A.22: Hydration von CaO : Abhängigkeit des Umsatzes X von der Temperatur des Feststoffs $T_{P,ein}$

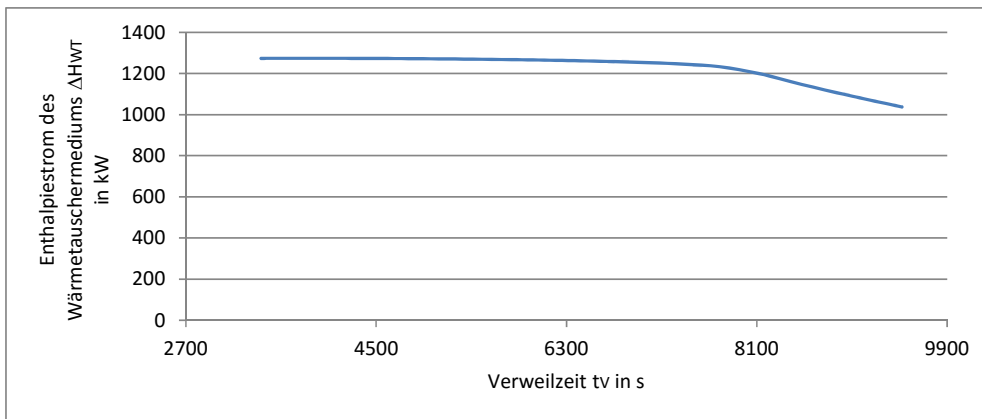


Abbildung A.23: Hydration von CaO : Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der mittleren Verweilzeit t_V

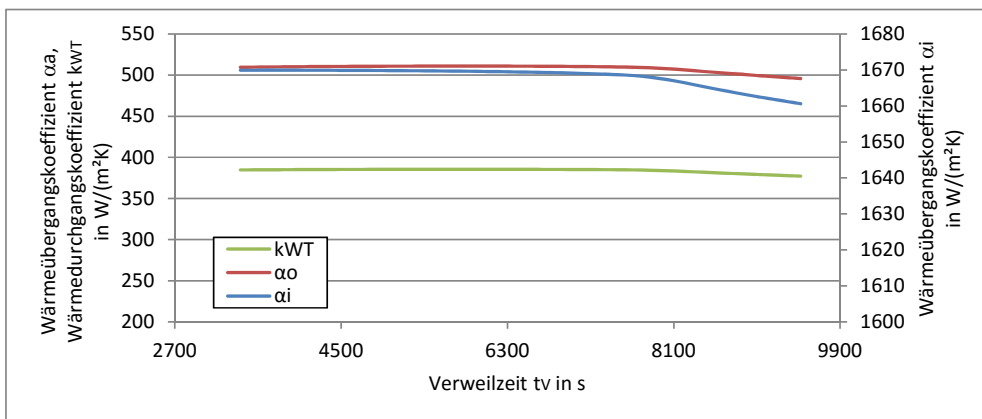


Abbildung A.24: Hydration von CaO : Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α von der mittleren Verweilzeit t_V

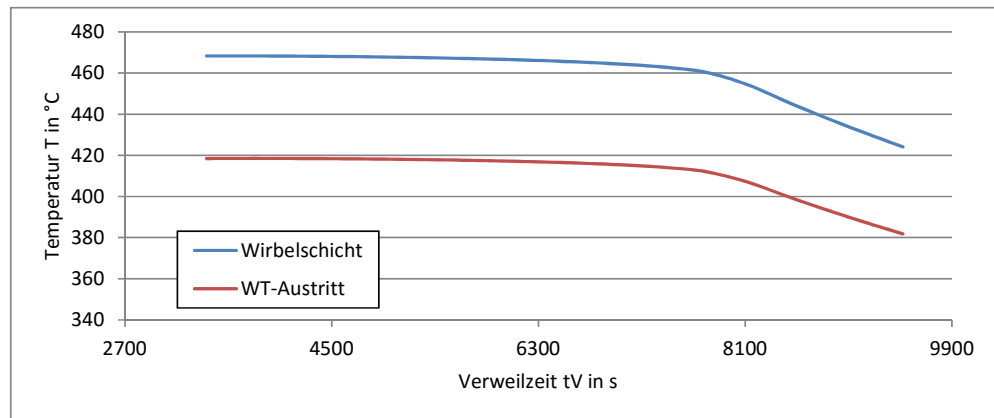


Abbildung A.25: Hydration von CaO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der mittleren Verweilzeit t_V

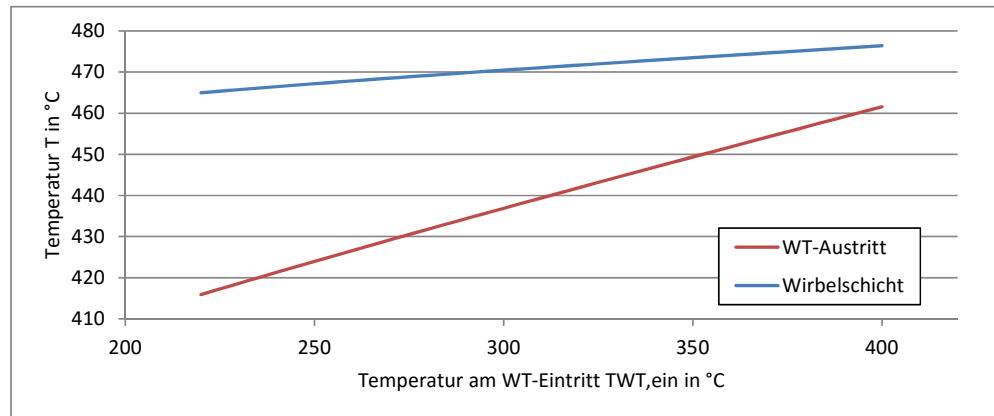


Abbildung A.26: Hydration von CaO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von dessen Eintrittstemperatur $T_{WT,ein}$

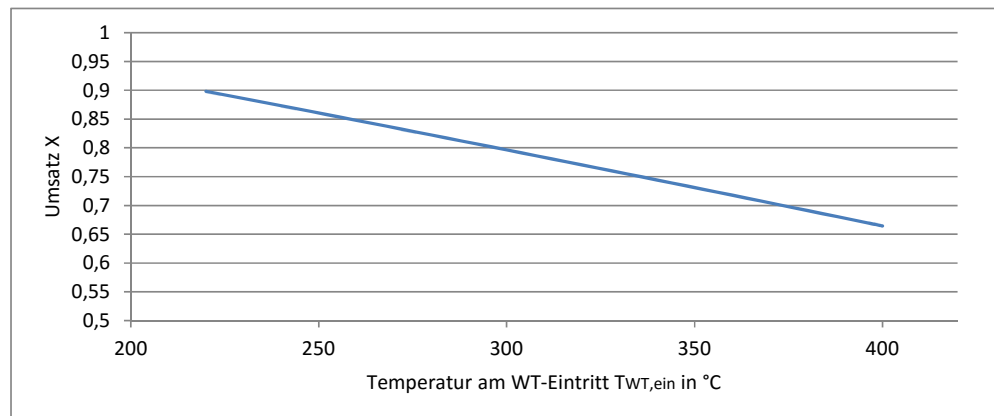


Abbildung A.27: Hydration von CaO : Abhängigkeit des Umsatzes X von der Eintrittstemperatur des Wärmetauschermediums $T_{WT,ein}$

A.3.2 Dehydration von $Ca(OH)_2$

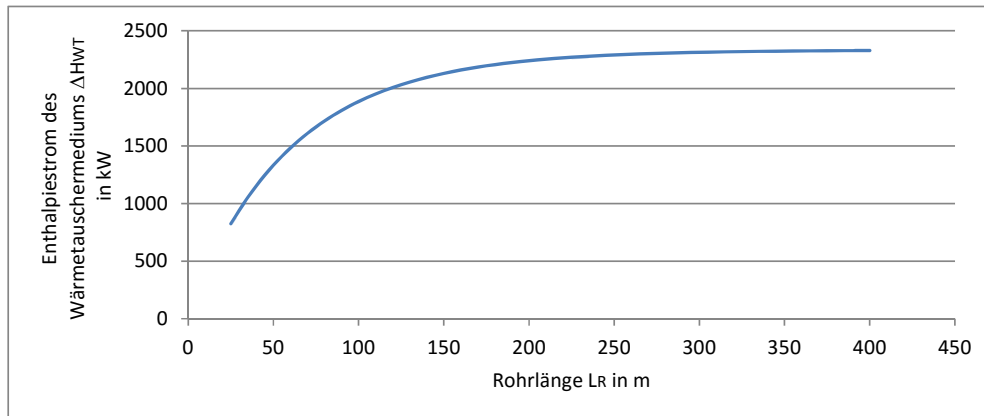


Abbildung A.28: Dehydration von $Ca(OH)_2$: Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der Rohrlänge L_R

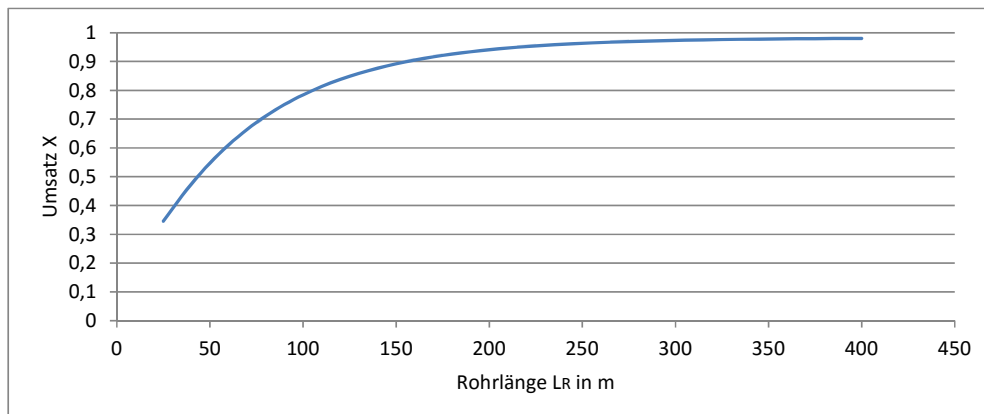


Abbildung A.29: Dehydration von $Ca(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X von der Rohrlänge L_R

A Simulationen

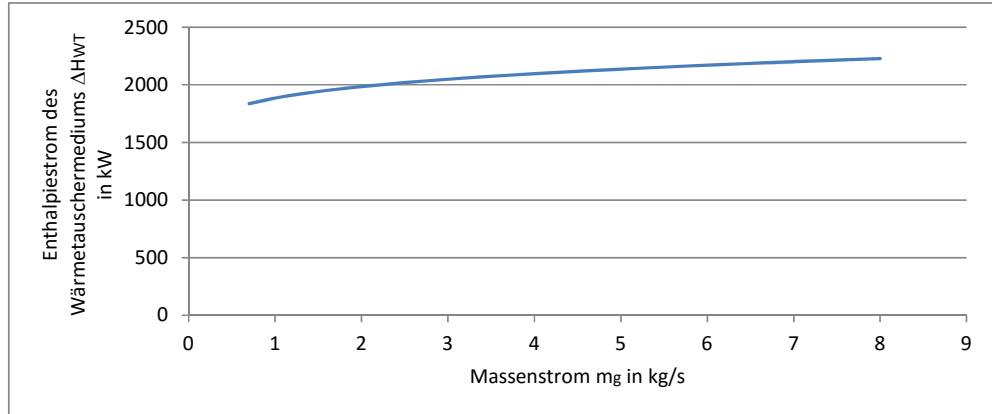


Abbildung A.30: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g, \text{ein}}$

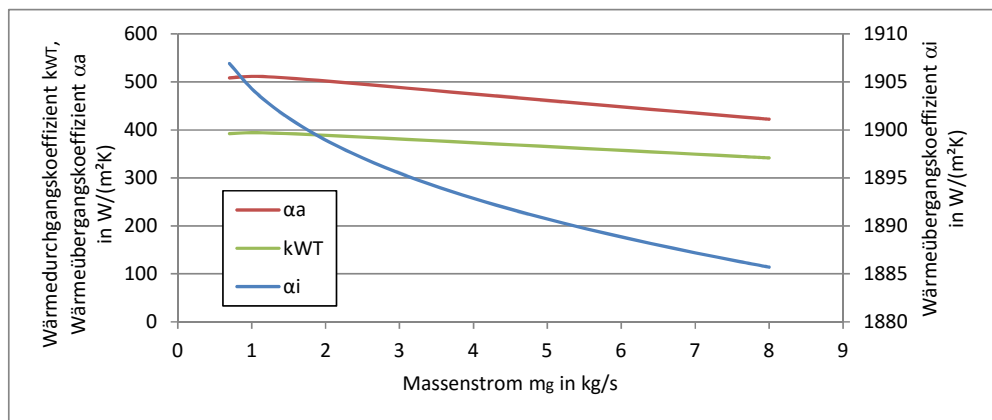


Abbildung A.31: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g, \text{ein}}$

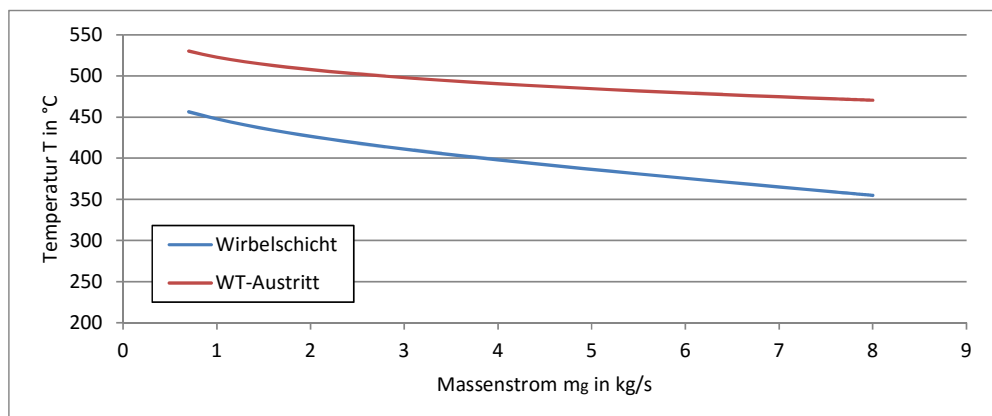


Abbildung A.32: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT, \text{aus}}$ vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g, \text{ein}}$

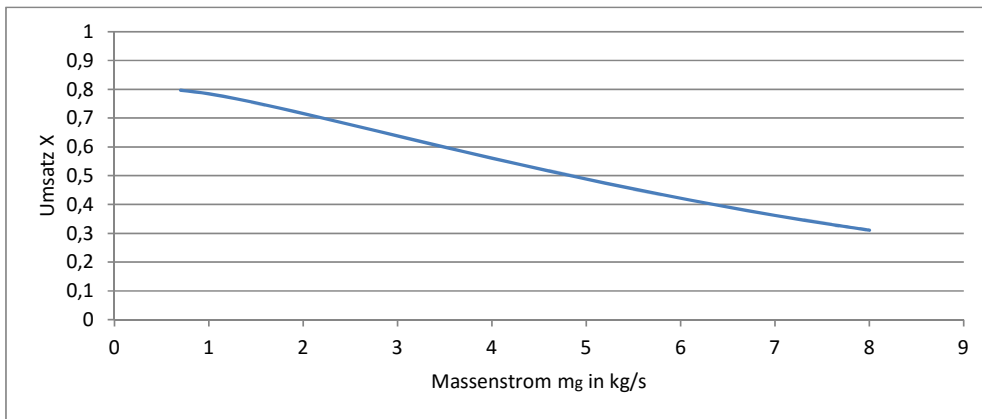


Abbildung A.33: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g, \text{ein}}$

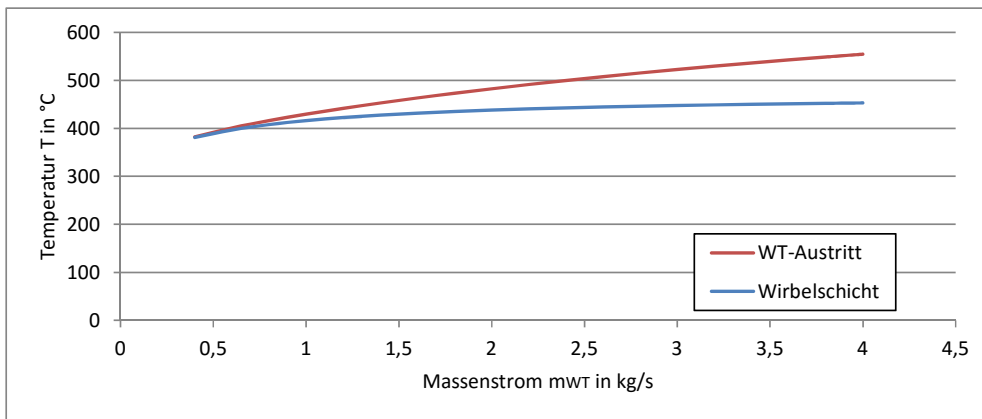


Abbildung A.34: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT, \text{aus}}$ von dessen Massenstrom $\dot{m}_{WT}$

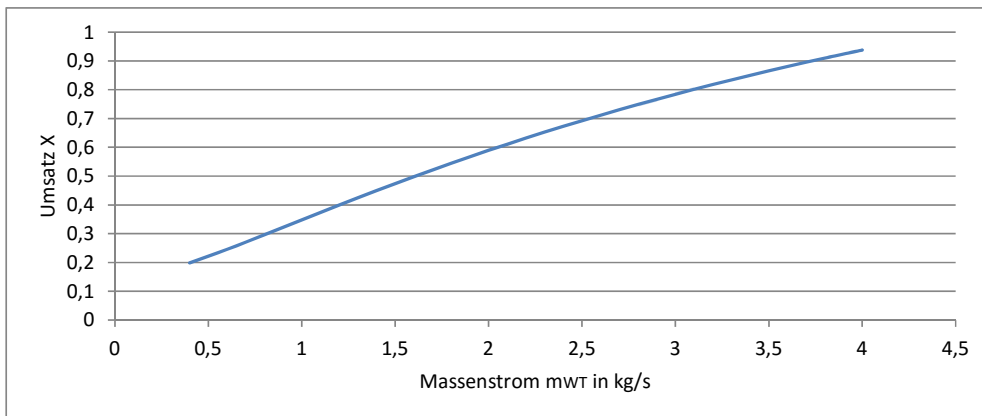


Abbildung A.35: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X vom Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$

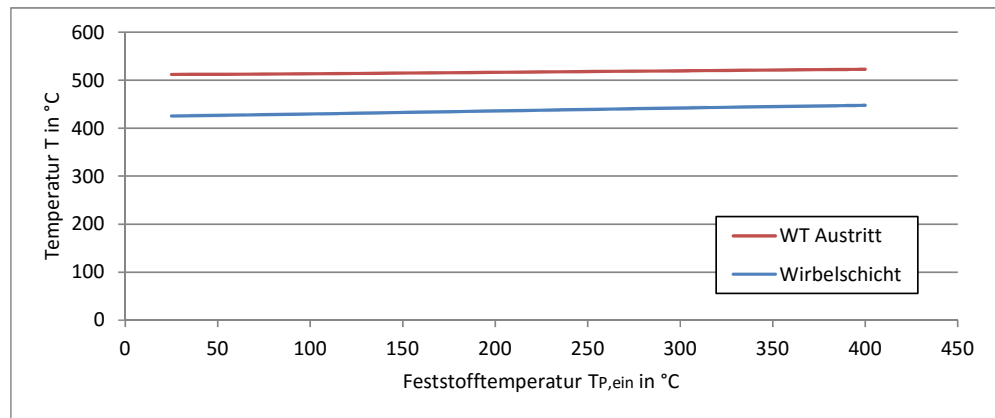


Abbildung A.36: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der Temperatur des Feststoffs $T_{P,ein}$

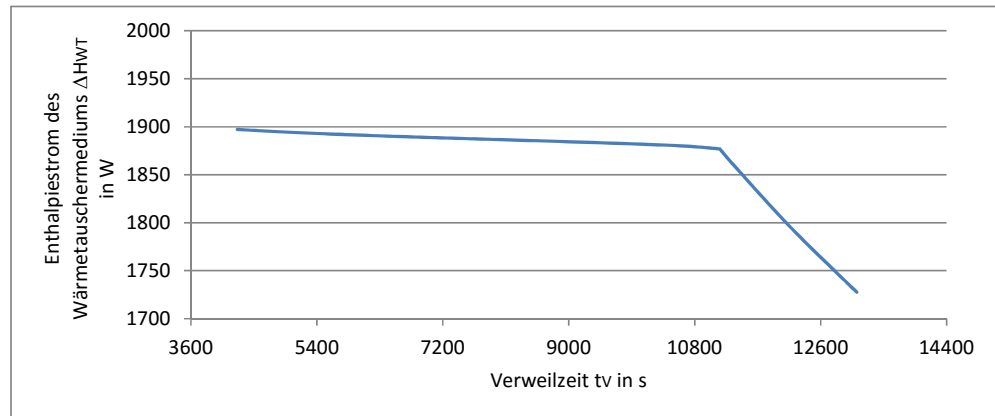


Abbildung A.37: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der mittleren Verweilzeit t_V

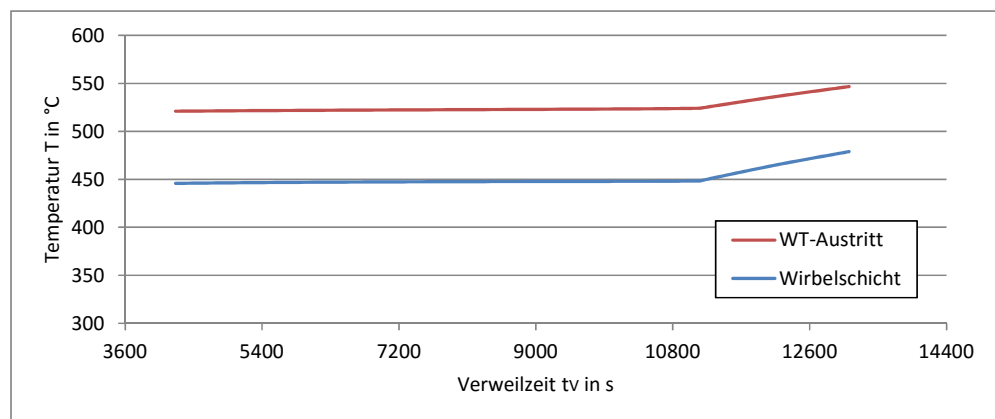


Abbildung A.38: Dehydration von $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der mittleren Verweilzeit t_V

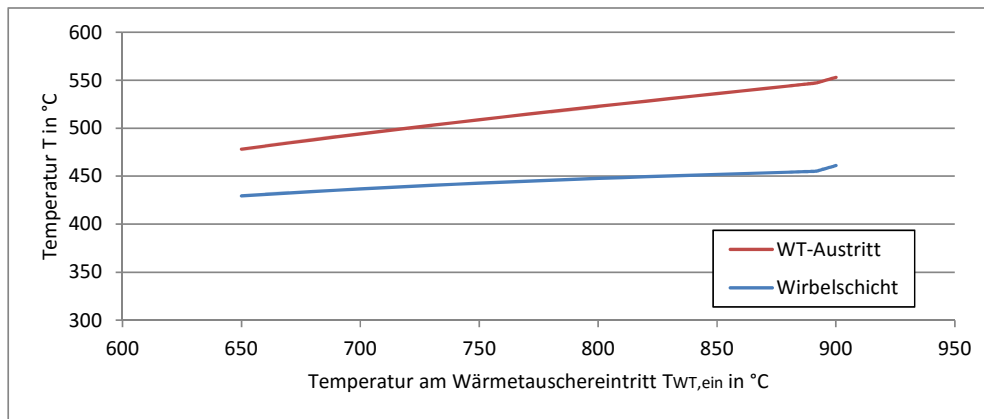


Abbildung A.39: Dehydration von $Ca(OH)_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von dessen Eintrittstemperatur $T_{WT,ein}$

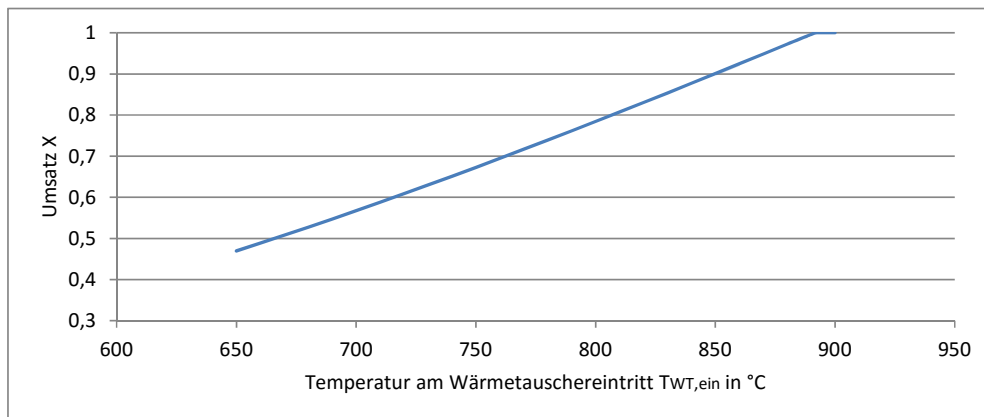


Abbildung A.40: Dehydration von $Ca(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X von der Eintrittstemperatur des Wärmetauschermediums $T_{WT,ein}$

A.3.3 Hydration von MgO

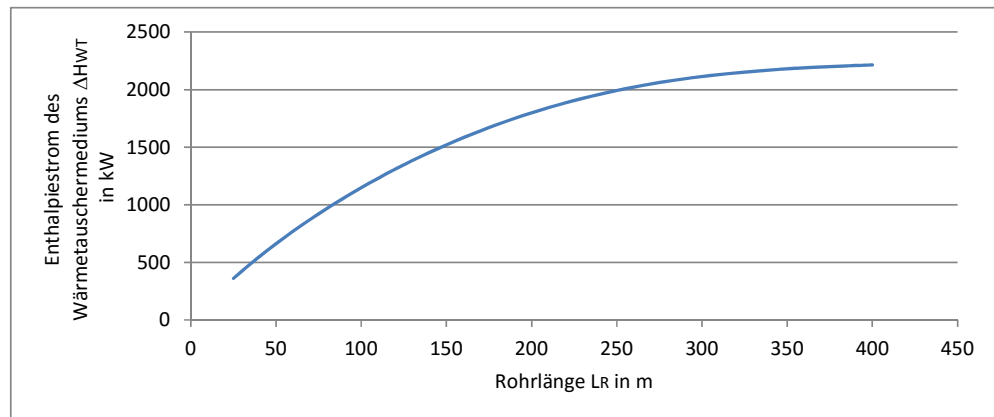


Abbildung A.41: Hydration von MgO : Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der Rohrlänge L_R

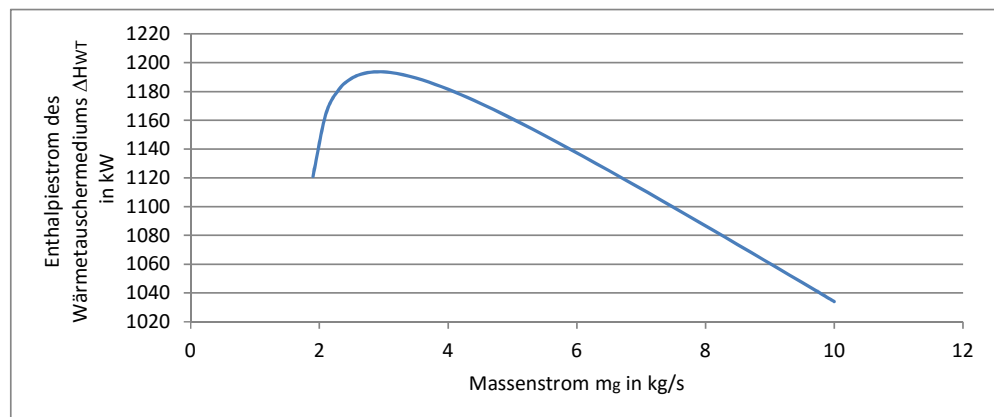


Abbildung A.42: Hydration von MgO : Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g,in}$

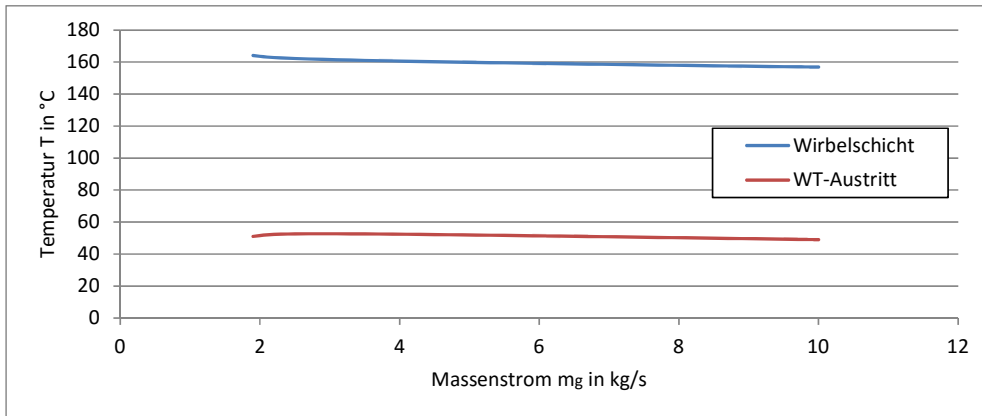


Abbildung A.43: Hydratation von MgO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g, ein}$

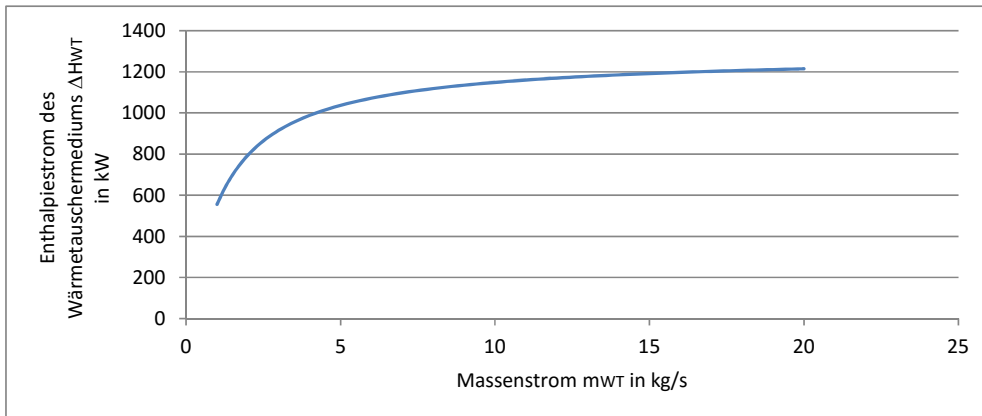


Abbildung A.44: Hydratation von MgO : Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von dessen Massenstrom $\dot{m}_{WT}$

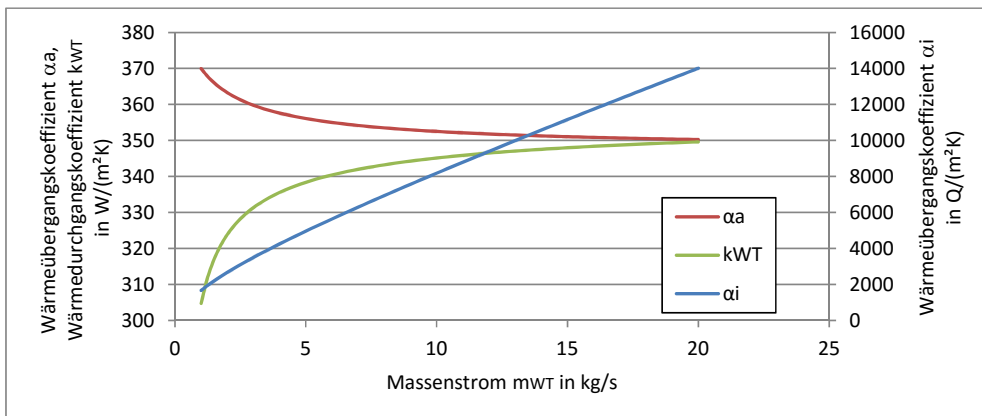


Abbildung A.45: Hydratation von MgO : Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α vom Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$

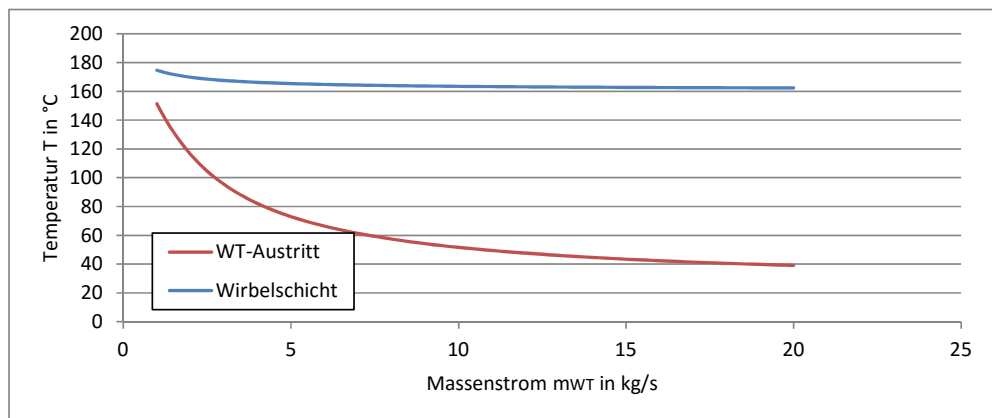


Abbildung A.46: Hydration von MgO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von dessen Massenstrom $\dot{m}_{WT}$

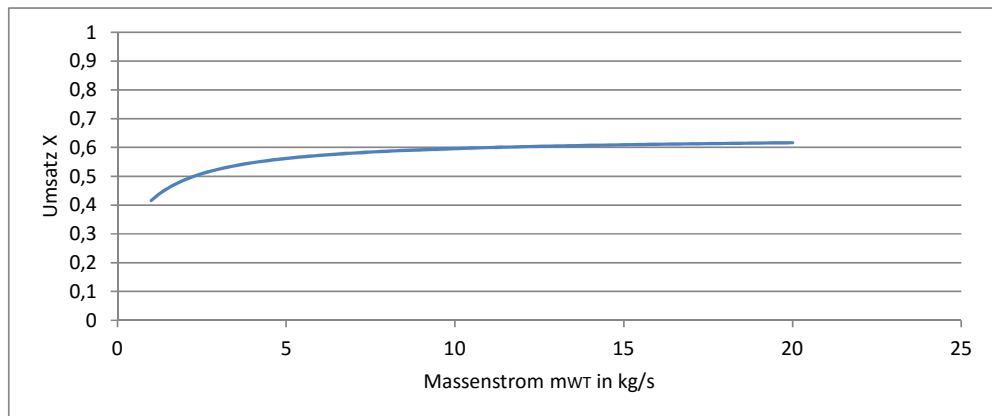


Abbildung A.47: Hydration von MgO : Abhängigkeit des Umsatzes X vom Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$

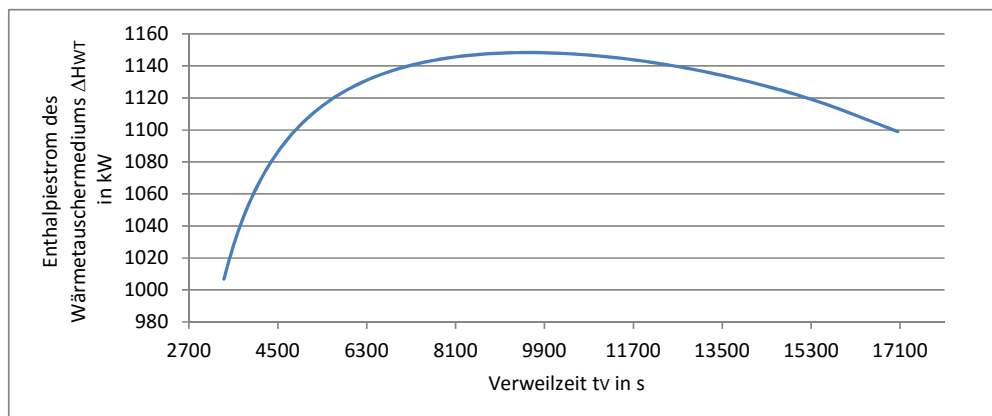


Abbildung A.48: Hydration von MgO : Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der mittleren Verweilzeit t_V

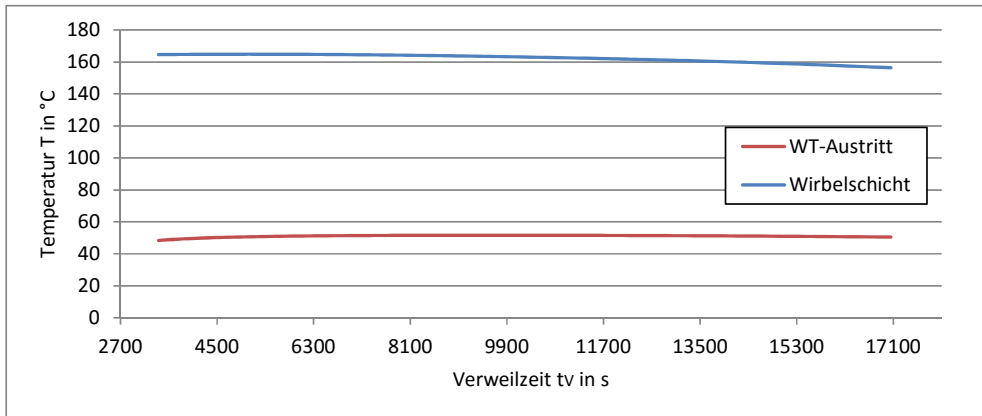


Abbildung A.49: Hydration von MgO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der mittleren Verweilzeit t_V

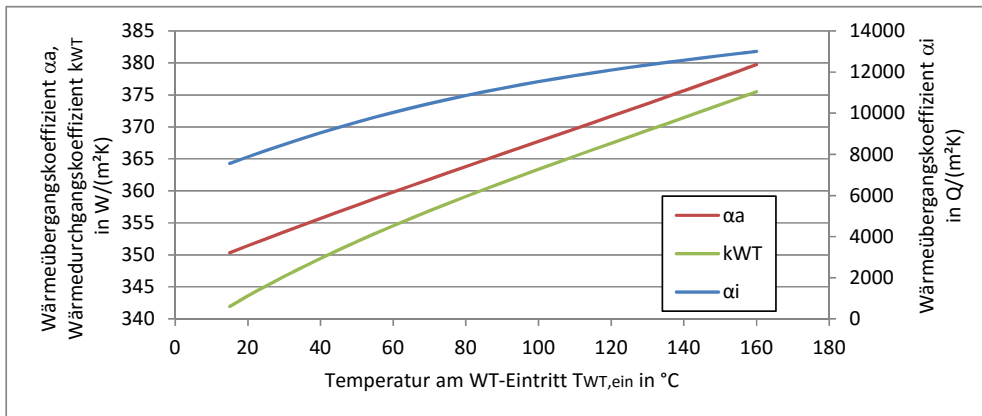


Abbildung A.50: Hydration von MgO : Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α von der Eintrittstemperatur des Wärmetauschermediums $T_{WT,ein}$

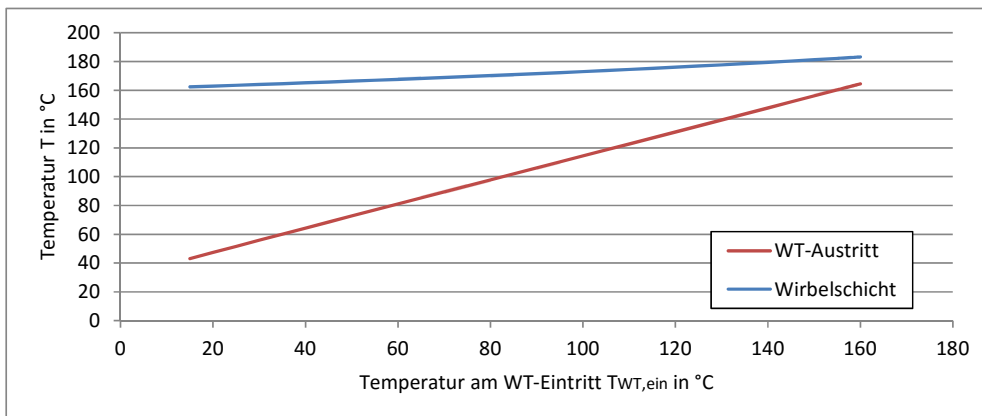


Abbildung A.51: Hydration von MgO : Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von dessen Eintrittstemperatur $T_{WT,ein}$

A Simulationen

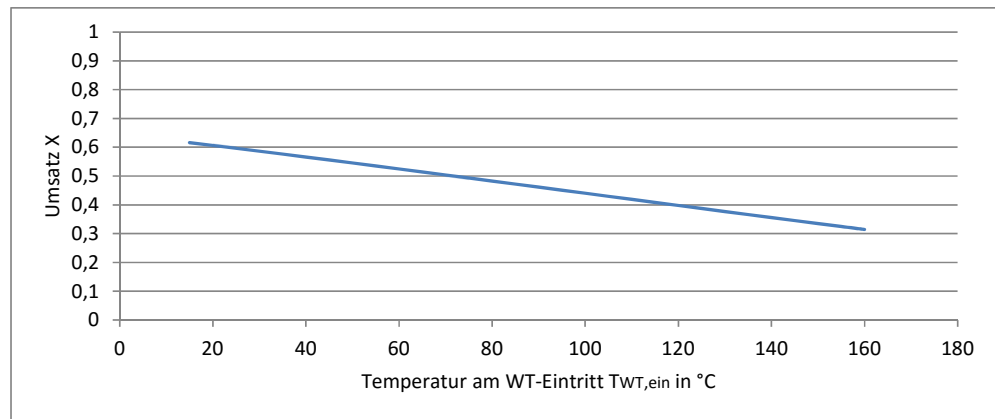


Abbildung A.52: Hydratation von MgO : Abhängigkeit des Umsatzes X von der Eintrittstemperatur des Wärmetauschermediums $T_{WT,ein}$

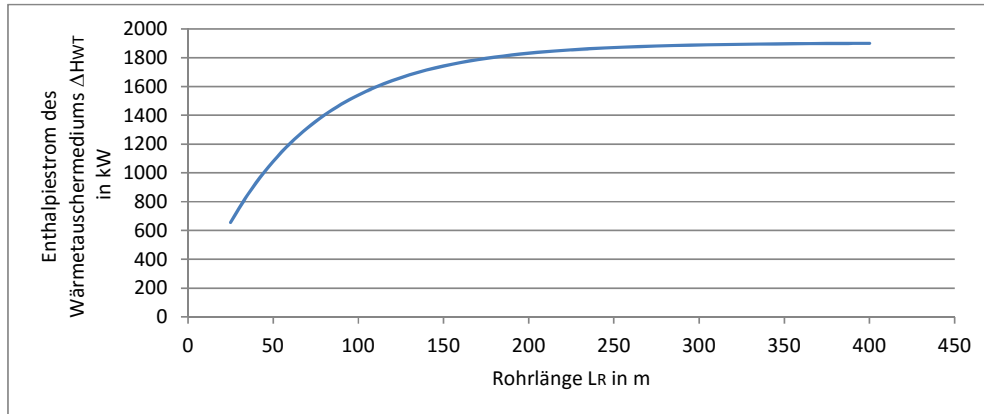
A.3.4 Dehydration von $Mg(OH)_2$ 

Abbildung A.53: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der Rohrlänge L_R

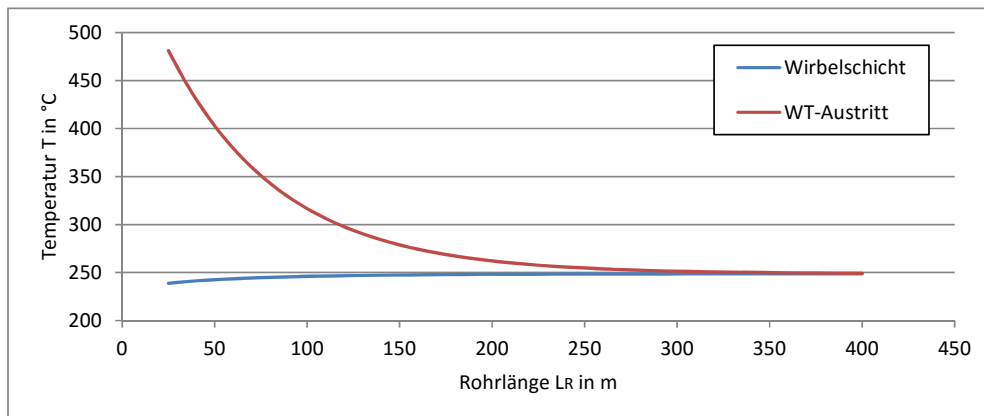


Abbildung A.54: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der Rohrlänge L_R

A Simulationen

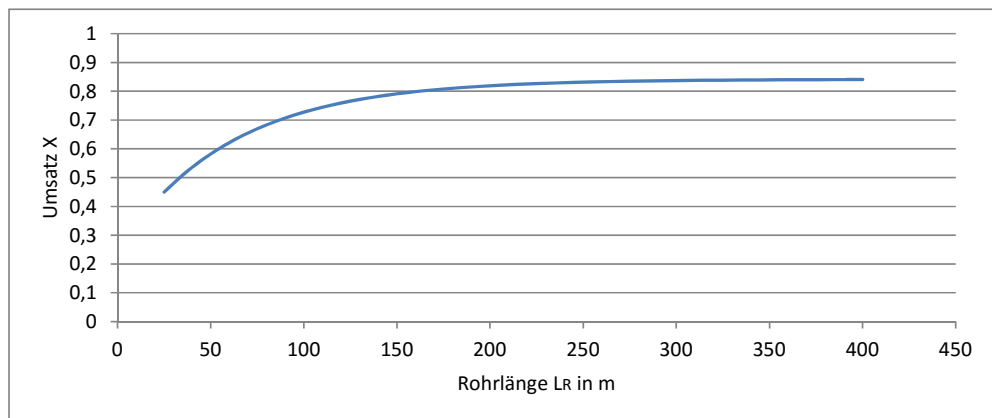


Abbildung A.55: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X von der Rohrlänge L_R

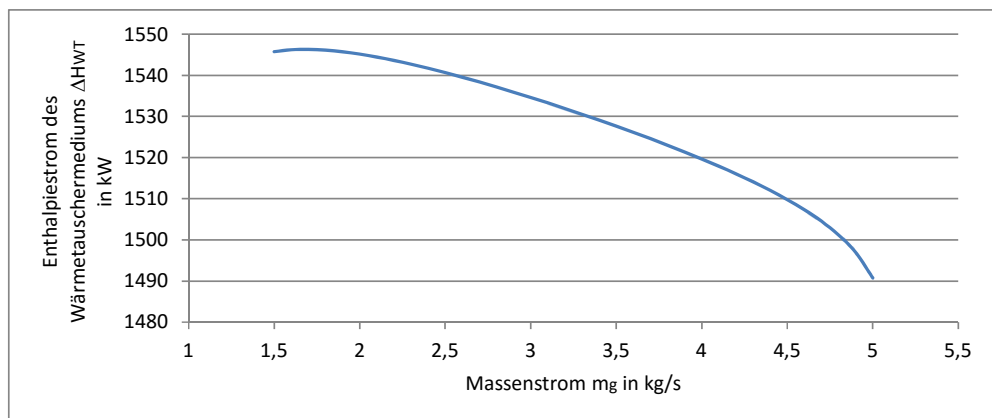


Abbildung A.56: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g,ein}$

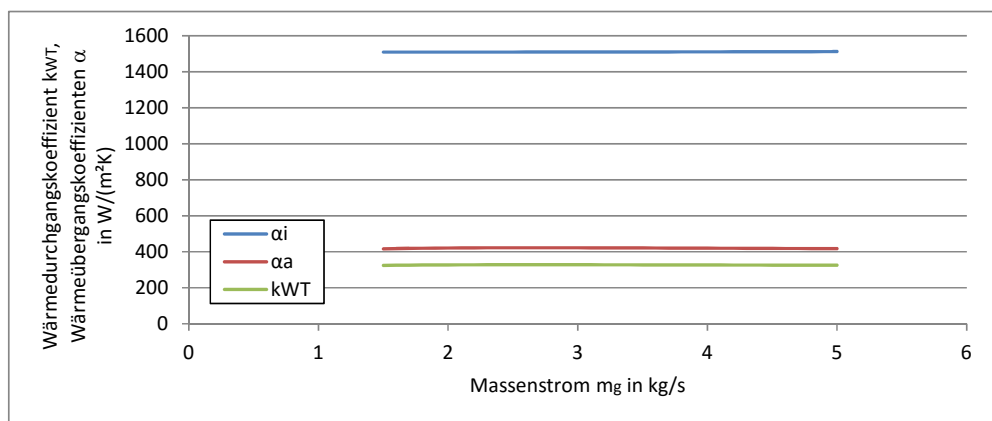


Abbildung A.57: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g,ein}$

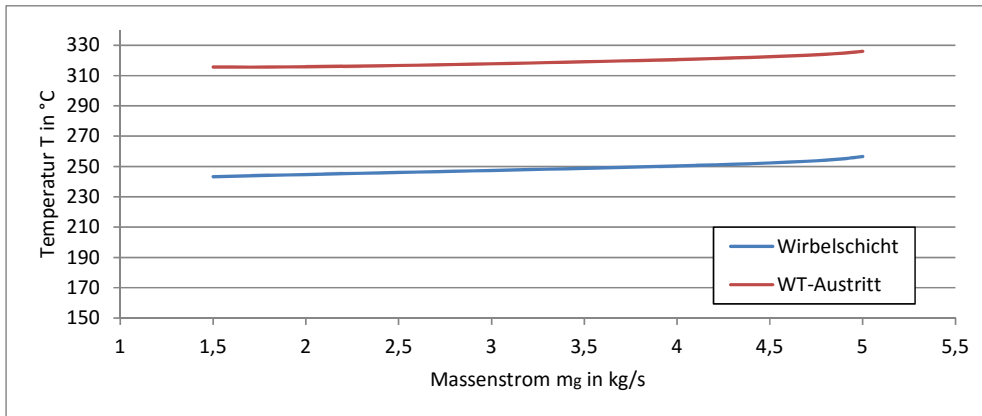


Abbildung A.58: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g,ein}$

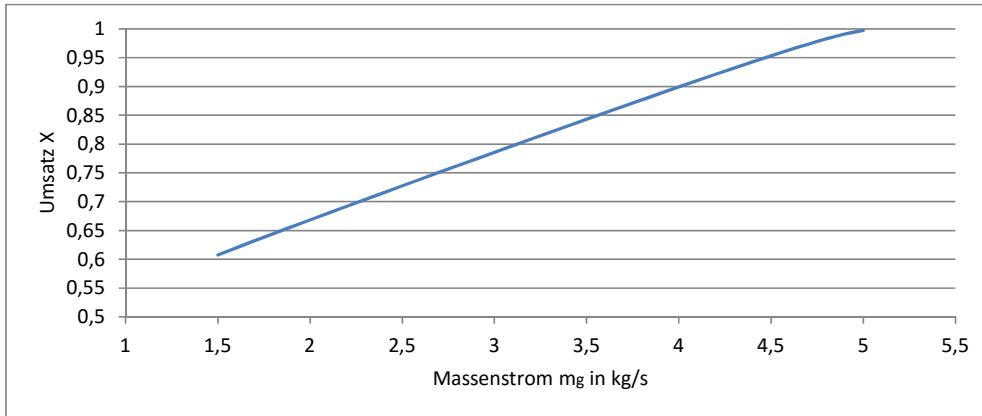


Abbildung A.59: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X vom Massenstrom des Gases $\dot{m}_{g,ein}$

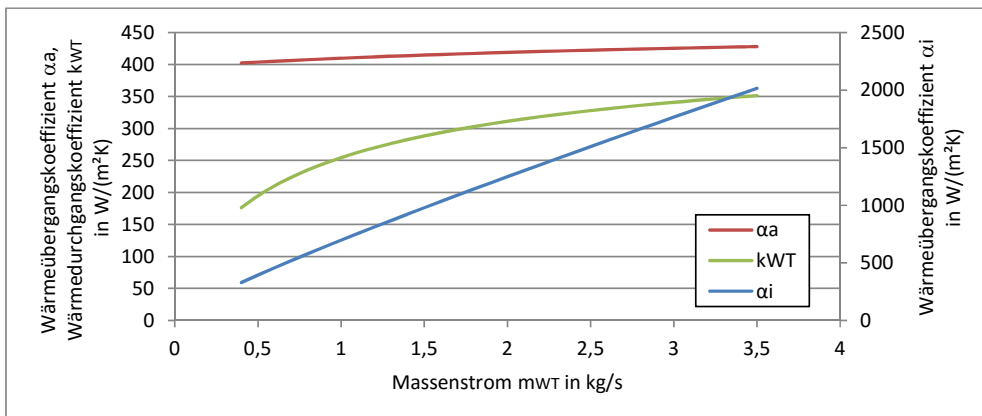


Abbildung A.60: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α vom Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$

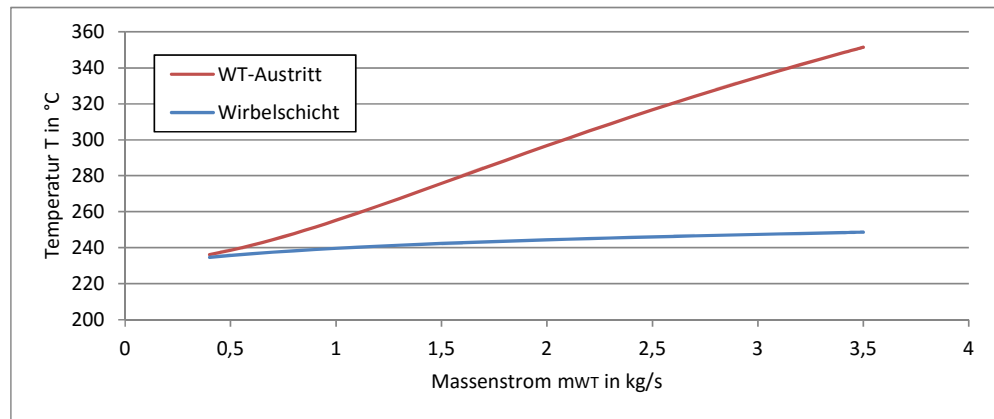


Abbildung A.61: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von dessen Massenstrom $\dot{m}_{WT}$

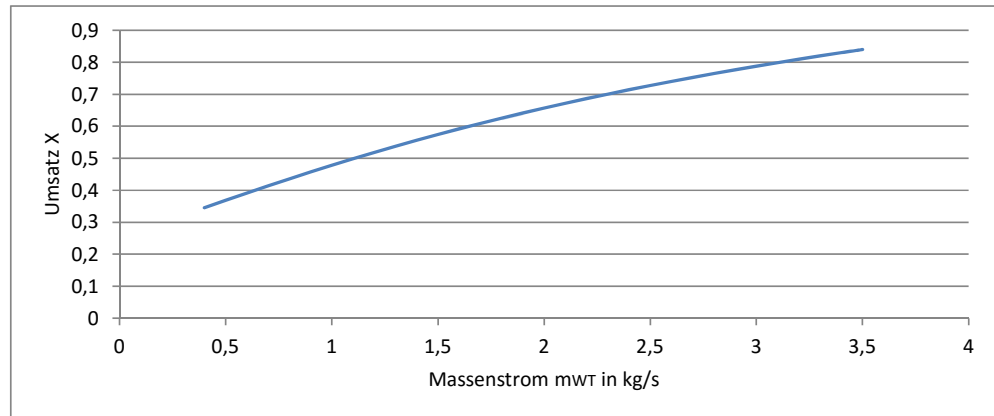


Abbildung A.62: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Umsatzes X vom Massenstrom des Wärmetauschermediums $\dot{m}_{WT}$

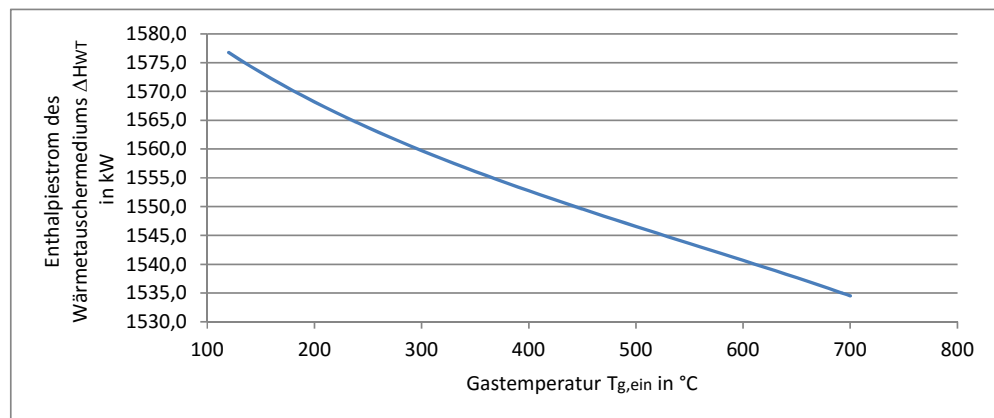


Abbildung A.63: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der Temperatur des Gases $T_{g,ein}$

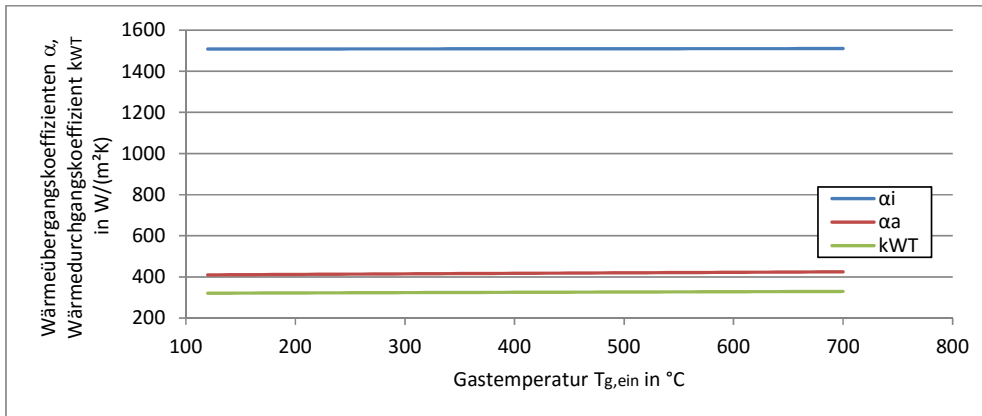


Abbildung A.64: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α von der Temperatur des Gases $T_{g, ein}$

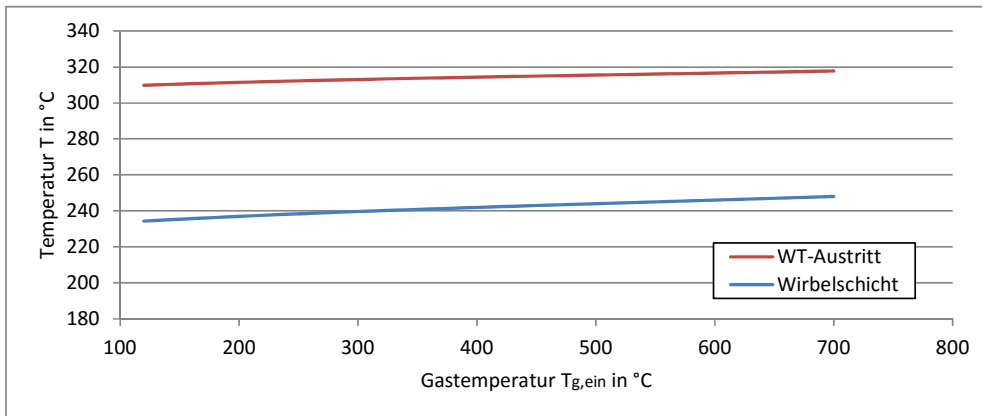


Abbildung A.65: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht T_{WS} und des Wärmetauschermediums $T_{WT, aus}$ von Eintrittstemperatur des Gases $T_{g, ein}$

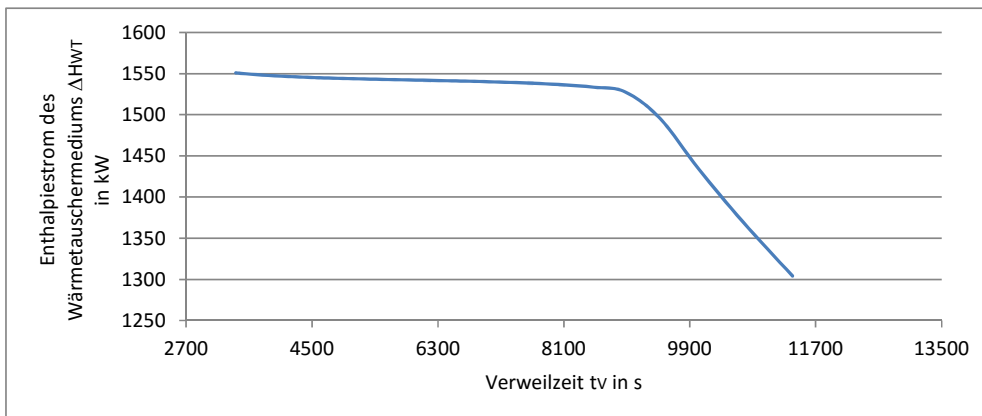


Abbildung A.66: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Enthalpiedifferenz des Wärmetauschermediums $\Delta \dot{H}_{WT}$ von der mittleren Verweilzeit t_V

A Simulationen

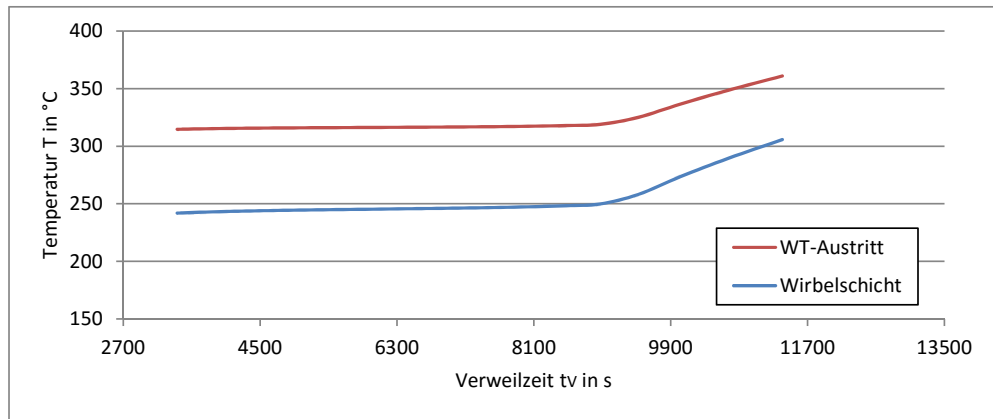


Abbildung A.67: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit der Temperaturen der Wirbelschicht $T_{W,S}$ und des Wärmetauschermediums $T_{WT,aus}$ von der mittleren Verweilzeit t_v

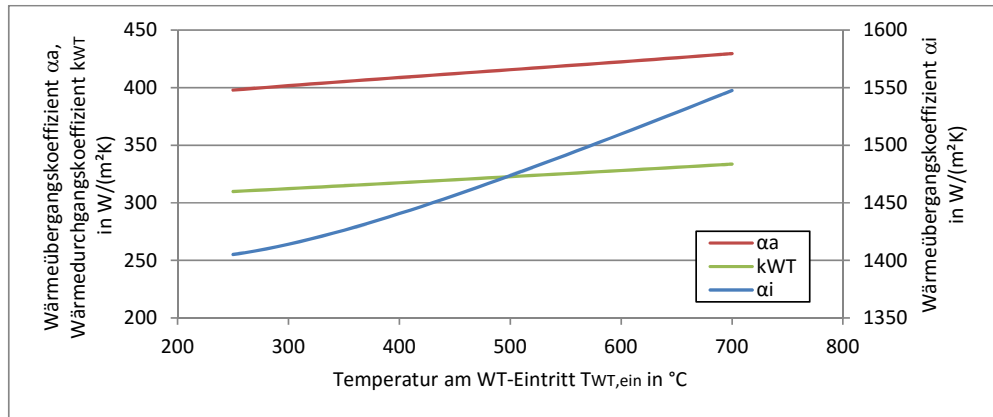


Abbildung A.68: Dehydration von $Mg(OH)_2$: Abhängigkeit des Wärmedurchgangskoeffizienten k_{WT} und der Wärmeübergangskoeffizienten α von der Eintrittstemperatur des Wärmetauschermediums $T_{WT,ein}$

Literaturverzeichnis

- [1] ZACH, K. ; AUER, H. ; LETTNER, G. ; WEISS, T. ; ENERGY ECONOMICS GROUP (Hrsg.): *Abschätzung des zukünftigen Energiespeicherbedarfs in Österreich zur Integration variabler erneuerbarer Stromerzeugung*. 01.07.2013
- [2] WEBER, R. ; KERSKES, H. ; DRÜCK, H.: Development of a Combined Hot Water and Sorption Store for Solar Thermal Systems. In: *Energy Procedia* 48 (2014), S. 464–473. – ISSN 18766102
- [3] SCHAUBE, F.: *Untersuchungen zur Nutzung des $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Reaktionssystems für die thermochemische Wärmespeicherung*. Stuttgart, Universität Stuttgart, Diss., 20.02.2015
- [4] CRIADO, Y. A. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C.: Kinetics of the $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ Hydration/Dehydration Reaction for Thermochemical Energy Storage Applications. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), Nr. 32, S. 12594–12601
- [5] GALWEY, A. K. (Hrsg.) ; BROWN, M. E. (Hrsg.): *Studies in Physical and Theoretical Chemistry: Thermal Decomposition of Ionic Solids: Chapter 3 - Kinetic Models for Solid State Reactions*. Bd. 86. Elsevier Science, 1999. – ISBN 978-0-444-82437-0
- [6] SCHAUBE, F. ; KOCH, L. ; WÖRNER, A. ; MÜLLER-STEINHAGEN, H.: A Thermodynamic and Kinetic Study of the De- and Rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at High H_2O Partial Pressures for Thermo-Chemical Heat Storage. In: *Thermochimica Acta* 538 (2012), S. 9–20. – ISSN 00406031
- [7] KATO, Y. ; YAMASHITA, N. ; KOBAYASHI, K. ; YOSHIZAWA, Y.: Kinetic Study of the Hydration of Magnesium Oxide for a Chemical Heat Pump. In: *Applied Thermal Engineering* (1996), Nr. 16, S. 853–862. – ISSN 13594311
- [8] NAHDI, K. ; ROUQUEROL, F. ; TRABELSI AYADI, M.: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Dehydroxylation: A Kinetic Study by Controlled Rate Thermal Analysis (CRTA). In: *Solid State Sciences* 11 (2009), Nr. 5, S. 1028–1034. – ISSN 12932558
- [9] KUNII, D. ; LEVENSPIEL, O. ; BRENNER, H.: *Fluidization Engineering*. Butterworth-Heinemann, 1991 (Series in Chemical Engineering). – ISBN 978-0-08-050664-7
- [10] GELDART, D.: Types of Gas Fluidization. In: *Powder Technology* 7 (1973), S. 285–292. – ISSN 00325910
- [11] HOFBAUER, H.: *Wirbelschichttechnik: Skriptum zur Vorlesung*. Wien, TU Wien 2015

- [12] VDI-GVC (Hrsg.): *VDI-Waermeatlas*. 10. Berlin-Heidelberg : Springer, 2006. – ISBN 3-540-25504-4
- [13] YANG, W.: *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*. 3. Marcel Dekker, Inc., 2003. – ISBN 0-8247-0259-X
- [14] TU WIEN, INSTITUT FÜR ENERGIE TECHNIK UND THERMODYNAMIK: *Angewandte Thermodynamik: Skriptum zur Vorlesung*. 15.05.2012
- [15] INFOCHEM COMPUTER SERVICES LTD.: *Multiflash: 4.3.47*. 2014
- [16] *DIN EN 13445-3:2003-03, Unbefeuerte Druckbehälter*
- [17] HAYNES, W. M. ; LIDE, D. R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85. CRC Press, 2004. – ISBN 978-1-4822-6096-0
- [18] OUTOTEC OYJ: *HSC Chemistry: 6.1*
- [19] SLIFKA, A. J. ; FILLA, B. J. ; PHELPS, J. M.: Thermal Conductivity of Magnesium Oxide From Absolute, Steady-State Measurements. In: *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 103 (1998), S. 357–363