Die approbierte Originalversion dieser Diplom-Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.



http://www.ub.tuwien.ac.at/eng



Diplomarbeit

Redesign eines Reaktors zur Analyse thermochemischer Speichermaterialien

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Dipl.-Ing.

unter der Leitung von Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Werner und Dipl.-Ing. Thomas Fellner

E 302 Institut für Energietechnik und Thermodynamik

eingereicht an der Technischen Universität Wien Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

> von Daniel Kloimstein BSc 033 282 / 0825752 1090 Wien, Währingergürtel 152/17

Wien, 23. April 2014

Kurzfassung

Die Entwicklung von Mittel- und Hochtemperaturwärmespeichern stellt die wichtigste Herausforderung dar, um solarthermische Kraftwerke zukunftsorientiert und wirtschaftlicher gestalten zu können und dadurch die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen tatsächlich und nachhaltig etablieren zu können. Die thermochemische Wärmespeicherung basierend auf Gas/Feststoffreaktion weist eine wesentlich höhere Wärmespeicherdichte auf, als dies bei konventionellen sensiblen oder latenten Wärmespeichersystemen der Fall ist.

Ein besonderer Vorteil gegenüber konventionellen Wärmespeichern stellen die wesentlich geringeren Wärmeverluste dar. Außerdem ist der Arbeitspunkt gezielt durch den Wasserpartialdruck und die Temperatur zu regeln, was eine effizientere Entladung des Systems möglich macht.

Im Fokus dieser Arbeit stehen das Design, die Entwicklung, sowie die Fertigung eines Festbettreaktors. Entscheidend dabei ist die gezielte thermische und mechanische Entkopplung des Reaktorsystems, um die Messung eines Wägesignales zu ermöglichen und dadurch Aussagen über die Reaktivität des jeweils zu untersuchenden Speichermaterials treffen zu werden Möglichkeiten entwickelt, um sowohl den Einfluss können. Es der Temperaturmessung, als auch den Einfluss der benötigten Messsonden zur Differenzdruckmessung zu eliminieren. In weiterer Folge werden sowohl der Reaktoreintritt, als auch der Reaktoraustritt unter Zuhilfenahme eines Siphonsystems mit Thermoöl mechanisch von externen Einflüssen entkoppelt.

Das Reaktorsystem muss auf die Untersuchung der Reaktionen Mg(OH)₂/MgO, sowie Ca(OH)₂/CaO ausgelegt werden. Vor allem im Bereich der Isolierteile zum Schutz der Präzisionsmesswaage müssen daher diese Teile auf eine Temperatur von ca. 500°C erstausgelegt werden.

Da zum jetzigen Zeitpunkt an der TU-Wien keine funktionierende Versuchsanlage zur Verfügung steht wird der Reaktor entwickelt und gefertigt, um zu einem späteren Zeitpunkt in einen Versuchsstand eingebunden zu werden.

Abstract

The development of middle and high temperature storage systems is one of the most important challenges humanity is forced with to make solar thermal power stations future oriented and economical optimized and as a matter of fact to establish the renewable energy production sustainable on the future energy markets. The thermochemical energy storage based on gas/solid reactions shows a much higher energy storage density compared to conventional storage systems like sensible energy storage or energy storage systems on the base of phase change materials.

One of the major advantages of such systems are the lower energy losses compared to other storage systems. Another important point is that you can adjust the working point of the storage system by changing the parameters temperature and water partial pressure. Resulting out of it you are able to create a better efficiency during the charging and discharging process.

The focus of the following thesis is to design, develop and produce a fixed bed reactor. Essential is the thermal and mechanical decoupling of the reactor system to become able to create a functional weighting signal without any external influences caused by temperature measure, pressure measure, heat expansions at the reactor inlet and outlet. Based on a designed siphon system at the inlet and outlet point of the reactor the possibility of a total mechanical decoupling was created.

The reactor system must be configured to investigate the reactions $Mg(OH)_2/MgO$ and $Ca(OH)_2/CaO$. This fact affects especially the heat isolation to protect the weighting system. As a matter of fact the isolation system must be designed for temperatures up to 500°C.

Currently is no functional experimental thermochemical storage station at the Technical Universitity of Vienna available. The reactor what is planned in this master thesis is constructed for later integrations in future storage stations.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle die Gelegenheit ergreifen und mich in erster Linie bei der TU-Wien und ihren Mitarbeitern für die Möglichkeit der Forschung in diesem interessanten Fachgebiet bedanken und hoffe, dass sämtliche Untersuchungen und Forschungsergebnisse, die im Bereich "Solid Heat" durchgeführt werden in weiterer Folge erfolgsversprechende Ergebnisse liefern und erneuerbare Energieerzeugungssysteme in diesem Sinne nachhaltig verbessert werden können.

Tabellenverzeichnis

| TABELLE 1: GEGENÜBERSTELLUNG ROHRDIREKTANSCHLUSS VARIANTE 1 UND VARIANTE 2 | 28 |
|--|----------------|
| TABELLE 2: TECHNISCHE DATEN SILCAPAN ((SILCA SERVICE- UND VERTRIEBSGESELLSCHAFT | FÜR DÄMMSTOFFE |
| GMBH 2013) | 42 |
| TABELLE 3: ZUSAMMENSETZUNG MAGNESIUMOXID | 70 |
| TABELLE 4: ZUSAMMENSETZUNG MAGNESIUMHYDROXID | 70 |
| TABELLE 5: BESTIMMUNG DER GLEICHGEWICHTSLAGE (298,15K-900K) | 73 |

Abbildungsverzeichnis

| ABBILDUNG 1: RELATIVE WACHSTUMSRATE DER CO2-EMISSIONEN BEZOGEN AUF EIN JAHR | |
|---|----|
| (INTERGOVERMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE 2011) | 2 |
| ABBILDUNG 2: ÜBERSICHT TECHNOLOGIEBEZOGENE STROMENTSTEHUNGSKOSTEN IN €/KWH (CHRISTOPH | |
| KOST UND THOMAS SCHLEGL 2010) | 2 |
| ABBILDUNG 3: LERNKURVENBASIERTE PROGNOSE VON STROMENTSTEHUNGSKOSTEN ERNEUERBARER | |
| ENERGIEN BIS 2030 (CHRISTOPH KOST UND THOMAS SCHLEGL 2010) | 3 |
| ABBILDUNG 4: BESTANDTEILE EINES PARABOLRINNENKRAFTWERKES (BOUKELIA UND MECIBAH 2013) | 4 |
| ABBILDUNG 5: PARABOLRINNENKOLLEKTOR (BOUKELIA UND MECIBAH 2013) | 4 |
| ABBILDUNG 6: FRESNEL-KOLLEKTOR (MERTINS 2009) | 5 |
| ABBILDUNG 7: SCHEMA SOLARTURMKRAFTWERK (BOUSE 2013) | 5 |
| ABBILDUNG 8:SCHEMA SOLAR – DISH –VERFAHREN (BOUSE 2013) | 6 |
| ABBILDUNG 9: ÜBERSICHT EIGENSCHAFTEN SOLARTHERMISCHE KRAFTWERKE (SZCZUKOWSKI 2012) | 6 |
| ABBILDUNG 10: ÜBERSICHT SPEICHERMATERIALIEN LATENTWÄRMESPEICHER (SHARMA ET AL. 2009) | 7 |
| ABBILDUNG 11: SPEICHERBARE WÄRMEMENGE DURCH LATENTWÄRMESPEICHER (SZCZUKOWSKI 2012) | 8 |
| ABBILDUNG 12: THERMOCHEMISCHER SPEICHERPROZESS (ABEDIN UND ROSEN 2012B) | 9 |
| ABBILDUNG 13: LADEPROZESS EINES GESCHLOSSENEN THERMOCHEMISCHEN SPEICHERSYSTEMS (ABEDIN UI | ND |
| ROSEN 2012B) | 10 |
| ABBILDUNG 14: LADEPROZESS EINES OFFENEN THERMOCHEMISCHEN SPEICHERSYSTEMS (ABEDIN UND ROSI | EN |
| 2012B) | 10 |
| ABBILDUNG 15: ENTLADEPROZESS EINES GESCHLOSSENEN THERMOCHEMISCHEN SPEICHERSYSTEMS (ABEDI | Ν |
| UND ROSEN 2012B) | 13 |
| ABBILDUNG 16: ENTLADEPROZESS EINES OFFENEN THERMOCHEMISCHEN SPEICHERSYSTEMS (ABEDIN UND | |
| ROSEN 2012B) | 14 |
| ABBILDUNG 17: REAKTORSCHEMA ALT (DECKEL + UNTERTEIL) | 19 |
| ABBILDUNG 18: SCHNITT REAKTORKAMMER ALT OHNE DECKEL | 19 |
| ABBILDUNG 19: PYROMETERREAKTOR | 21 |
| ABBILDUNG 20: ANORDNUNGSMÖGLICHKEITEN FÜR AXIALKOMPENSATOREN (BOA GROUP 2013) | 23 |
| ABBILDUNG 21: SCHEMA REAKTORKONZEPT KOMPENSATOREN | 24 |
| ABBILDUNG 22: AXIALER KOMPENSATOR (BOA GROUP 2013) | 25 |
| ABBILDUNG 23: MODELLIERUNG DIREKTANSCHLUSS VARIANTE 1 | 26 |
| ABBILDUNG 24: MODELLIERUNG DIREKTANSCHLUSS VARIANTE 2 | 28 |
| ABBILDUNG 25: REAKTORKONZEPT REAKTORKAMMER | 30 |
| ABBILDUNG 26: REAKTORKAMMER TEIL 1, TEIL 2 UND SCHNITT REAKTORDECKEL | 31 |
| ABBILDUNG 27: CHEMISCHER REAKTOR AUSFÜHRUNG REAKTORKAMMER | 32 |
| ABBILDUNG 28: REAKTORAUßENTEIL (LINKS) UND REAKTORINNENTEIL (RECHTS) AUSFÜHRUNG | |
| REAKTORKAMMER | 33 |
| ABBILDUNG 29: MONTAGEPLATTE MESSTECHNIK AUSFÜHRUNG REAKTORKAMMER | 34 |
| ABBILDUNG 30: REAKTORKONSTRUKTION MIT SIPHON AM EINGANG UND AUSGANG | 37 |
| ABBILDUNG 31: MONTAGEPLATTE MESSTECHNIK AUSFÜHRUNG SIPHON | 40 |
| ABBILDUNG 32: VERBINDUNG MONTAGEPLATTE MIT PRÄZISIONSMESSWAAGE | 41 |
| ABBILDUNG 33: MODELL ABSCHÄTZUNG THERMISCHE ISOLIERUNG | 42 |
| ABBILDUNG 34: ISOLIERTEIL WAAGE | 44 |
| ABBILDUNG 35: GRUNDPLATTE GEHÄUSE | 45 |
| ABBILDUNG 36: ZUSAMMENBAU GEHÄUSE PRÄZISIONSMESSWAAGE SCHRITT 1 | 46 |
| ABBILDUNG 37: ZUSAMMENBAU GEHÄUSE PRÄZISIONSMESSWAAGE SCHRITT 2 | 46 |
| ABBILDUNG 38: DECKPLATTE GEHÄUSE | 47 |
| ABBILDUNG 39: ZUSAMMENBAU PRÄZISIONSMESSWAAGE SCHRITT 3 | 48 |
| ABBILDUNG 40: ISO-DARSTELLUNG ZUSAMMENSTELLUNG REAKTOR GASVORWÄRMUNG SPIRALENFÖRMIG | 49 |
| ABBILDUNG 41: EO-SCHNEIDRING EFFEKTE (PARKER GMBH) | 50 |
| ABBILDUNG 42: SCHNITT ZUSAMMENSTELLUNG REAKTOR AUSFÜHRUNG SIPHON GASVORWÄRMUNG | |
| SPIRALENFÖRMIG | 50 |
| ABBILDUNG 43: REAKTORINNENTEIL AUSFÜHRUNG SIPHON VERTIKALE GASVORWÄRMUNG | 52 |
| ABBILDUNG 44: POSITION DRUCKMESSPUNKTE | 54 |
| ABBILDUNG 45: FLUSSDIAGRAMM MIT ANSCHLUSSBELEGUNG FÜR DRUCKMESSUNG | 57 |

| ABBILDUNG 46: DIFFERENZDRUCKMESSUMFORMER | 57 |
|--|------------|
| ABBILDUNG 47: PIEZORESISTIVER DRUCKSENSOR FUNKTIONSPRINZIP | 58 |
| ABBILDUNG 48: PLATINE FUNKTRANSRECEIVER (SENDER- U. EMPFÄNGER) | 58 |
| ABBILDUNG 49: POSITION TEMPERATURMESSSONDEN | 59 |
| ABBILDUNG 50: FLUSSDIAGRAMM MIT ANSCHLUSSBELEGUNG TEMPERATURMESSUNG | 61 |
| ABBILDUNG 51: SENDESTATION TEMPERATURMESSUNG | 61 |
| ABBILDUNG 52: EMPFÄNGERSTATION TEMPERATURMESSUNG | 62 |
| ABBILDUNG 53: SIPHONKONSTRUKTION REAKTOREINTRITT VARIANTE 1 | 63 |
| ABBILDUNG 54: SIPHONKONSTRUKTION REAKTOREINTRITT VARIANTE 2 | 64 |
| ABBILDUNG 55: STROMDICHTEVERTEILUNG INDUKTIVES ERWÄRMEN (CHRISTIAN KRAUSE 2013) | 65 |
| ABBILDUNG 56: REALER TRANSFORMATOR (RUDOLF BUSCH 2011) | 66 |
| ABBILDUNG 57: ÜBERSICHT SPEICHERMATERIALIEN (PARDO ET AL. 2014) | 68 |
| ABBILDUNG 58: GLEICHGEWICHTSBEZIEHUNG FÜR METALLOXID/ WASSERDAMPF-REAKTIONEN (PA | RDO ET AL. |
| 2014) | 69 |
| ABBILDUNG 59: GLEICHGEWICHTSGERADE MAGNESIUMREAKTION | 73 |
| ABBILDUNG 60: GEGENÜBERSTELLUNG GESPEICHERTE UND RÜCKGEWONNENE WÄRMEMENGE MO | G(OH)2 UND |
| EM4 (ZAMENGO ET AL. 2014) | 75 |
| | |

Nomenklatur

| Variablen | Bedeutung | Einheit |
|-----------------------------|---|-----------------------|
| Q | Wärmemenge | W |
| m | Masse/Massenstrom | kg od kg/s |
| Cp | Spezifische isobare Wärmespeicherkapazität | J/(kg*K) |
| V | Volumen | m ³ |
| h | Spezifische Enthalpie | J/kg |
| S | Spezifische Entropie | J/(kg*K) |
| ε | Exergie | J |
| Ψ | Exergetischer Wirkungsgrad | % |
| η | Energetischer Wirkungsgrad | % |
| Lo | Länge bei Umgebungstemperatur | m |
| α | Wärmeausdehnungskoeffizient | mm/(m*K) |
| Δ | Längenänderung | m |
| Ι | Flächenträgheitsmoment | m^4 |
| ρ | Dichte | kg/m ³ |
| λ | Wärmeleitfähigkeit | W/m*K |
| υ | Dynamische Viskosität | m²/s |
| S | Dicke | m |
| w | Geschwindigkeit | m/s |
| Re | Reynoldszahl | - |
| Nu | Nusseltzahl | - |
| α | Wärmeübergangskoeffizient | W/(m ² *K) |
| р | Druck | bar, Pa |
| Μ | Molare Masse | kg/mol |
| ε _g | Void fraction | - |
| d _p | Korngröße | m |
| $\Phi_{\rm p}$ | Spherizität | - |
| μ _R | Magnetische Permeabilität | V*s/A*m |
| δ | Wirbelstromeindringtiefe | m |
| Ι | Stromstärke | Α |
| U | Spannung | V |
| K | Gleichgewichtskonstante | - |
| H _R | Reaktionsenthalpie | J/mol |
| S _R | Reaktionsenthalpie | J/(mol*K) |
| GR | Freie Gibbsenergie der Reaktion | J/mol |
| Hi | Enthalpie Reaktionsstoff temperaturkorrigiert | J/mol |
| Si | Entropie Reaktionsstoff temperaturkorrigiert | J/(mol*K) |
| Gi | Freie Gibbsenergie Reaktionsstoff | J/mol |
| H ⁰ | Standardbildungsenthalpie | J/mol |
| S _i ⁰ | Standardbildungsentropie | J/(mol*K) |

| Indizes Kapitel | Bedeutung | | |
|-----------------|---|--|--|
| sensibel | Fühlbare Wärme | | |
| in | Kontrollvolumeneintritt allgemein | | |
| out | Kontrollvolumenaustritt allgemein | | |
| 1 | Ladeprozess Kontrollvolumeneintritt | | |
| 2 | Ladeprozess Kontrollvolumenaustritt | | |
| 3 | Entladeprozess Kontrollvolumeneintritt | | |
| 4 | Entladeprozess Kontrollvolumenaustritt | | |
| V | Verlust | | |
| WTF | Wärmeträgerfluid | | |
| А | Material A | | |
| В | Material B | | |
| С | Material C | | |
| ST | Storage, Speicherung | | |
| pre | Vorheizung Speichermaterial vor Speicherprozess | | |
| cool | Abkühlung Speichermaterial nach Speicherprozess | | |
| ch | chemisch | | |
| ph | physikalisch | | |
| Ed | Edukte | | |
| Pd | Produkte | | |
| Rück | Rückgewonnen | | |
| R | Reaktion(Entladung) | | |
| U | Umgebung | | |
| G | Gesamt | | |
| L | Länge | | |
| 0 | Ausgangszustand bei Umgebungstemperatur | | |
| MAT | Material | | |
| Н | Axial Reaktor | | |
| DR | Druckreaktion | | |
| Et | Balgeigenwiderstand tatsächlich | | |
| LR | Rohrreibung | | |
| g | Gewicht/Gas | | |
| RE | Reaktoreintritt | | |
| RA | Reaktoraustritt | | |
| 0 | Oben | | |
| u | Unten | | |
| у | Y-Richtung | | |
| E | Eintritt | | |
| А | Austritt | | |
| Rein | Reinstoff | | |
| Schütt | Schüttung | | |
| ZU | Zugeführt | | |
| GE | Gaseintritt | | |
| GA | Gasaustritt | | |
| M | Mittel | | |
| L | Luft | | |
| Н | Hydraulisch | | |
| Fr | Fritte | | |
| FiFr | Filterfritte | | |

Redesign eines Reaktors zur Analyse thermochemischer Speichermaterialien

| Al | Aluminium |
|------------|--------------|
| А | Anheizung |
| Real | Real |
| ax | Axial |
| lat | Lateral |
| В | Balg |
| Ro | Rohr |
| Iso/ISO | Isolierung |
| GK | Gaskanal |
| R | Reibung |
| K | Krümmung |
| Q | Querschnitt |
| W | Wand |
| Heizfläche | Heizfläche |
| 20 | Porosität 20 |

Inhaltsverzeichnis

| KURZFASSUNG | Ι |
|---|---------------------------------|
| ABSTRACT | II |
| DANKSAGUNG | III |
| TABELLENVERZEICHNIS | IV |
| ABBILDUNGSVERZEICHNIS | V |
| NOMENKLATUR | VII |
| INHALTSVERZEICHNIS | X |
| 1.) EINLEITUNG | 1 |
| 2.) SOLARTHERMISCHE KRAFTWERKSTYPEN | 4 |
| 2.1.) Linienfokusierendes System Parabolrinnenkollektor | 4 |
| 2.2.) Linienfokusierendes System Linear-Fresnel-Kollektor | 5 |
| 2.3.) Punktfokusierendes System Solarturmkraftwerk | 5 |
| 2.4.) Punktfokusierendes Solar - Dish - Verfahren | 6 |
| 2.5.) Übersicht solarthermische Kraftwerkstypen | 6 |
| 3.) THERMISCHE WÄRMESPEICHER | 7 |
| 3.1.) Sensible Wärmespeicher | 7 |
| 3.2.) Latentwärmespeicher | 7 |
| 3.3.) Thermochemische Speicher 3.3.1.) Allgemeine Informationen 3.3.2.) Energie- und Exergieanalyse eines thermochemischen offenen Systems – Ladeprozess 3.3.2.) Energie- und Exergieanalyse eines thermochemischen offenen Systems – Entladeprozess 3.3.3.) Energie- und Exergieanalyse eines thermochemischen offenen Systems – Gesamtprozess | 9 9 11 13 15 |
| 4.) MOTIVATION UND ZIEL DER ARBEIT | 17 |
| 5.) REAKTORKONZEPTE FESTBETTREAKTOR | 18 |
| 5.1.) Anforderungen an neu entwickelten Versuchsreaktor | 18 |

| 5.2.) Bestehender Versuchsreaktor Ausgangspunkt | 18 |
|---|----------|
| 5.2.1) Reaktorkonzept | 18 |
| 5.2.2.) Problemanalyse und Diskussion | 20 |
| 5.1.2.1.) Kräfte und Momente hervorgerufen durch Wärmeausdehnung | 20 |
| 5.1.2.2.) Platzierung Reaktoraustritt | 20 |
| 5.1.2.3.) Einfluss Messtechnik | 20 |
| 5.1.2.4.) Feststoffaustritt | 20 |
| 5.3.) Pyrometerreaktor | 21 |
| 5.3.1.) Reaktorkonzept | 21 |
| 5.3.2.) Problemanalyse und Diskussion | 21 |
| 5.3.2.1.)Kräfte und Momente hervorgerufen durch Wärmeausdehnung: | 21 |
| 5.3.2.2.)Einfluss der Messtechnik | 22 |
| 5.3.2.3.)Feststoffaustritt | 22 |
| 5.4.) Gezielte Aufbringung von Kräften am Reaktor durch den Einsatz von Kompensatoren | 23 |
| 5.4.1.) Reaktorkonzept | 23 |
| 5.4.1.1.) Axialer Kompensator allgemeine Informationen | 23 |
| 5.4.1.2.) Dimensionierung Kompensatoren: | 23 |
| 5.4.2.) Problemanalyse und Diskussion | 26 |
| 5.4.2.1.) Aufgebrachte Kraft durch Kompensatoren | 26 |
| 5.5.) Rohrdirektanschluss am Reaktor | 26 |
| 5.5.1.) Reaktorkonzept | 26 |
| 5.5.2.) Problemanalyse und Diskussion | 29 |
| 5.5.2.1.) Relativer Fehler bei Rohrdirektanschluss: | 29 |
| 5.6.) Gasdichte Reaktorkammer | 30 |
| 5.6.1.) Reaktorkonzept | 30 |
| 5.6.1.1.) Zweiteilige gasdichte Reaktorkammer | 31 |
| 5.6.1.2.) Chemischer Reaktor | 32 |
| 5.6.1.3.) Thermische Isolierteile | 34 |
| 5.6.2.) Problemanalyse und Diskussion | 36 |
| 5.6.2.1.)Gdsuichtielt der Reaktorkammer | 30 |
| 5.6.2.2.) Eliniuss Warneausuennungen Keaktoreintitt | 50 |
| 5.7.) Mechanische Entkopplung durch Einsatz von Siphonen | 37 |
| 5.7.1.) Reaktorkonzept | 37 |
| 5.7.1.1.) Wägemessung | 38 |
| 5.7.1.2.) Montageplatte Messtechnikkomponenten: | 40 |
| 5.7.1.3.) Thermische Isolierung Präzisionsmessgerät | 41 |
| 5.7.1.4.) Gehäuse für Präzisionswaage | 45 |
| 5.7.1.5.) Reaktor mit spiralformiger Warmetragervorwarmung | 48 |
| 5.7.1.6.) Reaktor mit vertikaler Warmetragervorwarmung | 52 |
| 5.7.1.7.) Druckinessung | 54 |
| 5.7.1.9.) Siphonanschluss an Reaktor am Eingang und Ausgang | 62 |
| | |
| 5.8.) Reaktorheizung Konzepte | 65 |
| 5.8.1) Induktive Erwärmung | 65 |
| 5.8.1.1.) Funktionsprinzip | 65 |
| 5.8.1.2.) Skineffekt und Stromdichteverteilung | 65 |
| 5.8.1.4) DISKUSSION UND ERKENNTNISSE | 66 |
| 5.6.2. J INUUKUVE ENERGIEUDELLI AGUNG INILLEIS ITAIO | 00 66 |
| 5.8.2.2.) Diskussion und Erkenntnisse | 00 |
| 5.8.3.) Frwärmen mittels Heizschnur | 67 |
| 5.8.3.1.) Funktionsweise | 67 |
| | 57 |

| 5.8.3.2.) Auslegung Heizschnur | 67 |
|--|----|
| 6.) THERMOCHEMISCHE SPEICHERMATERIALIEN | 68 |
| 6.1.) Übersicht Speichermaterialien | 68 |
| 6.2.) Dehydratisierung und Hydratisierung von Mg(OH)2 und MgO | 69 |
| 6.2.1.) Verwendetes Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid zur Wärmespeicherung | 69 |
| 6.2.2.) Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie beim Speicherprozess | 70 |
| 6.2.3.) Herleitung der Reaktionsgleichgewichtslage | 70 |
| 6.2.4.) Bestimmung der Gleichgewichtsgerade für die Magnesiumreaktion | 72 |
| 6.2.5.) Darstellung der Magnesiumreaktion im Arrhenius – Diagramm | 73 |
| 6.2.6.) Bestimmung der theoretischen Wärmespeicherdichte | 74 |
| 6.2.7.) Materialverbesserung durch Einsatz von "Expanded Graphite" | 74 |
| 7.) ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 75 |

| A.) ANHANG | Ι |
|--|-------|
| A1.) Dimensionierung Kompensator | i |
| A2.) Diverse Abmessungen und Definitionen zur Bestimmung der Rohrdirektanschlüsse | ii |
| A3.) Auslegung Waage | iv |
| A3.1.) Gewichtsaufstellung Komponenten | iv |
| A3.2.) Dehydratisierungs bzw. Hydratisierungsprozess | v |
| A4.) Dimensionierung Isolierschicht | vi |
| A5.) Druckverlust Reaktor spiralenförmige Gasvorwärmung | viii |
| A6.) Druckverlust vertikaler Gaskanal | х |
| A7.) Wärmeübergang auf Arbeitsmedium | xiii |
| A8.) Druckverlust Fritte | xv |
| A9.) Druckverlust Reaktorfestbett | xvi |
| A10.) Ermittelte Werte zur Bestimmung der Gleichgewichtsgerade der Magnesiumreaktion | xviii |
| A11.) Konstruktionszeichnungen | xix |

1.) Einleitung

Der weltweit steigende Primärenergiebedarf ist maßgeblich von den Einflussfaktoren der Bevölkerungszunahme und deren Einkommensentwicklung abhängig. Hierbei ist zu erwähnen, dass sich der Primärenergiebedarf innerhalb eines Zeitraumes von ca. 35 Jahren nahezu verdoppelt hat (1973 bis 2008 von 256EJ auf 506EJ). (International Energy Agency 2013)

Betrachtet man nun die beiden Einflussfaktoren genauer, so stieg die Weltbevölkerung in diesem Zeitraum geradezu explosionsartig von 3.9 Milliarden auf 6,7 Milliarden Menschen an. Eine ähnliche Zunahme im selben Zeitraum in den kommenden 35 Jahren darf als realistisch angesehen werden. Auch das Realeinkommen großer Bevölkerungsschichten wird in der betrachteten Zeitspanne weiter stark zunehmen und den Primärenergiebedarf basierend auf einer größeren Kaufkraft nochmals deutlich steigern. (United Nations, Department of Economics and Social Affairs, 2012)

Anhand dieser eindrucksvollen Daten kann deutlich erkannt werden mit welch großen zukünftige Generationen konfrontiert Herausforderungen sich sehen. um den Primärenergiebedarf weiter decken zu können. Dieses Mammutprojekt kann nur in die Tat umgesetzt werden, wenn die Effizienz bereits vorhandener Energiegewinnungstechnologien nochmals deutlich gesteigert wird. Unter Berücksichtigung der fossilen Ressourcenknappheit und der damit verbundenen Steigung der Rohstoffpreise und daraus resultierend der Energiepreise muss mehr denn je in die Entwicklung regenerativer Energieerzeugungssysteme investiert werden, um den Bedarf in naher Zukunft, mit vernünftiger Wirtschaftlichkeit für alle Beteiligten der Stromkonsumkette, decken zu können.

Ein weiteres wichtiges Diskussionsthema stellen die steigenden CO₂-Emissionen dar. Trotz der fortschreitenden globalen Erwärmung und der damit verbundenen Naturkatastrophen ist der Anteil an fossilen Feuerungssystemen seit 2004 nicht entscheidend reduziert worden und liegt nach wie vor bei ca. 85%. Eine weitere Tatsache ist, dass sich der Anteil an weltweit erzeugten Treibhausgasen fossil gefeuerter Kraftwerke auf 56.6% (2004) beläuft. Diese Treibhausgase konnten in den letzten Jahren immer mehr als großer Faktor des Klimawandels identifiziert werden. Es ist an der Zeit Möglichkeiten zu finden die CO₂-Belastung zu verringern. Ein wissenschaftlich anerkanntes Szenario stellt dabei die Kaya-Identity dar, wodurch sich die CO₂-Emissionen in vier grundsätzliche Einflussfaktoren unterteilen lassen. (Intergovermental Panel on Climate Change 2011)

Weltbevölkerungszahl ... WB

Weltweites Bruttoinlandsprodukt pro Kopf ... GDP/WB

Energiedichte (Primäre Energieversorgung durch Bruttoinlandsprodukt pro Kopf)...TPES/GPD

Emissionsdichte (CO₂-Emissionen pro Primärer Energieversorgung) ... CO₂/TPES

Anhand dieser Definitionen können die CO2-Emissionen laut Gleichung 1-1 wie folgt modelliert werden:

$$CO_{2-Emissions} = WB * \frac{GPD}{WB} * \frac{TPES}{GPD} * \frac{CO_2}{TPES}$$
(1-1)

Stellt man anhand dieser Gleichung die Jahre 1971 bis 2008 dar, so erhält man folgendes Balkendiagramm (Abbildung 1). Im linken Diagramm ist dabei die Änderung der CO₂ bezogenen Emissionen aufs Jahr in Gigatonnen dargestellt, während auf der rechten Seite die prozentuelle Änderung Berücksichtigung findet. Anhand der Diagramme kann abgeleitet werden, dass die Emissionsdichte sehr stark gestiegen ist, was sich auf die vermehrte Nutzung von kohlenstoffhaltigen Energiequellen sowohl in Entwicklungs-, als auch in Industrieländern rückführen lässt. Seit dem Jahr 2000 ist die Energieproduktion kohlenstoffintensiver geworden, was laut Abbildung 1 mit einem rapiden Anstieg des Bruttoinlandsproduktes pro Person einhergeht. (Intergovermental Panel on Climate Change 2011)



Abbildung 1: Relative Wachstumsrate der CO2-Emissionen bezogen auf ein Jahr (Intergovermental Panel on Climate Change 2011)

Diese recht beunruhigende Entwicklung inspiriert immer mehr Staaten mit unterschiedlichsten Voraussetzungen in nachhaltige CO₂-arme Energieproduktion zu investieren. Solarthermische Kraftwerke stellen hierbei vor allem in sehr sonnenintensiven Regionen eine vielversprechende, zukunftsorientierte Möglichkeit dar die natürliche Wärmeenergie der Sonne in elektrische Energie umzuwandeln. Für solarthermische Kraftwerke ist die direkte Sonneneinstrahlung nutzbar. Dabei ist zu beachten, dass sich solche Kraftwerkstypen ökonomisch sinnvoll nur verwirklichen lassen, wenn eine Direkteinstrahlung >2000 kWh/m^2 a vorliegt. Beachtlich ist dabei, dass sich alleine in Südeuropa (Spanien, Portugal, Italien, Griechenland und Malta) mehr als 1500 TWh an Strom aus Solarkraftwerken erzeugen lassen würden, was ca. die Hälfte des jährlichen Energieverbrauchs aller EU-Staaten zusammen abdecken könnte und identisch ist mit dem Potential an Windenergie welches der Europäischen Union zur Verfügung stehen würde. Etwas weiter im Süden sind die Möglichkeiten der solarthermischen Stromerzeugung nahezu unbegrenzt (400-fache im Vergleich zu Südeuropa). Würde dieses Potential ausgenützt werden und ein entsprechendes Verbundsnetzwerk mit Europa errichtet werden, dann könnten diese Länder einerseits wirtschaftlich enorm profitieren, andererseits diese Entwicklung nachhaltig zur Entstehung eines erneuerbaren Energiemixes in Europa beitragen. Ein großes Problem bei der Umsetzung und Ausnützung des vorhandenen Potentials stellen die Stromentstehungskosten dar, welche sich bei jetzigem Stand der Technik auf 11-25 Cent/kWh belaufen und daher wesentlich höher liegen, als dies bei einer Stromproduktion mit fossilen Brennstoffen der Fall ist. (Pitz-Paal und Platzer 2006)



Abbildung 2: Übersicht technologiebezogene Stromentstehungskosten in €/kWh(Christoph Kost und Thomas Schlegl 2010)

Die in Abbildung 2 dargestellten Stromerzeugungskosten zeigen recht deutlich, dass Parabolrinnenkraftwerke (CSP) im Vergleich zur konventionellen Stromerzeugung deutlich zu teuer sind. Bei genauerer Betrachtung und Erstellung von Marktprognosen unter Miteinbeziehung der Kostensenkung (Wirkungsgradsteigerung, Senkung von Produktionskosten, usw.) kann davon ausgegangen werden, dass die Stromerzeugungskosten im erneuerbaren Energieerzeugungssektor nochmals deutlich vermindert werden können und spätestens im Jahr 2030 Wirtschaftlichkeit erreicht werden kann. Vor allem im Bereich der Photovoltaiktechnologie wird unter Voraussetzung von einer gleichbleibend hohen Lernrate bezüglich der Entwicklung von PV-Modulen und PV-Systemen davon ausgegangen, dass um 2020 Strom um 7,2 Cent/kWh bei einer hohen Einstrahlleistung im südeuropäischen Raum erzeugt werden kann. (Christoph Kost und Thomas Schlegl 2010)



Abbildung 3: Lernkurvenbasierte Prognose von Stromentstehungskosten erneuerbarer Energien bis 2030 (Christoph Kost und Thomas Schlegl 2010)

In Abbildung 3 sind die zukünftigen Stromentstehungskosten bis ins Jahr 2030 modelliert. Die große Herausforderung besteht darin durch effizientere Speichertechnologien und Prozessführungen die Kostensenkung voranzutreiben und die kalkulierten Kosten für erzeugten Strom in CSP-Anlagen mit Speicherung auf deutlich unter 15 Cent/kWh zu senken. Die thermische Speicherung soll vor allem den Zweck erfüllen in Zeiten geringer oder fehlender Sonneneinstrahlung trotzdem den Kraftwerksbetrieb aufrecht zu erhalten. Die zeitliche Diskrepanz zwischen Sonneneinstrahlung und benötigter Energie könnte so behoben werden und die Effizienz und vor allem die fehlende Flexibilität solcher Kraftwerkstypen revolutioniert werden.

2.) Solarthermische Kraftwerkstypen

2.1.) Linienfokusierendes System Parabolrinnenkollektor

In parabolischen Kollektorreihen wird als Wärmeträgerfluid meist Thermoöl verwendet, welches durch gebündelte Wärmestrahlung erhitzt wird. Die durch diesen Prozess im Trägerfluid gespeicherte Wärmeenergie wird in weiterer Folge einem Wasser/Dampf-Kreislauf zugeführt. Es werden bereits Kraftwerke in der Größenordnung von bis zu 354 MW (Kalifornien) betrieben. Mit steigenden Dampfparametern kann die Effizienz solcher Kraftwerke recht deutlich erhöht werden. Jedoch gestaltet sich diese Prozessoptimierung bei der Verwendung von Öl als Wärmeträgerfluid als unmöglich, da dieses nur ein konstantes Verhalten bis ungefähr 400°C aufweist. Anstatt des Zweizyklensystems stehen derzeit Verfahren mit Wasserdirektverdampfung im Fokus der Entwickler, da so die Dampfparameter von 400°C auf 550°C gesättigten Dampf zum Antreiben einer Dampfturbine realisiert werden können. (Birnbaum und Eck 2010)

Grundsätzlich setzt sich ein Parabolrinnenkraftwerk aus folgenden Komponenten zusammen:



Abbildung 4: Bestandteile eines Parabolrinnenkraftwerkes (Boukelia und Mecibah 2013)

Die Funktionsweise eines solchen Kraftwerkstyps ist am einfachsten an Hand Abbildung 5 zu erklären. Mit Hilfe der parabolischen Form des Reflektors, welcher der Sonne nachgeführt wird, ist es möglich die Wärmeenergie zu bündeln. Ein Absorberrohr wird konzentriert angestrahlt und nimmt die durch die Sonneneinstrahlung entstehende Wärmeenergie auf. Es



wird damit ein Wärmeträgerfluid auf ca. 400 °C (Thermoöl) erwärmt und der nachfolgenden Anwendung zugeführt (Birnbaum und Eck 2010).

In weitere Folge wird die Wärmeenergie durch verschiedenste Prozesse gespeichert oder zur direkten Stromproduktion verwendet. Im Zuge dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass thermochemische Speicherung in diesem Temperaturbereich eine sehr effiziente Art und Weise der Wärmeenergiespeicherung darstellt.

Abbildung 5: Parabolrinnenkollektor (Boukelia und Mecibah 2013)

2.2.) Linienfokusierendes System Linear-Fresnel-Kollektor

Bei einem parallelen Frensel-Kollektor konzentrieren parallele, einachsig nachgeführte Spiegelstreifen die Solarstrahlung auf den Receiver (Mertins 2009).



Abbildung 6: Fresnel-Kollektor (Mertins 2009)

Die grundsätzliche Funktionsweise eines Fresnel Kollektors ist in Abbildung 6 dargestellt. Hierbei werden die Primärspiegel je nach Sonneneinstrahlung so ausgerichtet, dass sie nach der Reflektion genau den darüber liegenden Receiver treffen. Als Receiver wird hierbei wiederrum wie beim Parabolrinnenkollektor das Aborberrohr bezeichnet. (Mertins 2009)

2.3.) Punktfokusierendes System Solarturmkraftwerk



Abbildung 7: Schema Solarturmkraftwerk (Bouse 2013)

Zweiachsig nachgeführte Spiegeln (Abbildung 7) konzentrieren die Solarstrahlung auf die Spitze eines Turms, wodurch Temperaturen bis zu 1000°C erreicht werden können. Die zweiachsigen Spiegeln, die sogenannten Heliostaten, erreichen Größen zwischen 50 m² und 150 m². Ein großer Vorteil dieser Technologie ist die relativ hohe Prozesstemperatur, die damit erreicht werden kann und zu einer Wirkungsgradsteigerung des Energieerzeugungsprozesses führt. (Mertins 2009)

2.4.) Punktfokusierendes Solar - Dish - Verfahren



Abbildung 8:Schema Solar – Dish –Verfahren (Bouse 2013)

Beim Solar - Dish - Verfahren können 5 bis 50 kW_{el} Leistung aus einer Anlage erzeugt werden. Zur Stromerzeugung wird die Solarstrahlung durch einen zweiachsig nachgeführten, rotationssymetrischen Spiegel auf einen Receiver konzentriert (Abbildung 8). Der Receiver absorbiert die Solarstrahlung und wandelt diese anschließend in Wärmeenergie um. (Szczukowski 2012)

2.5.) Übersicht solarthermische Kraftwerkstypen

In Abbildung 9 werden die wichtigsten Parameter der oben vorgestellten Kraftwerkstypen nochmals zusammengefasst. Hierbei ist vor allem die Angabe des Temperaturbereiches, auf welchen das Wärmeträgerfluid im Zuge des Einstrahlungsprozesses erhitzt wird, von großer Bedeutung. In der thermischen Speicherung gibt es verschiedenen Verfahren, die jeweils für einen bestimmten Temperaturbereich des Wärmeträgerfluides besonders gut geeignet sind.

| System | Leistung [MW] | Wärmeträger- medium | Druck [bar] | Temperatur WTF [°C] |
|-------------------|------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Parabolrinne | 10 - 200 | Thermoöl Wasser Salz | 15 50 - 100 1 | 400 400 - 500 500 - 600 |
| Fresnel Kollektor | 10 - 200 | Wasser | 55 - 100 | 270 - 500 |
| Solarturm | 10 - 150 | Sattdampf Salz Luft | 40 1 1 - 15 | 260 500 - 600 700 - 1000 |
| Solar Dish | 0,01 - 0,4 | Helium | 150 - 200 | 650 - 750 |

Abbildung 9: Übersicht Eigenschaften Solarthermische Kraftwerke (Szczukowski 2012)

3.) Thermische Wärmespeicher

Im Bereich der thermischen Energiespeicherung rücken neben Systemen wie fühlbarer Wärmespeicherung, sowie auch Phasenwechselspeichern (PCM) vor allem chemische Speichermechanismen in den Fokus der Wissenschaft. Wenn das Arbeitsmedium nur sehr geringe Temperaturdifferenzen aufweist so sind Latentwärmespeicher die am meisten beachtete und erforschte Technologie. Die thermochemische Speicherung hat den Vorteil einer sehr hohen Wärmespeicherdichte, sowie, abhängig vom verwendeten Speichermaterial, einem sehr großen Temperaturbereich. Weiters zeichnet sich ein solches Speichersystem durch sehr geringe Verluste aus. (Behrendt et al. 2011)

3.1.) Sensible Wärmespeicher

In sensiblen Wärmespeichern wird die Wärmeenergie durch Erhöhung der Temperatur eines festen oder flüssigen Materials durchgeführt. Die Wärmemenge, die gespeichert werden kann, hängt sehr stark von den thermischen Eigenschaften (insbesondere der spezifischen Wärmespeicherkapazität) des verwendeten Speichermaterials, Temperaturänderung bei der Beund Entladung, sowie der Masse des eingesetzten Materials ab. Wasser wird als eines der meist verwendetesten, flüssigen Speichermaterialien angesehen, da es das Kriterium einer weltweit ausreichenden Verfügbarkeit in sehr hohem Maße erfüllt. Im Bereich über 100°C kommen Öle und geschmolzene Salze sehr häufig zum Einsatz. (Sharma et al. 2009)

Die gespeicherte fühlbare Wärmemenge lässt sich über Gleichung 3-1 bestimmen:

$$Q_{sensibel} = m_{sensibel} * c_{p_{sensibel}} * \Delta T$$
(3-1)



3.2.) Latentwärmespeicher

Abbildung 10: Übersicht Speichermaterialien Latentwärmespeicher (Sharma et al. 2009)

Die latente Speicherung von Wärmeenergie stellt eine attraktive Technologie dar überproduzierte Wärmemengen nachhaltig zu speichern. Die Vorteile eines Latentwärmespeichers im Vergleich zu einem konventionellen, sensiblen Wärmespeicher sind der wesentlich geringer Volumen- bzw. Massebedarf des Speichermaterials, um dieselbe Menge an Wärmeenergie speichern zu können. Bei dieser Form der Energiespeicherung wird der Effekt der auftretenden Schmelzenergie bei nahezu konstanter Temperatur, der sogenannten Phasenübergangstemperatur, ausgenützt. In Abbildung 10 sind die verschiedenen Gruppen an PCM's aufgelistet. Es werden grundsätzlich organische, anorganische, sowie eutektische PCM's unterschieden. (Agyenim et al. 2010)

Die organischen Materialien lassen sich einteilen in Paraffingemische und Nicht-Paraffingemische. Organische Materialien zeichnen sich durch kongruentes Schmelzen, d.h. Schmelzen und Erstarren ohne Segregation und konsequente Degradation der Schmelzwärme, sowie einer sehr hohe Keimbildungsrate aus. Bei den anorganischen Materialien wird zwischen Salzhydraten und Metallen unterschieden. Salzhydrate weisen eine hohe Wärmespeicherdichte pro Volumseinheit, sowie eine vergleichsweise sehr hohen Wärmeleitfähigkeit auf. Bei Metallen sind die thermischen Eigenschaften natürlich am besten, jedoch stellen das hohe Gewicht und der meist sehr hohe Schmelzpunkt einen entscheidenden Nachteil bei der Verwendung von Metallen als PCM's dar. Ein eutektisches PCM besteht aus mehreren Komponenten, welche alle kongruent schmelzen und wieder erstarren. (Sharma et al. 2009)



Abbildung 11: Speicherbare Wärmemenge durch Latentwärmespeicher (Szczukowski 2012)

In Abbildung 11 ist der Unterschied zwischen Latentwärmespeichern und sensibler Wärmespeicherung dargestellt. Im Temperaturbereich von 0 bis T₁, sowie von T₁ bis T₂ verhält sich ein PCM identisch im Vergleich zu einem fühlbaren Wärmespeichermaterial. Jedoch kommt es bei der Temperatur T_f zu einem Phasenwechsel (Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt) und es kann verhältnismäßig ein wesentlich höherer Anteil an Wärmeenergie im Material gespeichert werden, als dies bei einem konventionellen Speicher der Fall ist. $Q_{Sp,sensibel} \ll Q_{Sp,latent}$

Generell sollte ein latentes Speichermaterial folgende Eigenschaften aufweisen:

- Schmelzpunkt muss im Operationsbereich der Anwendung liegen
- Material sollte eine hohe latente Schmelzwärme besitzen
- Hohe Wärmekapazität, um auch im sensiblen Bereich genug Wärmeenergie speichern zu können
- Nur sehr kleine Volumsänderungen beim Phasenwechsel
- Keine chemische Degradierung des Materials

- Material muss chemisch stabil und korrosionsbeständig sein
- Material muss in großen Mengen kostengünstig zur Verfügung stehen

(Agyenim et al. 2010)

Ein großer Nachteil dieser Technologie ist die verhältnismäßig geringe Wärmeleitfähigkeit der Speichermaterialien, wodurch der Wärmeübergang vom Wärmeträgerfluid auf die PCM's stark vermindert wird bzw. dieser Umstand zu langen Lade- und Entladezeiten führt. (Agyenim et al. 2010) Ein aktuelles Hauptaugenmerk der Forschung und Entwicklung bei dieser Speichermaterialgruppe wird daher auf die Verbesserung der thermischen Eigenschaften, insbesondere einer nachhaltigen Steigerung der Wärmeleitfähigkeit, gelegt. Prinzipiell kann dies durch die Durchführung folgender Prozesse realisiert werden:

- Durch Hinzufügen von Materialien mit hoher Wärmeleitfähigkeit (Metallen)
- Verwendung von mehreren PCM's in einem Speichersystem (Konstante Temperaturdifferenz zwischen Wärmeträgerfluid und PCM wird angestrebt, um einen möglichst hohen exergetischen Wirkungsgrad erzielen zu können)
- Verwendung von Lamellenoberflächen bei PCM-Gehäusen (Oberfläche für Wärmeübertragung wird vergrößert)
- Mikroverkapselung von Speichermaterialien

(Jegadheeswaran und Pohekar 2009)

3.3.) Thermochemische Speicher

3.3.1.) Allgemeine Informationen

In einem thermochemischen System wird durch das Zuführen von Wärme eine Dissoziationsreaktion im Speichermedium initialisiert. Die Energie kann durch eine chemische Umkehrreaktion wieder freigesetzt werden. Durch eine endotherme Reaktion wird die Reaktionsenthalpie gespeichert und durch die exotherme Umkehrreaktion wieder freigesetzt. Allgemein besteht ein thermochemischer Speicherprozesskreislauf (TCS) aus folgenden drei grundsätzlichen Schritten (Abbildung 12):



Abbildung 12: Thermochemischer Speicherprozess (Abedin und Rosen 2012b)

<u>Ladevorgang</u>: Thermische Energie wird während der endothermen Prozessreaktion benötigt, um die Zerfallstemperatur bereit zu stellen, wodurch eine Aufspaltung des Materials C in die Materialien A und B initialisiert wird.

<u>Speichern:</u> Die getrennten Materialien A und B können nach einer Separation getrennt voneinander bei Umgebungstemperatur gelagert werden.

<u>Entladevorgang:</u> Durch Rekombination der getrennten Stoffe unter bestimmten Reaktionsbedingungen findet eine Umkehrreaktion statt und die gespeicherte Wärmeenergie wird freigesetzt und kann wieder verwendet werden.

In der thermochemischen Speicherung werden generell zwei verschiedene Systeme unterschieden:

<u>Geschlossenes thermochemisches Speichersystem – direkte Wärmezufuhr:</u> Dieses besteht aus einem Wärmeträgerfluid und dem thermochemischen Speichermaterial, welches intern über eine reversible, chemische Reaktion aufgetrennt wird. Die für den Dissoziationsvorgang des thermochemischen Materials benötigte Wärmeenergie wird über einen Wärmetauscher oder per direkter Festbettdurchgasung zugeführt. Die Reaktionspartner werden für die Rückreaktion getrennt voneinander gelagert. Bei einem geschlossenen System wird für die Umkehrreaktion der an der ursprünglichen Reaktion beteiligte Reaktant wiederverwendet.

Charging reactor



Abbildung 13: Ladeprozess eines geschlossenen thermochemischen Speichersystems (Abedin und Rosen 2012b)

<u>Offenes thermochemisches Speichersystem – indirekte Wärmezufuhr</u>: Dieses besteht ebenso aus einem Wärmeträgerfluid und dem thermochemischen Speichermaterial. Der Unterschied zum geschlossenen System ist, dass der aus der Ursprungsreaktion entstehende flüchtige Reaktant (z.B. das im Dehydratisierungsprozess entstandene Wasser) für die Umkehrreaktion nicht mehr verwendet wird. Der Hydratisierungsproszess findet im Gegensatz zum geschlossenen System mit beliebigen dem Kontrollvolumen mit dem Arbeitsmedium zugeführten Wassermolekülen statt.



Abbildung 14: Ladeprozess eines offenen thermochemischen Speichersystems (Abedin und Rosen 2012b)

In der im Zuge dieser Arbeit untersuchten Versuchsanlage wird die Wärmeenergie mit Hilfe vorgewärmter Luft zugeführt und das bei der Aufspaltung entstehende Gas (Wasserdampf) wird mit dem Wärmeträgerfluid abgeführt (Dehydration). Um die Reaktion umzukehren muss dem System die Menge an abgeführtem Wasserdampf wieder zugeführt werden (Hydration). Es handelt sich dabei um ein offenes, thermochemisches Speichersystem, weshalb in weiterer Folge die nähere Untersuchung eines geschlossenen Systems nicht im Detail ausgeführt wird. Folgende Annahmen werden für die mathematische Modellierung des nachfolgend betrachteten offenen thermochemischen Systems herangezogen:

- Die chemische Reaktion innerhalb des Reaktors findet bei konstantem Druck statt
- Prozesse, die außerhalb des Kontrollvolumens (Reaktor) stattfinden werden in der Modellierung nicht berücksichtigt
- Während des Ladevorganges wird davon ausgegangen, dass die Anfangstemperatur des thermochemischen Materials gleich der Umgebungstemperatur ist.
- Es werden keine Energieverluste während des Speicherprozesses berücksichtigt und die beiden thermochemischen Materialien werden bei Umgebungsbedingungen gespeichert.

3.3.2.) Energie- und Exergieanalyse eines thermochemischen offenen Systems – Ladeprozess

Energiebilanz:

Wie aus Abbildung 14 ersichtlich ist, wird dem System durch das einströmende, erhitzte Arbeitsmedium Wärmeenergie zugeführt. Die Restwärme, welche sich (beim Dehydrationsprozess) in der Abluft befindet verlässt das System. Zusätzlich sind auch noch diverse Wärmeverluste zu berücksichtigen.

Nettowärmezufuhr - Wärmeverluste = Gespeicherte Energie ST

$$Q_{\rm in} - Q_{\rm out} - Q_{\rm V} = \Delta H_{\rm ST} \tag{3-2}$$

In Gleichung 3-2 ist Q_{in} die einströmende Wärmemenge, Q_{out} die im Abgas enthaltene Wärmemenge, Q_V stellt diverse Wärmeverluste im Versuchsreaktor dar und ΔH_{ST} die im thermochemischen Speichermaterial gespeicherte Energie.

$$Q_{in} - Q_{out} = m_{WTF} * c_{WTF} * T_1 - m_{WTF+B} * c_{WTF+B} * T_2$$
(3-3)

Gleichung 3-3 stellt die Nettoenergieänderung des Wärmeträgerfluides dar. In einem offenen System wird ein erhitztes Wärmeträgerfluid (Temperatur T₁, Masse m_{WTF}, isobare spezifische Wärmekapazität c_{WTF}) zugeführt. Das durch die Dissoziationsreaktion abgespaltene thermochemische Material B verlässt mit dem Wärmeträgerfluid das Kontrollvolumen (Temperatur T₂, Masse m_{WTF+B}, isobare spezifische Wärmekapazität c_{WTF+B})

Der Ladeprozess des thermochemischen Materials beinhaltet drei Schritte:

• Vorheizen des thermochemischen Materials bis zur Dissoziationstemperatur T_{ST}

$$Q_{pre} = M_{ST(A+B)} * C_{ST(A+B)} * (T_U - T_{ST})$$
(3-4)

 M_{ST} und C_{ST} stellen die Masse, sowie die spezifische Wärmekapazität des thermochemischen Speichermaterials dar.

• Im zweiten Schritt folgt die endotherme chemische Reaktion in welcher die Reaktionsenthalpie des Speichermaterials ΔH_{ST} aufgenommen wird.

• Im dritten Schritt muss das Speichermaterial wieder auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden. Die Wärmeenergie, die hierbei abgegeben wird, kann als Prozesswärme wieder verwendet werden und stellt daher in der Realität keinen tatsächlichen Verlust dar. Da sich die mathematische Modellierung nur auf Prozesse innerhalb des Kontrollvolumens bezieht, wird sie hier als Verlust angenommen.

$$Q_{cool} = M_{ST(A)} * C_{ST(A)} * (T_{ST} - T_U) + M_{ST(B)} * C_{ST(B)} * (T_{ST} - T_U)$$
(3-5)

Da das Speichermaterial B mit dem Wärmeträgerfluid mitgeführt wird kühlt es innerhalb des Kontrollvolumens auf T₂ ab. Da wir aber ohnehin eine Speicherung bei Umgebungstemperatur durchführen, ist T_U in dieser Gleichung gerechtfertigt. Q_{pre} , Q_{cool} und die Wärmeverluste über die Reaktorwand des Kontrollvolumens können zusammengefasst als Q_V bezeichnet werden.

Um den Wirkungsgrad des Speichersystems mathematisch einfach darstellen zu können, muss die gespeicherte Energie im Material auf die zugeführte Wärmemenge bezogen werden.

$$\eta_{ST} = \frac{\Delta H_{ST}}{Q_{in} - Q_{out}} \tag{3-6}$$

Exergiebilanz:

Generell kann die Exergiebilanz eines offenen, wie auch geschlossenen, thermochemischen Systems folgendermaßen formuliert werden:

Exergiezufuhr - Exergieabfuhr - Exergieverluste = Gespeicherte Exergie

Um die Exergieänderung des thermochemischen Materials während des Ladeprozesses bestimmten zu können, müssen zuerst die Exergien der Edukte (vor der Reaktion) und die Exergien der Produkte (nach der Reaktion) vollständig bestimmt werden. Die Differenz dieser beiden Exergiewerte stellt die gespeicherte Exergie innerhalb des Kontrollvolumens über den gesamten Reaktionszeitraum dar. Die Exergie im Kontrollvolumen vor der Reaktion ist die Summe der Exergien aller Edukte vor der Reaktion. Diese Exergie beinhaltet sowohl die physikalische, potentielle, kinetische als auch die chemische Exergie des Kontrollvolumens (potentielle und kinetische Exergie werden vernachlässigt). Die standardmäßige chemische Exergie ε_{ch} eines Stoffes kann mit Hilfe von Gleichung 3-7 (Exergiebilanz einer reversiblen Reaktion) bestimmt werden:

$$\varepsilon_{ch} = \Delta G_f + \sum_e n_e * \varepsilon_{chne} \tag{3-7}$$

Der Term ε_{chne} entspricht der chemischen Standard-Exergie des Stoffes e, während ΔG_f der Gibbs Energie entspricht und n_e die Menge der Elemente e pro Gesamtmenge der Elemente beschreibt, von welchen die chemische Standard-Exergie schon ermittelt wurde (in kmol/kmol). Die Größen der Gleichung 3-7 stellen molare Größen dar, was es möglich macht die chemische Exergie ε_{ch} aus dem Produkt der chemischen Standard-Exergien eines Gemisches, sowie deren Molzahlen zu berechnen. Als nächsten Schritt wird unter Gleichung (3-8) die physikalische Exergie berechnet:

$$\varepsilon_{ph} = m * (h - h_U - T_U * (s - s_U))$$
(3-8)

Summiert man nun die chemischen und physikalischen Exergien so erhält man die Gesamtexergie der im System vorhandenen Edukte (3-9), sowie Produkte (3-10):

$$\varepsilon_{EdG} = \varepsilon_{ch(Ed)} + \varepsilon_{ph(Ed)}$$
(3-9)
(3-10)
(3-10)

$$\varepsilon_{PdG} = \varepsilon_{ch(Pd)} + \varepsilon_{ph(Pd)}$$
(3-10)

Die im Kontrollvolumen gespeichert Exergie (3-11) ist die Differenz der Summe der Exergieprodukte und der Exergieedukte:

$$\Delta \varepsilon_{ST} = \varepsilon_{EdG} - \epsilon_{PdG} \tag{3-11}$$

Die Änderung der Exergie kann auch über eine Exergiebilanz (3-12) für ein offenes TCS System ermittelt werden:

$$\varepsilon_{in} - \varepsilon_{out} - \varepsilon_V = \Delta \varepsilon_{ST}$$

$$\varepsilon_{in} - \varepsilon_{out} = m_{WTF} * (h_1 - T_0 * s_1) - m_{WTF+B} * (h_2 - T_U * s_2)$$
(3-12)
(3-13)

Als ε_{in} wird die Exergie des Wärmeträgerfluides am Kontrollvolumeneingang bezeichnet. Als ε_{out} wird die Exergie des Wärmeträgerfluides vermischt mit Bestandteil B des thermochemischen Materials bezeichnet und ε_V stellt die Exergieverluste während des Speicherprozesses dar.

Abschließend lässt sich der exergetische Wirkungsgrad des Speichersystems bestimmen:

$$\varphi_{ST} = \frac{\Delta \varepsilon_{ST}}{\varepsilon_{in} - \varepsilon_{out}} \tag{3-14}$$

3.3.2.) Energie- und Exergieanalyse eines thermochemischen offenen Systems – Entladeprozess

Ein genereller Entladeprozess eines geschlossenen thermochemischen Systems ist in Abbildung 15 dargestellt. Die getrennt voneinander gelagerten thermochemischen Reaktanten A und B werden in diesem Prozessschritt unter speziellen Bedingungen wieder zusammengeführt und die chemische Ausgangsreaktion wird umgekehrt. Aus den Komponenten A und B entsteht die Ausgangskomponente C. Die durch die exotherme Reaktion entstehende Wärmemenge wird dabei mit dem Arbeitsmedium abgeführt, welches in die Systemgrenze mit der Temperatur T₃ eintritt und das Kontrollvolumen mit T₄ wieder verlässt.



Abbildung 15: Entladeprozess eines geschlossenen thermochemischen Speichersystems (Abedin und Rosen 2012b)

Im Zuge dieser Arbeit wird ein offenes System untersucht welches in Abbildung 16 dargestellt ist. Am Reaktoreintritt wird das Wärmeträgerfluid inklusive dem Speichermaterial B in das System eingebracht. Das thermochemische Material A, welches sich im Festbett des Reaktors befindet, nimmt das Medium B aus dem zugeführten Arbeitsmedium auf und es kommt zu einer exothermen Reaktion. Diese Umkehrreaktion führt zu einem Freiwerden der Sorptionswärme und einem dadurch resultierenden Temperaturanstieg des Wärmeträgermediums. Energiebilanz:

Allgemein kann die Energiebilanz sowohl für ein offenes, als auch für ein geschlossenes thermochemisches System folgendermaßen beschrieben werden:

Gespeicherte Energie im TCM = -(Rückgewonnener Energie + Energieverluste)

Die gespeicherte Energie im TCM hat hierbei einen negativen Wert, da dies bei einer exothermen Reaktion so der Fall ist und dies daher mathematisch korrekt ist. Anders formuliert bedeutet es, dass die freiwerdende gespeicherte Sorptionsenergie in tatsächlich rückgewonnene Energie und Wärmeverluste aufgeteilt werden kann.

$$Q_{in} - Q_{out} = m_{WTF+B} * c_{WTF+B} * T_3 - m_{WTF} * c_{WTF} * T_4 = Q_{Rück} + Q_V$$
(3-15)



Abbildung 16: Entladeprozess eines offenen thermochemischen Speichersystems (Abedin und Rosen 2012b)

In Gleichung 3-15 stellen m_{WTF+B} , c_{WTF+B} die Menge an zugeführtem Arbeitsmedium bzw. dessen spezifischer Wärmespeicherkapazität dar. Das Arbeitsmedium betritt das Kontrollvolumen mit der Temperatur T₃. Das im Ladeprozess aufgenommene Speichermaterial B wird dem Speichermaterial A im Reaktor nun wieder zugeführt. Die Variablen m_{WTF} und c_{WTF} stehen für das Arbeitsmedium nach dem Entladungsprozess, welches das Kontrollvolumen mit der Temperatur T₄ verlässt. $Q_{Rück}$ stellt den Energieanstieg im Arbeitsmedium unter Berücksichtigung von Wärmeverlusten dar. Die Energieeffizienz $\eta_{Rück}$ des Systems lässt sich anschließend folgendermaßen ermitteln:

$$\eta_{R\ddot{u}ck} = \frac{Q_{R\ddot{u}ck}}{\Delta H_R} \tag{3-16}$$

 ΔH_R stellt die gespeicherte Sorptionswärme im thermochemischen Material dar, welche durch die exotherme Reaktion frei wird. An Hand der Differenz zwischen ΔH_R und $Q_{R\ddot{u}ck}$ können die Energieverluste des Entladeprozesses im thermochemischen System berechnet werden.

Exergiebilanz:

Eine allgemeine exergetische Bilanz eines thermochemischen Speichersystems kann folgendermaßen beschrieben werden:

Gespeicherte Exergie im TCM = -(Rückgewonnene Exergie + Exergieverluste)

Beschreibt man nun die Änderung der Exergie eines thermochemischen Speichersystems beim Entladeprozess so kann der Zusammenhang 3-17 definiert werden:

$$\varepsilon_{in} - \varepsilon_{out} = m_{WTF+B} * (h_3 - T_U * s_3) - m_{WTF} * (h_4 - T_U * s_4) = \varepsilon_{R\ddot{u}ck} + \varepsilon_V$$
(3-17)

 ε_{in} und ε_{out} sind die vorhandenen Exergien an den Systemgrenzen des zur Modellierung betrachteten Kontrollvolumens. Die Zustandsgrößen m_{WTF+B} , h_3 , s_3 entsprechen dem Massenstrom, der Enthalpie, sowie der vorhanden Entropie des dem Kontrollvolumen zugeführten Arbeitsmediums. Die Zustandsgrößen m_{WTF} , h_4 , s_4 befinden sich definitionsgemäß am Austritt des Kontrollvolumens (Reaktoraustritt). Der exergetische Wirkungsgrad des Entladeprozesses ist in Gleichung 3-18 beschrieben. $\Delta\varepsilon$ stellt die freiwerdende Exergie durch die exotherme Umkehrreaktion dar. An dieser Stelle muss festgehalten werden, dass dies eine stark idealisierte Darstellung ist, welche sich rein auf die thermochemische Speicherreaktion konzentriert.

$$\psi_{R\ddot{u}ck} = \frac{\epsilon_{R\ddot{u}ck}}{\Delta\epsilon}$$
(3-18)

3.3.3.) Energie- und Exergieanalyse eines thermochemischen offenen Systems – Gesamtprozess

In den Betrachtungen 3.3.1.) und 3.3.2.) werden der Ladeprozess und Entladeprozess jeweils getrennt betrachtet und dort Energie- und Exergieanalysen durchgeführt. In diesem Abschnitt wird näher auf das Gesamtsystem eingegangen und der tatsächliche energetische und exergetische Wirkungsgrad eines typischen thermochemischen Speichersystems definiert. Energiebilanz:

Werden nun beide Prozesse (Lade- und Entladeprozess) gemeinsam betrachtet kann die Energiebilanz folgendermaßen formuliert werden:

$$Q_{in1} - Q_{out4} - Q_{V,tot} = \Delta E \tag{3-19}$$

 Q_{in1} stellt hierbei die während des Ladeprozesses eingebrachte Wärmemenge dar bzw. die Wärmemenge welche durch das aufgeheizte Arbeitsmedium am Systemeintritt in das Kontrollvolumen eingebracht wird. Q_{out4} ist die nach dem Entladeprozess rückgewonnenen Wärmemenge, welche das System nach der Entladung mit dem Wärmeträgerfluid, abzüglich sämtlicher Verluste, wieder verlässt. $Q_{V,tot}$ inkludiert alle Wärmeverluste sowohl im Lade-, als auch Entladevorgang. In diesem mathematischen Modell wird jedoch ein Verlust nicht berücksichtigt, nämlich jener der Wärmeenergie, welche benötigt wird um das feuchte Arbeitsträgerfluid im Entladeprozess auf die Eintrittstemperatur T₃ vorwärmen zu können. Weiters kann allerdings auch jene Restwärmemenge, welche im Arbeitsmedium nach dem Ladeprozess noch enthalten ist in weiterer Folge verwendet werden, was dazu führt, dass (lt. Annahme) keiner dieser externen Vorgänge in diesem Modell Berücksichtigung findet. In einem in sich geschlossenen Kreislauf ist ΔE gleich 0 zu setzen, was zu einer erheblichen Vereinfachung des Modelles führt. Dies bedeutet, dass keine gespeicherte Energie im Speichermaterial zurück bleibt. Abschließend kann der energetische Wirkungsgrad des Systems definiert werden:

$$\eta_G = \frac{Q_{Out4}}{Q_{in1}} \tag{3-20}$$

Exergiebilanz:

Die Exergiebilanz für ein allgemeines thermochemisches System ist wie folgt definiert:

$$\varepsilon_{in1} - \varepsilon_{Out4} - \varepsilon_{V,tot} = \Delta \varepsilon \tag{3-21}$$

 $\varepsilon_{V,tot}$ stellt in Gleichung 3-21 die totalen exergetischen Verluste bzw. die vernichtete Exergie während beider Prozesse dar. Die exergetischen Verluste sind den Wärmeverlusten während der einzelnen Prozessschritte zuzuordnen. Die ins System eingebrachte Nettoexergie (Ladeprozess) durch das Wärmeträgerfluid wird mit ε_{in1} bezeichnet. ε_{Out4} ist jene Exergie, die im Arbeitsmedium nach dem Entladeprozess beim Verlassen des Kontrollvolumens vorhanden ist. $\Delta \varepsilon$ kann 0 gesetzt werden, wenn angenommen wird, dass keine Exergie im thermochemischen Material gespeichert bleibt.

Abschließend kann der exergetische Wirkungsgrad mit den davor getroffenen Annahmen wie folgt beschrieben werden.

$$\psi_G = \frac{\varepsilon_{Out4}}{\epsilon_{In1}} \tag{3-22}$$

Sämtliche im Kapitel 3 getroffenen Aussagen bezüglich Exergie- und Energieverhalten eines thermochemischen Speichersystems dienen lediglich zum Verständnis und können als qualitative Aussagen interpretiert werden. Sie beruhen auf den Betrachtungen und Ausführungen aus den beiden wissenschaftlichen Veröffentlichungen (Abedin und Rosen 2012a) und (Abedin und Rosen 2012b).

4.) Motivation und Ziel der Arbeit

Motivation der Arbeit ist es einen thermochemischen Versuchsreaktor zu planen, dimensionieren und als letzten Schritt den Reaktor zu konstruieren und zu fertigen. Der Hintergedanke solche Speichersysteme weiterzuentwickeln und wirtschaftlich zu gestalten liegt vor allem darin nachhaltige Energiespeichersysteme für verschiedenste Anwendungen zu entwickeln und die bei diesen erneuerbaren Energiesystemen vorherrschende Energieerzeugungsmengenfluktuation erneuerbarer Energiequellen gezielt zu unterbinden und dadurch die Effizienz solcher Systeme zu steigern. Resultierend daraus sollen die zukünftigen Stromerzeugungskosten gesenkt werden.

Die thermochemische Energiespeicherung hat insbesondere den Vorteil eines breiten Temperaturspektrums, wodurch diverse Anwendungen abgedeckt werden können. Weiters haben thermochemische Speichermaterialien besonders hohe Energiespeicherdichten und während der Langzeitspeicherung entstehen keine Energieverluste. Ein weiterer Vorteil ist die Steuerung der Be- und Entladeleistung durch Variation von Druck und Temperatur. Jedes thermochemische Speichermaterial hat bezogen auf den Reaktantenpartialdruck immer eine bestimmte Gleichgewichtstemperatur.

Im Zuge dieser Diplomarbeit wird das Hauptaugenmerk auf Metallhydroxide gelegt. Ziel ist es das Design des Versuchsreaktors so anzupassen, um unter atmosphärischen Druckbedingungen die benötigten Reaktionsbedingungen einstellen und verarbeiten zu können. Der Versuchsreaktor soll zur Untersuchung der beiden Reaktionen Mg(OH)₂/MgO und Ca(OH)₂/CaO ausgelegt werden. Der Reaktor soll als Festbettreaktor mit direkter Durchgasung des Bettes konzipiert werden. Von entscheidender Bedeutung ist die mechanische Entkoppelung des Systems, um eine zeitliche Wägung des Versuchsobjektes ohne Einfluss wärmebedingter Verspannungen und Temperatureinflüsse erzielen zu können. Am Ende der Arbeit soll das Reaktorsystem in eine Versuchsanlage eingebunden werden können.

5.) Reaktorkonzepte Festbettreaktor

5.1.) Anforderungen an neu entwickelten Versuchsreaktor

Um eine messtechnisch saubere und einwandfreie Dokumentation des thermochemischen Speicherprozesses gewährleisten zu können, ist es notwendig diverse Messtechnik am Reaktor anzubringen. So wird die Druckdifferenz durch das Gasverteilungsmembran und das Festbett, sowie auch die Temperatur im inneren des Reaktors, als auch am Reaktoreintritt gemessen. Ein weit größeres Problem stellt jedoch die Messung der Massenänderung während des thermochemischen Speicherprozesses Zuge dar. Im der Messungen soll ein Hydratisierungsprozess (Entladung) und Dehydratisierungsprozess (Ladung) durchgeführt werden. Die Wägung ist vor allem wichtig, um die Reaktivität verschiedener Speichermaterialien in verschiedenen Arbeitspunkten dokumentieren zu können, da bei einer Durchführung der Dehydratisierungsreaktion durch Austritt des abgespalteten Wasserdampfes eine Massenänderung des Speichermaterials initiiert wird, sowie durch Zugabe von Wasserdampf unter bestimmten Bedingungen eine Hydratisierung und damit eine Massenzunahme erfolgt und so die Reaktion umgekehrt werden kann. Um eine genaue Wägemessung durchführen zu können gilt es verschiedene Ansätze genauestens zu untersuchen und die für die Praxis am ehesten umsetzbare Variante zu identifizieren. Folgendes Anforderungsprofil dient im Laufe dieses Entwicklungsprozesses als Referenz und soll in die Tat umgesetzt werden:

- Mechanische Entkopplung der Temperaturmessung
- Mechanische Entkopplung der Druckmessung
- Überlegungen bezüglich einer Verbesserung der Reaktorheizung
- Mechanische Entkopplung der Reaktoranschlüsse
- Ausführung des Reaktors in Leichtbauweise
- Entwicklung eines geeigneten Wägemesssystems

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass die Kräfte- und Momenteneinwirkung entstehend aus Verspannungen in Folge von Wärmeausdehnungen durch gezielte thermische und mechanische Entkopplung des Systems verhindert werden sollen. In den nachfolgenden Kapiteln wird nun auf die verschiedenen Varianten im Detail eingegangen, welche maßgebend und von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung der realisierten Variante waren.

5.2.) Bestehender Versuchsreaktor Ausgangspunkt

5.2.1) Reaktorkonzept

Als Ausgangspunkt dieser Diplomarbeit dienen die bestehende Versuchsanlage, sowie der dabei verwendete Versuchsreaktor.



Abbildung 17: Reaktorschema alt (Deckel + Unterteil)

Bei diesem Reaktor handelt es sich um einen einfachen zweiteiligen Rohrreaktor. In Abbildung 17 sind die beiden Bohrungen am Reaktorunterteil, sowie am Reaktordeckel markiert, welche jeweils als Reaktoreintrittsbohrung, sowie Reaktoraustrittsbohrung verwendet werden. In diesen Gewindebohrungen war jeweils eine Einbauverschraubung für einen externen Schlauchanschluss positioniert. Um die Gasdichtheit des Reaktors gewährleisten zu können, werden an sämtlichen externen Anschlüssen (Druckmessung, Temperaturmessung, Gaseintritt, Gasaustritt) EPDM - Dichtungen verwendet.





In Abbildung 18 ist ein Schema des **Bestandsreaktors** ohne Deckel dargestellt. Der Reaktor besteht aus einem Innen- (Reaktorinnenteil) und Außenzylinder (Reaktoraußenteil), wobei der Innenzylinder herausnehmbar ist. Im Innenzylinder ist eine Glasfritte angebracht. Diese Gasverteilungsfritte ist mit Hilfe der Frittenverschraubung im Innenzylinder befestigt. Für die notwendige Gasdichheit sorgt die eingezeichnete Dichtung. Die Glasfritte verteilt das Gas im gesamten Festbettbereich und soll dadurch ausreichenden einen Wärmeaustausch zwischen und Wärmeträgerfluid dem thermochemischen Speichermaterial initiieren. Bei direkter Durchgasung des Festbettes ist sehr auf die Korngröße des verwendeten Speichermaterials zu achten, um

eine Funktionsfähigkeit des Reaktors sicherstellen zu können. Dieser Punkt wird in späteren Kapiteln noch genauer durchleuchtet.

5.2.2.) Problemanalyse und Diskussion

5.1.2.1.) Kräfte und Momente hervorgerufen durch Wärmeausdehnung

Anhand erster Versuchsmessungen mit dem bestehenden Reaktor wird festgestellt, dass die Kräfte und Momente, hervorgerufen durch Wärmeausdehnungen des Reaktors und der Reaktoranschlüsse, das Massesignal im Zeitverlauf dermaßen stark beeinflussen, dass keine exakte Messung durchführbar ist. Als Resultat erhält man ein stark oszillierendes Signal. Kleine Massenänderungen sind nicht feststellbar. Da sich der Reaktor bei einer bestimmten Temperatur immer gleich ausdehnt wäre es möglich dieses Problem mit einer geeigneten Kalibrierung zu umgehen.

5.1.2.2.) Platzierung Reaktoraustritt

Ein Problem, welches bei genauerer Betrachtung des Reaktors ersichtlich wird, ist der Reaktoraustritt, welcher sich am Reaktordeckel befindet. Bei jeder einzelnen Versuchsreihe muss der Reaktordeckel abgenommen werden, um das thermochemische Material im Reaktorinneren platzieren zu können bzw. der Austrittsschlauch muss vom Deckel abgenommen und beim erneuten Start einer weiteren Versuchsreihe wieder am Deckel angebracht werden. Das Problem dabei ist, dass es nicht möglich ist den Schlauch zweimal exakt auf die gleiche Art und Weise am Reaktor zu montieren. Sich auf diesen Fakt beziehend kann es ausgeschlossen werden, dass mit der bestehenden Reaktorkonstruktion jemals ein systematisch aufgebrachter Messfehler bestimmt werden kann.

5.1.2.3.) Einfluss Messtechnik

Eine weitere Problemstellung wird durch die am Reaktor angebrachte Messtechnik initialisiert. Auch diese hat auf Grund von Wärmeausdehnungen und diversen Umgebungseinflüssen einen Einfluss auf das Wägesignal. Die Thermoelemente und Druckmesssensoren sind direkt mit der Datenschnittstelle verbunden und es ist nicht möglich zu identifizieren was in diesem Messsystem tatsächlich mitgewogen wird. Nur eines ist zu diesem Zeitpunkt bereits klar. Sowohl die Temperatur-, als auch die Druckmessung führen in der bestehenden Ausführung zu einer nicht kalibrierbaren Beeinflussung des Massesignales. Die Wägung wird mit konventionellen Wägemesszellen durchgeführt.

5.1.2.4.) Feststoffaustritt

Ein weiteres beobachtetes Phänomen sind die relativ niedrigen zulässigen Gasgeschwindigkeiten, welche durch die extrem kleinen Korngrößen der Speichermaterialien in ihrer staubförmigen Reinform vorgegeben werden. Um ein Massesignal über den gesamten Reaktionsverlauf zu erhalten muss versucht werden den Feststoffaustritt aus dem Reaktor gezielt zu unterbinden. Bei dem in Abbildung 17 und 18 dargestellten bestehenden Reaktor sind keine Vorkehrungen gegen einen Materialaustritt vorgesehen. Ein Teil des pulverförmigen Speichermaterials verlässt den Reaktor, da es vom Arbeitsmedium, welches den Reaktor durchströmt, mitgerissen wird. Es ist daher zwingend notwendig bei der neu entwickelten Reaktorvariante nach den durchgeführten Versuchen eine Rückwaage durchzuführen, um eventuelle Masseänderungen zu detektieren.

5.3.) Pyrometerreaktor

5.3.1.) Reaktorkonzept



Abbildung 19: Pyrometerreaktor

Als Ausgangspunkt des in Abbildung 19 dargestellten Rohrreaktors wird die bestehende Versuchsanlage herangezogen und auf die unter 5.2.2.) aufgezeigte Problemanalyse eingegangen. Der Reaktor setzt sich aus den vier Komponenten Isolierteil, Reaktorunterteil, Reaktormittelteil, sowie dem Deckel zusammen. In der Ausführungsvariante als Pyrometerreaktor, wie aus Abbildung 5.3 ersichtlich, wird sowohl im Reaktoreintrittsbereich eine Fritte zur Verteilung des Arbeitsmediums platziert, als auch im oberen Bereich des Reaktoraustritts, um einen Feststoffaustritt aus dem Reaktor verhindern zu können.

5.3.2.) Problemanalyse und Diskussion

5.3.2.1.) Kräfte und Momente hervorgerufen durch Wärmeausdehnung:

Auch bei dieser Reaktorkonstruktion muss der Reaktoreintritt, sowie der Reaktoraustritt direkt am Reaktor über einen Schlauch angeschlossen werden. Es muss eine Lösung erarbeitet werden in welcher der Einfluss durch Wärmeausdehnungen entweder in einen systematischen Fehler umgewandelt werden kann oder gegen 0 minimiert werden kann. Wie aus Abbildung 19 (rechte obere Schnittabbildung) hervorgeht wird der Reaktoraustritt seitlich am Reaktor platziert. Durch diese Anpassung kann zumindest verhindert werden, dass der Schlauch bei jeder einzelnen Versuchsreihe neu am Reaktor montiert werden muss und diese daher unter geänderten Bedingungen stattfindet. Jedoch lässt sich schnell und klar analysieren, dass auch diese Variante keine optimale Lösung des undefinierten Reaktoranschlusses darstellt, da auch in diesem Fall eine Bestimmung des systematischen Fehlers, welcher durch den Einfluss des Reaktoreintrittschlauches und Reaktoraustrittschlauches auf das System wirken würde, nicht einfach und definitiv mathematisch zu bestimmen ist.

5.3.2.2.) Einfluss der Messtechnik

Um den Einfluss der Messtechnik zu verringern wird vor allem im Bereich der Temperaturmessung versucht eine berührungslose Alternative zu eruieren die Temperatur im Reaktorinneren zu messen. Dies soll mit Hilfe von sogenannten IR - Pyrometern geschehen. Ein Pyrometer nutzt zur Messung der Temperatur jene Wärmestrahlung, welche von jedem Körper ausgeht dessen Temperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes liegt. Bei steigender Temperatur schiebt sich die Intensitätskurve nach links zu kürzeren Wellenlängen, wodurch je nach Oberfläche und Material auf die Temperatur rückgeschlossen werden kann. (LUMA SENSE TECHNOLOGIES GmbH 2013)

In Abbildung 19 wird die Temperatur über die eingezeichneten Röhrchen, welche ins Reaktorinnere hineinragen, bestimmt. Die einzelnen Pyrometer werden rund um den Versuchsreaktor platziert und haben daher keinerlei Einfluss auf das System, was eine vollständige thermische und mechanische Entkopplung der Temperaturmessung zur Folge hätte. Um die Temperatur exakt pyrometrisch bestimmen zu können, muss die Emissivität der abstrahlenden Fläche genau bestimmt werden. Der Emissionsgrad kann sich durch massive Verschmutzung sehr stark verändern. Metallische Oberflächen sind nach ihrer Bearbeitung oft blank und es kann bei Änderung der Temperatur zu einer Oberflächenveränderung kommen. Ein noch größeres Problem stellen jedoch glänzende, metallische Oberflächen dar, da sie einen sehr hohen Reflektionsgrad haben und kaum Emission vorliegt. (LUMA SENSE TECHNOLOGIES GmbH 2013)

Diesem Problem könnte jedoch mit schwarzem Lack entgegengesteuert werden. Jedoch ist das Verhalten des Lacks bei Temperaturen um 500°C relativ schwierig abzuschätzen, was einen großen Messfehler nach sich ziehen könnte, wodurch ein entscheidender Nachteil dieser Form der berührungslosen Temperaturmessung identifiziert wurde. Ein weiteres Problem stellen die Wärmeverluste über den Querschnitt der Eintrittsröhrchen ins Reaktorinnere dar. An diesen Stellen kann der Reaktor nicht mit Isoliermaterial bzw. einem Heizdraht umwickelt werden, was zu zusätzlichen Verlusten führt. Abschließend kann diese Möglichkeit der Temperaturmessung durchaus als positiv und anwendbar bezeichnet werden. Sie wird jedoch im Zuge dieser Arbeit nicht realisiert, da sie nicht als das Optimum angesehen werden kann und doch einige Probleme und Nachteile in sich birgt.

5.3.2.3.)Feststoffaustritt

Ein Einbau einer zusätzlichen Fritte hat einen weiteren Druckverlust zu Folge. Jedoch ist die einzige Bedingung am Reaktoraustritt die Vermeidung von Kondensation. Da ohnehin nach dem Dehydratisierungsprozess je nach Speichermaterial Temperaturen von mindestens 300°C vorliegen stellt diese Anforderung kein wirkliches Problem dar. Aus Abbildung 19 ist ersichtlich, dass der Feststoffaustritt durch die zusätzliche Anbringung einer Gasverteilungsfritte direkt vor dem Reaktoraustritt unterbunden werden kann.

Im Zuge des Pyrometerreaktors wird auch erstmals der Gedanke gefasst, dass der Einsatz einer Präzisionsmesswaage mit hoher Genauigkeit ein paar entscheidende konstruktive Vorteile gegenüber dem Einsatz von Wägemesszellen mit sich bringt. In weiterer Folge werden daher in späteren Kapiteln die thermische Isolierung der Waage und die Suche nach einem geeigneten Isoliermaterial näher in Augenschein genommen. Als nächsten Schritt wird in den Kapiteln 5.4 und 5.5 versucht die aufgebrachten Kräfte und Momente auf den Reaktor zu bestimmen und in Folge dessen einen systematischen Messfehler auf das Messsystem zu definieren.

5.4.) Gezielte Aufbringung von Kräften am Reaktor durch den Einsatz von Kompensatoren

5.4.1.) Reaktorkonzept

Der nächste naheliegende Ansatz zur Verbesserung des Systems beziehungsweise zur Kompensierung der auf den Reaktor wirkenden Momente und Kräfte wird über einen gezielten Einbau von axialen Kompensatoren versucht zu realisieren. Die Schlauchanschlüsse werden hierbei durch einen Direktanschluss mittels eines Rohres durchgeführt. Grundgedanke des Einsatzes von axialen Kompensatoren ist die geplante Aufbringung von Kräften, welche sich einfach berechnen lassen und an Hand dieser Kräfte soll auf einen systematischen Messfehler rückgeschlossen werden können.

5.4.1.1.) Axialer Kompensator allgemeine Informationen

Ein axialer Kompensator ist geeignet Dehnungen in geraden Rohrleitungen aufzunehmen. Diese werden vor allem auch für gasdichte Rohrdurchführungen im Anlagenbau verwendet. In diesem speziellen Fall werden die Axialkompensatoren dazu verwendet, die durch die Wärmeausdehnung des Reaktors, sowie der Rohrausdehnung entstehenden Kräfte und Momente zu kompensieren. Wichtig beim Einsatz von axialen Kompensatoren ist, dass diese immer zwischen zwei Festpunkten eingebaut werden müssen. Wie aus Abbildung 20 ersichtlich wird, kann sich zwischen diesen beiden Festpunkten eine beliebige Anzahl an Führungslagern befinden, welche allerdings nur radiale Kräfte aufnehmen dürfen. Nach Auswahl eines geeigneten Herstellers kann mit der Dimensionierung des Kompensators begonnen werden.



Abbildung 20: Anordnungsmöglichkeiten für Axialkompensatoren (BOA Group 2013)

5.4.1.2.) Dimensionierung Kompensatoren:

Als Kompensator wird in diesem Fall ein Edelstahlkompensator der Firma BOA ausgewählt, da der Einsatz von Gummikompensatoren in diesem hohen Temperaturbereich nicht möglich ist. Die Dimensionierung und Ausführung des Kompensators wird anhand des technischen Datenblattes des Unternehmens durchgeführt. In Abbildung 21 ist das modellierte System zur Berechnung der aufgebrachten Kräfte auf den Reaktor dargestellt. Die roten Rechtecke stellen hierbei die beiden Axialkompensatoren dar. In diesem System wird als Basis der Pyrometerreaktor aus Kapitel 5.3.) herangezogen, welcher getrennt durch eine Isolierschicht auf einer Präzisionsmesswaage platziert ist. Der Reaktor ist am Isolierteil befestigt und das Isolierteil wird wiederrum durch Halterungen auf der Waage gehalten. Wie unter Abbildung 20 aufgezeigt wird, befinden sich die beiden Kompensatoren zwischen zwei Festpunkten. Es wird davon ausgegangen, dass der Reaktor auf der Präzisionsmesswaage der Rohrausdehnung
entsprechend nicht in axialer Richtung verschoben werden kann. Er ist auf der Waage in einer festen Position platziert.



Abbildung 21: Schema Reaktorkonzept Kompensatoren

Als ersten Schritt muss für die Reaktorausdehnung bzw. Rohrausdehnung ein entsprechender Wärmeausdehnungskoeffizient bestimmt werden, welcher von der Art des Materials und vom Temperaturbereich in welchem gearbeitet wird abhängig ist. Weiters muss die Rohrlänge zwischen den beiden Festpunkten bekannt sein, sowie die Temperaturdifferenz über das betrachtete Teilstück. Die Längenänderung des Rohres bzw. des Reaktors in Folge von Wärmeausdehnungen kann über die Gleichung 5-1 bestimmt werden:

$$\Delta_L = L_0 * \Delta T * \alpha_{MAT} \tag{5-1}$$

Die in Gleichung 5-1 berechnete Rohrausdehnung des Eintrittsrohres muss axial vom Kompensator aufgenommen werden können. Es wird davon ausgegangen, dass die Luft im Luftvorwärmer auf ca. 120°C vorgeheizt wird, um das Wärmeträgerfluid anschließend im Durchlaufüberhitzer auf maximal 450°C zu erhitzen. Sind alle benötigten Rohrausdehnungen am Reaktoreintritt bzw. am Reaktoraustritt bestimmt, so ist als nächstes auf Basis dieser Werte ein geeigneter Kompensator zu wählen.



Abbildung 22: Axialer Kompensator (BOA Group 2013)

Typ axialer Kompensator: BKT-7110 000 –DN 15 /PN 10 / +-A.ax 7/BI 140

In einem System haben Festpunkte die Aufgabe die im Rohrsystem auftretenden Kräfte sicher aufzunehmen. Die wesentlichen Belastungen, welche bei einem Einsatz unverspannter Kompensatoren zu berechnen sind lassen sich folgendermaßen unterteilen:

- Druckreaktionskraft F_{DR}: Ist jene Kraft welche das Bestreben hat den Reaktorbalg auseinanderzuziehen. Die Druckreaktionskraft lässt sich aus dem Produkt des vorherrschenden Druckes, sowie der Balgquerschnittsfläche A_B bestimmen
- Balgeigenwiderstandskraft F_{Et}: Ist jene Kraft, die vom Kompensatorbalg selbst einer Dehnung entgegensetzt wird. Der spezifische Balgeigenwiderstand C_{ax} ist den technischen Daten in Abbildung 22 zu entnehmen
- Rohrreibungskraft F_{LR}: Ist abhängig vom Rohrleitungsgewicht, sowie der Rohrlagerung und beläuft sich bei einem Reaktordirektanschluss auf 0,15 bis 0,5

Nach der Ermittlung aller drei Kraftkomponenten, welche im System wirken, kann die auf den einzelnen Festpunkt wirkende Kraft abgeschätzt werden. In unserem speziellen Fall wird dies einmal für den Reaktoreintritt durchgeführt. Die genaue Dimensionierung und Auslegung eines solchen Kompensators ist im Anhang A1 zu finden. In Gleichung 5-2 ist der Wert der aufgebrachten Kraft am Reaktoreingang angegeben

$$F_{HE} = F_{DRE} + F_{EtE} + F_{LRE} = 554,456N \tag{5-2}$$

Alle oben angeführten Betrachtungen wurden mit Hilfe des technischen Datenblattes der BOA Group zur Auslegung von Kompensatoren durchgeführt (BOA Group 2013).

Die Kraft F_{HE} stellt nun die auf den Reaktor wirkende Kraft in axialer Richtung dar. Der gewählte Rohraußendurchmesser wird anhand des kleinsten zur Verfügung gestellten Kompensatordurchmessers gewählt. Die Kraft wirkend am Reaktoraustritt wird in weiterer Folge nicht mehr bestimmt. Begründet wird das durch die ermittelten Probleme unter 5.4.2.).

5.4.2.) Problemanalyse und Diskussion

5.4.2.1.) Aufgebrachte Kraft durch Kompensatoren

Die in Gleichung 5-3 ermittelte Kraft auf den Reaktor ist einfach zu bestimmen und damit wäre das Problem der undefinierten Krafteinwirkung durch den Reaktoreintritts- und Reaktoraustrittsschlauch behoben. Das schlagende Problem warum Kompensatoren für diesen Anwendungsfall nicht geeignet sind, ist die Größe der durch den Kompensator auf das System aufgebrachte Kraft F_{HE} . Diese ist mit 554 N zu groß, wodurch keine exakte Messung eines Wägesignales mehr möglich wäre. Es ist daher nicht mehr notwendig die einwirkende Kraft am Reaktoraustritt rechnerisch zu ermitteln. Der oben angeführte Rechenweg würde sich auch auf den Reaktoraustritt anwenden lassen.

Eine entscheidende Erkenntnis ist jedoch aus den oben angeführten Betrachtungen zu gewinnen. Wenn es möglich ist die aufgebrachten Kräfte und Momente durch Wärmeausdehnungen exakt zu bestimmen, dann sollte es auch möglich sein einen systematischen Fehler zu bestimmen und dadurch eine funktionsfähige Wägemessung zu konstruieren. Diese Erkenntnis führt uns zugleich zur nächsten Ausführungsvariante.

5.5.) Rohrdirektanschluss am Reaktor



5.5.1.) Reaktorkonzept

Abbildung 23: Modellierung Direktanschluss Variante 1

Aufbauend auf den unter 5.3 und 5.4 gewonnen Erkenntnissen wird im folgenden Kapitel eine Variante mit Rohrdirektanschluss entwickelt. In dieser Variante wird versucht ein Modell zur Bestimmung der auf den Reaktor wirkenden Kräfte und Momente zu entwickeln. Abbildung 23 zeigt die betrachtete Problemstellung in einer modellierten Version. Das System ist statisch

bestimmt und besteht aus dem Reaktorgehäuse, sowie zwei an dem Reaktorgehäuse angeschweißten Trägern. Die Kräfte in x-Richtung haben in diesem Fall keinen Einfluss, da der Reaktor auf Kupferkugeln gelagert ist und sich das Rohr quasi frei in x-Richtung ausdehnen kann. Wichtig ist die Ausdehnung des Reaktors in y-Richtung und die dabei entstehenden Verspannungen an den Rohranschlusspunkten.

Anhand des Modells in Abbildung 23 wird ein Gleichungssystem erstellt, um die Einflüsse der Wärmeausdehnungen vereinfacht, mathematisch modellieren zu können. Das Gleichungssystem besteht aus 8 Gleichungen mit 8 Unbekannten und wird auf den folgenden Seiten definiert.

Reaktor:

$$(1)F_y = F_g + F_{RA} + F_{RE}$$
(5-3)

In x-Richtung kommt es zu keinen wärmebedingten Einflüssen auf die Wägemessung, da der Reaktor auf Bronzekugeln gelagert ist und die Reibung dieser Bronzekugeln in diesem Modell vernachlässigt wird, können sich die Rohre in x-Richtung voll ausdehnen. In Gleichung 5-3 werden alle auf den Reaktor wirkenden Kräfte in y-Richtung bestimmt. In Gleichung 5.4 wird das Momentengleichgewicht am Reaktor angeschrieben.

$$(2)M_{RE} = F_{RA} * (d_o - d_u) * 0.5 - M_{RA} - F_g * \frac{d_u}{2} + F_y * \frac{d_u}{2}$$
(5-4)

Oberer Träger:

Als nächster Teil des Systems wird der obere Teil des Trägers getrennt betrachtet. In den Gleichungen 5-5 und 5-6 werden wiederum das Kräftegleichgewicht in y-Richtung und das Momentengleichgewicht angeschrieben.

$$(3)F_{RA} + F_{y2} = F_{gA} \tag{5-5}$$

$$(4)M_{y2} = M_{RA} + F_{RA} * L_{0A} - F_{gA} * \frac{L_{0A}}{2}$$
(5-6)

Da aber am Ende des Gleichungssystems 8 Unbekannte zu berechnen sind, ist es notwendig noch eine weitere Gleichung für diesen Träger zu finden. Da sich der Reaktor in Folge von Wärmeausdehnungen in y-Richtung ausdehnt und sich diese Wärmeausdehnung über eine materialbedingte Längenänderung mit Gleichung 5-1 bestimmen lässt und man davon ausgeht, dass der Träger auf der rechten Seite des Systems fest eingespannt ist, lässt sich über Schnittgrößen und die Biegelinie des Trägers die Gleichung 5-8 ermitteln.

$$M_{yA(x)} = -F_{RA} * x - M_{RA} + q_A * x * \frac{x}{2}$$
(5-7)

Nebenbedingungen: $\Delta_{RA(L0A)} = 0 \Delta'_{RA(L0A)} = 0$

$$(5)\Delta_{RA}(x=0) = \frac{1}{E_{Ro}*I_y} * \left(F_{RA} * \frac{L_{0A}^3}{3} + M_{RA} * \frac{L_{0A}^2}{2} - \frac{q_A*L_{0A}^4}{8}\right)$$
(5-8)

Unterer Träger:

Dieselben Gleichungen lassen sich nun auch auf die gleiche Art und Weise für den unteren Träger anschreiben und sind in den Gleichungen 5-9 bis 5-11 angegeben.

$$(6)F_{RE} + F_{y1} = F_{gA} \tag{5-9}$$

$$(7)M_{RE} = -F_{RE} * L_{0E} + F_{gE} * \frac{L_{0E}}{2}$$
(5-10)

$$(8)\Delta_{RE}(x=0) = \frac{1}{E_{R0}*I_y} * \left(F_{RE} * \frac{L_{0E}^3}{6} + M_{RE} * \frac{L_{0E}^2}{2} - \frac{q_E*L_{0A}^4}{24}\right)$$
(5-11)

Ziel dieser Analyse ist es die auf das Wägesystem wirkende Kraft F_y bestimmen zu können und dann im Vergleich zur tatsächlichen durch den Reaktor auf die Waage aufgebrachten Gewichtskraft einen prozentuellen, relativen Fehler abschätzen zu können. Als Isoliermaterial wird SILCAPAN 45 MA verwendet. Nähere Ausführungen dazu können in darauffolgenden Kapiteln nachgelesen werden. Das Gewicht des Reaktors vor den Wärmeausdehnungen kann gemessen werden. Nun ist es möglich mit dem definierten Gleichungssystem die Kraft F_y und dadurch den Einfluss auf die Kraft F_g, welche bei Umgebungstemperatur vom Wägesystem gemessen wird, zu bestimmen. In weiterer Folge ist unter Abbildung 24 noch eine weitere Variante dargestellt. Der Unterschied zu Abbildung 23 ist lediglich, dass in dieser Darstellung die fixe Einspannung, sowie die Festlagerung vertauscht werden und im Anschluss wiederrum ein Gleichungssystem dafür aufgestellt werden kann.



Abbildung 24: Modellierung Direktanschluss Variante 2

| Kräfte/Momente | F _{RE} | M _{RE} | F _{RA} | M _{RA} | My | Δm_{s45} | F_{y2} | F _{y1} |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|------------------|----------|-----------------|
| Varianten | Ν | Nm | Ν | Nm | Nm | kg | Ν | Ν |
| Variante 1 | 1,81 | -0,48 | 0,60 | 0,60 | -0,13 | 0,25 | 2,06 | 0,85 |
| Variante 2 | -0,25 | 1,03 | 2,17 | -0,84 | -0,56 | 0,20 | 0,50 | 2,91 |

Tabelle 1: Gegenüberstellung Rohrdirektanschluss Variante 1 und Variante 2

In Tabelle 1 sind nun beide Varianten gegenübergestellt. Es wird hierbei von einer Reaktionstemperatur von ca. 350°C ausgegangen (konventionelle Magnesiumreaktion). Hieraus wird ersichtlich, dass der Lagerung keine entscheidende Rolle zugeordnet werden kann. Δm_{S45} stellt die jeweilige Differenz zum eigentlichen Massesignal bei Umgebungsbedingungen dar.

5.5.2.) Problemanalyse und Diskussion

5.5.2.1.) Relativer Fehler bei Rohrdirektanschluss:

relFehlerV1:=
$$\frac{\Delta \text{ m1}_{S45}}{\text{m}_{G} \text{ S45}} = 8.448\%$$
 (5-12)

relFehlerV2:=
$$\frac{\Delta \text{ m2}_{S45}}{\text{m}_{G}_{S45}} = 6.705\%$$
 (5-13)

An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass diese Variante ein paar entscheidende Nachteile aufweist, welche in weiterer Folge kurz erörtert werden. Die entscheidenden Faktoren und Annahmen, welche für die Berechnung dieses Modells herangezogen werden, sind bei einer tatsächlichen Realisierung genau einzuhalten, um einen solch geringen Messfehler von 6,7% zu erhalten, wie es bei der Variante 2 der Fall ist. Die Problematik dieser Modellierung ist definitiv die Genauigkeit und Vergleichbarkeit mit der Realität. Als erste Näherung kann dieses Modell jedoch zweifelsohne herangezogen werden, um eine erste Fehlerabschätzung zu realisieren. Es kann jedenfalls gezeigt werden, dass bei richtiger Lagerung des Systems und geeigneter Wahl der Längenverhältnisse der relative Fehler auf unter 10% des tatsächlichen Gewichtes gehalten werden kann.

Abschließend wird aber auch anhand dieses mathematischen Modells der vorherrschenden Kräfte und Momente klar, dass dieser Ansatz zwar theoretisch zu realisieren wäre, jedoch in der Praxis wohl kaum ein exakter systematischer Fehler zu ermitteln gewesen wäre. Zu ungenau ist das Modell und zu viele Annahmen müssen getroffen und genau eingehalten werden, um ein System mit Rohrdirektanschluss zu realisieren.

5.6.) Gasdichte Reaktorkammer

5.6.1.) Reaktorkonzept

Resultierend aus den Ergebnissen und den gewonnenen Erkenntnissen des einfachen Rohrreaktorsystems mit Direktanschluss des Reaktoreintritts- und Reaktoraustrittsrohres muss nun ein Umdenken stattfinden und versucht werden ein innovatives Reaktorsystem zu entwerfen, welches der mechanischen Entkopplung wieder ein Stück näher kommt, als dies bei den bisherigen Versuchen und Überlegungen der Fall war.



Abbildung 25: Reaktorkonzept Reaktorkammer

Das Reaktorkonzept der Reaktorkammer beschäftigt sich vor allem mit der totalen mechanischen Entkopplung des Systems. Dies betrifft sowohl die gesamte Messtechnik, wie auch den Reaktoraustritt. Von außen wird direkt ein Rohr an der Reaktorkammer angeschlossen. Die Verbindung zwischen Reaktorkammerwand und Reaktoraußenteil wird mit einer Kombination aus einem Rohr und einer kleinen Schlauchverbindung realisiert, um möglichst wenig Einfluss in Folge von Wärmeausdehnungen auf das System aufzubringen. Eine weitere entscheidende Komponente ist die Ausführung des Reaktorinnenteils, welcher zur Gasvorwärmung genutzt werden soll. Am Reaktoraustritt befindet sich eine berührungslose Verbindung zwischen Reaktoraustrittsrohr und Reaktorkammeraustrittsrohr. Dies ist die eigentliche Besonderheit dieses Systems. Auf Grund der gasdichten Reaktorkammer kann im Reaktorkammerinneren ein Unterdruck erzeugt werden, um sicher zu gehen, dass das gesamte ins System eingeströmte Wärmeträgerfluid das betrachtete Kontrollvolumen auch wieder

verlässt. Aus Abbildung 25 wird ersichtlich, dass sich dieses Konzept aus folgenden Hauptkomponenten zusammensetzt:

- Zweiteilige gasdichte Reaktorkammer
- Chemischer Reaktor
- Thermische Isolierteile
- Messtechnik zur Temperatur- , Druck- , und Wägemessung

5.6.1.1.) Zweiteilige gasdichte Reaktorkammer



Abbildung 26: Reaktorkammer Teil 1, Teil 2 und Schnitt Reaktordeckel

Die in Abbildung 26 dargestellte Reaktorkammer besteht aus zwei Hauptteilen und zwei Reaktordeckeln, sowie diversen Dichtungen. Fertigungstechnisch stellt die Konstruktion dieser Reaktorkammer eine große Herausforderung dar. Es muss nicht nur gewährleistet werden, dass sämtliche Reaktordeckeln absolut gasdicht sind. Gleichzeitig muss eine gasdichte Kabeldurchführung realisiert werden, um die Messsignale aus dem Reaktor abführen zu können. Die Ausführung als zweiteilige Reaktorkammer ist beim Aufbau der Konstruktion bzw. bei der Installation der Messtechnik ein entscheidender Vorteil. Sie dient vor allem auch dazu den Austausch einzelner Teile zu erleichtern. Die Bohrungen an der Reaktorkammer Teil1 dienen zur Messleitungsdurchführung der Temperatur- und Drucksignale auf die Messtechnikmontageplatte. Miteinander verbunden werden die beiden Kammerteile mit Hilfe des Reaktordeckels. Der Reaktordeckel wird mit sechs Schrauben und einer Gummidichtung am Reaktorkammerteil 2 montiert. Anschließend werden der Deckel und der Reaktorkammerteil 1 wird an der Vorderseite noch ein rechteckiger Deckel inklusive einer

Redesign eines Reaktors zur Analyse thermochemischer Speichermaterialien

weiteren Gummidichtung montiert, wodurch das gesamte Wägesystem ausgetauscht werden kann.

5.6.1.2.) Chemischer Reaktor

Das Kernelement dieser Ausführung stellt der chemische Reaktor dar. Er besteht aus 6 Teilen:

- Reaktoraußenteil
- Reaktorinnenteil
- Reaktorhauptdeckel
- Reaktordeckel
- Gasverteilungsfritte unten
- Gasverteilungsfritte oben

Im chemischen Reaktor findet die eigentliche thermochemische Speicherreaktion statt. Im Zuge dieser Ausführungsvariante werden diverse Änderungen am Reaktor vorgenommen. In der nachfolgenden Detailbetrachtung der einzelnen Bauteile werden Funktion und Vorteile gegenüber den bisherigen Ausführungen im Detail analysiert. In Abbildung 27 ist eine Zusammenstellungszeichnung des Reaktors, in welchem die oben angeführten Bestandteile des Reaktors beschriftet sind, dargestellt. Die Abbildung besteht aus einer Schnittdarstellung mit Schnittebene mittig durch den Reaktor, sowie einer Iso-Darstellung der zusammengefügten Reaktorkomponenten:



Abbildung 27: Chemischer Reaktor Ausführung Reaktorkammer



Reaktorinnenteil und Reaktoraußenteil:

Abbildung 28: Reaktoraußenteil (links) und Reaktorinnenteil (rechts) Ausführung Reaktorkammer

In Abbildung 28 sind der Reaktoraußenteil (links) und der Reaktorinnenteil (rechts) im Detail dargestellt. Der Reaktorinnenteil wird mit Hilfe eines Gewindes mit dem Reaktoraußenteil verschraubt. Um sicher zu gehen, dass die Gasdichtheit gewährleistet ist, wird am Reaktoraußenteil eine Nut für eine Dichtung vorgesehen. Im unteren Bereich des Reaktoraußenteils ist noch jeweils eine Bohrung für eine Druckmessung und eine Temperaturmessung vorgesehen. Diese Messpunkte liegen vor dem Durchtritt durch die Gasverteilungsfritte. Die Zuleitungsbohrung für das Wärmeträgerfluides befindet sich im oberen Teil des Reaktoraußenteils. Der Reaktorinnenteil hat die Funktion inne, das Arbeitsmedium zu erwärmen. Das Wärmeträgerfluid wird von oben durch die spiralenförmige Nut an der Außenseite des Reaktorinnenteils entlanggeführt, um anschließend von unten durch die Gasfritte (Abbildung 27) in den Reaktor einzuströmen. Der Vorteil dieser speziellen konstruktiven Ausführung liegt darin, dass das Reaktionsgas vor dem Reaktor nur noch auf ca. 120°C-150°C vorwärmt werden muss, um eine Kondensation des sich im Arbeitsmedium befindenden Wasserdampfes zu verhindern. Die restliche Wärmemenge wird dem Trägerfluid durch eine Beheizung des Reaktoraußenteils zugeführt. Die verschiedenen Beheizungsarten werden unter 5.8.) kurz andiskutiert, werden jedoch an dieser Stelle der Arbeit noch nicht genauer definiert. Die gasdichte Verbindung des Hauptdeckels mit dem Reaktorinnenteil wird durch eine Dichtung (Abbildung 27) gesichert. Die Nut dafür ist in Abbildung 28 (rechte Abbildung) ersichtlich.

Reaktorhauptdeckel und Reaktordeckel:

Am Reaktorhauptdeckel sind insgesamt 6 Anschlüsse für Thermoelemente vorgesehen, sowie ein Anschluss für eine Differenzdruckmessung. Entscheidendes Kriterium ist, dass nach Installation der Messtechnik diese möglichst unberührt bleibt und sich der Einfluss bei jeder Versuchsreihe durch Abnehmen des Hauptdeckels nicht immer wieder geringfügig verändert. Gelöst wird diese Problemstellung durch eine Aufteilung des Deckels in zwei Teile. Die Zugabe bzw. Entnahme des thermochemischen Materials kann lediglich durch Abnahme des Reaktordeckels mit Hilfe eines Vakuumsaugers durchgeführt werden. Der Hauptdeckel inklusive der gesamten am Reaktor installierten Messtechnik bleibt in diesem Fall unberührt.

Gasverteilungsfritte unten und oben:

Die Gasverteilungsfritte unten hat den Zweck der kontinuierlichen Gasverteilung über den gesamten Reaktorbodenbereich. Sie ist entscheidend, um eine gute Wärmeübertragung auf das Reaktorfestbett gewährleisten zu können. Die Gasverteilungsfritte im Reaktordeckel hat den Zweck den Feststoffaustritt aus dem Reaktor zu verhindern und ist daher von entscheidender Bedeutung, um überhaupt einen Messerfolgt erzielen zu können, da nur auf diese Weise gewährleistet werden kann, dass auch wirklich das gesamte im Kontrollvolumen sich befindende thermochemische Material im Reaktorinneren verbleibt und die betrachtete Reaktorkonstruktion nicht über den Austritt verlässt.

5.6.1.3.) Thermische Isolierteile

Wie aus Abbildung 25 erkennbar ist, gibt es grundlegend drei verschiedene Isolierteilkomponenten, die sich wie folgt einteilen lassen:

- Montageplatte Messtechnikkomponenten
- Thermische Isolierung Präzisionswaage
- Thermische Isolierung Reaktor

Alle Isolierkomponenten sind aus SILCAPAN 45MA gefertigt. Das Material zeichnet sich durch eine besonders geringe Rohrdichte, Wärmeleitung und trotzdem einer hohen mechanischen Festigkeit aus. Eine hervorragende Dämmwirkung qualifiziert das Material vor allem im Einsatzgebiet der thermischen Trennung zwischen Maschinen und Anlagen. Eine nähere Beschreibung und diverse technische Daten werden später genauer ausgeführt. (SILCA Service- und Vertriebsgesellschaft für Dämmstoffe GmbH 2013)

Montageplatte Messtechnik:



Abbildung 29: Montageplatte Messtechnik Ausführung Reaktorkammer

Die Grundidee hinter dem Konzept der Reaktorkammer wird klar, wenn der Nutzen der Montageplatte genauer betrachtet wird. Wie aus Abbildung 25 ersichtlich wird, liegt die Montageplatte auf der für die Wägemessung zuständigen Präzisionsmesswaage auf und wird daher mitgewogen. Der Zweck dieser Montageplatte ist die Platzierung sämtlicher Messtechnikkomponenten welche notwendig sind, um die Temperaturmessung, als auch die Druckmessung mechanisch zu entkoppeln. Die mechanische Entkopplung wird mit Hilfe von Funkplatinen durchgeführt, welche auf der Montageplatte platziert werden. Anders formuliert bedeutet dies, dass sämtliche Messtechnikkomponenten (Temperaturmessung, Druckmessung) mitgewogen werden und daher die auf den Reaktor durch die Messtechnik aufgebrachten Momente und Kräfte keinen Einfluss mehr auf das Wägesignal haben. Die Empfängermodule liegen unter der Montageplatte. Aus Abbildung 29 ist ersichtlich, wo der Montageplatz für die Messelektronik vorgesehen ist. Direkt auf der Montageplatte wird die thermische Isolierung für den thermischen Schutz der Montageplatte montiert. Dies ist notwendig, da die für die Wägung verwendete Präzisionsmesswaage nur für 40°C Umgebungstemperatur ausgelegt ist und im Reaktor Temperaturen bis zu 500°C vorherrschen müssen, um auch Versuche mit Calcium durchführen zu können.

Thermische Isolierung Präzisionswaage und thermische Isolierung Reaktor:

Die thermische Isolierung der Präzisionswaage dient rein dem thermischen Schutz des Präzisionsmessgerätes. Eine genaue Dimensionierung der Stärke des Isolierstoffes wird an dieser Stelle nicht ausgeführt, da das Konzept der Reaktorkammer nicht realisiert wird und sämtliche Beobachtungen und Erkenntnisse hierzu lediglich dem quantitativen Verständnis des Konzeptes dienen. Die thermische Isolierung des Reaktors hat den Sinn und Zweck möglichst wenig Wärmeenergie an die Waage abzugeben. Als Dämmmaterial wird wiederrum SILCAPAN 45MA verwendet.

Messtechnik zur Temperatur- Druck- und Wägemessung:

Prinzipiell kann die gesamte Messtechnik in eine Temperatur-, Differerenzdruck- und eine Wägemessung unterteilt werden. Nähere Ausführungen dazu können unter 5.7 nachgelesen werden.

Temperaturmessung:

Die Temperaturmessung am Reaktor wird durch den Einsatz von Thermoelementen realisiert. Die Platzierung der Thermoelemente wird erst im nachfolgenden Kapitel genauer beschrieben. Zur mechanischen Entkopplung werden (wie schon weiter oben ausgeführt) die einzelnen Signale, welche von den Thermoelementen ausgegeben werden an eine Funkplatine angeschlossen und von dort an einen Empfänger übertragen und erst danach zur Visualisierung in Lab-View verarbeitet. Wie aus Abbildung 29 ersichtlich ist, wird die Spannungsversorgung der Temperaturfunkplatine über einen Akku realisiert.

Druckmessung:

Die Druckmessung im Reaktor hat den Zweck der Messung der Druckverluste über die Gasverteilungsfritte, als auch über das Festbett des Reaktors. Dieses Differenzdruckmesssignal wird auf Basis eines Differenzdruckmessumformers realisiert. Nun ist nur noch das Problem der drahtlosen Signalübertragung zwecks mechanischer Entkopplung des Drucksignales zu lösen. Dies wird an Hand zweier Funktransreceiver umgesetzt. Ein Transreceiver wird hierbei als Sender und einer als Empfänger verwendet. Versorgt werden sowohl der Druckmessumformer, als auch der Sendetransreceiver über ein gemeinsames Akkupack.

Wägemessung:

Die Wägemessung wird in diesem Prinzip mit Hilfe einer Präzisionsmesswaage mit sehr hoher Genauigkeit realisiert. Ziel ist es z.B. den Masseverlust durch das Verlassen des Wasserdampfes bei einem Dehydratisierungsprozess über den Zeitverlauf verfolgen zu können. Wie an dieser Stelle schon klar sein dürfte liegt die größte Herausforderung darin die externen Einflüsse auf den Reaktor gegen 0 zu realisieren, um dadurch die tatsächliche Massenänderung des thermochemischen Materials visualisieren zu können.

5.6.2.) Problemanalyse und Diskussion

5.6.2.1.) Gasdichtheit der Reaktorkammer

Eine große Herausforderung bei der Realisierung des Reaktorkonzepts mit Reaktorkammer stellt die Dichtheit der Reaktorkammer dar. Es ist absolut unerlässlich eine vollständige Gasdichtheit der Kammer zu realisieren, da es nur so möglich ist einen Unterdruck in der Kammer zu schaffen und daher zu gewährleisten, dass tatsächlich das gesamte in die Reaktorkammer eingeführte Wärmeträgerfluid diese auch wieder verlässt. Konkret stellt auch die Realisierung einer gasdichten Kabeldurchführung aus der Reaktorkammer eine große Herausforderung dar. Durch diese Kabeldurchführung müssen die Signale des Funktransreceivers, sowie der Empfängerplatine der drahtlosen Temperaturmessung, als auch die auf den Reaktor angewendete Versorgung der Beheizungstechnik, sowie das Wägesignal durchführen. Dies setzt große fertigungstechnische Genauigkeit voraus. Resultierend aus dieser Erkenntnis wird auch diese an sich schon sehr ausgereifte Variante vorerst nicht realisiert.

5.6.2.2.) Einfluss Wärmeausdehnungen Reaktoreintritt

Ein weiteres Kriterium mit Verbesserungspotential ist die nach wie vor nicht vorhandene vollständige mechanische Entkopplung des Reaktoreintritts. In der nachfolgenden und abschließenden Variante unter 5.7.) wird im speziellen versucht auch diesen Schwachpunkt zu korrigieren. Der Einfluss bei der in diesem Kapitel betrachteten Ausführungsvariante kann minimiert werden, da das Wärmeträgerfluid nur noch auf ca. 120°C aufgeheizt werden muss und es daher nicht zu solch großen Wärmeausdehnungen und Wärmespannung innerhalb des Reaktoreintrittssystems kommen kann.

5.7.) Mechanische Entkopplung durch Einsatz von Siphonen

5.7.1.) Reaktorkonzept

Eine Vielzahl von interessanten Realisierungsmöglichkeiten und Ideen werden bereits unter 5.6.) aufgezeigt, welche daher in die abschließende und ausgeführte Variante der Reaktorkonstruktion miteinfließen.



Abbildung 30: Reaktorkonstruktion mit Siphon am Eingang und Ausgang

In Abbildung 30 ist das Reaktorkonzept mit Siphon am Reaktoreintritt und Reaktoraustritt dargestellt. Die Funktionsweise des Siphons ist grundsätzlich jene, dass mit Hilfe eines temperaturbeständigen Thermoöls der Gasaustritt vermieden wird und dennoch eine mechanische Entkopplung bei der Übertragung des Arbeitsträgermediums am Trägergaseintritt, sowie am Trägergasaustritt realisiert werden kann. Grundsätzlich lässt sich diese Variante in folgende Komponenten von unten nach oben aufteilen:

- Wägemessung
- Montageplatte für sämtliche Messtechnikkomponenten
- Thermische Isolierung Präzisionswaage
- Gehäuse für Präzisionswaage
- Reaktor
- Druckmessung
- Temperaturmessung
- Mechanische Entkopplung durch Siphonanschluss am Reaktoreintritt und Reaktoraustritt

5.7.1.1.) Wägemessung

Als Wägemesssystem wird auf Wägemesszellen verzichtet und eine Präzisionsmesswaage zum Einsatz gebracht. Wie sich auf Abbildung 30 erkennen lässt, liegt die Montageplatte, welche aus Isoliermaterial gefertigt ist, auf der Waage auf. Alle Komponenten, die sich auf der Montageplatte befinden und keinen externen nicht mitgewogenen Teil berühren, können daher in die Wägemessung mit aufgenommen werden und erzeugen keinen Messfehler. Zur Auslegung der Waage (Kapazität und Genauigkeit) müssen einige Auslegungen vorgenommen werden:

Gewichtsabschätzung der zu wiegenden Komponenten:

Mit Hilfe des 3-D Konstruktionsprogrammes Autodesk Inventor in welchem sämtliche Konstruktionszeichnungen angefertigt werden, kann das Volumen der einzelnen mitgewogenen Komponenten in erster Näherung ausreichend genau bestimmt werden. In Anhang A3 ist eine detaillierte Aufschlüsselung des auf die Präzisionswaage einwirkenden Gewichts angeführt. Anhand dieser Gewichtsabschätzung kann die Wahl der Präzisionswaage bezüglich benötigter Kapazität erfolgen. Es müssen folgende Teile in der Auslegung berücksichtigt werden:

- Reaktorinnenteil
- Reaktoraußenteil
- Hauptdeckel
- Deckel
- Anschlusskomponenten Messtechnik
- Messtechnikkomponenten
- Montageplatte Messtechnik Waage
- Isolierteil 1 Waage
- Isolierteil 2 Waage
- Anschlusskomponenten
- Abfangrohre Messtechnik
- Siphon oben Teil 1
- Siphon unten Teil 2
- Speichermaterial
- Heizdraht
- Kleinmaterial (Druckschläuche, Thermoelemente, Schraubenmaterial, Dichtungen, Sintermembran, usw.)

Ein 6-prozentiger Aufschlag für Kleinmaterial ist ebenfalls in der Auslegung enthalten, wodurch ein Gesamtgewicht von 5,969 kg erzielt wird. Als erstes Auslegungskriterium für das Wägemesssystem kann nun angenommen werden, dass die Waage mindestens eine Kapazität von 6 kg aufweisen muss. Details über die Auslegung sind dem Anhang A3.1 zu entnehmen.

Benötigte Genauigkeit der verwendeten Präzisionsmesswaage:

Ein weiteres Auslegungskriterium stellt die benötigte Messgenauigkeit der Waage dar. Hierzu ist eine Abschätzung der Massenänderung nach einem Dehydratisierungs- bzw. Hydratisierungsprozess notwendig. Im Anhang A3.2 sind dafür die erforderlichen Definitionen und Berechnungen nachzuschlagen. Es wird dabei davon ausgegangen, dass der Reaktor nur bis zur Hälfte der maximal möglichen Füllmenge mit Speichermaterial befüllt werden darf, was einem Volumen $V_{Schütt}$ von 0,362 Litern entspricht. Die Schüttgutdichte $\rho_{Schütt}$ des verwendeten Speichermaterials ist aus dem Datenblatt zu entnehmen. Hauptauslegungskriterium dabei ist die Massenänderung des Speichermaterials in Folge eines Wasserdampfaustrittes bzw. einer Wasserdampfaufnahme im Zeitverlauf. Daraus resultierend ist es notwendig ausreichend große

Mengen an Reinmaterial im Reaktor platzieren zu können. Anhand von Gleichung 5-14 kann die Masse an Reinmaterial im Reaktor ermittelt werden.

$$m_{Rein} = m_{Schütt} * \frac{(\rho_{Schütt} - \rho_{WTF})}{(\rho_{Rein} - \rho_{WTF})}$$
(5-14)

Um das Wägesystem auslegen zu können muss ein Referenzmaterial herangezogen werden. Es wird im Zuge dieser Arbeit für alle weiteren Ausführungen granuliertes Magnesiumoxid 82600, sowie Magnesiumhydroxid 87250 verwendet. Geht man nun davon aus, dass die volle Füllmenge von 0,362 Litern an Schüttung verwendet wird, so ergibt sich eine maximale Füllmenge an reinem Magnesiumoxid von 0.117 kg bzw. an reinem Magnesiumhydroxid von 0,152 kg.

Wird als Ausgangsmaterial Magnesiumoxid verwendet, so kann mit Hilfe der Gleichungen 5-15 bis 5-17 das dabei entstehende Hydrat bzw. die Masse des dabei entstehenden Hydrats bestimmt werden. Bei Verwendung von 50g Calciumoxid bzw. Magnesiumoxid ergibt sich eine Massenänderung an aufgenommenem H₂O von 16,05 g bzw. 22,32g (siehe Anhang A3.2).

Um diese Kalkulation durchführen zu können müssen zuerst die molaren Massen der beteiligten Reaktionspartner bekannt sein, um sich daraus die Stoffmenge des Dehydrats auszurechnen:

$$Stoffmenge \ Dehydrat = \frac{Masse \ Dehydrat}{Molare \ Masse \ Dehydrat}$$
(5-15)

Als nächsten Schritt ist die benötigte Masse an Wasserdampf zu bestimmen, um die thermochemische Entladereaktion durchführen zu können:

Benötigte Masse
$$H_20$$
 = Stoffmenge Dehydrat * Molare Masse H_20 (5-16)

Abschließend kann noch die Menge an entstehendem Hydrat ermittelt werden:

Enstehendes Hydrat = Molare Masse Hydrat * Stoffmenge Dehydrat(5-17)

Da es sich hierbei um eine chemische Umkehrreaktion handelt, kann auch ein Dehydratisierungsprozess durchgeführt werden. Dieser ist anhand der Gleichungen 5-18 bis 5-20 beschrieben und wird im Anhand A3.2 anhand eines konkreten Beispiels durchgeführt. Zunächst ist hierbei die Stoffmenge an Hydrat zu bestimmen:

$$Stoffmenge Hydrat = \frac{Masse Hydrat}{Molare Masse Hydrat}$$
(5-18)

Als nächsten Schritt ist die Masse an aus der thermochemischen Speicherreaktion austretendem Wasserdampf zu ermitteln:

Entstehende Masse
$$H_2O$$
 = Stoffmenge Hydrat * Molare Masse H_2O (5-19)

Abschließend kann noch die Menge an entstehendem Dehydrat berechnet werden:

$$Enstehendes \ Dehydrat = Molare \ Masse \ Hydrat \ x \ Stoffmenge \ Hydrat \qquad (5-20)$$

Basierend auf dem in Anhang A3.2 ermittelten Werte von 22,32 mg Massenänderung des Speichermaterials ist es notwendig ein Präzisionsmessgerät mit hoher Kapazität und gleichzeitig hoher Messgenauigkeit und Ablesbarkeit zu finden. Resultierend aus diesen gewonnenen

Erkenntnissen wird eine Präzisionsmesswaage der Firma Satorius verwendet, da diese den besten Preis/Leistungskoeffizienten vorzuweisen hat. Key-Facts:

- - Kapazität 6 kg • Messgenauigkeit 10 mg

 - Serielle Schnittstelle RS 232 zur Kommunikation mit LabView

5.7.1.2.) Montageplatte Messtechnikkomponenten:

Die Montageplatte für die Messtechnikkomponenten wird schon unter 5.6.1.3.) im Detail betrachtet. In diesem Kapitel wird lediglich auf die Änderungen und Adaptierungen im Vergleich zum Vorgängermodell eingegangen und die Befestigung der Messtechnikplatte auf der Präzisionsmesswaage kurz erläutert.



Abbildung 31: Montageplatte Messtechnik Ausführung Siphon

Auf der Montageplatte werden sämtliche Messtechnikkomponenten montiert, welche für die mechanische Entkopplung des Systems notwendig sind. In Abbildung 31 ist zu erkennen, welche Komponenten dies sind und wo sie platziert werden. Sämtliche Thermoelemente werden hierzu auf ein drahtloses Eingabemodul für Thermoelemente geführt, welches über 8 Differenzialeingänge verfügt. Das Empfängermodul kann direkt mit einem PC-USB Port verbunden werden und die Temperaturen können über vorgefertigte Driver in Lab-View visualisiert werden. Versorgt wird die Sendeplatine über eine 5V Powerbank, welche normalerweise zur Versorgung konventioneller Handys oder MP3-Player verwendet wird. Auf der rechten Seite in Abbildung 31 sind der Differenzdruckmessumformer, sowie die Sendeplatine angebracht. Der Druckmessumformer liefert ein Normsignal 0-10V am Ausgang. Dieses Normsignal wird vom Transreceiver (Sender) an den Transreceiver (Empfänger) per Funk übertragen. Da beide Geräte die gleiche Spannungsversorgung benötigen, werden diese gemeinsam über einen eigens konzipierten Lithium-Ionen-Akku versorgt. Dieser besteht aus vier Zellen mit jeweils 3,6V (14,4 V Gesamtnennspannung) Nennspannung und einer Maximalspannung von 4,2V (16,8 V Gesamtmaximalspannung) bei einer Kapazität von 2600 mAh. Im hinteren Bereich der Montageplatte werden noch die Kabelabfangrohre für die



Verkabelung der Thermoelemente, sowie die Schläuche der Differenzdruckmessung angebracht.

Abbildung 32: Verbindung Montageplatte mit Präzisionsmesswaage

Anhand Abbildung 32 wird gezeigt, dass die Montageplatte fest mit der Präzisionsmesswaage über 4 Stutzen verbunden ist und daher nicht auf der Waage verrutschen kann. Die Form der Montageplatte und die daraus resultierenden Ausschnitte an der Vorderseite werden aus Gründen der Gewichtsersparnis realisiert. Die Montageplatte stellt eine der wichtigsten Komponenten der gesamten Anlage dar, da sie das Verbindungsglied zwischen Reaktor und Waage darstellt und eine besonders präzise Fertigung dieser Komponenten unerlässlich ist. Als Material wird das keramische Dämmmaterial SILCAPAN 45MA verwendet.

5.7.1.3.) Thermische Isolierung Präzisionsmessgerät

Da bis zu 450°C Gastemperatur benötigt werden, um bei Ca(OH)₂/CaO geeignete Reaktionsbedingungen zu erreichen und die Präzisionsmesswaage nur für eine Umgebungstemperatur im Dauerbetrieb von maximal 40°C konstruiert ist, muss die Waage vor zur hohen Temperaturen geschützt werden. Als Isoliermaterial wird, wie schon in vorangegangenen Kapiteln mehrfach erwähnt, der Dämmstoff SILCAPAN 45MA verwendet. Dieses Dämmmaterial zeichnet sich durch eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit Lamda, bei trotzdem noch relativ hoher Biegefestigkeit und Druckfestigkeit aus und erfüllt daher exakt die Anforderungen, die im Zuge dieses Versuchsaufbaus an das Isoliermaterial gestellt werden müssen. In Tabelle 2 sind die wichtigsten technischen Daten des Isolierstoffes in tabellarischer Form angegeben. (SILCA Service- und Vertriebsgesellschaft für Dämmstoffe GmbH 2013)

Redesign eines Reaktors zur Analyse thermochemischer Speichermaterialien

| Materialbezeichnung | 10. | SILCAPAN 140 | SILCAPAN 400 | SILCAPAN 45MA | |
|-------------------------------------|--|--------------|------------------------|------------------------------|--|
| Klassifikationstemperatur | °C | 140 | 400 | 900 | |
| Rohdichte | kg/m ³ | 1.450 | 870 | 450 | |
| Druckfestigkeit MPa | | 42 | 9,3 | 6,2 | |
| Biegefestigkeit (Längsrichtung) MPa | | 15 | 7,6 | 3,8 | |
| E-Modul (Längsrichtung) MPa | | 2.500 | 4.200 | - | |
| Brandverhalten nach DIN 4102 | verhalten nach DIN 4102 Baustoffklasse | | A1 | - | |
| Wärmeleitfähigkeit λ (W/mK) | 100 °C | 0,25 | 0,19 | 0,09 | |
| bei t _m | 200 °C | - | 0,21 | 0,10 | |
| | 300 °C | - | 0,23 | 0,11 | |
| Standardformate | Lange mm | 2.530/3.130 | 2.500/3.000 | 2.440 | |
| | Breite mm | 1.280 | 1.250 | 1.220 | |
| | Dicken mm | 4/6/8/10/12 | 6/8/10/12/15/ 20/25 | 12,7/19,1/25,4/ 38,1/50,8 | |

Tabelle 2: Technische Daten SILCAPAN ((SILCA Service- und Vertriebsgesellschaft für Dämmstoffe GmbH 2013)

Für die wärmetechnische Grobauslegung des Isoliermaterials wird folgendes Modell als erste Näherung herangezogen. Ziel dieser Auslegung ist es die Dicke des benötigten Isoliermaterials zu bestimmen, um ausreichend thermischen Schutz für die Waage erzielen zu können. Ein weiteres Kriterium stellt natürlich das Gewicht des Isoliermaterials dar. SILCAPAN 45MA überzeugt nicht nur durch seine außergewöhnlichen thermischen Eigenschaften. Es hat im Vergleich zu anderen thermischen Isolierung eine sehr geringe Dichte und daher ein verhältnismäßig geringes Gewicht.

Modellierung:



Abbildung 33: Modell Abschätzung thermische Isolierung

In Abbildung 33 ist das Modell zur Berechnung der Isolierschichtdicke dargestellt. Hierbei tritt das Wärmeträgerfluid mit der Temperatur v_{GV} in den Reaktor ein. Die Vorwärmung des Wärmeträgerfluides ist notwendig, um eine Auskondensierung der feuchten Luft zu verhindern. Innerhalb des Reaktors wird das Wärmeträgerfluid auf die Temperatur v_{GE} erwärmt, welche die benötigte Temperatur für den Reaktionsprozess darstellt. Im Modell wird angenommen, dass die Temperatur über den Radius durch gezielte Anbringung einer Heizschnur zugeführt wird. Die Zuführung der eingebrachten Wärmeenergie wird als ideal angesehen. Wärmeverluste können daher nur am Reaktorboden, sowie Reaktordeckel entstehen. Wichtig für die Abschätzung der Isolierschichtdicke ist vorerst nur die Abschätzung der Wärmestromverluste. In dieser idealisierten Betrachtung wird nicht berücksichtigt, dass die Isolierung durch die Umgebung grundsätzlich noch gekühlt wird.

Die Auslegung der Isolierschicht ist im Anhang A4 zu finden. Zunächst muss die Wärmestromdichte abgeschätzt werden, die der Reaktor sowohl über den Reaktordeckel, sowie den Reaktorboden an die Umgebung abgibt. Die Verlustwärme setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Zunächst ist die Wärmeenergie anhand Gleichung 5-21 zu bestimmen, die vom Wärmeträgerfluid zwischen Eintritt und Austritt abgegeben wird.

$$Q_{V1} = m_{WTF} * c_{pWTF} * (\vartheta_{GE} - \vartheta_{GA})$$
(5-21)

Bei Gleichung 5-21 ist darauf zu achten, dass sowohl der Massenstrom, wie auch die spezifischen Wärmekapazität von der Temperatur abhängig sind. Zusätzlich zu Qv1 muss noch ein weiterer Wärmeverlust berücksichtigt werden. Unter der Annahme, dass die gesamte zugeführte Wärmemenge Qzu am Reaktormantel zugeführt wird (Keine Wärmeverluste am Reaktormantel) und der gesamte Reaktor kontinuierlich auf ca. 500°C erhitzt werden soll, kann bestimmt werden, welche Wärmemenge der Reaktor am Deckel und Boden wieder an die Umgebung abgibt. Diese Anheizleistung PA kann vereinfacht als Qzu verstanden werden, wodurch sich ein weiterer Wärmestromdichteverlust pro m² bestimmen lässt. Wenn wir nun annehmen, dass zusätzlich zu den Wärmeverlusten durch den Temperaturverlust des Arbeitsmediums noch Wärmeverluste während des Aufheizen des Reaktors in Höhe von 10% der zugeführten Wärmemenge über den Reaktordeckel und Reaktorboden abgeführt werden, erhält man jene Wärmestromdichte, um die Isolierschichtdicke dimensionieren zu können. Wie aus Anhang A4 ersichtlich wird erhalten wir unter den dort getroffenen Annahmen einen Wärmestromdichteverlust von 1330 W/m². Abschließend kann die Isolierschichtdicke mit Gleichung 5-22 ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, dass sich die Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen verändert. Dies muss in den Auslegungsrechnungen berücksichtigt werden. Als Zieltemperatur werden 20°C festgelegt.

$$q_V = \frac{\lambda}{s} * \Delta T \tag{5-22}$$

Da es das Isoliermaterial lediglich in festen Plattendicken verfügbar ist, wird eine Dicke von 50,8 mm gewählt. Zusätzlich kommen noch 3,7 mm Isolierschicht der Messtechnikmontageplatte hinzu, was zusammengerechnet eine Dicke von 54,5 mm ergibt. Aus Anhang A4 wird ersichtlich, dass sich eine theoretische Isolierschichtdicke von 38,795 mm bestimmen lässt, was eine Reserve von knapp 40,5% bedeutet.

Redesign eines Reaktors zur Analyse thermochemischer Speichermaterialien



Abbildung 34: Isolierteil Waage

Der Isolierteil besteht aus einem Montagezylinder für den Reaktor und dem thermischen Isolierteil zum Schutz der Präzisionswaage. Die Isolierung ist zweiteilig ausgeführt und wird über Stecktechnik miteinander verbunden. In Abbildung 34 sind sowohl die Konstruktion, wie auch ein Bild des bereits gefertigten Originalteiles angegeben.

5.7.1.4.) Gehäuse für Präzisionswaage

Im Unterschied zur Variante mit geschlossener, gasdichter Reaktorkammer in 5.6.) sind die Anforderungen an das Gehäuse in diesem Konzept deutlich geringer, da es in der ausgeführten Variante lediglich den Nutzen hat eine Montageplattform für die Isolierteile des Reaktors zu bilden und gleichzeitig das Reaktorsystem in eine kompakte und optisch ansprechenden Form zu bringen. In diesem Kapitel wird die fertigungstechnische Realisierbarkeit näher in Augenschein genommen und dahingehend angepasst. Unter 5.6.) wurde das Gehäuse als ein kompletter Teil dargestellt. Dies diente jedoch nur der schematischen Demonstration der benötigten Besonderheiten. Es wurde keine Rücksicht auf die Fertigung genommen. Bei der tatsächlichen Herstellung muss das Gehäuse in folgende Hauptkomponenten aufgeteilt werden:

- Grundplatte Gehäuse
- Grundplatte Waage
- Höhenverstellbare Gehäusefüße
- Seitenwände
- Rückwand
- Deckplatte Gehäuse

Die in Abbildung 35 dargestellte Grundplatte stellt das zentrale Element des Gehäuses dar.



Abbildung 35: Grundplatte Gehäuse

Als erster Schritt wird in Abbildung 36 die Grundplatte für die Präzisionswaage mit 6 Sechskantschrauben fest mit der Gehäusegrundplatte verschraubt. Weiters werden vier höhenverstellbare Gehäusefüße auf der Bodenplatte angebracht, da es für eine korrekte Wägung absolut unerlässlich ist die Waage waagrecht auszurichten. Die 4 Füße werden aus Kunststoff gefertigt und können über ein Gewinde höhenverstellt werden. Die Fertigung kann auf einer konventionellen Drehbank mit Spezialwerkzeug für Kunststoffbearbeitung durchgeführt werden. Für die Grundplatte der Waage wird ein 1mm dickes Stahlblech verwendet.



Abbildung 36: Zusammenbau Gehäuse Präzisionsmesswaage Schritt 1

In Abbildung 37 werden in die in die Grundplatte eingefrästen Fugen die beiden Seitenteile, sowie die Rückwand hineingesteckt und durch gezielte Schweißpunkte fix mit der Grundplatte verbunden. Ein wichtiges Kriterium bei der Fertigung des Gehäuses stellen eben diese Schweißverbindungen dar, da darauf geachtet werden muss, dass der Winkel von 90 Grad exakt eingehalten wird, da das Gehäuseinnenmaß exakt eingehalten werden muss. Zusätzlich werden auch die beiden Führungsschienen für die Waage mit der Grundplatte außen verschweißt. Auch hier ist eine Punktverschweißung ausreichend.



Abbildung 37: Zusammenbau Gehäuse Präzisionsmesswaage Schritt 2

In der Rückwand ist eine Kabeldurchführung vorgesehen, um die Messwerte von den Empfängerplatinen auf die Lab-View-Visualisierungsschnittstelle zu führen. Die Anforderungen an diese Kabeldurchführung sind jedoch nicht mehr mit jener aus Kapitel 5.6.) zu vergleichen, da die Gasdichtheit keine Grundvoraussetzung für die Funktionsfähigkeit des Gesamtsystems darstellt. Die oberen drei Bohrungen an den beiden Seitenteilen dienen der Montage einer Plexiglasabdeckung, während die zwei darunterliegenden dafür gedacht sind über jeweils zwei keilförmige Stifte die Montageplatte für die Messtechnikkomponenten anzuheben und dadurch die Waage bei nicht Gebrauch zu entlasten.



Abbildung 38: Deckplatte Gehäuse

In Abbildung 38 ist die Deckplatte des Gehäuses dargestellt. Diese wird als Grundplatte für sämtliche externe Isolierteile, welche zur Isolierung des Reaktors verwendet werden, genutzt. Diese Platte kann grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten gefertigt werden. Die erste Möglichkeit besteht darin den Basisteil und den schmalen Vorderteil aus einer Stahlplatte zu fertigen, indem man einfach rechts und links die beiden Stücke in einer CNC-Fräseanlage entfernt. Anschließend werden die beiden Abstandhalter mit der schmalen Vorderseite verschweißt. Es besteht aber auch die Möglichkeit den Basisteil und die schmale Vorderseite getrennt zu fertigen. Die beiden Bohrungen im vorderen Teil der Basisplatte werden wiederrum zur Montage einer Plexiglasabdeckung benötigt.

In Abbildung 38 ist weiters ersichtlich, wo die Deckplatte mit dem Gehäuse verschweißt wird. Ein Schweißpunkt ist hierbei entweder zwischen der Innenseite des Abstandhalters und der Seitenwand zu setzen oder, wenn nicht anders möglich, an der Außenseite. Im hinteren Bereich wird die Deckplatte mit der Gehäuserückwand verschweißt.

Als Ergebnis erhält man das unter Abbildung 39 dargestellte Gehäuse, welches eine geeignete Plattform zur Realisierung der Reaktorkonstruktion darstellt und aus Stahl gefertigt wird. Da sämtliche Teile, bis auf die Deckplatte, mit einer Dicke von 4 Millimetern ausgeführt werden, stellt das Gewicht keine entscheidende Komponente dar und es kann aus Kostengründen auf eine Fertigung aus Aluminium verzichtet werden.



Abbildung 39: Zusammenbau Präzisionsmesswaage Schritt 3

5.7.1.5.) Reaktor mit spiralförmiger Wärmeträgervorwärmung

Die grundsätzliche Ausführung unterscheidet sich kaum von jener, die unter 5.6.) bereits vorgestellt wurde. Jedoch gilt es bei der Realisierung des Reaktors eine Detailanalyse bezüglich des Druckverlustes in der spiralenförmigen Gasvorwärmung durchzuführen. Weiters ist dafür Sorge zu tragen, dass das Wärmeträgerfluid die Temperatur von ca. 450-500°C vor Eintritt der ersten Gasverteilungsfritte erreicht. Ziel muss es sein die Beheizungsfläche des Arbeitsmediums zu vergrößern, um so einen größeren Temperatursprung erzielen zu können. Dieses Auslegungskriterium legt fest wie weit das Fluid nun tatsächlich vorgewärmt werden muss bevor es in den Vorwärmeprozess einströmt. Der Aufbau des Reaktors setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Reaktoraußenteil
- Reaktorinnenteil
- Reaktorhauptdeckel
- Reaktordeckel
- Gasverteilungsfritte unten
- Gasverteilungsfritte oben

Dieser Aufbau unterscheidet sich in einer groben Betrachtung nicht vom in 5.6.) gewählten Konstruktionsansatz. Folgende Punkte werden auf den folgenden Seiten im Detail untersucht:

- Anschlusstechnik Reaktor
- Vergrößerung der Heizfläche zur Erwärmung des Wärmeträgerfluides
- Druckverlust Gasvorwärmung



Abbildung 40: Iso-Darstellung Zusammenstellung Reaktor Gasvorwärmung spiralenförmig

In Abbildung 40 ist der Reaktor in einer Iso-Darstellung mit sämtlichen Anschlusselementen abgebildet. Die Anschlussrohre für die Druck und Temperaturmessung werden benötigt, um eine Berührung der Thermoelementdrähte und Druckschläuche mit nicht mitgewogenen wägesystemexternen Komponenten und eine dadurch auftretende Kräfteoder Momentenaufbringung auf den Reaktor zu vermeiden. Diese Teile werden allerdings in einer ersten Ausführungsvariante nicht benötigt, da sämtliche Isolierteile des Reaktors vorerst nicht realisiert werden. Nähere Ausführungen über Temperatur- und Druckmessung können im nachfolgenden Kapitel nachgelesen werden. Weiters kann aus Abbildung 40 noch entnommen werden, dass sowohl der Reaktorhauptdeckel mit dem Reaktorinnenteil und der Reaktordeckel mit dem Reaktorhauptdeckel durch eine Dreipunktverschraubung miteinander verbunden werden. Ein solches Anschlussstück setzt sich aus einem geraden Einschraubstutzen, sowie einer Überwurfmutter und einem EO-Schneidring zusammen. Durch seine Form und Anbringung dringt der multifunktionale Schneidring eine vordefinierte Tiefe in das Anschlussrohr ein und gewährleistet so eine gasdichte Verbindung. In Abbildung 41 sind die drei auftretenden Effekte bei einer EO-Progressivringverschraubung dargestellt:

1.) Die beiden vorderen Schneiden dringen nach der Anbringung der Überwurfmutter gezielt in das Rohr ein, wodurch eine sichere Haltefunktion und die Abdichtung gewährleistet werden kann.

2.) und 3.) Im hinteren Bereich wird das Rohr durch eine vertikale Kraft, welche durch die Stauchung des Schneidringes erzielt wird, eingespannt. (Parker GmbH)

Alle messtechnischen Anschlüsse sind mit Hilfe der Anschlusstechnik der Firma Parker realisiert.



Abbildung 41: EO-Schneidring Effekte (Parker GmbH)

Vergrößerung der Heizfläche zur Erwärmung des Wärmeträgerfluides:



Abbildung 42: Schnitt Zusammenstellung Reaktor Ausführung Siphon Gasvorwärmung spiralenförmig

Wie unter Abbildung 42 dargestellt, wird im Vergleich zur Variante unter 5.6 versucht die Heizfläche gezielt nochmals zu vergrößern. Dies wird durch einen zusätzlich eingebrachten Steg, der die halbkreisförmige Spirale nochmals in zwei Teile teilt, realisiert.

Druckverlust über spiralenförmigen Gaskanal:

Annahmen:

- Länge des Gaskanals wird mit 8x Umfang des Außendurchmessers des Reaktorinnenteiles angenommen
- Das Wärmeträgerfluid wird der Einfachheit halber als trockene Luft angenommen
- Das Arbeitsmedium soll im Gaskanal von 120°C auf 450°C erwärmt werden
- Es ist mit den Stoffdaten im Mittel zu rechnen
- Es werden jeweils zwei trapezförmige Gaskanäle gleichzeitig angeströmt
- Als charakteristische Größe wird der hydraulische Durchmesser d_H verwendet

Diesmal wird ein Sintermembran als Gasverteilungsfritte verwendet. Dies hat den Vorteil, dass die Fritten wesentlich dünner ausgeführt werden können. Nach Bestimmung und Festlegung aller geometriespezifischen Annahmen ist als erster Schritt die Wärmeträgerfluidgeschwindigkeit und daraus resultierend die Reynoldszahl des Mediums zu bestimmen (Gleichung 5.21)

$$Re = \frac{w_{ML}*d_H}{v_{ML}}$$
(VDI-Wärmeatlas 2013)
(5-21)

Anhand der Reynoldszahl lässt sich festlegen, ob die Strömung im System laminar, turbulent oder im Übergangsbereich liegt. Da bei geringen Volumenströmen von maximal 9 Litern/Minute die Reynoldszahl deutlich unter 2300 liegt, ist von einer vollständig laminaren Strömung auszugehen. Die Druckverluste im Rohr können weiters mit Hilfe von Gleichung 5-22 bestimmt werden.

$$\Delta p_V = \zeta_G * \rho_{ML} * \frac{w_{ML}^2}{2}$$
(5-22)

 ζ_G stellt den Widerstandsbeiwert dar, welcher von diversen Faktoren, wie der Reynoldszahl, der Geometrie des Gaskanals, sowie diversen Verzweigungen, Richtungs- oder Querschnittsänderungen abhängig ist. Unter den getroffenen Annahmen wird unter Anhang 5 ein Druckverlust von ca. 4,9 mbar bei einem Volumenstrom von 2 Litern/Minute ermittelt. Bei einer Erhöhung des Volumenstroms auf 9 Liter/Minute, was in etwa den maximalen Volumenstrom innerhalb der Anlage darstellt, erhöht sich der Druckverlust jedoch auf 22,39 mbar. Da der maximale Druckverlust durch die Höhe des Eintrittssiphons vorgegeben ist und ca. 6 mbar nicht überschreiten sollte, ist dieser Wert deutlich zu hoch. Eine Realisierung mit spiralenförmiger Gasvorwärmung ist daher nicht zweckmäßig. Eine weitere Untersuchung der Heizfläche ist an dieser Stelle daher nicht mehr durchzuführen. Stattdessen ist die unter 5.7.1.6 durchleuchtete Variante einer vertikalen Gasvorwärmung im Detail durchzurechnen.

5.7.1.6.) Reaktor mit vertikaler Wärmeträgervorwärmung

Um den zu hohen Druckverlusten entgegenzuwirken ist in Abbildung 43 eine vertikale Gasvorwärmung realisiert. Dabei tritt das Arbeitsmedium in einen radialen Sammler ein. Es wird angenommen, dass die Beheizung des Reaktors konstant verläuft, wodurch sich der Massenstrom homogen über den gesamten Radius aufteilt.



Abbildung 43: Reaktorinnenteil Ausführung Siphon vertikale Gasvorwärmung

Der Reaktoraußenteil verändert sich im Vergleich zu 5.7.1.5.) nicht. Das Arbeitsmedium strömt in einen Eintrittssammler. Von dort strömt es in den vertikalen Gaskanälen an der Reaktorinnteilaußenseite entlang. Es gilt auch bei dieser Ausführungsvariante zu überprüfen, ob der Druckverlust insgesamt unter 6 mbar bei einem Volumenstrom von maximal 9 Litern/Minute gehalten werden kann. Ist dies der Fall ist weiters zu überprüfen, ob die zur Verfügung stehenden Heizflächen ausreichen, um das Wärmeträgerfluid auf die gewünschte Reaktoreintrittstemperatur von 450° C erhitzen zu können.

Druckverlust über vertikalen Gaskanal:

- Länge der vertikalen Gaskanäle V1 und V2 beträgt 3 mm bzw. 65 mm
- Das Wärmeträgerfluid wird der Einfachheit halber als trockene Luft angenommen
- Das Arbeitsmedium soll im Gaskanal von 120°C auf 450°C erwärmt werden
- Im Bereich des Eintrittssammlers werden die Stoffdaten des Fluides bei 120 °C verwendet
- In den beiden vertikalen Gaskanälen ist mit Stoffdaten im Mittel zu rechnen
- Als charakteristische Größe wird der hydraulische Durchmesser d_H verwendet
- Zur Berechnung des Widerstandsbeiwertes wird ein rechteckiger Querschnitt (57) verwendet (Schweizer)

Es ist darauf zu achten, dass der Reaktor von außen homogen über die gesamte Fläche beheizt wird, damit sich das Wärmeträgerfluid auf sämtliche der insgesamt 60 vertikalen Kanäle gleichmäßig aufteilt. Weiters muss berücksichtigt werden, dass ähnlich wie bei einer zirkulierenden Wirbelschicht der Großteil des entstehenden Druckverlustes am Eintritt des vertikalen Gaskanals erzielt werden muss. Dies wird mit Hilfe einer Querschnittsverengung am vertikalen Gaskanaleintritt auf Av1 realisiert. Dadurch wird der Widerstandsbeiwert zwar verkleinert, aber die Geschwindigkeit des Arbeitsmediums, welche zum Quadrat in den Druckverlust miteingeht, vergrößert, womit der Druckverlust im Eintrittsbereich konzentriert erhöht werden kann. Im Anhang A6 wird gezeigt, dass bei einem Volumenstrom von 9 Litern/Minute ein Druckverlust von 232,66 Pa auftritt. Im Vergleich zum spiralenförmigen Gaskanal kann der Druckverlust um ca. das 10-fache vermindert werden, was auf eine Aufteilung des Gesamtmassenstromes auf 60 parallele Kanäle zurückzuführen ist. Die Berechnung des Druckverlustes wird hierbei auf drei Bereiche aufgeteilt:

- Eintrittssammler
- Vertikaler Gaskanal V1 (kleiner Querschnitt)
- Vertikaler Gaskanal V2 (großer Querschnitt)

Die genauen Abmessungen können den Werkstattzeichnungen im Anhang (beigelegte CD) entnommen werden. Laut angeführten Definitionen und Annahmen teilt sich der Druckverlust folgendermaßen auf:

- $V_E = 27,137\%$
- $V_1 = 72,62\%$
- $V_2 = 0.243\%$

Durch diese Druckverlustaufteilung wird dem Wärmeträgerfluid gezielt die richtige Strömungsrichtung vorgegeben, da der größte Druckverlust im Querschnitt 1 erzielt wird und ein Fluid vom höheren zum niedrigeren Druckpunkt strömt.

Bestimmung der benötigten Heizfläche Gaskanal:

Es ist weiters zu untersuchen, ob die zur Verfügung stehende Heizfläche ausreicht, um das Wärmeträgerfluid auf die gewünschte Austrittstemperatur von 450°C zu erhitzen. Hierzu werden die Stoffdaten für trockene Luft (Vereinfachung) aus dem VDI-Wärmeatlas entnommen. Um eine zu große Komplexität der Auslegungsrechnung zu verhindern, wird nur die für den Wärmeübergang hauptsächlich verantwortliche Heizfläche V2 betrachtet. Im Anhang 7 ist ein Auslegungsbeispiel angeführt. Dort wird der Volumenstrom V_L auf 2 Liter/Minute festgelegt. Da die Reynoldszahl in allen drei Abschnitten deutlich unter 2300 liegt, kann jeweils von einer laminaren Strömung ausgegangen werden. Die Reynoldszahl kann als das Verhältnis der Trägheitskraft zur Reibungskraft angesehen werden (VDI-Wärmeatlas 2013). Als nächsten Schritt ist laut den Gleichungen 5-23 und 5-24 die Nusseltzahl im Bereich des Querschnittes V₂ zu bestimmen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Wandtemperatur des Reaktors konstant gehalten wird.

$$Nu_1 = 3.66$$

$$Nu_2 = 1,615 * (Re * Pr * \frac{d_h}{r})^{\frac{1}{3}}$$
(5-23)

$$Nu_{M} = \left[(Nu_{1}^{3} + 0.7^{3} + (Nu_{2} - 0.7)^{3})^{\frac{1}{3}} \right]$$
(5-24)

Mit dem Gültigkeitsbereich 0 < Re*Pr*d_h/L<undendlich. (VDI-Wärmeatlas 2013)

Über die Nusseltzahl kann anschließend mit Hilfe von Gleichung 5-25 der Wärmeübergangskoeffizient α bestimmt werden, welcher sich auf 31.216 W/m²*K beläuft (siehe Anhang A7 für definierte Parameter).

$$\alpha = \frac{N u_M * \lambda}{d_H} \tag{5-25}$$

Da die zur Verfügung stehende Heizfläche bekannt ist, kann nach Ermittlung der logarithmischen Temperatur, bei einer konstanten Wandtemperatur von 500°C und den vordefinierten Temperaturparametern für den Gaskanaleintritt und den Gaskanalaustritt, auf die zugeführte Wärmemenge pro Kanal rückgerechnet werden. Daraus resultierend lässt sich die Ausgangstemperatur berechnen. Übersteigt diese deutlich den Wert der angenommenen Ausgangstemperatur kann die Berechnung an dieser Stelle bereits abgebrochen werden und das Kriterium als erfüllt betrachtet werden. Wie in Anhang A7 im Detail ermittelt, ist dies bei einem Volumenstrom von 2 Litern/Minute ($\theta_{AGKit} = 10454,73^{\circ}$ C) der Fall. Für den maximalen Volumenstrom von 9 Litern/Minute liegt die Temperatur noch immer bei 2415°C. Zusammenfassend gelangt man zu der Erkenntnis, dass sowohl der Druckverlust klein genug gehalten werden kann, als auch die Wärmeträgerfluidvorwärmung bei der definierten Reaktorinnenteilkonstruktion mit den getroffenen Annahmen realisiert werden können.

5.7.1.7.) Druckmessung

Allgemeines:

Im Reaktor selbst wird eine Differenzdruckmessung ausgeführt. Diese Differenzdruckmessung hat den Sinn den Druckverlust über die Gasverteilungsfritte und das Festbett bestimmen zu können. An diese spezielle Druckmessung sind folgenden Anforderungen zu stellen:

- Angeschlossene Schläuche am Reaktor zur Differenzdruckmessung dürfen keinen direkten Einfluss auf das Wägesignal haben
- Differenzdruckmessumformer darf nicht extern versorgt werden
- Das ausgegebene Differenzdrucksignal muss mechanisch entkoppelt von externen Komponenten an die Schnittstelle übertragen werden können.

Position der Druckmessung



Berechnung Druckdifferenz über Gasverteilungsfritte

Die Auslegung einer Gasverteilungsfritte beruht auf verschiedenen Kriterien. Es handelt sich hierbei um hochporöse Sinterwerkstoffe. Hergestellt werden die Filterelemente mit Hilfe kaltisostatischer Presstechnik. Hierzu wird das Metallpulver mit Hilfe eines Presswerkzeuges verdichtet. Durch gleichmäßige Druckbeaufschlagung entsteht ein homogenes Material mit gleichmäßiger Porosität. Abschließend wird das Material in speziell dafür vorgesehenen Öfen gesintert. Folgende Eigenschaften eignen dieses Produkt besonders gut für den Einsatz in diesem speziellen Anwendungsfall:

- Hohe Formstabilität
- Hohe Temperaturbeständigkeit bis zu 950°C
- Druckabfall ist relativ gering im Vergleich zu anderen Materialien
- Die Sinterplatten sind konventionell und relativ einfach mechanisch zu bearbeiten

(GKN SINTER METALS GmbH 2014)

Vorab muss eine geeignete Porosität des Sintermembrans zur Untersuchung gewählt werden, denn ein entscheidendes Kriterium für die Auslegung des Membrans stellt natürlich die minimale Korngröße des thermochemischen Speichermaterials dar. In diesem Fall Magnesiumhydroxid 82750 der Firma Magnesia. Aus dem Datenblatt können folgende Werte entnommen werden:

| Schüttgutdichte (geklopft): | 1000 Gramm/Liter |
|-----------------------------|------------------|
| Partikeln >600 µm: | 10% |
| Partikeln 250-600 µm: | 70% |
| Partikeln 150-250 µm: | 15% |
| Partikeln <150 µm: | 5% |

Vor dem endgültigen Beginn der Auslegung der Gasverteilungsfritte müssen noch einige zur Dimensionierung benötigte Begriffe definiert werden:

- Trenngrad x: 98% der im Trenngrad angegebenen Partikeln werden vom Durchtritt durch das Membran abgehalten.
- Durchströmungskoeffizienten α und β : stellt ein Maß für die Durchströmbarkeit des Filters dar.
- Bei der Auslegung wird wieder von trockener Luft ausgegangen.
- Es werden die Druckdifferenzen für eine Wärmeträgerfluidvorwärmung bei 450°C bestimmt, was den Bedarf an mitgeführter Wärmeenergie bei der Reaktion mit Calcium darstellt.

(GKN SINTER METALS GmbH 2014)

Der Druckverlust des Membrans ist von folgenden Eigenschaften, Abmessungen abhängig:

- Volumenstrom Wärmeträgerfluid
- Dicke, sowie Querschnitt des Membrans
- Temperatur des Wärmeträgerfluides
- Durchströmungskoeffizienten Sintermaterial

und kann mit Hilfe von Gleichung 5-26 ausgelegt werden. Im Reaktor wird Sintermaterial 1.44404 Edelstahl mit der Typenbezeichnung SIKA-R 20 AX verwendet. In Anhang 8 wird der Druckverlust für einen Volumenstrom von 2 Litern/Minute und 9 Litern/Minute bei einer

maximalen Wärmeträgertemperatur von 450°C untersucht. Die Dicke der Gasverteilungsfritte wird auf 2 mm festgelegt.

$$\Delta p_{Fr} = \frac{V_L * S_{Fr}}{A_{Fr}} * \left(\frac{\mu_L(T)}{\alpha_{Fr}} + \frac{\rho_L(T) * V_L}{\beta_{Fr} * A_{Fr}}\right)$$
(5-26)

(GKN SINTER METALS GmbH 2014)

Auswahl und Interpretation:

Umso kleiner der Durchtrittsquerschnitt gewählt wird, umso größer ist der Druckverlust. Eine weitere zulässige Aussage ist die Steigung des Druckverlustes bei einer Steigerung der Temperatur. Außerdem ist die Druckdifferenz bei Materialien mit einer höheren Porosität deutlich höher, als dies der Fall ist bei einem Filterelement, welches Korngrößen kleiner als 20 µm passieren lässt. Da in diesem speziellen Fall bei Magnesiumoxid 82600 bzw. Magnesiumhydroxid 82750 lediglich 1-8% der Partikeln kleiner als 150 µm sind, reicht SIKA R20-AX aus Edelstahl für diese Anforderungen aus. Die Druckdifferenz über die Fritte beträgt bei 2 Litern pro Minute nur 0,456 mbar und bei maximalem Volumenstrom von 9 Litern/Minute 2,055 mbar. Im Anhang A8 ist zum Vergleich auch der Druckverlust über die Fritte am Reaktoraustritt berechnet. Dieser hat aber keinen Einfluss auf die Messung. Um nun den benötigten Messbereich des Differenzdruckmessumformers endgültig ermitteln zu können, muss auch noch der Druckverlust über das Festbett bestimmt werden.

Druckverlust über Festbett-Reaktor:

Die Druckverlustberechnung im Festbett wird im Anhang A9 im Detail betrachtet. Dort wird ein Dehydratisierungsprozess von Magnesiumhydroxid 82750 bei maximaler Speichmaterialzugabe von 0,362 Litern betrachtet. Aus dem Datenblatt kann die Schüttgutdichte entnommen werden, wodurch das Volumen an Reinmaterial ermittelt werden kann. Daraus lässt sich anhand von Gleichung 5-27 die "Void Fraction" des Festbettes ermitteln, welche den Volumenanteil an Gas bezogen auf das Gesamtmaterialvolumen angibt.

$$\varepsilon_g = \frac{V_g}{V_{Mat}} \tag{5-27}$$

Weiters ist noch eine durchschnittliche Korngröße des granulierten Materials aus dem Datenblatt zu entnehmen und die Geschwindigkeit des Wärmeträgerfluides abzuschätzen. Abschließend kann mit Gleichung 5-28 die Druckdifferenz über das Festbett bestimmt werden.

$$\Delta p = h_{MAT} * \left[150 * \frac{(1 - \varepsilon_g)^2}{\varepsilon_g^3} * \mu_g * \frac{w_g}{(\varphi_p * d_p)^2} + 1,75 * \frac{(1 - \varepsilon_g)}{\varepsilon_g^3} * \frac{\rho_g * w_g^2}{\varphi_p * d_p}\right]$$
(5-28)

(Prabir Basu 2006)

Unter den getroffenen Annahmen lässt sich bei einem Volumenstrom von 2 Litern / Minute eine Druckdifferenz von 1,7 Pa bzw. bei einem Volumenstrom von 9 Litern / Minute eine Druckdifferenz von 7,5 Pa berechnen. Summiert man die beiden Werte nun auf, so erhält man eine Gesamtdruckdifferenz von Festbett und Fritte von insgesamt 0,473 mbar ($V_L = 2$ Liter/Minute) bzw. 2,13 mbar ($V_L = 9$ Liter/Minute). Anhand dieser Werte kann nun ein geeigneter Differenzdruckmessumformer ausgewählt werden. Ein Messbereich von 0-2,5mbar wäre zur Messung sehr gut geeignet.

Flussdiagramm mit Anschlussbelegung Druckmessung:

Das in Abbildung 45 dargestellte Flussdiagramm zeigt, dass die Druckmessung grundsätzlich in die drei Ebenen Reaktor, Montageplatte Messtechnik und Empfängerbereich eingeteilt werden kann. In Abbildung 45 geht weiters die Bereichszugehörigkeit der einzelnen Komponenten, sowie deren Vernetzung untereinander hervor. In weiterer Folge sind im Schema bereits die richtigen Klemmenbezeichnungen der einzelnen Bauteile angeführt. Die beiden Druckmesspunkte D1 und D2, deren Messposition im Reaktor in Abbildung 44 definiert ist, werden über Druckschläuche auf einen Differenzmessumformer geführt, welcher die Differenz zwischen den beiden Drucksignalen bildet und dieses Differenzdrucksignal als 0-10V Normsignal ausgibt. Dieses 0-10V Normalsignal wird anschließend auf den Funktransreceiver Nr.1 (eingesetzt als Sender) geführt, welcher es als Funksignal an den Funktransreceiver Nr.2 (eingesetzt als Empfänger) überträgt. Genauere Einstellungen über diverse einstellbare Funkfrequenzen sind dem Datenblatt zu entnehmen. In der Empfängerplatine wird das Funksignal wieder in das 0-10V Signal rückgewandelt und an die LabView-Interface-Schnittstelle übergeben, in welcher es problemlos verarbeitet und visualisiert werden kann. Wie aus Abbildung 45 weiters ersichtlich wird, können die Geräte, welche sich im Bereich der Messtechnikmontageplatte befinden natürlich nicht extern versorgt werden, was den Einsatz eines Akkus nötig macht, der je nach Ladezustand 16,8V-14,4V liefern kann.



Abbildung 45: Flussdiagramm mit Anschlussbelegung für Druckmessung

Differenzdruckmessumformer:



Abbildung 46: Differenzdruckmessumformer

Technische Key-facts:

- 4 Messbereiche sind einstellbar
- Basismessbereich: 0-2,5 mbar, 0-5 mbar, 0-7,5 mbar, 0-10 mbar
- Ausgangssignal entweder DC 0-10 V oder 0(4)-20 mA je nach Bedarf einstellbar
- Piezoresistives Messprinzip
- Gewicht beträgt 200 g
- Maße HxBxT = 86x56x40
- Versorgungsspannung DC 14-38 V
- Stromaufnahme 20 mA

Das Funktionsprinzip eines piezoresistiven Drucksensors beruht auf der Durchbiegung eines Silizum-Membrans zufolge einer aufgebrachten Druckkraft, welche über Dehnmessstreifen erfasst und anschließend in das Normsignal umgewandelt wird. In Abbildung 47 ist dieses Prinzip grafisch dargestellt. Der Dehnmessstreifen ist im Normalfall eine dünne Siliziumschicht, welche auf einem Verformungskörper (Silizium-Substrat) montiert ist. Wichtig dabei ist, dass der DMS elektrisch isoliert gegenüber dem Si-Substrat angebracht wird. Die verformungsabhängige Widerstandsänderung bedingt durch eine aufgebrachte Druckkraft kann nun bestimmt und ausgewertet werden. (Tille und Schmied-Landsiedel 2005)



Abbildung 47: Piezoresistiver Drucksensor Funktionsprinzip

Funktransreceiver:

Für diese spezielle Anwendung stellt vor allem die konstante Versorgungsspannung für die Funktransreceiverplatine eine Herausforderung dar, da immer exakt 12 V von Nöten sind, aber unsere Akkuversorgung je nach Ladezustand eine Spannung in Höhe von 14,4V-16,8V liefert. Bei Normalausführung der Platine würde es grundsätzlich nicht möglich sein diese über den angeführten Akku zu versorgen. Abhilfe schafft in diesem Fall ein sogenannter DC-DC-Wandler, der sicherstellt, dass am Eingang des Transreceivers immer genau +12V anliegen.



Abbildung 48: Platine Funktransreceiver (Sender- u. Empfänger)

5.7.1.8.) Temperaturmessung

Allgemeines:

Die Temperaturmesssignale fungieren einerseits als Hauptparameter für die Temperaturregelung des Wärmeträgerfluides, andererseits ist auch diese Messgröße elementar um den thermochemischen Lade- oder Entladeprozess mitverfolgen zu können. An diese Temperaturmessung sind folgende Anforderungen gestellt:

• Die an den Reaktor angeschlossenen Messsonden dürfen das Wägemesssignal nicht beeinflussen.

- Mechanische Entkopplung von externen Systemen muss gewährleistet werden.
- Temperaturentwicklung im gesamten Reaktor muss aufgenommen werden.

Positionierung der Temperaturmesssonden:

In Abbildung 49 wird die Positionierung der einzelnen Temperaturmesssonden im Reaktorsystem festgelegt. Grundlegend ist festzuhalten, dass das Reaktorinnere in drei Zonen unterteilt werden kann:

- Zone 1: Messgebiet vor thermochemischem Speichermaterial am Gaskanalaustritt
- Zone 2: Messgebiet in thermochemischen Speichermaterialfestbett
- Zone 3: Messgebiet nach thermochemischen Speichermaterialfestbett



Abbildung 49: Position Temperaturmesssonden

Jeder einzelnen Messsonde ist eine spezielle Aufgabe zugeteilt:

- T1 und T4: Diese beiden Messsonden befinden sich im Festbett (Zone 2) des thermochemischen Speichermaterials. Sie dienen dazu den Temperaturanstiegt des Materials aufzuzeichnen. Mit Hilfe dieser beiden Messsonden können fundierte Aussagen über den Wärmeübergang auf das thermochemische Speichermaterial getroffen werden.
- T3 und T5: Diese beiden Sonden (Zone 3) sind nach dem Speichermaterial platziert. Deren Nutzen ist es die Temperaturentwicklung nach dem Lade- bzw. Entladeprozess im Arbeitsmedium darzustellen. Resultierend daraus muss bei einer Beladung (Dehydratisierungsprozess) des Speichermaterials die Temperatur niedriger sein als
dies in Zone 1 der Fall ist, anderseits muss bei einem Entladeprozess des thermochemischen Materials eine höhere Temperatur des Wärmeträgerfluides nach dem exothermen Reaktionsprozess festzustellen sein.

- T2: Dieser Temperaturmessfühler befindet sich direkt vor der Wärmeträgerfluidaustrittsfritte. Seine Aufgabe ist es die Austrittstemperatur aus dem Reaktor zu messen.
- T7: Aufgabe dieser Sonde ist es die Temperatur des Wärmeträgerfluides vor dem Reaktoreintritt zu messen.
- T8: Wird in der den Reaktor umschließenden Wärmequelle an der Reaktoraußenhaut platziert, mit dem Zweck die Eigentemperatur des Reaktormaterials an sich zu bestimmen und zu überwachen.
- T9: Der Messfühler T9 (Zone 1) wird genau am Gaskanalaustritt platziert. Sein Zweck ist es die Temperatur des Wärmeträgerfluides nach der Vorwärmung zu bestimmen.

Regelung der Reaktor- und Wärmeträgerfluidbeheizung mittels Temperaturmesssonden:

Die Temperaturmessfühler werden in erster Linie dazu verwendet die Beheizung des Reaktors des Messfühlers zu überwachen. Mit Hilfe T7 wird die Heizung zur Wärmeträgerfluidvorwärmung geregelt. Die Temperatur am Reaktoreintritt soll zwischen mindestens 100°C und maximal 150°C gehalten werden, damit beim Hydratisierungsprozess das befeuchtete Wärmeträgerfluid nicht auskondensiert und das gesamte Wasser im Reaktor auch tatsächlich dampfförmig bleibt.

Eine ganz entscheidende Aufgabe kommt der Messsonde T9 zu. Sie dient der Regelung der Reaktorbeheizung. Je nach verwendetem externen Speichermaterial muss das Wärmeträgerfluid gewisse Temperaturen erreichen, um den Lade- bzw. Entladeprozess realisieren zu können. Anhand dieser Temperatur erkennt das System, ob der Reaktor beheizt oder nicht beheizt werden muss. Zusätzlich muss die Außentemperatur des Reaktors kontrolliert werden. Dies geschieht mit Hilfe von Sonde T8. Erreicht der Reaktor eine kritische Temperatur muss die Beheizung unterbrochen werden. Da der Schmelzpunkt von Aluminium bei ca. 660°C liegt und man sich noch eine gewisse Sicherheit vorbehalten sollte, ist die kritische Maximaltemperatur des Reaktors auf 550°C zu beziffern. Speichermaterialien, die eine höhere Gleichgewichtstemperatur besitzen als ca. 500°C können mit Hilfe dieses Reaktors nicht mehr untersucht werden. In den oben betrachteten Kalkulationen und Auslegungen wird stets von einer Gaskanaltemperatur von 450°C ausgegangen. Dies sollte ausreichend sein, um die beiden Metalloxide (Magnesiumoxid, Calciumoxid) bzw. Metallhydroxide (Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid) ausreichend genau unter atmosphärischen Druckbedingungen untersuchen zu können.



Flussdiagramm Temperaturmessung:



Das in Abbildung 50 dargestellte Flussdiagramm zeigt schematisch wie die einzelnen Komponenten der Temperaturmessung miteinander verbunden sind. Jeder einzelne Temperaturmessfühler (Bereich Reaktor) ist in 2-Drahttechnik ausgeführt und liefert ein Spannungssignal, welches auf eine Sendeplatine der Firma Meilhaus aufgeschaltet wird. Die Sendeplatine REDLAB WLS-TC liegt auf der Montageplatte für Messtechnik und bietet insgesamt Platz für die Aufschaltung von 8 konventionellen Temperaturmessfühlern. Die Messsonden werden als standardisierte Thermoelemente ausgeführt. Versorgt wird die Sendestation über einen Akkumulator, der sich ebenfalls auf der Montageplatte befindet. In diesem Fall kann ein handelsübliches Gerät verwendet werden, da die Messstation über USB +5V versorgt wird. Das Besondere an dieser Messstation ist, dass es die eingelesenen Messwerte per Wireless-LAN an ein Empfängergerät weiterleiten kann. Dieses wird mit dem LAB-View Interface über einen konventionellen USB-Port verbunden. Über diesen USB-Port findet sowohl die Datenübertragung, als auch die Spannungsversorgung der Empfängerstation statt. Ein großer Vorteil dieser Komplettlösung der Firma Meilhaus sind die vorgefertigten Lab-View Driver, mit deren Hilfe die Temperaturdaten visualisiert werden können.

Sendestation REDLAB WLS-TC zur Übertragung der Temperaturwerte:



Abbildung 51: Sendestation Temperaturmessung

Technische Key-Facts:

- Eingabemodul für Thermoelemente
- Thermoelemente der Kategorie J, K, R, S,T, N, E und B können verarbeitet werden
- Versorgungsspannung +5V USB
- Verbrauch Maximal 500 mA
- Abmessungen: LxWxH = 127 mm x 88,9 mm x 35,56 mm
- Drahtlose Übertragung sämtlicher in die Messstation aufgenommenen Temperaturwerte ist möglich

Empfängerstation REDLAB-WLS-IFC zur Übertragung der Temperaturwerte:



Abbildung 52: Empfängerstation Temperaturmessung

Grundsätzlich bedeutet das Leuchten einer grünen LED, dass über die USB-Verbindung Daten ausgetauscht werden. Die gelbe LED charakterisiert das Senden von Daten über eine drahtlose Verbindung, während das Leuchten der roten LED einhergeht mit dem Empfang von Datenpaketen über die drahtlose Verbindung zur Sendestation. Da hier Gewicht und Abmessungen keine entscheidende Rolle mehr spielen, sind diese dem Datenblatt zu entnehmen und werden dezidiert an dieser Stelle nicht angeführt.

5.7.1.9.) Siphonanschluss an Reaktor am Eingang und Ausgang

Einen wichtigen Teil betreffend mechanischer Entkopplung des Gesamtsystems stellt die Siphonverbindung am Reaktoreintritt bzw. am Reaktoraustritt dar. Ohne die mechanische Entkopplung der Reaktoranschlüsse wären sämtliche bisher getroffenen Überlegungen nichtig. Wie schon in vorher angeführten Betrachtungen ist der Rohrdirektanschluss keine Option, wie in 5.4.) und 5.5.) bereits bewiesen wurde. Da die Wärmeausdehnungen bei höheren Temperaturen größer sind, ist der erste entscheidende Schritt die Wärmeträgerfluidsvorwärmung am Reaktor selbst durch die Aufteilung des Reaktors in zwei Teile und die dadurch realisierte vertikale Gasvorwärmung. Jedoch muss das Arbeitsmedium noch immer über Siedetemperatur gehalten werden und der Reaktor auf ca. 500°C erhitzt werden. Ein Schlüsselelement bei der Lösung dieses Problems stellt die Rohrunterbrechung basierend auf dem Siphonprinzip dar. Dadurch ist es möglich den Einfluss der Reaktoranschlüsse gegen 0 minimieren zu können. Dazu werden sowohl das Zuleitungs-, als auch das Ableitungsrohr gasdicht und berührungslos unterbrochen. Der Teil des Siphons, welcher mit dem Reaktor fest verschraubt ist, wird mitgewogen und hat daher keinen externen Einfluss auf das Wägesystem.

Zwei verschiedenen Ausführungsvarianten werden nachfolgend untersucht und bewertet. Variante 1:

Die konstruktive Realisierung dieses Ansatzes wird anhand Abbildung 53 ersichtlich. Die Siphonkonstruktion am Reaktoreintritt setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Austrittsrohr aus Reaktor
- Siphon unten Teil 1
- Siphon unten Teil 2
- Siphon unten Teil 3
- Siphon unten Teil 4
- L-Stück Parker Anschlusstechnik
- Thermoöl

Funktionsweise:

Die entscheidenden beiden Komponenten stellen die Teile 3 und 4 dar, da mit Hilfe dieser beiden Teile die gasdichte Unterbrechung des Rohres realisiert werden kann. Die beiden Systemkomponenten berühren sich an keiner Stelle, wodurch die mechanische Entkopplung des Systems endgültig gesichert ist. Hierzu ist jedoch eine exakte Fertigung aller im Siphon beinhaltenden Komponenten von Nöten. Hierbei kommen die L-Stücke der Parker Anschlusstechnik ins Spiel, da mit deren Hilfe exakte Winkel von 90° ausgeführt werden können. Der Hohlraum zwischen den Teilen 3 und 4 ist mit Thermoöl befüllt, wodurch die Gasdichtheit des Systems sichergestellt werden kann. Thermoöl hält Temperaturen von ca. 120°C problemlos aus. In Abbildung 53 würde ein Füllstand von einem cm ausreichen, was bedeutet, dass ein Druckverlust von 10 mbar im Reaktor das Maximum darstellt. Bei einer Realisierung mit vertikaler Gasvorwärmung kann vom Reaktoreintritt bis zum Reaktoraustritt ein Druckverlust von ca. 5 mbar realisiert werden. Pro mbar Druckverlust wird ca. 1cm Siphonhöhe benötigt. Der Siphon am Reaktoreintritt weist daher eine Gesamthöhe von ca. 11cm auf. Der Nachteil bei der Verwendung der L-Stücke ist das hohe Gewicht, das dadurch seitlich auf den Reaktor aufgebracht wird. Resultierend daraus wird in weiterer Folge auch noch auf eine Lösung durch gezieltes Rohrbiegen eingegangen.



Abbildung 53: Siphonkonstruktion Reaktoreintritt Variante 1

Variante 2:

In der in Abbildung 54 dargestellten Variante besteht der Siphon lediglich aus 2 Teilen und wird durch reine Rohrbiegung gefertigt. Teil 1 wird am Reaktor direkt angeschlossen und kann aus Edelstahl gefertigt werden. Sein Gewicht beträgt 0,362 kg was eine Gewichtsreduzierung im Vergleich der 0,644 kg von Variante 1 um 0,282 kg bedeutet. Der Schlupf zwischen den beiden Teilen ist wesentlich größer anzusetzen, da bei einer Fertigung durch Rohrbiegung einfach keine absolute Exaktheit von 90° erzielt werden kann. Auch hier wird der Zwischenbereich zwischen Teil 1 und Teil 2 mit Thermoöl befüllt. Auf Grund des größeren Abstandes werden 2 cm Thermoölfüllmenge benötigt, wodurch sich eine maximale Druckdifferenz im Reaktor von 9 mbar ergibt. Die doch beträchtliche Gewichtsersparnis stellt das entscheidende Auswahlkriterium dar, weshalb trotz geringerer Exaktheit Variante 2 ausgeführt wird. Weiters wird in dieser Variante auch ein T-Stück platziert, um die Eintrittstemperatur des Wärmeträgerfluides in den Reaktor messen zu können. Wie unter 5.7.1.8 gesehen werden kann, wird dort das Thermoelement T7 platziert. Exakte Ausführungspläne und Werkstattzeichnungen können dem Anhang entnommen werden.



Abbildung 54: Siphonkonstruktion Reaktoreintritt Variante 2

5.8.) Reaktorheizung Konzepte

5.8.1) Induktive Erwärmung

5.8.1.1.) Funktionsprinzip

Das Prinzip der induktiven Erwärmung beruht auf dem Induktionsgesetz oder näher beleuchtet aus dem daraus resultierenden Transformatorprinzip. Wie allgemein bekannt ist, baut eine von Wechselstrom durchflossene Spule ein zeitlich veränderliches, elektromagnetisches Feld um sich auf. Führt man nun ein elektrisch leitendes Material (Reaktor) in das elektromagnetische Feld ein, so wird in dieses Spannung induziert. Diese induzierte Spannung im Reaktor (kurzgeschlossene Sekundärspule) ruft Wirbelströme hervor und es wird Wärmeenergie aus der elektrischen Verlustenergie erzeugt.

$$Q_W = I_W^2 * R_R * \Delta t \tag{5-33}$$

Der Widerstand des Materials ist hierbei von der Art des zu erwärmenden Materials abhängig, als auch von der Generatorfrequenz, welche für die Primärwechselspannung gewählt wird. Der Induktor muss für das zu erwärmende Werkstück speziell angefertigt werden, um eine möglichst rasche und effiziente Erwärmung garantieren zu können. (Nicolas Saba 2011)

5.8.1.2.) Skineffekt und Stromdichteverteilung

Durch Selbstinduktionseffekte kann bei elektrischen Leitern festgestellt werden, dass bei höheren Frequenzen nur in oberflächennahen Bereichen die durch die Induktion hervorgerufen Kurzschlusswirbelströme fließen. Eine weitere Auswirkung dieses Effektes ist, das durch die hochfrequente Wechselspannung der Widerstand des Werkstückes $R_{Reaktor}$ im Vergleich zu einer Gleichspannung nochmals deutlich ansteigt. Dies hat den Vorteil, dass auf geringere Leistungen zurückgegriffen werden kann, um denselben Wärmeeffekt erzielen zu können. (Nicolas Saba 2011)

Verallgemeinert kann definiert werden, dass der Skineffekt von der Leitfähigkeit, Permeabilität und Frequenz des zeitharmonischen Feldes abhängt. Eine Erhöhung dieser Parameter führt zu geringeren Skintiefen. (Christian Krause 2013)

Eine Aussage über die Stromdichteverteilung kann anhand von Abbildung 55 getroffen werden. Hierbei ist die Stromdichte in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche aufgetragen.



$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi * f * \mu_0 * \mu_r * \sigma}} \tag{5-34}$$

 δ gibt jenen Abstand an, indem etwa 86% der joulschen Wärmeenergie gebildet werden. Dabei wird klar ersichtlich, dass dieser Wert bei einem Anstieg der Frequenz f oder der Permeabilität μ_r bzw. der elektrischen Leitfähigkeit σ sofort kleiner wird, was gleichbedeutend mit einer geringeren Eindringtiefe der Wirbelströme ist.

(Christian Krause 2013)

Abbildung 55: Stromdichteverteilung induktives Erwärmen (Christian Krause 2013)

5.8.1.4) Diskussion und Erkenntnisse

Die Induktive Beheizung eines solchen Systems kann aus Sicht der mechanisch entkoppelten Beheizung als ideal betrachtet werden, da in keinem Punkt des Systems eine Berührung zwischen den beheizenden und den beheizten Komponenten stattfindet. Trotzdem weist diese Variante einige Nachteile auf. Der wohl schwerwiegendste Nachteil ist die kaum zu realisierende Wirtschaftlichkeit der induktiven Erwärmung. Diese Form der Beheizung kann neben der Beheizung mit Lasern als die teuerste Form angesehen werden ein Werkstück zu beheizen, weshalb es im Zuge dieses Versuchsreaktors nicht ausgeführt werden kann. Ein weiterer Nachteil ergibt sich durch die am Reaktor platzierte Messtechnik. Das elektromagnetische Feld könnte sämtliche Messergebnisse entscheidend beeinflussen und könnte vor allem im Bereich der Funkübertragung des Differenzdrucksignals und Temperatursignals massive Verfälschungen der Messergebnisse nach sich ziehen.

5.8.2.) Induktive Energieübertragung mittels Trafo

5.8.2.1.) Funktionsprinzip

Die induktive Energieübertragung mittels Trafo beruht ebenfalls auf dem unter 5.8.1.) beschriebenen Induktionsgesetzt. Hierbei wird der Reaktor mit einer konventionellen Heizschnur umwickelt. Ziel ist es nun diese Heizschnur zu unterbrechen und über einen Trafo berührungslos Leistung zu übertragen.



Abbildung 56: Realer Transformator (Rudolf Busch 2011)

Wie aus Abbildung 56 ersichtlich wird, besteht ein realer Transformator aus einem Eisenkern, Primärwickelung + Halterung und Sekundärwickelung + Halterung. Dabei ist im Normalfall die Halterung auf den Eisenkern aufgesteckt und dient als Isolierung zwischen Kern und Wicklung. Nun muss dies aber für unseren speziellen Anwendungsfall berührungslos sein. Die Quintessenz dieser Beheizungsvariante ist es, dass die Halterung der Sekundärwicklung mitgewogen werden muss. Dies bedeutet, dass die Halterung inklusive Sekundärwicklung nicht auf den Kern gesteckt wird, sondern gezielt auf der Montageplatte befestigt werden muss.

5.8.2.2.) Diskussion und Erkenntnisse

Ein grundlegendes Problem lässt sich nach einer gezielten Analyse herausfiltern. Um den Reaktor auf die gewünschte Temperatur von 500 °C erwärmen zu können, ist eine relativ große Leistungsübertragung von ca. 500 VA Scheinleistung notwendig. Dies führt dazu, dass der Eisenkern, sowie die Wicklung relativ groß und schwer ausgeführt werden müssen. Der Eisenkern würde ca. 20 kg wiegen und die Sekundärwicklung + Halterung ca. 3,5 kg was es unmöglich macht diese Art der Beheizung weiter zu verfolgen, da die Präzisionsmesswaage für ein Gewicht von maximal 6kg ausgelegt ist.

5.8.3.) Erwärmen mittels Heizschnur

5.8.3.1.) Funktionsweise

Die Erwärmung mittels Heizschnur stellt die konventionellste Variante dar ein Werkstück zu erwärmen. Hierbei wird der Reaktor einfach mit einer Heizschnur umwickelt. Um den externen Einfluss zu minimieren wird auf unter der Montageplatte positionierte Klemmen geführt. Von dort wird die Heizschnur weiterverdrahtet auf zwei auf der Montageplatte platzierte Klemmen. Diese zweifache Klemmenunterbrechung stellt sicher, dass keine externen Kräfte auf die Montageplatte einwirken (außer die kurzen Verbindungsstücke zwischen den Klemmen auf der Montageplatte für die Messtechnikkomponenten und den externen darunterliegenden Anschlussklemmen). Die Attraktivität dieser Ausführung liegt vor allem in ihrer Wirtschaftlichkeit und Einfachheit.

5.8.3.2.) Auslegung Heizschnur

Bei der Dimensionierung der Heizschnur geht es primär darum die benötigte Leistung für die geforderten Aufheizbedingungen zu ermitteln. Als Kriterium gilt hierbei, dass eine reale Leistung von 500 Watt nicht überschritten werden darf, um die Versuchsanlage über eine standardisierte 230V Steckdose versorgen zu können. Zur Auslegung des Heizdrahtes wird festgelegt, dass die Temperaturdifferenz zwischen Umgebung und Endtemperatur des Reaktors 480 °C betragen soll. Zusätzlich soll eine maximale Dauer bis zur Aufheizung auf 500°C von einer Stunde nicht überschritten werden. Diese kann allerdings mit einer guten Reaktorisolierung minimiert werden. Entscheidend zur Erwärmung der Komponente auf 500°C ist die sogenannte Anheizleistung. Die Dauerheizleistung ist in diesem Fall nicht von entscheidender Bedeutung, da die Reaktortemperatur im Anschluss mit Hilfe regelungstechnischer Elemente vor zu hohen Temperaturen geschützt wird.

$$P_A = \frac{m_R * c_{Al} * \Delta T}{\Delta t} \tag{5-39}$$

In Gleichung 5-39 wird die Leistung berechnet, die ohne Berücksichtigung von Verlusten benötigt werden würde, um den Reaktor ausreichend und innerhalb eines definierten Zeitraumes auf die gewünschte Temperatur zu erwärmen. In unserem speziellen Fall wäre bei einer definierten Aufheizdauer von maximal einer Stunde eine Leistung von 256 W notwendig. Da bei einer Beheizung über eine Heizschnur der Wärmeaustausch über Wärmeleitung realisiert wird, müssen Wärmeleitungsverluste abgeschätzt und berücksichtigt werden. Diese werden mit ca. 50% festgelegt, wodurch eine reale Heizleistung von 512 W benötigt wird.

$$I = \frac{P_{Real}}{U} \tag{5-40}$$

In 5-40 wird der Stromverbrauch der Heizung abgeschätzt. Eine Versorgung über eine konventionelle Wechselspannungssteckdose stellt bei ca. 2,2A Stromverbrauch kein Problem dar.

6.) Thermochemische Speichermaterialien

6.1.) Übersicht Speichermaterialien

Folgende Anforderungen müssen an ein thermochemisches Speichermaterial gestellt werden:

- Das Material soll relativ günstig und in großen Mengen zu beschaffen sein
- Die Speicherkapazität pro Volumeneinheit soll relativ hoch sein
- Das Material soll nicht toxisch oder leicht entflammbar sein
- Die Reaktionen sollen nahezu reversibel sein

In Abbildung 57 sind 6 verschiedene Speichergruppen mit jeweils zwei Beispielmaterialien angeführt. Je nach Temperaturbereich und Anwendung ist das richtige System zu wählen.



Abbildung 57: Übersicht Speichermaterialien (Pardo et al. 2014)

Die in dieser Arbeit dimensionierte Reaktorkonstruktion wird für Temperaturen bis 500 °C ausgelegt. Es können damit diverse Metallhydroxide genauer analysiert werden. Der Wasserpartialdruck und die Reaktionstemperatur sind die treibenden Faktoren, um die Reaktionsbedingungen steuern zu können. In Abbildung 58 sind 9 verschiedene Reaktionen der Gruppe der Metallhydroxide und deren Gleichgewichtsgerade abgebildet. In weiterer Folge wird diese Gleichgewichtsgerade in nachfolgenden Kapiteln für die Magnesiumreaktion hergeleitet. Mit der Reaktorkonstruktion mit Siphon ist ein Arbeiten unter atmosphärischen Bedingungen bei p_U 1bar möglich. Über ein Feuchtemessgerät kann die relative Feuchte φ im Arbeitsmedium eingestellt werden. Mit Hilfe der Gleichung von Antoine (6-1) lässt sich der Sättigungspartialdruck bestimmen, welcher temperaturabhängig ist. ptr ist der Tripelpunktsdruck und liegt bei 0,61166 kPa.

$$\ln\left(\frac{p_W^S}{p_{tr}}\right) = 17,28 - \frac{4103}{\frac{T}{\circ_C} + 237,4} \tag{6-1}$$

Wird nun ein relativer Feuchtegehalt vorgegeben, kann der Wasserpartialdruck über Gleichung 6-2 ermittelt werden.

$$\varphi = \frac{p_W}{p_W^S} \tag{6-2}$$

Anhand Abbildung 58 ist ersichtlich, dass mit Hilfe der Variation von Temperatur und Wasserpartialdruck die Beladung und Entladung des Speichermaterials gesteuert werden kann. Eine genaue Funktionserklärung ist in 6.2.5.) nachzulesen.



Abbildung 58: Gleichgewichtsbeziehung für Metalloxid/ Wasserdampf-Reaktionen (Pardo et al. 2014)

$\textbf{6.2.) Dehydratisierung und Hydratisierung von } Mg(OH)_2 \, und \, MgO \\$

Als Basis des Speicherprozesses kann die chemische Umkehrreaktion 6-3 mit der Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = -81 \text{ kJol*mol}^{-1}$ herangezogen werden (Zamengo et al. 2014). Diese Reaktion stellt eine reversible, chemische Reaktion dar. Das Material ist einfach und kostengünstig zu beschaffen und nicht toxisch.

$$MgO(s) + H_2O(g) < -> Mg(OH)_2$$
 (6-3)
(Zamengo et al. 2014)

Ein Problem bei bereits durchgeführten Versuchen an einem bestehenden Versuchsstand der technischen Universität Wien mit Magnesiumhydroxide oder Magnesiumoxid ist die extrem kleine Korngröße des soliden Pulvers. Es war kaum möglich das Festbett zu durchgasen. Es fand daher nahezu kein Wärmeaustausch zwischen dem Wärmeträgerfluid und dem Speichermaterial statt. Durch gezielte Verwendung der unter 6.2.1.) angeführten, granulierten Materialen kann die Korngröße gesteigert und so eine bessere Durchgasung des Festbettes gewährleistet werden.

6.2.1.) Verwendetes Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid zur Wärmespeicherung

Als Auslegungsgrundlage für den Versuchsreaktor wurde das Material Magnesiumoxid 82600 der Firma Magnesia zu betreiben. Laut Hersteller wird eine mittlere Schüttgutdichte von 1,1 kg/Liter angegeben bei einer Reinstoffdichte von Magnesiumoxid von 3,58 kg/Liter. Das Material ist granuliert und kein Pulver und weist daher eine mittlere Korngröße von 410.75 μ m auf.

| | | | | | | Weitere |
|-----|----------|-------|-----|------|------|------------|
| MgO | Chloride | H2SO4 | SO4 | Ca | Fe | Substanzen |
| 99 | 0,05 | 0,5 | 0,1 | 0,15 | 0,01 | 0,19 |

| Zusammensetzung | g Ma | gnesiumoxid | 82600 in | %Masse: |
|-----------------|--------|-----------------|----------|------------|
| | 5 1110 | ginebienitonite | 0-000 11 | /01/100000 |

Tabelle 3: Zusammensetzung Magnesiumoxid

Die Masse an Magnesiumoxid bei maximaler Befüllung des Reaktors beläuft sich auf 0,117 kg, was einem Volumen von 0,03268 Litern entspricht, woraus sich die Porosität der Schüttung ermitteln lässt. Die Porosität des Materials beträgt. ca. 91%.

| Zusammensetzung | Mag | nesiumh | vdrovid | 87250 i | in %] | Masser |
|------------------------|--------|----------|---------|---------|---------|---------|
| Zusammensetzung | iviag. | nesiunni | yuluxiu | 012301 | III 701 | viasse. |

| | | | | Lösliche | | Weitere |
|---------------------|-----|-----|--------|----------|------|------------|
| Mg(OH) ₂ | CaO | Cl | SO_4 | Stoffe | Fe | Substanzen |
| 97 | 0,3 | 0,1 | 0,5 | 1 | 0,07 | 1,03 |

Tabelle 4: Zusammensetzung Magnesiumhydroxid

٨Ц

Laut Hersteller wird bei Magnesiumhydroxid 87250 eine Schüttgutdichte von 1 kg/Liter angegeben. Die Reinstoffdichte von Magnesiumhydroxid beläuft sich auf 2,38 kg/Liter.

6.2.2.) Bestimmung der Standardreaktionsenthalpie beim Speicherprozess

Die in der Literatur beschriebene Reaktionsenthalpie wird in diesem Unterpunkt verifiziert. Die Standardreaktionsenthalpie stellt jene Bildungsenthalpie dar, die sich bei thermodynamischen Standardbedingungen (p = 101325 Pa, T = 298,15 K) einstellt. An Hand der Reaktionsgleichung 6-3 in endothermer Richtung sind die stöchiometrischen Koeffizienten $v_{Mg(OH)2}=1$ bzw. $v_{MgO}=-1$ und $v_{H2O}=-1$. Die dazugehörigen Standardbildungsenthalpien haben folgende Werte:

$$\Delta H^{0}_{H2O(g)} = -241.8 \frac{kJ}{mol} \Delta H^{0}_{MgO} = -601.8 \frac{kJ}{mol} \Delta H^{0}_{Mg(OH)2} = -924.7 \frac{kJ}{mol}$$

$$= \sum v_{f} \Delta H^{0}_{f} \qquad (6-4)$$

(6-5)

$$\Delta H_R = -924,7 + (+601,8 + 241,8) = -81,1 \frac{kJ}{mol}$$

Die in Gleichung 6-5 ermittelte Standardbildungsenthalpie entspricht jenem in der Literatur ermittelten Wert (Kato et al. 1998). Die Reaktionsenthalpie ist von Parametern wie Druck und Temperatur abhängig und muss daher korrigiert werden. Es wird angenommen, dass die Reaktion unter thermodynamischen Standardbedingungen stattfindet, was lediglich eine Temperaturkorrektur notwendig macht.

6.2.3.) Herleitung der Reaktionsgleichgewichtslage

Die Kenntnis des thermodynamischen Gleichgewichtes einer Reaktion ist in diesem speziellen Fall von besonders großer Bedeutung, da sie Aufschluss über die benötigten Reaktionsbedingungen gibt, um das Speichermaterial zu laden oder zu entladen. Qualitativ lässt sich solch ein Reaktionsprozess auf das Prinzip von Le Chatelier zurückführen:

"Übt man auf ein System, dass sich im Gleichgewicht befindet durch Druck- und Temperaturänderungen einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht und zwar so, dass sich in Folge dieser Störung ein neues Gleichgewicht einstellt, bei dem dieser Zwang vermindert wird. (Walter J. Moore 1986)

Eine zulässige Schlussfolgerung des Prinzips wäre zum Beispiel, eine Erhöhung der Temperatur dazu führt, dass bei einer exothermen Reaktion weniger Edukte bzw. bei einer endothermen Reaktion mehr Edukte umgesetzt werden. (Walter J. Moore 1986) Um die Gleichgewichtslage nun tatsächlich mathematisch modellieren und berechnen zu können ist es

von Nöten die Freie Gibbs-Energie in die Überlegung miteinzubeziehen. Geht die in Gleichung 6-6 definierte freie Gibbs-Energie gegen 0 so ist die Gleichgewichtslage der chemischen Reaktion für die Umgebungsbedingungen erreicht.

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T_U * \Delta S_f^0 \tag{6-6}$$

Um die Reaktionsenthalpie ΔH_R bei verschiedenen Temperaturen bestimmen zu können müssen die einzelnen Bildungsenthalpien der beteiligten Stoffe temperaturkorrigiert werden. Bei der verwendeten Datenbank ist die Wärmespeicherkapazität laut Gleichung 6-7 zu bestimmen.

$$C_p(T) = A + B * t + C * t^2 + D * t^3 + \frac{E}{t^2}$$
(6-7)
(Chase, M.W., Jr. 1998)

Um die Reaktionsenthalpie bzw. die Reaktionsentropie für eine Reaktionstemperatur der Magnesiumreaktion von bis zu 350°C bestimmen zu können ist es notwendig die Bildungsenthalpie bzw. Bildungsentropie der an der Reaktion beteiligten Stoffe durch eine Temperaturkorrektur laut den Gleichungen 6-8 bis 6-11 anzupassen.

$$\Delta H_i = \Delta H_i^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{pi} dT \tag{6-8}$$

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N v_i * H_i \tag{6-9}$$

$$\Delta S_i = \Delta S_i^0 + \int_{-T}^T \Delta C_i dT \tag{6-10}$$

$$\Delta S_R = \sum_{i=1}^N v_i * S_i \tag{6-10}$$

Resultierend aus Gleichung 6-7 und 6-8 erhält man die temperaturkorrigierte Bildungsenthalpie für die einzelnen an der Reaktion beteiligten Stoffe. Der Stoffwert F-H stellt die Konstante auf Grund des gebildeten Integrals dar und wurde anhand der angeführten Datenbank gewählt.

$$\Delta H_i = \Delta H_i^0 + A * t + \frac{B * t^2}{2} + \frac{C * t^3}{3} + \frac{D * t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H$$
(6-12)
(Chase, M.W., Jr. 1998)

Weiters ist für die Berechnung der freien Gibbs Energie die Kenntnis der Standardbildungsentropie notwendig. Die Bildungsentropie beim thermodynamischen Standardzustand ist für Magnesiumoxid 26,84 J/mol*K und für Magnesiumhydroxid 63,14 J/mol*K (Chase, M.W., Jr. 1998). Begründet durch Gleichung 6-7 und 6-10 ergibt sich die Gleichung 6-13 zur Bestimmung der Bildungsentropie für die einzelnen an der Reaktion beteiligten Stoffe.

$$\Delta S_i = \Delta S_i^0 + A * \ln(t) + B * t + C * \frac{t^2}{2} + D * \frac{t^3}{3} - E * \frac{1}{(2*t^2)} + G$$
(6-13)
(Chase, M.W., Jr. 1998)

Nach Berechnung aller Größen kann nun auf Basis von Gleichung 6-6 die freie Gibbs Energie für die jeweiligen Reaktionskomponenten über den Zusammenhang 6-14 bestimmt werden. In Gleichung 6-15 wird die freie Gibbs Energie der Reaktion bestimmt, über welche sich die Gleichgewichtskonstante des jeweiligen temperaturbedingten Reaktionsgleichgewichtes bestimmen lässt.

$$\Delta G_i = \Delta H_i - T * \Delta S_i \tag{6-14}$$

$$\Delta G_R = \sum_i^N \nu_i * \Delta G_i \tag{6-15}$$

Laut Gleichung 6-16 lässt sich abschließend die Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion bestimmen. Weist diese einen Wert unter 1 auf, so liegt das chemische Gleichgewicht auf der Seite der Edukte. Ist die Konstante größer eins, so wird das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben. Die freie Gibbs-Energie ist im Gleichgewichtspunkt gleich 0.

$$\ln(K) = \frac{\Delta G_R}{-R*T} = \frac{\Delta H_R}{-R*T} + \frac{\Delta S_R}{R}$$
(6-16)

Die Gleichgewichtskonstante lässt sich auch über folgenden Zusammenhang bestimmen:

$$K = K_p * K_{\varphi} = K_p * K_y * p^{\sum v_i}$$
(6-17)

In dieser Betrachtung wird der Einfachheit halber die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes vorausgesetzt, worauf K_{φ} (Fugazitätskoeffizienten) als 1 angenommen werden kann. In weiterer Folge gilt nun.

$$K = K_p = \prod_i \frac{p_i^{\nu_i}}{p_0}$$
(6-18)

Anhand Gleichung 6-18 kann nun zur jeweiligen Gleichgewichtslage der dazugehörige Wasserpartialdruck bestimmt werden, da die an der Reaktion beteiligten Feststoffe keinen Partialdruck besitzen. Die unter 6.2.3 angeführten Beziehungen sind natürlich starke Vereinfachungen, da es sich bei der betrachteten Reaktion eigentlich um ein Mehrstoff-Mehrphasengleichgewicht handelt und die Konzepte der Fugazität und Aktivität verwendet werden müssten, um die Gleichgewichtslage bestimmen zu können. Die angeführten Betrachtungen beziehen sich auf eine homogene Speicherreaktion und stellen dennoch eine gute Näherung dar. Die Reaktivität und die Umsatzgeschwindigkeit sind anhand der Betrachtungen nicht zu verifizieren. Hierzu ist eine experimentelle Untersuchung des Speichermaterials notwendig.

Alle unter 6.2.3.) angeführten Betrachtungen beziehen sich auf Ausführungen aus den Lehrbüchern Thermodynamik, Grundlagen und technische Anwendungen (Baehr und Kabelac 2012), sowie Thermodynamik (Gmehling und Kolbe 1992).

6.2.4.) Bestimmung der Gleichgewichtsgerade für die Magnesiumreaktion

Anhand der unter 6.2.3 angeführten Beziehungen wird in diesem Kapitel für die Magnesiumreaktion die Gleichgewichtsgerade bestimmt. Im Anhang A10 sind die spezifischen Wärmespeicherkapazitäten, die temperaturkorrigierten Bildungsenthalpien, sowie die temperaturkorrigierten Bildungsentropien für alle an der Reaktion beteiligten Stoffe angegeben. Mit Hilfe der berechneten Werte kann laut den Gleichungen 6-9 und 6-11 die Reaktionsenthalpie bzw. die Reaktionsentropie der Speicherreaktion bestimmt werden. Im Anschluss kann laut Gleichung 6-16 die Gleichgewichtskonstante bei verschiedenen Temperatur bestimmt werden, woraus sich wiederrum, unter den Vereinfachungen, welche unter 6.2.3 getroffen wurden, der Wasserpartialdruck der Reaktion bestimmen lässt. Daraus resultierend ergibt sich die Gleichgewichtsgerade des Reaktionssystems in der Arrheniusdarstellung. Wie aus Tabelle 5 ersichtlich ist, liegt der genauer zu untersuchende Temperaturbereich für die ausgeführte Reaktorkonstruktion zwischen 450K und 550K.

| Т[К] | 298,15 | 300,00 | 400,00 | 500,00 | 600,00 | 700,00 | 800,00 | 900,00 |
|--------------------------|------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta H_{R[kJ/mol]}$ | -81,10 | -81,09 | -79,96 | -78,28 | -76,30 | -74,17 | -71,97 | -69,74 |
| | | | - | - | - | - | - | - |
| $\Delta S_{R[J/mol^*K]}$ | -152,51 | -152,47 | 149,29 | 145,54 | 141,94 | 138,66 | 135,73 | 133,10 |
| $\Delta G_{R[kJ/mol]}$ | -35,63 | -35,35 | -20,25 | -5,51 | 8,87 | 22,89 | 36,61 | 50,05 |
| ln(K) | 14,37 | 14,17 | 6,09 | 1,32 | -1,78 | -3,93 | -5,50 | -6,69 |
| к | 1745691,15 | 1426372,48 | 440,54 | 3,76 | 0,17 | 0,02 | 0,00 | 0,00 |
| р н20[bar] | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,27 | 5,99 | 51,77 | 248,94 | 813,72 |

 Tabelle 5: Bestimmung der Gleichgewichtslage (298,15K-900K)

In weiterer Folge ist im Anhang A10 die detaillierte Analyse des in Tabelle 5 markierten Temperaturbereichs angegeben, welcher auf Grund des gewählten Arbeitsdruckes unter atmosphärischen Bedingungen in späteren Versuchen mit dem konzipierten Versuchsreaktor untersucht werden kann. In jenem Druckbereich können die theoretischen Betrachtungen aus 6.2.3 verifiziert und mit den ermittelten Werten aus Anhang A10 verglichen werden. Über die in den Gleichungen 6-1 und 6-2 beschriebenen Beziehungen kann die benötigte relative Feuchte φ ermittelt werden, um beim jeweiligen Hydratisierungsprozess bzw. Dehydratisierungsprozess den gewünschten Arbeitspunkt erreichen zu können bzw. den Wasserparitaldruck zu variieren. Die Funktionsweise des Reaktors wird mit Hilfe des nachfolgenden Arrhenius-Diagramms beschrieben.





Abbildung 59: Gleichgewichtsgerade Magnesiumreaktion

Das in Abbildung 59 dargestellte Arrhenius – Diagramm beruht auf den ermittelten Werten aus Anhang A10. Darauf basierend kann die grundlegende, theoretische Funktionsweise eines thermochemischen Wärmespeichers erklärt werden. Gehen wir von einem Ausgangszustand im Reaktor aus (T=200°C und $p_{H2O} = 100$ mbar), dann liegt dieser Punkt auf der Gleichgewichtsgerade der Magnesiumreaktion und ein chemisches Gleichgewicht wird sich einstellen. Will man nun gezielt die endotherme Speicherreaktion ausnützen, so ist es zwingend die Temperatur im Reaktor bei konstantem Wasserpartialdruck auf 350°C zu erhöhen und die Bildung von Magnesiumoxid dadurch zu fördern. Dieses Diagramm gibt allerdings keinerlei Aufschlüsse über die Reaktionskinetik. Diese müsste gezielt mit Hilfe der Wägemessung verifiziert werden. Ist die Reaktion abgeschlossen, so ändert sich die Masse des Reaktors nicht mehr und der durch die endotherme Reaktion entstehende zusätzliche Wasserdampf hat das Reaktorkontrollvolumen bereits verlassen. Reduziert man die Temperatur gezielt wieder auf 200°C, so erreichen wir wiederrum den Gleichgewichtspunkt. Wird die Temperatur nun auf einem konstanten Level gehalten und der Partialdruck des Wassers gezielt angehoben, sprich zusätzlicher Wasserdampf ($p_{H20} = 700$ mbar) hinzugefügt, so kommen wir in ein günstiges Gebiet zur Bildung von Mg(OH)₂ und gespeicherte Wärmeenergie wird freigesetzt. Anhand Abbildung 59 wird ersichtlich, dass bei atmosphärischen Bedingungen nicht die ganze Dimension der Reaktion untersucht werden kann. In weiterer Folge ist es anzustreben bei späteren Reaktorkonstruktion auch einen Betrieb bei Überdruckbedingungen zu realisieren, um die theoretische Gleichgewichtsgerade auch im Überdruckbereich untersuchen zu können.

6.2.6.) Bestimmung der theoretischen Wärmespeicherdichte

Die hohen erreichbaren Energiespeicherdichten beim Einsatz von thermochemischen Speichermaterialien stellen einen starken Anreiz dar in diese nachhaltige und zukunftsorientierte Technologie zu investieren und im speziellen die Materialeigenschaften zu verbessern. Die Energiespeicherdichte ist folgendermaßen definiert:

$$D = \frac{Q_{ST}}{V_{MAT}}$$
(Fardo et al. 2014)

Aus Gleichung 6-19 wird klar ersichtlich, dass bei einer realen Bestimmung der Energiespeicherdichte die Schüttdichte, sowie die Porosität des Materials Einfluss haben. Bei einer Steigerung der Porosität wird das benötigte Volumen größer, um dieselbe Energiemenge speichern zu können, was gleichbedeutend ist mit einer schlechteren Energiespeicherdichte. Die Energiespeicherdichte der Reaktion Mg(OH)₂/MgO liegt bei ca. 380 kWh/m³ (Pardo et al. 2014).

6.2.7.) Materialverbesserung durch Einsatz von "Expanded Graphite"

Die schlechten Wärmeübergangseigenschaften vieler zur thermochemischen Wärmespeicherung geeigneten Materialien stellen eine große Herausforderung dar und bieten großes Verbesserungspotential. Dies bedeutet, dass große Wärmeübergangsflächen und komplexes Engineering nötig sind, um solch ein nachhaltiges Energiespeichersystem funktionsfähig gestalten zu können, was die Investitionskosten explosionsartig in die Höhe treibt. Eine Möglichkeit die Eigenschaften des Speichermaterials entscheidend zu verbessern, stellt ein Einsatz von sogenanntem "Expanded Graphite (EG)" dar. EG zeichnet sich durch eine sehr hohe Wärmleitfähigkeit und chemische Stabilität aus. Ein weiterer entscheidender Faktor ist, dass EG mit keinem am Speicherprozess beteiligten Material chemisch reagiert. (Zamengo et al. 2013)

In einem experimentellen Versuch wird ein Verbundmaterial mit dem Namen EM aus den Komponenten Mg(OH)₂, EG und Wasser wie folgt hergestellt:

- 1.) Pures Mg(OH)2 wird ausgesiebt (Korngröße maximal 150 um)
- 2.) Das ausgesiebte Mg(OH)₂ (4.0 g) und EG (1.0 g) werden auf einem Glasteller platziert. Nun werden 30 ml H₂O hinzugeben und die Masse wird ordentlich verrührt. Das entstehende Verbundmaterial wird in weiterer Folge als EM4 bezeichnet.

- 3.) Weiters muss das nun entstandene EM4 noch in einem Ofen getrocknet werden. (Für ungefähr 15 Minuten bei ca. 120°C)
- 4.) Resultierend aus den unterschiedlichen Dichten von Mg(OH)₂ und EG beginnt sich das Material wieder aufzutrennen. Es ist daher notwendig das Speichermaterial vor der völligen Trocknung nochmals zu vermischen.
- 5.) Danach wird das Material im Ofen getrocknet

6.) Abschließend kann das Speichermaterial in eine gewünschte Form verpresst werden (Zamengo et al. 2014)

In Abbildung 60 ist im linken Bild zu erkennen, dass bei einer Verwendung des Verbundmaterials EM4 der Wärmeübergang auf das Festbett deutlich gesteigert werden kann. Resultierend aus dem schnelleren Anstieg der Festbetttemperatur wird eine schnellere Reaktivität und daher eine verbesserte Speicherfähigkeit innerhalb eines kürzeren Zeitraumes erzielt. Am rechten Bild ist zu erkennen, dass die Wärmemenge auch wieder schneller freigesetzt werden kann, als dies bei einer Verwendung von konventionellem, nicht modifiziertem Material der Fall ist.



Abbildung 60: Gegenüberstellung gespeicherte und rückgewonnene Wärmemenge Mg(OH)2 und EM4 (Zamengo et al. 2014)

7.) Zusammenfassung und Ausblick

Ausgangspunkt war eine Versuchsanlage zur Untersuchung von thermochemischen Speichermaterialien. Die Wägung der Massenänderung in Folge der endothermen Lade- bzw. exothermen Entladereaktion. Nach Vorabuntersuchungen wurde festgestellt, dass die zu diesem Zeitpunkt vorhandene Reaktorkonstruktion nicht frei von extern aufgebrachten Momenten und Kräften ist und es daher nicht möglich war ein aussagekräftiges Massesignal zu erhalten. Um dieses zu erlangen wurde im Laufe der Entwicklungsarbeit eine vollständige thermische und mechanische Entkopplung des Systems angestrebt. Hierzu wurde als erster Schritt ein Modell eines Rohrreaktor untersucht, der als Ganzes auf eine Präzisionswaage platziert und gemessen werden sollte. Die Temperatur sollte mit Hilfe von Infrarotpyrometern gemessen werden, wodurch eine berührungslose Temperaturmessung gewährleistet werden kann. Die Druckmessung und die Unbestimmbarkeit eines systematischen Fehlers durch das Reaktoreintritts- und Reaktoraustrittsrohr waren die Hauptgründe für den Ansatz der gezielten Aufbringung von axialen Kräften mittels Kompensatoren, sowie der mathematischen Modellierung eines Rohrdirektanschlusses am Reaktor. Jedoch stellte sich nach genauerer Betrachtung heraus, dass die durch einen axialen Kompensator auf das System aufgebrachten Kräfte zwar relativ einfach zu bestimmen waren, aber im Verhältnis viel zu hoch, als das diese Möglichkeit umzusetzen gewesen wäre. Die mathematische Modellierung schien anfangs eine recht vielversprechende Variante zu sein, jedoch musste nach genauerer Analyse festgestellt werden, dass alle Kräfte und Momente am System zwar mit Hilfe eines relativ komplexen Gleichungssystems zu bestimmen waren, jedoch für eine reale Umsetzung die Genauigkeit des Modells doch stark anzuzweifeln war. Ab diesem Zeitpunkt der experimentellen Entwicklung war klar, dass das bestehende Reaktorkonzept auch durch gezielte Adaptierungen definitiv nicht funktionsfähig gemacht werden konnte. Eine völlig neue Variante musste konzipiert und durchdacht werden. Es wurde das Reaktorkonzept der gasdichten Reaktorkammer entwickelt. Hierbei ist der Reaktor in einer gasdichten Reaktorkammer platziert. Wird nun die Reaktorkammer durch eine Vakuumpumpe in Unterdruck versetzt, kann sichergestellt werden, dass das Arbeitsmedium auch über einen berührungslosen Reaktoraustritt das betrachtete Kontrollvolumen wieder verlässt, sprich der Reaktoranschluss am Austritt wurde vollständig mechanisch vom Reaktorsystem entkoppelt. Das Hauptproblem am Reaktoreintritt war in den vorangegangenen Betrachtungen primär, dass das Wärmeträgerfluid auf relativ hohe Temperaturen erwärmt werden musste, um die passenden Reaktionsbedingungen gewährleisten zu können, was relativ große Wärmeausdehnungen am Reaktor zur Folge hatte. In dem Konzept der Reaktorkammer wurde ein System entwickelt das Wärmeträgerfluid direkt am Reaktor selbst zu erwärmen. In Folge dessen konnte der Einfluss der Wärmedehnungen am Reaktoreintritt deutlich minimiert werden, da lediglich die Auskondensierung des Arbeitsmediums vermieden werden musste. Die Temperatur wird mit Thermoelementen gemessen, deren Messsignale über eine Funkplatine zur Visualisierungsschnittstelle weitergeleitet werden kann. Das Differenzdruckmesssignal kann über eine Transreceiver-Platine, ähnlich wie das Temperatursignal, mechanisch entkoppelt werden. Einziges Problem bei diesem Lösungsansatz ist die Fertigung einer gasdichten Reaktorkammer mit großer Genauigkeit und dem nach wie vor bestehenden minimierte Einfluss am Reaktoreintritt. Schlussfolgernd daraus wurde die letzte Variante der vollständigen mechanischen Entkopplung sämtlicher Messtechnikkomponenten, sowie dem Reaktoreintritt und Reaktoraustritt konzipiert, wodurch die jeweilige Platzierung von Siphonen eine mechanische Entkoppelung sämtlicher Systeme erzielt werden konnte. Ein großer Vorteil dieser Variante ist es, dass an das Gehäuse nicht die Anforderung vollständiger Gasdichtheit gestellt werden musste, was eine wesentlich einfachere Fertigung sicherstellte. Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde eine wärmetechnische Erstauslegung der Isolierungen und des Reaktors durchgeführt und nach Festlegung der Variante diese im Detail ausgearbeitet und für den Einsatz in eine bestehende Versuchsanlage vorbereitet. Ein weiteres großes Thema stellte die Erwärmung des Reaktors dar. Diverse Konzepte von induktiver Erwärmung, über induktive Energieübertragung basierend auf dem Trafo-Prinzip wurden durchdacht. Gerade das Prinzip der induktiven Erwärmung stellte eine attraktive Variante dar, war jedoch in ihrer Umsetzung aus Kostengründen nicht realisierbar. In weiterer Folge musste eine modifizierte Variante des bestehenden Heizdrahtes zurückgegriffen werden. Diese weist zwar den Nachteil einer nicht berührungslosen Erwärmung des Reaktors auf, jedoch wird versucht durch geschickte Modifizierung den Einfluss gegen 0 zu senken.

Da im Moment an der TU-Wien keine funktionsfähige Versuchsanlage zur Verfügung steht, ist in weiterer Folge wieder eine zu errichten, in welche der entwickelte Versuchsreaktor eingebunden werden kann. Die gesamte Messtechnik ist für die Visualisierung in Lab-View vorbereitet (Temperatursignal, Differenzdrucksignal, Wägesignal). Die Funktionsfähigkeit der Metallhydroxide Ca(OH)₂ und Mg(OH)₂ ist in der Literatur bereits ausreichend dokumentiert. Diese Versuche dienen daher nur als Referenz und sollten als erstes mit dem neuen Versuchsreaktor durchgeführt werden. Anschließend sollte versucht werden den Wärmeübergang zu verbessern. Ein Ansatz wäre hier zum Beispiel der Einsatz von "Expanded Graphite" welcher im Zuge dieser Arbeit kurz andiskutiert wurde. Durch diese Materialverbesserung kann die Flexibilität und Ladezeit des Wärmespeichers deutlich gesteigert werden und die Investitionskosten könnten deutlich gesenkt werden. Ein interessanter Ansatz für eine Folgeuntersuchung wäre die gesteigerte Wirtschaftlichkeit bei Einsatz von modifizierten Speichermaterialien.

Literaturverzeichnis

VDI-Wärmeatlas (2013). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Abedin, Ali Haji; Rosen, Marc A. (2012a): Assessment of a closed thermochemical energy storage using energy and exergy methods. In: *Applied Energy* 93, S. 18–23. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.05.041.

Abedin, Ali Haji; Rosen, Marc A. (2012b): Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons. In: *Energy* 41 (1), S. 83–92. DOI: 10.1016/j.energy.2011.06.034.

Agyenim, Francis; Hewitt, Neil; Eames, Philip; Smyth, Mervyn (2010): A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2), S. 615–628. DOI: 10.1016/j.rser.2009.10.015.

Baehr, Hans Dieter; Kabelac, Stephan (2012): Thermodynamik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (Springer-Lehrbuch).

Behrendt, Frank; Kerskes, Henner; Bertsch, Florian; Mette, Barbara; Wörner, Antje; Schaube, Franziska (2011): Thermochemische Energiespeicher. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (11), S. 2014–2026. DOI: 10.1002/cite.201100091.

Birnbaum, Jürgen; Eck, Markus (2010): A direct steam generation solar power plant with integrated thermal storage. In: *Journal of Solar Energy Engineering*.

BOA Group (2013): Datenblatt Axialkompensatoren BOA Group. Hg. v. BOA Group. Online verfügbar unter http://www.boagroup.com/de/downloads/kompensatoren.html.

Boukelia, Taqiy eddine; Mecibah, Mohamed-Salah (2013): Parabolic trough solar thermal power plant: Potential, and projects development in Algeria. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21 (0), S. 288–297. DOI: 10.1016/j.rser.2012.11.074.

Chase, M.W., Jr. (1998): NIST-JANAF Themochemical Tables, Fourth Edition. Online verfügbar unter

http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1309484&Type=JANAFS&Table=on#JANAFS.

Christian Krause (2013): Einführung in das induktive Erwärmen. eldec: Glühende Innovation, 2013. Online verfügbar unter

http://www.eldec.de/fileadmin/00_Dateien/PDF/Vortraege/01_Einfuehrung_in_das_induktive _Erwaermen.pdf.

Christoph Kost; Thomas Schlegl (2010): Studie Stromentstehungskosten erneuerbare Energien. Hg. v. Frauenhofer ISE. Online verfügbar unter

http://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/veroeffentlichungen-pdfdateien/studien-und-konzeptpapiere/studie-stromgestehungskosten-erneuerbare-energien.pdf.

GKN SINTER METALS GmbH (2014): Filter-Elemente; Hochporöse Sinterteile SIKA-R...AX. Hg. v. GKN SINTER METALS GmbH. Online verfügbar unter http://www.pyramidfilters.com/Assets/images/PorousAxial.pdf.

Gmehling, J.; Kolbe, B. (1992): Thermodynamik: Wiley. Online verfügbar unter http://books.google.at/books?id=RsigNwAACAAJ.

Intergovermental Panel on Climate Change (2011): Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Hg. v. IPCC. Online verfügbar unter http://srren.ipcc-wg3.de/report/IPCC_SRREN_Full_Report.pdf.

International Energy Agency (2013): Key World Energy Statistics 2013, 2013. Online verfügbar unter

http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2013.pdf.

Jegadheeswaran, S.; Pohekar, Sanjay D. (2009): Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (9), S. 2225–2244. DOI: 10.1016/j.rser.2009.06.024.

Kato, Yukitaka; Kobayashi, Kei; Yoshizawa, Yoshio (1998): Durability to repetitive reaction of magnesium oxide/water reaction system for a heat pump. In: *Applied Thermal Engineering* 18 (3-4), S. 85–92. DOI: 10.1016/S1359-4311(97)00058-6.

LUMA SENSE TECHNOLOGIES GmbH (2013): Pyrometerhandbuch. Hg. v. LUMA SENSE TECHNOLOGIES GmbH. Online verfügbar unter http://www.lumasenseinc.com/uploads/Solutions/pdf/Technical_Literature/German/Pyromete rhandbuch.pdf.

Mertins, Max (2009): Technische und wirtschaftliche Analyse von horizontalen Fresnelkollektoren. Dissertation. Technische Universität Karlsruhe, Karlsruhe.

Nicolas Saba (2011): Untersuchung der plastischen Formgebung unter Einfluss örtlich und zeitlich veränderlicher Temperatur- und Spannungszustände. Online verfügbar unter http://books.google.at/books?id=nAqfw2djdgsC&pg=PA34&dq=induktive+erw%C3%A4rmu ng+prinzip&hl=de&sa=X&ei=6sX0UtbHIoSn4ASZk4H4CA&ved=0CFAQ6AEwAw#v=one page&q=induktive%20erw%C3%A4rmung%20prinzip&f=false, zuletzt geprüft am 07.02.2014.

Pardo, P.; Deydier, A.; Anxionnaz-Minvielle, Z.; Rougé, S.; Cabassud, M.; Cognet, P. (2014): A review on high temperature thermochemical heat energy storage. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (0), S. 591–610. DOI: 10.1016/j.rser.2013.12.014.

Parker GmbH: Parker Verschraubungstechnik: Technisches Hancbuch/Katalog 4100-9/DE. Hg. v. Parker GmbH. Online verfügbar unter http://www.parkerstore.org/upload/files/CAT-4100-9-DE.pdf.

Pitz-Paal, Robert; Platzer, Werner (2006): Solarthermische Kraftwerke-Europäische Potenziale kostengünstig erschließen. Hg. v. FSV Themen 2006. Online verfügbar unter http://www.fvee.de/fileadmin/publikationen/Themenhefte/th2006/th2006_02_02.pdf.

Prabir Basu (2006): Combustion and Gasification in Fluidized Beds: Taylor & Francis Group. Online verfügbar unter

 $\label{eq:http://books.google.at/books?id=bFT204XDTQ0C&printsec=frontcover&dq=basu+combustion+and+gasification&hl=de&sa=X&ei=BfLwUqmrAsGAhAes24CwBQ&ved=0CDAQ6AEwAA#v=onepage&q=basu%20combustion%20and%20gasification&f=false, zuletzt geprüftam 04.02.2014.$

Rudolf Busch (2011): Elektrotechnik und Elektronik: Für Maschinenbauer und Verfahrenstechniker. 6.Auflage. Online verfügbar unter

http://books.google.at/books?id=x6AyV_p9pn4C&pg=PA259&dq=erk1%C3%A4rung+transf ormator&hl=de&sa=X&ei=su_0UrOHB4OQhQfn8oDoDg&ved=0CFMQ6AEwAw#v=onepa ge&q=erk1%C3%A4rung%20transformator&f=false, zuletzt geprüft am 07.02.2014.

Schweizer: Druckverlust - Flüssigkeiten u. Gase - Rohrreibungszahl. Online verfügbar unter http://www.schweizer-fn.de/stroemung/druckverlust/druckverlust.php, zuletzt geprüft am 23.03.2014.

Sharma, Atul; Tyagi, V.V.; Chen, C.R.; Buddhi, D. (2009): Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2), S. 318–345. DOI: 10.1016/j.rser.2007.10.005.

SILCA Service- und Vertriebsgesellschaft für Dämmstoffe GmbH (2013): 25 Jahre Wärmedämmung im Industrieofen- und Anlagenbau. 6. Aufl. Hg. v. Silca Service- und Vertriebsgesellschaft für Dämmstoffe. Online verfügbar unter http://www.ebk.cz/images/izolacni-zaruvzdornematerialy/Tepelne_izolace_SILCA_Produktuebersicht.pdf.

Szczukowski, Christoph (2012): Experimentelle Untersuchung eines Reaktors zur thermochemischen Energiespeicherung für den Hochtemperaturbereich. Diplomarbeit. Universität Stuttgart, Stuttgart. Institut für Thermodynamik und Wärmetechnik.

Tille, Th; Schmied-Landsiedel, D. (2005): Mikroelektronik - Halbleiterbauelemente und deren Anwendung in elektronischen Schaltungen. Online verfügbar unter http://books.google.at/books?id=imLWQxCEkEUC&pg=PA195&dq=piezoresistiver+druckse nsor&hl=de&sa=X&ei=wifyUpuzFOna4ASAvYCgAQ&ved=0CEMQ6AEwAA#v=onepage &q=piezoresistiver%20drucksensor&f=false, zuletzt geprüft am 05.02.2014.

Walter J. Moore (1986): Physical chemistry. 4. Auflage. Online verfügbar unter http://books.google.at/books?id=VSX86dhZo78C&pg=PA345&dq=prinzip+von+le+chatelier &hl=de&sa=X&ei=8Mb4UqWbN4PPhAe1_4G4Dg&ved=0CEwQ6AEwAw#v=onepage&q= prinzip%20von%20le%20chatelier&f=false, zuletzt geprüft am 10.02.2014.

Zamengo, Massimiliano; Ryu, Junichi; Kato, Yukitaka (2013): Magnesium hydroxide – expanded graphite composite pellets for a packed bed reactor chemical heat pump. In: *Applied Thermal Engineering* (0). DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.04.045.

Zamengo, Massimiliano; Ryu, Junichi; Kato, Yukitaka (2014): Thermochemical performance of magnesium hydroxide–expanded graphite pellets for chemical heat pump. In: *Applied Thermal Engineering* 64 (1–2), S. 339–347. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2013.12.036.

A.) Anhang

A1.) Dimensionierung Kompensator

Rohrlänge L₀ am Reaktoreintritt:

 $L_{0E} := 1m$

Temperaturänderung Δ_{TE} zwischen Durchlauferhitzer 1 und Reaktoreintritt:

 $\Delta_{\text{TE}} := 330 \cdot \text{K}$

Wärmeausdehungskoeffizient für wärmefeste Stähle 0...500°C:

 $\alpha_{\rm E} := 0.0139 \frac{\rm mm}{\rm m \cdot K}$ Rohrausdehnung am Reaktoreintritt: (A1-1) $\Delta_{\text{RE}} := L_{0\text{E}} \cdot \Delta_{\text{TE}} \cdot \alpha_{\text{E}} = 4.587 \cdot \text{mm}$ $A_{B} := 6.4 \text{cm}^2$ Wirksame Querschnittsfläche Balg: $K_p := 0.6$ Abminderunsfaktor bei 450°C: Druck: p := 1barDruckreaktionskraft: $\mathbf{F}_{\mathbf{DRE}} \coloneqq 10 \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{B}} \cdot \mathbf{K}_{\mathbf{p}} = 384 \, \mathrm{N}$ (A1-2) $c_{ax} := 43 \frac{N}{mm}$ Federrate axial (lt. DB): $c_{lat} := 14 \frac{N}{mm}$ Federrate lateral (lt. DB): Abminderunsfaktor Dehnungsaufnahme bei 450°C: $K_{\Lambda} := 0.85$ Nominaler axialer Balgeigenwiderstand: $F_E := c_{ax} \Delta_{ax} K_{A} = 475.15 \text{ N}$ (A1-3) Nominaler lateraler Balgeigenwiderstand: $F_{EI} := c_{1at} \Delta_{1at} K_{\Delta} = 83.3 N$ (A1-4) $F_{EtE} := \Delta_{RE} \cdot c_{ax} \cdot K_{\Delta} = 167.655 N$ Tatsächliche Widerstandskraft: (A1-5) $\rho_{\rm Ro} \coloneqq 7850 \frac{\rm kg}{\rm m^3}$ Dichte Rohrmaterial: $d_{Ro} := 0.0213 \text{m}$ $s_{Ro} := 0.002 \text{m}$ Rohraußendurchmesser und Wandstärke:

Rohrvolumen:
$$V_{Ro} := \frac{\left[d_{Ro}^2 - \left(d_{Ro} - 2 \cdot s_{Ro}\right)^2\right] \cdot \pi}{4} \cdot L_{0E} = 0.000121 \cdot m^3$$
 (A1-6)

Rohrgewicht: $G_{Ro} := \rho_{Ro} \cdot V_{Ro} = 0.952 \text{ kg}$ (A1-7)

Rohrreibungskoeffizient: $\mu_{Ro} := 0.3$

Rohrreibungskraft:
$$F_{LRE} := 9.81 \cdot \frac{m}{s^2} \cdot G_{RO} \cdot \mu_{RO} = 2.802N$$
 (A1-8)

Kraft auf Reaktor in axialer Richtung:

$$F_{HE} := F_{DRE} + F_{EtE} + F_{LRE} = 554.456N$$
 (A1-9)

In diesem Anhang wird eine Kompensatordimensionierung für die angeführten Abmessungen durchgeführt. Als Kompensator wird dabei der Typ BKT-7110 000 –DN 15 /PN 10 / +- $\Delta_{.ax}$ 7/BI 140 gewählt und die Berechnung der Kraft in axialer Richtung anhand des Datenblattes der BOA Group durchgeführt. (BOA Group 2013)

A2.) Diverse Abmessungen und Definitionen zur Bestimmung der Rohrdirektanschlüsse

| Wärmeausdehnungskoeffizient Reaktor: | $\alpha_{\mathbf{R}} \coloneqq 23.1 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\mathbf{K}}$ |
|---|---|
| Wärmeausdehnungskoeffizient Isolierung: | $\alpha_{\text{Iso}} \coloneqq 9 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\text{K}}$ |
| Elastizitätsmodul Rohr: | $E_{\rm Ro} = 210000 \cdot \frac{\rm N}{\rm mm^2}$ |
| Isolierdicke: | $s_{Iso} := 50.8 \text{mm}$ |

Längenänderung Reaktor in Höhe des Rohreintrittes

| Reaktoreintrittshöhe: | $L_{RE} := 30 \text{mm}$ |
|------------------------------------|--|
| Reaktoraustrittshöhe: | $L_{RA} := 200 mm$ |
| Höhe Isolierung: | $L_{Iso} = 90 \cdot mm$ |
| Umgebungstemperatur: | $T_U := 273.15K + 20^{\circ}C = 293.15K$ |
| Mittlere Isolierschichttemperatur: | $T_{MIso} := 450K$ |

Ausdehnung Reaktoreintritt:
$$\Delta_{RE} Al := \alpha_R \cdot L_{RE} \cdot \Delta_{TE} = 0.229 \cdot mm$$
 (A2-1)

Ausdehnung Reaktoraustritt:
$$\Delta_{RA}Al := \alpha_R \cdot L_{RA} \cdot \Delta_{TA} = 1.063 \cdot mm$$
 (A2-2)

Ausdehnung Isolierschicht:

$$\Delta_{\text{Iso}} := \alpha_{\text{Iso}} \cdot \left(T_{\text{MIso}} - T_{\text{U}} \right) \cdot s_{\text{Iso}} = 0.07171 \cdot \text{mm}$$
(A2-3)

Ausdehnung Eintritt Gesamt:
$$\Delta_{\text{REG}} \coloneqq \Delta_{\text{REG}} + \Delta_{\text{Iso}} = 0.3004 \cdot \text{mm}$$
 (A2-4)

Ausdehnung Austritt Gesamt:

$$\Delta_{\text{RAG}} := \Delta_{\text{RA}Al} + \Delta_{\text{Iso}} = 1.134 \cdot \text{mm}$$
(A2-5)

(A2-10)

Flächenträgheitsmoment eines dünnen Hohlzylinders

$$I_{y} := \left[\left(\frac{d_{Ro}}{2} \right)^{4} - \left(\frac{d_{Ri}}{2} \right)^{4} \right]$$
(A2-6)

 $I_y = 6.71 \times 10^{-10} \text{ m}^4$

Volumen Eintrittsrohr und Austrittsrohr:

$$V_{RA} := \frac{\left(d_{Ro}^{2} - d_{Ri}^{2}\right)}{4} \cdot \pi \cdot L_{0A} = 0.00003 \cdot m^{3}$$
(A2-7)

$$V_{RE} := \frac{\left(d_{Ro}^{2} - d_{Ri}^{2}\right)}{4} \cdot \pi \cdot L_{0E} = 0.00003 \cdot m^{3}$$
(A2-8)

Masse Eintrittsrohr und Austrittsrohr:

$$m_{RA} := V_{RA} \cdot \rho_{Ro} = 0.271 \, \text{kg}$$
 $m_{RE} := V_{RE} \cdot \rho_{Ro} = 0.271 \, \text{kg}$ (A2-9)

Gewichtskräfte im Rohrschwerpunkt:

$$F_{gA} := m_{RA} \cdot g = 2.66 N$$
 $F_{gE} := m_{RE} \cdot g = 2.66 N$

$$q_A := \frac{F_{gA}}{L_{0A}} = 2.66 \cdot \frac{N}{m} \qquad q_E := \frac{F_{gE}}{L_{0E}} = 2.66 \cdot \frac{N}{m}$$
 (A2-11)

Bei Umgebungstemperatur:

$$\Delta_{\text{RE0}} \coloneqq 0 \text{mm} \ \Delta_{\text{RA0}} \coloneqq 0 \text{mm} \ \Delta_{\text{RoE0}} \coloneqq 0 \text{mm} \ \Delta_{\text{RoA0}} \coloneqq 0 \text{mm}$$

Abmessungen Pyrometerreaktor:

 $d_u := 90 \text{mm}$ $d_o := 100 \text{mm}$

A3.) Auslegung Waage

A3.1.) Gewichtsaufstellung Komponenten

| Komponenten Reaktor | Reaktoraußenteil | Reaktorinnenteil | Hauptdeckel |
|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Stück | 1 | 1 | 1 |
| Material | Aluminium | Aluminium | Aluminium |
| Gewicht in kg je Stück | 0,723 | 0,634 | 0,23 |
| Gewicht in kg Gesamt | 0,723 | 0,634 | 0,23 |
| Komponenten Reaktor | Verschraubung Fritte unten | Verschraubung Fritte oben | Siphon oben Teil 1 |
| Stück | 1 | 1 | 1 |
| Material | Aluminium | Aluminium | Edelstahl |
| Gewicht in kg je Stück | 0,072 | 0,009 | 0,045 |
| Gewicht in kg Gesamt | 0,072 | 0,009 | 0,045 |
| Komponenten Reaktor | Deckel | Siphon unten Teil 2 | |
| Stück | 1 | 1 | |
| Material | Aluminium | Edelstahl | |
| Gewicht in kg je Stück | 0,069 | 0,362 | |
| Gewicht in kg Gesamt | 0,069 | 0,362 | |
| Gesamtgewicht Reaktor | 2,144 | | |
| Komponenten Anschlusstechnik | Reaktoranschluss | Anschluss Messung | Anschlussrohr |
| Stück | 2 | 13 | 2 |
| Material | Stahl | Stahl | Stahl |
| Gewicht in kg je Stück | 0,072 | 0,027 | 0,007 |
| Gewicht in kg Gesamt | 0,144 | 0,351 | 0,014 |
| Komponenten Anschlusstechnik | Abfangrohre | | |
| Stück | 3 | | |
| Material | Alu | | |
| Gewicht in kg je Stück | 0,039 | | |
| Gewicht in kg Gesamt | 0,117 | | |
| Gesamtgewicht Anschlusstechnik in kg | 0,626 | | |
| Komponenten Messtechnik | Temperaturmessung Platine | Akku Temperaturmessung | Druckmessumformer |
| Stück | 1 | 1 | 1 |
| Material | ka | ka | ka |
| Gewicht in kg je Stück | 0,2 | 0,25 | 0,2 |
| Gewicht in kg Gesamt | 0,2 | 0,25 | 0,2 |
| Komponenten Messtechnik | Akku Druckmessung/Platine | Transreceiver Platine | Heizdraht |
| Stück | 1 | 1 | 1 |
| Material | ka | ka | ka |
| Gewicht in kg je Stück | 0,2 | 0,1 | 0,35 |
| Gewicht in kg Gesamt | 0,2 | 0,1 | 0,35 |
| Gesamtgewicht Messtechnik | 1,3 | | |
| Komponenten Isolierteile | Montageplatte Messtechnik | Thermische Isolierung T1 | Thermische Isolierung T2 |
| Material | 1 | 1 | 1 |
| Gewicht in kg je Stück | 0,657 | 0,538 | 0,066 |

| Gewicht in kg Gesamt | 0,657 | 0,538 | 0,066 |
|---|-------|-------|-------|
| Gesamtgewicht Isolierteile | 1,261 | | |
| Speichermaterial | 0,3 | | |
| Summe Gesamtgewicht auf Waage Netto in | | | |
| kg | 5,631 | | |
| Aufschlag für Kleinmaterial (6%) in kg | 0,338 | | |
| Summe Gesamtgewicht auf Waage Brutto in | | | |
| kg | 5,969 | | |

A3.2.) Dehydratisierungs bzw. Hydratisierungsprozess

Hydratisierungsprozess:

| | $Ca(OH)_2(74,1) < -CaO(56,08) + H_2O(18)$ | Mg(OH) ₂ (58,33) < MgO (56,08) + H ₂ O (18) |
|---------------------------------------|---|---|
| Masse Dehydrat [g] | 50,00 | 50,00 |
| molare Masse Hydrat [g/mol] | 74,1 | 58,33 |
| molare Masse Deydrat [g/mol] | 56,08 | 40,32 |
| molare Masse H ₂ O [g/mol] | 18 | 18 |
| Stoffmenge Dehydrat [mol] | 0,891583452 | 1,240079365 |
| benötigte Masse H ₂ O [g] | 16,05 | 22,32 |
| Masse Hydrat [g] | 66,07 | 72,33 |

Dehydratisierungprozess:

| | Ca(OH) ₂ (74,1)> CaO (56,08) + H ₂ O (18) | Mg(OH) ₂ (58,33)>MgO (56,08) + H ₂ O (18) |
|---------------------------------------|---|---|
| Masse Hydrat [g] | 66,07 | 72,33 |
| molare Masse Hydrat [g/mol] | 74,1 | 58,33 |
| molare Masse Dehydrat [g/mol] | 56,08 | 40,32 |
| molare Masse H ₂ O [g/mol] | 18 | 18 |
| Stoffmenge Hydrat [mol] | 0,891583452 | 1,240079365 |
| Masse H ₂ O [g] | 16,05 | 22,32 |
| Masse Dehydrat [g] | 50,00 | 50,00 |

A4.) Dimensionierung Isolierschicht

Temperaturbereich für Waage (bis 40°C):

$$c_{pL450} \coloneqq 1.081 \frac{kJ}{kg \cdot K} \qquad \rho_{L450} \coloneqq 0.4815 \frac{kg}{m^3} \qquad \nu_{L450} \coloneqq 725.6 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}$$

$$c_{pL350} \coloneqq 1.057 \frac{kJ}{kg \cdot K} \qquad \rho_{L350} \coloneqq 0.5587 \frac{kg}{m^3} \qquad \nu_{L350} \coloneqq 56.2 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}$$

$$V_{L} := 2 \frac{L}{\min} \qquad m_{L350} := \rho_{L350} \cdot V_{L} = 1.862 \times 10^{-5} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$m_{L450} := \rho_{L450} \cdot V_{L} = 1.605 \times 10^{-5} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$
Wärmeträgerfluideintrittstemperatur:
$$\theta_{RGE} := 450^{\circ}\text{C}$$
Wärmeträgerfluidaustrittstemperatur:
$$\theta_{RGA} := 350^{\circ}\text{C}$$

Wärmeverluste Fluid bei 500°C:

$$Q_{V1} := m_{L450} \cdot c_{pL450} \cdot T_{RGE} - m_{L350} \cdot c_{pL350} \cdot T_{RGA} = 0.28 W$$

 $Q_{Zu} := 500W$
(A4-2)

50% der Heizleistung werden auf den Reaktor übertragen

$$Q_{ZuReal} \coloneqq 0.5 \cdot Q_{Zu} = 250 \,\mathrm{W} \tag{A4-3}$$

Durchschnittlicher Radius Reaktor:

$$d_{DB} := 110 \text{mm} \quad h_{R} := 120 \text{mm} \quad d_{R} := 120 \text{mm}$$

$$A_{M} := d_{R} \cdot \pi \cdot h_{R} = 0.045 \text{ m}^{2} \quad (A4-4)$$

$$A_{\rm B} := \frac{d_{\rm DB}^2 \cdot \pi}{4} = 0.01 \,\mathrm{m}^2 \tag{A4-5}$$

Annahme: 10% der dem Reaktor zugeführten Wärmeenergie wird über den Reaktorboden bzw. Reaktordeckel wieder an die Umgebung bzw. an das Isolierteil abgegeben

$$Q_{V2} \coloneqq 0.1 \cdot Q_{ZuReal} = 25 W \tag{A4-6}$$

Wärmestromdichten:

$$q_{V2} := \frac{Q_{V2}}{A_B \cdot 2} = 1.315 \cdot \frac{kW}{m^2}$$
 (A4-7)

$$q_{V1} \coloneqq \frac{Q_{V1}}{A_B \cdot 2} = 14.735 \cdot \frac{W}{m^2}$$
 (A4-8)

$$q_{V} := q_{V1} + q_{V2} = 1.33 \cdot \frac{kW}{m^2}$$
 (A4-9)

Wärmeleitung durch Isolationsmaterial SILCAPAN MA45 (Material ISO)

$$\begin{split} \lambda_{\rm ISO100} &\coloneqq 0.09 \frac{W}{m \cdot K} \qquad \lambda_{\rm ISO200} &\coloneqq 0.1 \frac{W}{m \cdot K} \qquad \lambda_{\rm ISO300} &\coloneqq 0.11 \frac{W}{m \cdot K} \\ \lambda_{\rm ISO500} &\coloneqq 0.13 \frac{W}{m \cdot K} \qquad \lambda_{\rm ISO400} &\coloneqq 0.12 \frac{W}{m \cdot K} \\ T_5 &\coloneqq 773.15 K \quad T_4 &\coloneqq 673.15 \cdot K \quad T_3 &\coloneqq 573.15 \cdot K \quad T_2 &\coloneqq 473.15 K \\ T_1 &\coloneqq 373.15 K \quad T_{\rm Ziel} &\coloneqq 293.15 \cdot K \end{split}$$

$$\lambda_{54} := \frac{\lambda_{\rm ISO500} + \lambda_{\rm ISO400}}{2} = 0.125 \cdot \frac{W}{m \cdot K}$$
 (A4-10)

$$\lambda_{43} := \frac{\lambda_{\rm ISO400} + \lambda_{\rm ISO300}}{2} = 0.115 \cdot \frac{W}{m \cdot K}$$
(A4-11)

$$\lambda_{32} := \frac{\lambda_{\rm ISO300} + \lambda_{\rm ISO200}}{2} = 0.105 \cdot \frac{\rm W}{\rm m \cdot \rm K}$$
(A4-12)

$$\lambda_{21} \coloneqq \frac{\lambda_{\text{ISO200}} + \lambda_{\text{ISO100}}}{2} = 0.095 \cdot \frac{W}{\text{m} \cdot \text{K}}$$
(A4-13)

$$\lambda_{10} := \frac{\lambda_{\rm ISO200} + \lambda_{\rm ISO100}}{2} = 0.095 \cdot \frac{W}{m \cdot K}$$
(A4-14)

$$s_{54} := \frac{\lambda_{54}}{q_V} \cdot (T_5 - T_4) = 9.398 \cdot \text{mm}$$
 (A4-15)

$$s_{43} := \frac{\kappa_{43}}{q_V} \cdot (T_4 - T_3) = 8.646 \cdot \text{mm}$$
 (A4-16)

$$s_{32} := \frac{\lambda_{32}}{q_V} \cdot (T_3 - T_2) = 7.894 \cdot \text{mm}$$
 (A4-17)

$$s_{21} := \frac{\lambda_{21}}{q_V} \cdot (T_2 - T_1) = 7.143 \cdot \text{mm}$$
 (A4-18)

$$s_{10} := \frac{\lambda_{10}}{q_V} \cdot (T_1 - T_{Ziel}) = 5.714 \cdot mm$$
 (A4-19)

$$s_{\text{ISO}} := s_{54} + s_{43} + s_{32} + s_{21} + s_{10} = 38.795 \cdot \text{mm}$$
 (A4-20)

$$s_{Gewählt} := 54.5 \text{mm}$$

$$\Delta s := s_{Gewählt} - s_{ISO} = 15.705 \cdot \text{mm}$$
(A4-21)
$$Reserve := \frac{\Delta s}{s_{ISO}} = 40.482 \cdot \%$$
(A4-22)
$$s_{ISO1} := 50.8 \text{mm}$$

A5.) Druckverlust Reaktor spiralenförmige Gasvorwärmung

$$\rho_{L120} \coloneqq 0.8857 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \qquad \rho_{L450} \coloneqq 0.4815 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\nu_{L120} \coloneqq 257 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \qquad \nu_{L450} \coloneqq 725.6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\rho_{M} \coloneqq \frac{\rho_{L450} + \rho_{L120}}{2} = 0.684 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\nu_{M} \coloneqq \frac{\nu_{L450} + \nu_{L120}}{2} = 4.913 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$
(A5-1)
(A5-2)

Querschnittsfläche Gaskanal:

$$A_{GK} := 13 \text{ mm}^2$$
 $U_{GK} := 14 \text{ mm}$

Hydraulischer Durchmesser:

$$d_{\rm H} := \frac{4 \cdot A_{\rm GK}}{U_{\rm GK}} = 3.714 \cdot \rm{mm}$$
(A5-3)

Geschwindigkeit Wärmeträgerfluid:

$$V_L := 2 \frac{L}{\min}$$

$$m_{L} := \rho_{M} \cdot V_{L} = 0.0000228 \frac{kg}{s}$$
 (A5-4)

$$w_{LM} := \frac{m_L}{A_{GK} \cdot \rho_M} = 2.564 \frac{m}{s}$$
 (A5-5)

Bestimmung der Gaskanallänge:

$$d_{GK} := 110mm \qquad n := 8$$

$$L_{GK} := d_{GK} \cdot \pi \cdot n = 2.765 m \qquad (A5-6)$$

Reynoldszahl:

$$Re_{L} := \frac{{}^{W}LM \cdot {}^{d}H}{{}^{\nu}M} = 193.849$$
(A5-7)

Bestimmung Rohrreibungszahl:

$$\lambda_{\mathbf{R}} \coloneqq \frac{57}{\mathrm{Re}_{\mathrm{L}}} = 0.294 \tag{A5-8}$$

Bestimmung Widerstandsbeiwert Reibung:

$$\zeta_{\mathbf{R}} \coloneqq \lambda_{\mathbf{R}} \cdot \frac{\mathbf{L}_{\mathbf{GK}}}{\mathbf{d}_{\mathbf{H}}} = 218.861 \tag{A5-9}$$

Bestimmung Widerstandsbeiwert 90° Richtungsänderung:

$$\zeta_{\rm K} := 0.15$$

Bestimmung Widerstandsbeiwert Querschnittsverengung:

$$d_{Ro} := 10mm$$

 $A_{Ro} := \frac{d_{Ro}^2 \cdot \pi}{4} = 78.54 \cdot mm^2$
(A5-10)

$$\zeta_{\rm Q} := 0.5 \cdot \left(1 - \frac{A_{\rm GK}}{A_{\rm Ro}} \right) = 0.417$$
 (A5-11)

Bestimmung Widerstandsbeiwert Gesamt:

$$\zeta_{\rm G} := \zeta_{\rm R} + \zeta_{\rm K} + \zeta_{\rm Q} = 219.428$$
 (A5-12)

Bestimmung Druckverlust:

$$\Delta p VR := \zeta_{\mathbf{G}} \cdot \rho_{\mathbf{M}} \cdot \frac{W_{\mathbf{L}\mathbf{M}}^2}{2} = 4.931 \cdot \text{mbar}$$
(A5-13)

A6.) Druckverlust vertikaler Gaskanal

Stoffdaten Druckverlustberechnung:

$$\rho_{L120} \coloneqq 0.8857 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \qquad \rho_{L450} \coloneqq 0.4815 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$
$$\nu_{L120} \coloneqq 257 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \qquad \nu_{L450} \coloneqq 725.6 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

$$\rho_{\rm M} \coloneqq \frac{\rho_{\rm L450} + \rho_{\rm L120}}{2} = 0.684 \frac{\rm kg}{\rm m^3} \tag{A6-1}$$

$$v_{\rm M} \coloneqq \frac{v_{\rm L450} + v_{\rm L120}}{2} = 4.913 \times 10^{-5} \frac{{\rm m}^2}{{\rm s}}$$
 (A6-2)

Querschnittsfläche Eintrittsammler:

$$a_E := 4mm$$
 $b_E := 4.5mm$
 $A_{EGK} := a_E \cdot b_E = 18mm^2$ (A6-3)

$$U_{EGK} := 2 \cdot a_E + 2 \cdot b_E = 0.017 \,\mathrm{m}$$
 (A6-4)

$$d_{\text{HE}} := \frac{4 \cdot A_{\text{EGK}}}{U_{\text{EGK}}} = 4.235 \cdot \text{mm}$$
(A6-5)

Länge Eintrittssammler:

 $d_R := 110$ mm

$$L_{EGK} := d_R \cdot \pi = 0.346 \,\mathrm{m} \tag{A6-6}$$

Geschwindigkeit Wärmeträgerfluid Eintrittssammler:

$$V_{L} := 9 \frac{L}{\min}$$

$$m_{L} := 0.0001025 \frac{\text{kg}}{\text{min}}$$
(A6.7)

$$m_{L} := \rho_{M} \cdot V_{L} = 0.0001025 \frac{\kappa g}{s}$$
 (A6-7)

$$w_{ELM} := \frac{m_L}{A_{EGK} \cdot \rho_{L120}} = 6.432 \frac{m}{s}$$
 (A6-8)

Reynoldszahl Eintritt:

$$Re_{LE} := \frac{{}^{W}ELM {}^{\cdot d}HE}{{}^{\nu}L120} = 1.06 \times 10^{3}$$
(A6-9)

Rohrreibungszahl Eintritt:

$$\lambda_{\text{RE}} \coloneqq \frac{53}{\text{Re}_{\text{LE}}} = 0.05 \tag{A6-10}$$

Widerstandsbeiwert Reibung Eintritt:

$$\zeta_{\text{RE}} \coloneqq \lambda_{\text{RE}} \cdot \frac{L_{\text{EGK}}}{d_{\text{HE}}} = 4.08 \tag{A6-11}$$

Widerstandsbeiwert Querschnittsverengung Eintritt:

$$d_{Ro} := 10mm$$

 $A_{Ro} := \frac{d_{Ro}^2 \cdot \pi}{4} = 78.54 \cdot mm^2$
(A6-12)

$$\zeta_{\text{QE}} \coloneqq 0.5 \cdot \left(1 - \frac{A_{\text{EGK}}}{A_{\text{Ro}}} \right) = 0.385 \tag{A6-13}$$

Widerstandsbeiwert Gesamt Eintritt:

$$\zeta_{\text{GE}} \coloneqq \zeta_{\text{RE}} + \zeta_{\text{QE}} = 4.465 \tag{A6-14}$$

Druckverlust Eintritt:

$$\Delta p \ VRE := \zeta_{GE} \cdot \rho_M \cdot \frac{w_{ELM}^2}{2} = 63.138 \cdot Pa$$
 (A6-15)

Rechteckiges Profil V1:

$$n := 60 \qquad L_{V1} := 3mm$$

$$m_{V} := \frac{m_{L}}{n} = 0.000001709 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$
(A6-16)
$$a_{1} := 0.5mm \qquad b_{1} := 0.4mm$$

$$A_{V1} := a_{1} \cdot b_{1} = 0.2 \cdot mm^{2} \qquad d_{HV1} := \frac{2 \cdot a_{1} \cdot b_{1}}{a_{1} + b_{1}} = 0.444 \cdot mm$$
(A6-17)
$$m_{V} \qquad m$$

$$w_{V1} \coloneqq \frac{W_{V1}}{A_{V1} \rho_M} = 12.5 \frac{M}{s}$$
(A6-18)

$$\operatorname{Re}_{V1} := \frac{{}^{W}_{V1} \cdot {}^{d}_{HV1}}{{}^{v}_{M}} = 113.079$$
(A6-19)

$$\lambda_{\rm RV1} := \frac{53}{{\rm Re}_{\rm V1}} = 0.469 \tag{A6-20}$$

$$\zeta_{\text{RV1}} \coloneqq \lambda_{\text{RV1}} \cdot \frac{L_{\text{V1}}}{d_{\text{HV1}}} = 3.164$$
(A6-21)

$$\Delta p_{VV1} := \zeta_{RV1} \cdot \rho_{M} \cdot \frac{w_{V1}^{2}}{2} = 168.963 \cdot Pa$$
(A6-22)

Rechteckiges Profil V2:

$$a_2 := 4mm$$
 $b_2 := 4mm$ $L_{V2} := 65mm$
 $A_{V2} := a_2 \cdot b_2 = 16 \cdot mm^2$ $d_{HV2} := \frac{2 \cdot a_2 \cdot b_2}{a_2 + b_2} = 4 \cdot mm$ (A6-23)

$$w_{V2} := \frac{m_V}{A_{V2} \cdot \rho_M} = 0.156 \frac{m}{s}$$
 (A6-24)

$$\operatorname{Re}_{V2} := \frac{w_{V2} \cdot d_{HV2}}{v_{M}} = 12.721$$
(A6-25)

$$\lambda_{\rm RV2} := \frac{53}{{\rm Re}_{\rm V2}} = 4.166$$
 (A6-26)

$$\zeta_{\rm RV2} \coloneqq \lambda_{\rm RV2} \cdot \frac{L_{\rm V2}}{d_{\rm HV2}} = 67.701 \tag{A6-27}$$

$$\Delta p_{VV2} := \zeta_{RV2} \cdot \rho_{M} \cdot \frac{w_{V2}^{2}}{2} = 0.565 \cdot Pa$$
(A6-28)

Druckverlust Gesamt:

$$\Delta p VG := \Delta p VRE + \Delta p VV1 + \Delta p VV2 = 232.666 Pa$$
(A6-29)

Verteilung Druckverlust vertikale Gasvorwärmung:

$$V_{\rm E} \coloneqq \frac{\Delta p \ \rm VRE}{\Delta p \ \rm VG} = 27.137.\% \tag{A6-30}$$

$$V_2 := \frac{\Delta p \ VV1}{\Delta p \ VG} = 72.62.\% \tag{A6-31}$$

$$V_3 := \frac{\Delta p \ VV2}{\Delta p \ VG} = 0.243.\% \tag{A6-32}$$

A7.) Wärmeübergang auf Arbeitsmedium

Reynoldszahlen für die drei zu betrachtenden Bereiche:

 $\operatorname{Re}_{LE} := 417.455$ $\operatorname{Re}_{V1} := 128.097$ $\operatorname{Re}_{V2} := 14.411$ Querschnitte: $A_{EGK} := 25.13 \text{mm}^2$ $A_{V1} := 0.2 \text{mm}^2$ $A_{V2} := 16 \text{mm}^2$ Geschwindigkeiten: $w_{ELM} := 5.969 \frac{m}{s}$ $w_{V1} := 12.5 \frac{m}{s}$ $w_{V2} := 0.156 \frac{m}{s}$ Charakteristischen Längen: $d_{HE} := 3.033 \text{mm}$ $d_{HV1} := 0.444 \text{mm}$ $d_{HV2} := 4 \text{mm}$ Länge Gaskanäle: $L_{EGK} := 0.346$ mm $L_{V1} := 3$ mm $L_{V2} := 63$ mm Temperaturen: $\theta_{EGK} \coloneqq 120^{\circ}C$ $\theta_{AGK} \coloneqq 450^{\circ}C$ $T_{EGK} := \theta_{EGK} + 273.15K = 393.15K$ $T_{AGK} := \theta_{AGK} + 273.15K = 723.15K$ $\theta_{\rm M} := \frac{\theta_{\rm EGK} + \theta_{\rm AGK}}{2} = 285 \cdot {}^{\circ}{\rm C}$ Bestimmung der Stoffwerte VDI-Wärmeatlas: $\rho_{L120} \coloneqq 0.8557 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \qquad c_{pL120} \coloneqq 1014 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \qquad \lambda_{L120} \coloneqq 32.99 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ $\nu_{L120} \coloneqq 257 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \qquad \text{Pr}_{L120} \coloneqq 0.6994$ $\rho_{L450} \coloneqq 0.4815 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \qquad c_{pL450} \coloneqq 1081 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \qquad \lambda_{L450} \coloneqq 34.93 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ $v_{L450} := 725.6 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{m^2}{s}$ $Pr_{L450} := 0.7117$ $\rho_{\mathbf{M}} \coloneqq \frac{\rho_{\mathbf{L}120} + \rho_{\mathbf{L}450}}{2} = 0.669 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Massenströme:

Annahme: $V_L := 2 \frac{L}{\min}$ $m_M := \rho_M \cdot V_L = 2.229 \times 10^{-5} \cdot \frac{kg}{s}$ n := 60 $m_V := \frac{m_M}{n} = 0.000003714 \frac{kg}{s}$

Vereinfacht wird angenommen, dass die Vorwärmung nur im vertikalen Kanal V2 stattfindet

Nusseltzahl V2:

Nu_{1V2} := 3.66 Nu_{2V2} := 1.615
$$\cdot \left(\text{Re}_{V2} \cdot \text{Pr}_{M} \cdot \frac{d_{HV2}}{L_{V2}} \right)^{\left(\frac{1}{3}\right)} = 1.396$$
 (A7-1)

$$Nu_{M} := \left[\left(Nu_{1V2} \right)^{3} + 0.7^{3} + \left(Nu_{2V2} - 0.7 \right)^{3} \right]^{\left(\frac{1}{3}\right)} = 3.677$$
(A7-2)

Bestimmung der Wärmeübergangszahl:

$$\alpha_{\mathbf{M}} \coloneqq \frac{\mathrm{Nu}_{\mathbf{M}} \cdot \lambda_{\mathbf{M}}}{\mathrm{d}_{\mathbf{H}} \mathrm{V2}} = 31.216 \cdot \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2 \cdot \mathrm{K}}$$
(A7-3)

Bestimmung der Logarithmischen Temperatur:

$$\theta_{\mathrm{W}} \coloneqq 500^{\circ}\mathrm{C}$$

$$\Delta \theta_{\mathbf{M}} := \frac{\left(\theta_{\mathbf{W}} - \theta_{\mathbf{EGK}}\right) - \left(\theta_{\mathbf{W}} - \theta_{\mathbf{AGK}}\right)}{\ln\left(\frac{\theta_{\mathbf{W}} - \theta_{\mathbf{EGK}}}{\theta_{\mathbf{W}} - \theta_{\mathbf{AGK}}}\right)} = 162.71 \cdot {}^{\circ}\mathrm{C}$$
(A7-4)

Heizfläche:

$$A_{\text{Heizfläche}} = d_{\text{HV2}} \cdot \pi \cdot L_{\text{V2}} = 7.917 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$
(A7-5)

Mögliche zugeführte Wärmeenergie über Heizflächen:

$$Q_{Zu} := A_{\text{Heizfläche}^{\alpha}M'^{\Delta\theta}} M = 4.021 W$$
 (A7-6)

Theoretische Ausgangstemperatur:

$$\theta_{AGKit} := \theta_{EGK} + \frac{Q_{Zu}}{c_{pM} \cdot m_{V}} = 10454.73 \quad ^{\circ}C$$
 (A7-7)

A8.) Druckverlust Fritte

Auswahl Silka - R 20 AX

$$\alpha_{20} := 7.2 \cdot 10^{-12} \text{m}^2$$
 $\beta_{20} := 22 \cdot 10^{-7} \text{m}$

Berechnung des Druckverlustes mit Hilfe der Auslegungsformel Datenblatt GKN Sintermetals:

$$s_{FiFr1} := 2mm$$
 $d_{FiFr1} := 95mm$ $s_{FiFr2} := 2mm$ $d_{FiFr2} := 35mm$
 $V_L := 2 \frac{1}{min}$
 $A_{FiFr1} := \frac{d_{FiFr1}^2 \cdot \pi}{4} = 0.00709 m^2$
(A8-1)

$$A_{FiFr2} := \frac{d_{FiFr2}^{5 \cdot \pi}}{4} = 0.00096 \,\mathrm{m}^2 \tag{A8-2}$$

$$\eta_{L450} := 34.93 \cdot 10^{-6} Pa \cdot s$$
 $\rho_{L450} := 0.4815 \frac{kg}{m^3}$

$$\Delta p_{\text{Fr120}} \coloneqq \frac{V_{\text{L}} \cdot s_{\text{FiFr1}}}{A_{\text{FiFr1}}} \cdot \left(\frac{\eta_{\text{L450}}}{\alpha_{20}} + \frac{\rho_{\text{L450}} \cdot V_{\text{L}}}{\beta_{20} \cdot A_{\text{FiFr1}}} \right) = 0.456 \cdot \text{mbar}$$
(A8-3)

$$\Delta p_{\text{Fr220}} \coloneqq \frac{V_{\text{L}} \cdot s_{\text{FiFr2}}}{A_{\text{FiFr2}}} \cdot \left(\frac{\eta_{\text{L450}}}{\alpha_{20}} + \frac{\rho_{\text{L450}} \cdot V_{\text{L}}}{\beta_{20} \cdot A_{\text{FiFr2}}} \right) = 3.367 \cdot \text{mbar}$$
(A8-4)

$$V_L := 9 \frac{1}{\min}$$

$$\Delta p_{\text{Fr120}} \coloneqq \frac{V_{\text{L}} \cdot s_{\text{FiFr1}}}{A_{\text{FiFr1}}} \cdot \left(\frac{\eta_{\text{L450}}}{\alpha_{20}} + \frac{\rho_{\text{L450}} \cdot V_{\text{L}}}{\beta_{20} \cdot A_{\text{FiFr1}}} \right) = 2.055 \cdot \text{mbar}$$
(A8-5)

$$\Delta p_{\text{Fr220}} \coloneqq \frac{V_{\text{L}} \cdot s_{\text{Fi}\text{Fr2}}}{A_{\text{Fi}\text{Fr2}}} \cdot \left(\frac{\eta_{\text{L450}}}{\alpha_{20}} + \frac{\rho_{\text{L450}} \cdot V_{\text{L}}}{\beta_{20} \cdot A_{\text{Fi}\text{Fr2}}} \right) = 15.234 \cdot \text{mbar}$$
(A8-6)
A9.) Druckverlust Reaktorfestbett

$$M_{MgOH2} := 58.33 \frac{g}{mol} \qquad M_{L} := 28.9644 \frac{g}{mol}$$

$$\rho_{Schütt} := 1 \frac{kg}{L} \qquad \rho_{MgOH2} := 2.380 \frac{kg}{L} \qquad \rho_{L350^{\circ}C} := 0.0005587 \frac{kg}{L}$$

Reaktor wird mit maximal halbem Reaktorvolumen befüllt:

$$V_{Mat} := 0.362L$$

Masse des Schüttgutes:

$$m_{\text{Schütt}} := V_{\text{Mat}} \cdot \rho_{\text{Schütt}} = 0.362 \text{ kg}$$
(A9-1)

Masse des Reinmaterials:

$$m_{MgOH2rein} := m_{Schütt} \cdot \frac{\rho_{Schütt}^{-\rho} L350^{\circ}C}{\rho_{MgOH2}^{-\rho} L350^{\circ}C} = 0.152 \text{ kg}$$
(A9-2)

Volumen an Reinmaterial in Schüttung:

$$V_{MgOH2rein} \coloneqq \frac{m_{MgOH2rein}}{\rho_{MgOH2}} = 0.064L$$
(A9-3)

Volumen an Gas in Schüttung:

$$V_{G} \coloneqq V_{Mat} - V_{MgOH2rein} \equiv 0.298L$$
(A9-4)

Dichte des Reaktionsgases Luft bei 350°C:

$$\rho_{g} \coloneqq 0.5621 \frac{\text{kg}}{\text{m}^{3}}$$

Void Fraction $\boldsymbol{\epsilon}$:

$$\varepsilon_{g} \coloneqq \frac{V_{G}}{V_{Mat}} = 0.824 \tag{A9-5}$$

Bestimmung einer durchschnittlichen Partikelgröße:

$$\begin{array}{ll} x_{1} \coloneqq 600 \mu m & \phi_{1} \coloneqq 0.10 & x_{2} \coloneqq 250 \mu m & \phi_{2} \coloneqq 0.60 \\ x_{3} \coloneqq 150 \mu m & \phi_{3} \coloneqq 0.15 & x_{4} \coloneqq 100 \mu m & \phi_{4} \coloneqq 0.05 \\ d_{p} \coloneqq x_{1} \cdot \phi_{1} + x_{2} \cdot \phi_{2} + x_{3} \cdot \phi_{3} + x_{4} \cdot \phi_{4} = 237.5 \cdot \mu m \end{array}$$
(A9-6)

Dynamische Viskosität: $\eta_g := 31.58 \mu Pa \cdot s$ Spherizität (Annahme, dass die Körner die Form einer idealen Kugel haben): $\Phi_p := 0.8$

Volumenstrom:

 $V_L := 9 \frac{L}{\min}$ $d_{FiFr1} := 95 mm$

$$A_{FiFr1} := \frac{d_{FiFr1}^{2} \cdot \pi}{4} = 0.00709 \,\mathrm{m}^{2}$$

$$w_{FiFr1} := \frac{V_{L}}{A_{FiFr1}} = 0.02116 \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$$
(A9-7)
(A9-8)

Druckverlust im Festbett:

$$h_{Mat} := 48mm$$

$$\Delta p := \left(h_{Mat}\right) \cdot \left[150 \cdot \frac{\left(1 - \varepsilon_{g}\right)^{2}}{\varepsilon_{g}^{3}} \cdot \eta_{g} \cdot \frac{w_{FiFr1}}{\left(\Phi_{p} \cdot d_{p}\right)^{2}} + \frac{1.75 \cdot \left(1 - \varepsilon_{g}\right)}{\varepsilon_{g}^{3}} \cdot \frac{\rho_{g} \cdot w_{FiFr1}^{2}}{\Phi_{p} \cdot d_{p}}\right]$$
(A9-9)

$$\Delta p = 7.469 \cdot Pa$$

A10.) Ermittelte Werte zur Bestimmung der Gleichgewichtsgerade der Magnesiumreaktion

| Kostante | Α | В | С | D | E | F | G | н |
|---------------------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|--------|---------|--------|
| Stoff | J/mol*K | J/mol*K^2 | J/mol*K^3 | J/mol*K^4 | J*K/mol | kJ/mol | J/mol*K | kJ/mol |
| | | | | | | - | | - |
| MgO | 47,26 | 5,68 | -0,87 | 0,10 | -1,05 | 619,13 | 76,46 | 601,24 |
| | | | | | | - | | - |
| Mg(OH) ₂ | 84,90 | 74,44 | -68,93 | 26,63 | -2,17 | 960,04 | 134,33 | 924,66 |
| | | | | | | - | | - |
| H ₂ O | 30,09 | 6,83 | 6,79 | -2,53 | 0,08 | 250,88 | 223,40 | 241,83 |

Stoffspezifische Konstanten Reaktionsstoffe:

Spezifische Wärmespeicherkapazität Reinstoffe:

| t[K]=T/1000 | 0,29815 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|----------------------------|---------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Т[К] | 298,15 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
| Cp _{MgO[J/mol*K]} | 37,02 | 37,18 | 42,81 | 45,68 | 47,45 | 48,69 | 49,65 | 50,44 |
| Ср мg(ОН)2[J/mol*K] | 77,21 | 77,59 | 91,76 | 99,52 | 104,46 | 107,93 | 110,58 | 112,80 |
| Ср H2O[J/mol*K] | 75,37 | 75,35 | 76,74 | 35,22 | 36,32 | 37,50 | 38,74 | 40,00 |

Temperaturkorrigierte Bildungsenthalpie Reinstoffe

| t[K]=T/1000 | 0,29815 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| т[к] | 298,15 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
| $\Delta H_{MgO[kJ/mol]}$ | -601,8 | -601,752 | -597,715 | -593,277 | -588,615 | -583,805 | -578,886 | -573,880 |
| $\Delta H_{Mg(OH)2[kJ/mol]}$ | -924,7 | -924,576 | -916,026 | -906,429 | -896,214 | -885,585 | -874,654 | -863,483 |
| $\Delta H_{H2O[kJ/mol]}$ | -241,8 | -241,737 | -238,348 | -234,875 | -231,299 | -227,609 | -223,797 | -219,861 |

Temperaturkorrigierte Bildungsentropie Reaktionsstoffe

| t[K]=T/1000 | 0,29815 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| т[к] | 298,15 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
| $\Delta S_{MgO[J/mol^*K]}$ | 26,854 | 27,084 | 38,657 | 48,548 | 57,043 | 64,456 | 71,023 | 76,918 |
| $\Delta S_{Mg(OH)2[J/mol*K]}$ | 63,180 | 63,658 | 88,157 | 109,540 | 128,151 | 144,529 | 159,121 | 172,276 |
| $\Delta S_{H2O[J/mol^{K}]}$ | 188,835 | 189,043 | 198,789 | 206,534 | 213,051 | 218,737 | 223,825 | 228,460 |

Bildungsenthalpie Temperaturbereich 440K-539K

| t[K]=T/1000 | 0,440 | 0,455 | 0,470 | 0,485 | 0,500 | 0,515 | 0,530 | 0,533 | 0,536 | 0,539 |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Т[К] | 440,0 | 455,0 | 470,0 | 485,0 | 500,0 | 515,0 | 530,0 | 533,0 | 536,0 | 539,0 |
| $\Delta H_{MgO[kJ/mol]}$ | -596,0 | -595,3 | -594,6 | -594,0 | -593,3 | -592,6 | -591,9 | -591,8 | -591,6 | -591,5 |
| $\Delta H_{Mg(OH)2[kJ/mol]}$ | -912,3 | -910,8 | -909,4 | -907,9 | -906,4 | -904,9 | -903,4 | -903,1 | -902,8 | -902,5 |
| $\Delta H_{H2O[kJ/mol]}$ | -237,0 | -236,4 | -235,9 | -235,4 | -234,9 | -234,3 | -233,8 | -233,7 | -233,6 | -233,5 |

| t[K]=T/1000 | 0,440 | 0,455 | 0,470 | 0,485 | 0,500 | 0,515 | 0,530 | 0,533 | 0,536 | 0,539 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| т[к] | 440,0 | 455,0 | 470,0 | 485,0 | 500,0 | 515,0 | 530,0 | 533,0 | 536,0 | 539,0 |
| $\Delta S_{MgO[J/mol^*K]}$ | 42,8 | 44,3 | 45,7 | 47,2 | 48,5 | 49,9 | 51,2 | 51,5 | 51,7 | 52,0 |
| $\Delta S_{Mg(OH)2[J/mol*K]}$ | 97,1 | 100,3 | 103,4 | 106,5 | 109,5 | 112,5 | 115,4 | 116,0 | 116,5 | 117,1 |
| ∆S _{H2O[J/mol*K]} | 202,1 | 203,2 | 204,4 | 205,5 | 206,5 | 207,6 | 208,6 | 208,8 | 209,0 | 209,2 |

Bildungsentropie Temperaturbereich 440-539K

Bestimmung der Gleichgewichtslage 440-539K

| т[к] | 440,0 | 455,0 | 470,0 | 485,0 | 500,0 | 515,0 | 530,0 | 533,0 | 536,0 | 539,0 |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\Delta H_{R[kJ/mol]}$ | -79,3 | -79,1 | -78,8 | -78,6 | -78,3 | -78,0 | -77,7 | -77,6 | -77,6 | -77,5 |
| $\Delta S_{R[J/mol^*K]}$ | -147,8 | -147,2 | -146,7 | -146,1 | -145,5 | -145,0 | -144,4 | -144,3 | -144,2 | -144,1 |
| $\Delta G_{R[kJ/mol]}$ | -14,3 | -12,1 | -9,9 | -7,7 | -5,5 | -3,3 | -1,2 | -0,7 | -0,3 | 0,1 |
| ln(K) | 3,9 | 3,2 | 2,5 | 1,9 | 1,3 | 0,8 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,0 |
| к | 49,9 | 24,4 | 12,6 | 6,7 | 3,8 | 2,2 | 1,3 | 1,2 | 1,1 | 1,0 |
| р н20[bar] | 0,02 | 0,04 | 0,08 | 0,15 | 0,27 | 0,47 | 0,78 | 0,86 | 0,95 | 1,05 |

A11.) Konstruktionszeichnungen

- Zusammenstellungszeichnung Gesamt (ZU1)
- Zusammenstellungszeichnung Gehäuse (ZU2)
- Zusammenstellungszeichnung Siphon (ZU3)
- Werkstattzeichnung Abfangrohre
- Werkstattzeichnung Deckel
- Werkstattzeichnung Hauptdeckel
- Werkstattzeichnung Reaktoraußenteil
- Werkstattzeichnung Reaktorinnenteil
- Werkstattzeichnung Siphon oben
- Werkstattzeichnung Siphon unten
- Werkstattzeichnung Verschraubungen Fritte
- Werkstattzeichnung Isolierteil Waage 1 und 2
- Werkstattzeichnung Montageplatte Messtechnik
- Werkstattzeichnung Isolierteil Reaktor 1 bis 5
- Werkstattzeichnung Deckplatte Gehäuse
- Werkstattzeichnung Seitenteile + Rückwand Gehäuse
- Werkstattzeichnung Grundplatte Gehäuse
- Werkstattzeichnung Grundplatte Waage