



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Vienna University of Technology

## DISSERTATION

# Die thermochemische Energiespeicherung bezogen auf realitätsnahe Anwendungsfälle

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Ao.Univ.Prog. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Werner  
Institut für Energietechnik und Thermodynamik E302

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl. Ing. Johannes Widhalm

Matrikelnummer: 0526730

Einwartung 17/3

A-4846 Redlham

geb. am 31. Mai 1982 in Zwettl

Redlham, im Juli 2016

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

STATUTORY DECLARATION: I hereby declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

# Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als Projektassistent am Institut für Energietechnik und Thermodynamik der Technischen Universität Wien.

Herrn Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Andreas WERNER danke ich für die Themenstellung und die Betreuung während meiner Dissertation. Sein richtiges Maß an Freiraum für meine eigenen Entscheidungen einerseits und seine Anleitungen andererseits haben diese wissenschaftliche Arbeit gelingen lassen.

Herrn Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz WINTER danke ich für die Übernahme des Koreferats und die wohlwollende Begleitung.

Viele Institutsangehörige hatten auf verschiedenste Art und Weise Anteil an meiner Dissertation. Ihnen allen möchte ich recht herzlich danken.

Besonders möchte ich mich bei meiner Frau Katrin bedanken, die mir während meiner Dissertation immer eine große Stütze war. Durch ihr mehrmaliges Korrekturlesen hat sie dazu beigetragen, dass die Dissertation noch verständlicher geworden ist. Außerdem hat sie mir in der Zeit, in der ich diese Dissertation verfasste, immer den Rücken frei gehalten.

Schlussendlich möchte ich noch meiner kleinen Tochter Helene danken, die mich immer wieder auf andere Gedanken brachte, wenn für mich eine kleine Ablenkung dringend notwendig war.

# Kurzfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wird die thermochemische Speicherung von nicht genutzter Energie aus industriellen Wärmeprozessen untersucht, um diese bei Bedarf als regenerative Energiequelle für Nah- und Fernwärmeanwendungen zu nutzen. Zu diesem Zweck werden die folgenden Arbeiten durchgeführt:

- Betrachtung von verschiedensten Reaktionsformen, welche für die TCS in Betracht gezogen werden können. Aufgrund dieser Vorauswahl werden die geeignet erscheinenden Reaktionssysteme in Hinblick auf deren Energiedichte und Gleichgewichtstemperatur quantifiziert und bewertet.
- Für das gewählte thermochemische Speichermaterial werden die vielversprechendsten Reaktorkonzepte in der Software „IpsePro“ modelliert. Ein besonderes Augenmerk bei der Modellierung wird auf die Modularität gelegt, um in späterer Folge die Untersuchung unterschiedlicher TCSM zu ermöglichen. Aufgrund einer Sensitivitätsanalyse mittels „IpsePro“ kann ein geeignetes Reaktorkonzept identifiziert werden.
- Um eine fundierte Aussage über die Einsetzbarkeit des Reaktorkonzepts tätigen zu können wird dieses Konzept mit verschiedenen Prozesskonfigurationen kombiniert. Da die Performance einer Prozesskonfiguration in nicht unwesentlicher Weise von den Prozessparametern und den Auswirkungen dieser auf das Gesamtsystem abhängen wird mittels einer Sensitivitätsanalyse eine Bewertung durchgeführt. Die ausgewählte Prozesskonfiguration wird in weiterer Folge mittels einer Energie- und Exergieanalyse näher betrachtet, um etwaige Verbesserungspotentiale aufzuzeigen. Außerdem wird eine Analyse der verwendbaren Trägergase durchgeführt.
- Aus technischer Sicht kann durch die vorhergehenden Punkte ein geeignetes System zur TCS gefunden werden. Auf Basis dieser Analyse wird die Möglichkeit untersucht das gewählte Gesamtkonzept mit einer möglichen realen Anwendung zu verknüpfen. In Folge dessen wird auch die ökonomische Komponente miteinbezogen und es kann dadurch eine fundierte Aussage über die Einsetzbarkeit der thermochemischen Energiespeicherung getätigt werden.

# Abstract

In the context of this dissertation the thermochemical heat storage is analyzed to store waste heat from industrial processes. At a demand of heat the stored energy is released to supply a district heating network by renewable energy. For this purpose the following works are carried out:

- Consideration of different forms of reactions for the thermochemical heat storage. Through a preselection it is possible to quantify and evaluate the best reaction systems with regard to the energy density and the equilibrium temperature.
- Promising concepts are modeled for the selected thermochemical heat storage material by the Software „IpsePro“. Through the modular concept of the developed models in „IpsePro“ it is possible to use these models for other huge changes in the program source of the „IpsePro“ models. It is possible to identify a suitable reactor concept on the basis of sensitivity analysis through „IpsePro“.
- For profound knowledge over the usability of the reactor concept it is necessary to combine this concept with different process configurations. A sensitivity analysis shows the influence of the process parameters in relation to the different process configurations to the efficiency of the whole process. The selected process configuration is considered through an energy and exergy analysis to identify possible improvements. The carrier gas which is necessary for the process is separately analyzed. As a result it is possible to identify the most suitable carrier gas for the process.
- The previous works in this dissertation identify a suitable system from a technical perspective for the thermochemical heat storage. Based on this analysis the opportunity is proved to connect the selected overall concept to a realistic application. The investigation over the usability of the TCS concept is expanded through an economic analysis to find a well-grounded statement over the applicability of the thermochemical energy storage.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>ii</b>
<b>Kurzfassung</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Einteilung der Wärmespeichertechnologien . . . . .	5
2.1.1 Sensible Wärmespeicher . . . . .	6
2.1.2 Latente Wärmespeicher . . . . .	7
2.1.3 Wärmespeicher auf Basis von Sorption . . . . .	8
2.1.4 Thermochemische Wärmespeicher . . . . .	11
2.2 Grundlagen der thermochemischen Wärmespeicher . . . . .	14
2.2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht . . . . .	14
2.2.2 Kinetik . . . . .	14
2.2.3 Enthalpie . . . . .	16
2.2.4 Exergie . . . . .	18
<b>3 Reaktorkonzepte</b>	<b>22</b>
3.1 Materialcharakteristische Daten für die Reaktoren . . . . .	24
3.2 Festbettreaktor . . . . .	24
3.2.1 Druckverlust im Festbettreaktor . . . . .	25
3.2.2 Wärmeübergang im Festbett . . . . .	25
3.3 Wirbelschichtreaktor . . . . .	29
3.3.1 Die verschiedenen Strömungsformen in einer Wirbelschicht . . . . .	29
3.3.2 Anwendungsgebiet einer Wirbelschicht . . . . .	30
3.3.3 Druckverlust . . . . .	31
3.3.4 Lockerungsgeschwindigkeit . . . . .	31
3.3.5 Sinkgeschwindigkeit . . . . .	32
3.3.6 Durchmischung . . . . .	34
3.3.7 Auslegung von Lochböden . . . . .	34
3.3.8 Blasen in der Wirbelschicht . . . . .	34
3.3.9 Wärmeübergang in der Wirbelschicht . . . . .	35
3.4 Schneckenreaktor . . . . .	40
3.4.1 Fördergutstrom und Antriebsleistung . . . . .	42
3.4.2 Druckverluste in einem Schneckenreaktor . . . . .	44
3.4.3 Wärmeübergang in einem Schneckenreaktor . . . . .	46
3.5 Bettwärmetauscher . . . . .	47
3.5.1 Wärmeübergang am Wärmetauschers . . . . .	47
3.5.2 Druckverlust des Wärmetauschers . . . . .	48
3.6 Allgemeine Beschreibung des thermochemischen Speicherprozesses . . . . .	49

3.6.1	Allgemeine Beschreibung des Ladeprozesses . . . . .	49
3.6.2	Allgemeine Beschreibung des Entladeprozesses . . . . .	50
3.7	Vergleich der verschiedenen Reaktoren . . . . .	51
3.7.1	Vergleich der Reaktoren hinsichtlich des Ladeprozesses . . . . .	51
3.7.2	Vergleich der Reaktoren hinsichtlich des Entladeprozesses . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Prozessintegration</b>	<b>61</b>
4.1	Definition des energetischen und exergetischen Wirkungsgrades für die TCS Prozesse	61
4.2	Geschlossener Prozess . . . . .	63
4.2.1	Der Prozess der Wärmespeicherung . . . . .	63
4.2.2	Der Prozess der Versorgung mit Wärme . . . . .	66
4.3	Offener Prozess . . . . .	68
4.4	Die gesamte Prozesskette . . . . .	71
4.5	Energie- und Exergieanalyse für ausgewählte Prozesskonfigurationen . . . . .	72
4.5.1	Energieanalyse . . . . .	73
4.5.2	Exergieanalyse . . . . .	75
4.6	Trägergas . . . . .	76
4.6.1	Die verschiedenen Inertgase und deren physikalischen Daten . . . . .	78
4.6.2	Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse für die verschiedenen Trägergase . . . . .	86
<b>5</b>	<b>Wirtschaftlichkeitsanalyse</b>	<b>87</b>
5.1	Wirtschaftliche Bewertungsmethode . . . . .	88
5.1.1	Dynamische Verfahren der Investitionsrechnung . . . . .	89
5.1.2	Aufbau der Wirtschaftlichkeitsanalyse . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Simulation</b>	<b>92</b>
6.1	Simulationssoftware IpsePro . . . . .	92
6.1.1	Stoffwert DLL Demo . . . . .	92
6.2	Anwendungsbeispiel Lenzing . . . . .	92
6.2.1	Beschreibung des Systems Lenzing . . . . .	92
6.2.2	Beschreibung der verwendeten Prozesse für Lenzing . . . . .	93
6.2.3	Sensitivitätsanalyse der verschiedenen Prozesse in der Modellregion um den Standort Lenzing . . . . .	96
6.2.4	Energieanalyse Lenzing . . . . .	101
6.2.5	Exergieanalyse Lenzing . . . . .	105
6.2.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der Energie-, Exergie- und Sensibilitätsanalyse . . . . .	111
6.2.7	Ökonomische Analyse . . . . .	112
<b>7</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>117</b>
	<b>Nomenklatur</b>	<b>119</b>
	Abkürzungen . . . . .	119
	Symbole . . . . .	120
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>123</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>128</b>
	<b>Anhang</b>	<b>136</b>
<b>A</b>	<b>Kinetik</b>	<b>136</b>

<b>B</b>	<b>Enthalpie</b>	<b>137</b>
B.1	Polynome für die Reaktionsenthalpien nach NIST . . . . .	137
B.2	Polynome für die Reaktionsenthalpien nach BURCAT . . . . .	138
<b>C</b>	<b>Wirbelschichtreaktor</b>	<b>139</b>
<b>D</b>	<b>Schneckenreaktor</b>	<b>140</b>
D.1	Tabellen für die vertikale Schnecke . . . . .	140
D.2	Tabellen für die horizontale Schnecke . . . . .	141
<b>E</b>	<b>Ergebnisse Lenzing</b>	<b>142</b>
E.1	Ergebnisse der Energieanalyse Lenzing . . . . .	142
E.2	Sensitivitätsanalyse des Anwendungsbeispiels Lenzing . . . . .	144
E.3	Ergebnisse der Exergieanalyse Lenzing . . . . .	146
E.4	Einstellungen zur Simulation der Modellregion Lenzing . . . . .	148
<b>F</b>	<b>IpsePro</b>	<b>152</b>
F.1	Implementierung der Stoffdaten für ein Gasgemisch . . . . .	152
F.1.1	Enthalpie des Gasgemisches . . . . .	152
F.1.2	Entropie des Gasgemisches . . . . .	152
F.1.3	Spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches . . . . .	152
F.2	Implementierung der Stoffdaten für das thermochemische Speichermaterials . . . . .	153
F.2.1	Enthalpie . . . . .	153
F.2.2	Entropie . . . . .	153
F.2.3	Spezifische Wärmekapazität des TCSM . . . . .	153
	<b>Lebenslauf</b>	<b>154</b>

# Kapitel 1

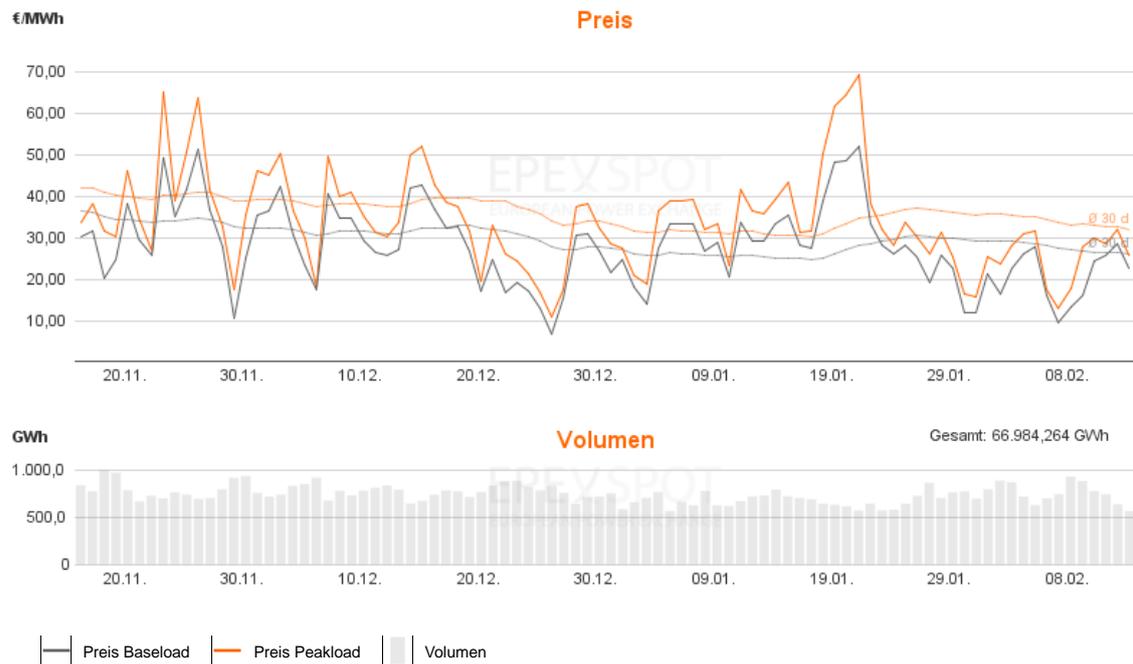
## Einleitung

Durch die Schaffung des Kyoto Protokolls im Jahr 1997 wurde der Grundstein für eine saubere Energiegewinnung gelegt und man stellte sich durch diesen Schritt den Herausforderungen des Klimaschutzes. Aufgrund der steigenden Kosten für fossile Energie konnten sich in Hinblick auf eine nachhaltige Energiewirtschaft sowohl auf Erzeuger- als auch auf Verbraucherseite innovative Technologien etablieren. Um dafür günstige Rahmenbedingungen zu schaffen wird seit Jahren die Liberalisierung der Energiemärkte vorangetrieben. Zu diesem Zweck müssen die essentiellen technischen und ökonomischen Schlüsselfaktoren identifiziert werden, die für die zukünftige Energiewirtschaft von Bedeutung sein könnten. Im Zuge dieser Veränderung des Energiemarktes gibt es einige Fragen, die in der Zukunft beantwortet werden müssen:

- Wird die Liberalisierung des europäischen Strommarktes weiter vorangetrieben oder nehmen die nationalen Interessen überhand?
- Wird es eine ordnende Hand geben oder überlässt man die Entwicklung den einzelnen Akteuren?
- Erhalten die erneuerbaren Energien Vorrang oder wird man die Entwicklung dieser nicht wie bisher fördern?

Die möglichen Antworten auf diese Fragen ergeben jeweils ein anderes Bild für die Zukunft der Energiebereitstellung und Energieerzeugung [111][110].

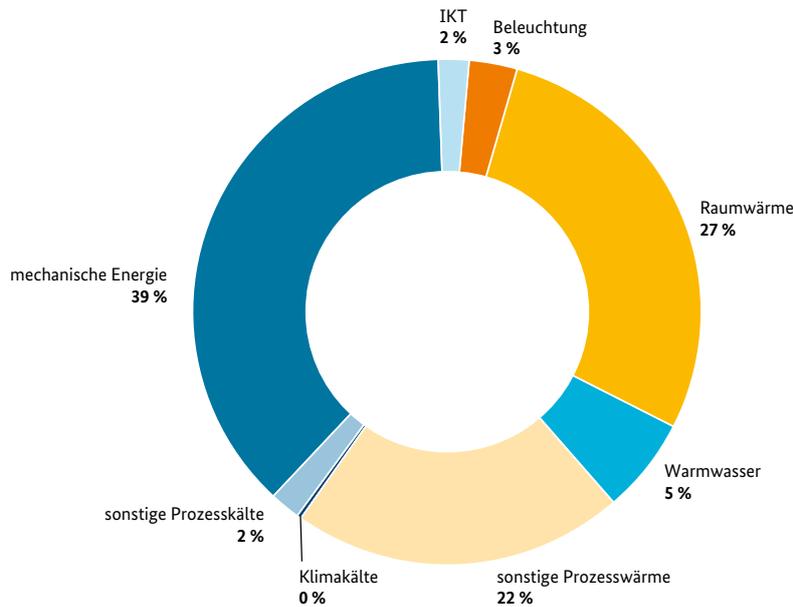
Die Durchsetzungskraft erneuerbarer Technologien im Stromsektor ist stark an den Strompreis gekoppelt. Seit der Energiewende in Deutschland hat sich das Preisniveau für Strom stark gesenkt. Zudem ist der Strompreis durch die vermehrte Einspeisung von Strom aus Wind- und Photovoltaikanlagen volatiler, wie die Abbildung 1.1 zeigt.



**Abbildung 1.1:** Entwicklung des Strompreises in €/MWh<sub>el</sub> von November 2015 bis Februar 2016 am EPEXSPOT-Markt [3]

Dies gepaart mit einer noch nicht ökonomisch konkurrenzfähigen Technologie zur Speicherung von Strom führt dazu, dass trotz der großen Innovationskraft der Energiewirtschaft die Erfüllung der Klimaziele nur sehr langsam voranschreitet.

Die Entwicklung der Energiespeicherung ist einer der wesentlichen Schritte auf dem Weg zu einer nachhaltigen Energieversorgung. Diese bezieht sich nicht nur auf die Speicherung von Strom sondern auch auf die Speicherung von Wärme. Der Energiebedarf der 27 EU Länder wird zu 24 % von der Industrie bestimmt. Der Wärmebedarf der Industrie beträgt 67 %. Für die Erreichung der Klimaschutzziele ist es deshalb wichtig, dass Wärme gespeichert werden kann [5]. Die Abbildung 1.2 zeigt den Energieverbrauch von Deutschland im Jahr 2014. Es ist ersichtlich, dass der Anteil an Wärme mit 54 % überwiegt.



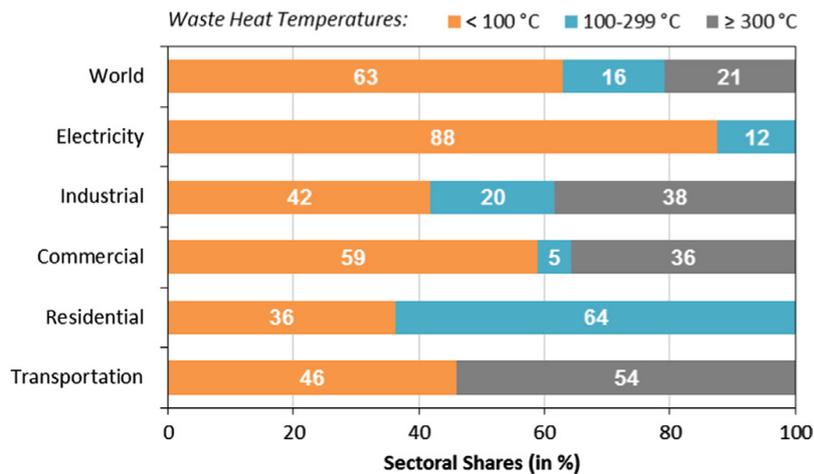
**Abbildung 1.2:** Zusammensetzung des Energiebedarfs in Deutschland 2014 nach Anwendungsgebieten. Gesamtwert 8648 PJ [21]

Im Sektor der Wärmespeicherung besteht ein hohes Potential, welches nicht einem volatilen Preisgefüge ausgesetzt ist und somit zeichnen sich diese Bereiche durch eine ökonomische Planungssicherheit aus. Ebenfalls ist das Energiepreisniveau bei Wärme derzeit höher als bei Strom. Über einen langen Zeitraum war die sensible Wärmespeicherung die einzige konkurrenzfähige Technologie am Markt. Durch die Weiterentwicklung von bestehenden Technologien entstanden erste marktreife Latentwärmespeicher und Sorptionswärmespeicher (Zeolith). Diese Entwicklung setzt sich nun mit der Entwicklung von Wärmespeichern auf Basis einer reversiblen chemischen Reaktion fort. Die Weiterentwicklung dieser Wärmespeichertechnologien wird weiters durch Substitution von alternden Energieerzeugungs- und Verteilungsanlagen sowie von der rasch wachsenden Bevölkerung (wachsende Märkte) vorangetrieben. Dadurch ist es möglich den enormen Investitionsbedarf zu senken. Durch die Förderung dieser innovativen Technologien durch die Politik wird es möglich sein die ambitionierten energie- und umweltpolitischen Zielsetzungen in Bezug auf die Reduktion der Abhängigkeit von Energieimporten, die Diversifizierung des Energiemixes und die Verminderung des vom Menschen verursachten Klimawandels umzusetzen [85].

Eine Schlüsseltechnologie zur Realisierung von Kurz- und Langzeitwärmespeichern ist die thermochemische Speicherung. Diese Technologie kann für eine Vielzahl von Anwendungen wie zum Beispiel das solar-thermische System und das Kraft-Wärme-Kopplungs-System verwendet werden. Durch die Speicherung der chemisch gebundenen Energie in einem speziellen Material kann die Energie fast verlustfrei über einen beliebig langen Zeitraum gespeichert werden. Im Sommer kann dadurch die verfügbare solar-thermische Wärme gespeichert werden und somit kann das Anwendungsgebiet der Solarthermie erweitert werden.

In Zeiten, in denen Energieeffizienz und die Reduktion des Energiekonsums immer wichtiger werden, gilt es vorhandene Potentiale an ungenutzter Wärme zu nutzen. Von der global eingesetzten Primärenergie werden ca. 72 % durch die Umwandlungsprozesse in elektrische Energie, mechanische Arbeit und Wärme an die Umgebung abgegeben. Es wird geschätzt, dass 63 % der globalen Primärenergie während Verbrennungs- und Wärmeübertragungsprozessen verloren gehen [32]. Der Großteil der Verluste wird in Form von Abwärme an die Umgebung abgegeben [49]. Wäre es möglich diese Wärmeenergie in elektrischen Strom umzuwandeln, dann könnte diese elektrische Energie einfach über bestehende Hochspannungsleitungen zum Verbraucher transportiert werden. Auch für die zweite Hauptform der verwendeten Energie der Erdbevölkerung, der Wärmeenergie,

wäre es von Vorteil, wenn diese leicht zu transportieren wäre. Da Abwärmequellen meist abseits der Wärmeverbraucher positioniert sind, ist eine konventionelle Nutzung in den meisten Fällen nicht möglich. Die traditionellen Wege des Transports von Wärmeenergie sind an sensible oder latente Wärme von Wasser gebunden. Durch diese Art des Wärmetransports treten Limitierungen im Bereich der Transportweite (weniger als 10 km) und des höchst möglichen Temperaturniveaus auf. Großteils hat die Abwärme eine Temperatur von unter 100°C (siehe Abbildung 2.3) und ist somit weder technisch noch ökonomisch für Stromgewinnungsprozesse sinnvoll einsetzbar. Eine alternative Möglichkeit diese Energie zu nutzen wäre in Form von Wärme für Heizungsanwendungen oder für thermische Prozesse in der Industrie.



**Abbildung 1.3:** Verteilung des Abwärmepotentials auf die verschiedenen Sektoren [49]

Hierfür müssten einige Voraussetzungen gegeben sein. Die Wärmeenergie müsste:

- speicherbar,
- transportierfähig und
- leistbar

sein. Erst bei Erfüllung dieser Punkte können thermische Speicher eingesetzt werden um z. B. beim Einsatz von Primärenergie die nicht zu vermeidenden Verluste (beim Umwandlungsprozess) thermisch zu speichern. Durch die neue Technologie der thermochemischen Speicherung (TCS) wäre es vorstellbar diese Punkte zu erfüllen. Wird bei der thermochemischen Speicherung eine reversible Gas-Feststoff Reaktion gewählt, so ist der Transport dieses Materials über lange Distanzen mittels LKW gut zu bewerkstelligen [100] und durch die hohe Speicherdichte des TCSM sollte sich ein ökonomisch sinnvolles System schaffen lassen.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Einteilung der Wärmespeichertechnologien

Seit dem Beginn der Industriellen Revolution hat die Verwendung von fossilen Energiequellen einen essentiellen Anteil an der Energiebereitstellung der Menschheit eingenommen. Dadurch hat sich die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in den letzten Jahrzehnten dramatisch erhöht, welche das Klima verändert. Aufgrund dieser dramatischen Folgen des  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes ist es wichtig die in Zukunft noch zu nutzenden fossilen Energiequellen so effizient wie möglich zu verwenden. Um dieses Ziel zu erreichen ist eine mögliche Technologie die Abwärme, die bei der Verwendung von fossilen Energieträgern entsteht, zu speichern. Durch Energiespeichersysteme wird es möglich Überschussenergie zu speichern und zu einem späteren Zeitpunkt die gespeicherte Energie bei Bedarf zu nutzen. Somit werden Energiebedarf und Energiebereitstellung entkoppelt. Durch solch eine Technologie ist es möglich variable Produktionskapazitäten zu erschließen, die Energieeffizienz zu steigern und den Ausstoß von  $\text{CO}_2$  zu reduzieren. Wärmespeichersysteme können durch die folgenden Parameter quantifiziert werden:

- **Speicherkapazität:** Wird definiert als gespeicherte Energie im System. Diese hängt vom Speicherprozess, dem Medium und der Größe des Systems ab.
- **Spezifische Leistung:** Beschreibt die Energieübertragung pro Zeit und ist somit ein Maß für die Größe der Wärmeaustauschsysteme.
- **Effizienz:** Definiert sich als das Verhältnis der Energie, die der Verbraucher erhält zu der Energie die benötigt wird, um das Speichersystem zu laden.
- **Speicherdauer:** Beschreibt wie lange Energie gespeichert werden kann.
- **Kosten:** Definiert die Kosten für das jeweilige Speichersystem (z.B.: in €/kWh).

Die Speicherkapazität und Energieübertragungsleistung sind zwei voneinander unabhängige Parameter. Die Eigenschaften eines Speichersystems sind je nach gewählter Speichertechnologie

- sensibel
- latent
- sorptiv und
- thermochemisch

unterschiedlich ausgeprägt. Für die Einteilung der thermischen Speicher gibt es unterschiedlichste Ansätze (z. B. das Temperaturniveau oder die Dauer der Speicherung) [90]. Ein gesamtheitlicher Überblick über die zur Verfügung stehenden Speichertechnologien wird in der Literatur gegeben [47].

### 2.1.1 Sensible Wärmespeicher

Bei der sensiblen Wärmespeicherung wird durch die Änderung der Temperatur des Speichermaterials die Energie gespeichert. Die Menge an gespeicherter Energie ist dabei proportional zur Dichte, zur spezifischen Wärmekapazität, zum Volumen und zur Änderung der Temperatur des Speichermaterials. Die Leistungsfähigkeit dieses Speichersystems wird hauptsächlich durch die Dichte und die Wärmekapazität bestimmt. Die Nachteile sind [92][48]:

- der hohe spezifische Volumenbedarf zur Speicherung der Energie (verglichen mit anderen Speichermethoden)
- die notwendige Temperaturdifferenz zur Speicherung und
- der Verlust der gespeicherten Energie über die Zeit.

Zur Reduktion des spezifischen Volumenbedarfs sind Speichermaterialien, die über eine hohe Dichte und Wärmekapazität verfügen von Vorteil. Speziell das Speichermaterial beeinflusst das Design der Speicher wesentlich. Ein Ziel beim Design eines sensiblen Wärmespeichers ist es, das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen möglichst klein zu gestalten, da mit diesem die thermischen Verluste einhergehen [133][109].

Eine weitere wichtige Größe ist die Wärmeleitfähigkeit der Speichermaterialien und wiederum das Design der Wärmetauscher, da das Einsatzgebiet eines thermischen Speichers durch seine Leistung limitiert wird.

Sensible thermische Speicher können als Flüssigspeicher (Wasser, Öle, geschmolzene Salze, usw...) sowie als Feststoffspeicher (Steine, Metalle, Beton, usw...) ausgeführt werden.

#### Flüssige Wärmespeichermaterialien

Die Nutzung von Wasser ist eine gut erprobte Technologie zur Wärmespeicherung. Zudem ist Wasser speziell zur Speicherung von Niedertemperaturwärme gut geeignet, da es günstig ist und über eine hohe Wärmekapazität verfügt.

Zudem ist es möglich Wasser als Speicher- und Wärmeträgermedium zu nutzen. Der sensible Wärmespeicher auf Basis von Wasser findet hauptsächlich bei kleinen Anlagen (wie z. B. Einfamilienhaushalte) Anwendung. Ein Beispiel für eine großtechnische Anwendung ist die Versorgung der Stadt Krems (Österreich) und der umliegenden Gemeinden mit thermischer Energie. Hierbei werden die Abgasverluste aus dem Kraftwerk Theiß genutzt, um einen thermischen Speicher zu laden. Hierfür wird ein umgebauter Öltank mit einem Speichervolumen von  $50000 \text{ m}^3$  verwendet. Bei voller Ladung entspricht dies einer gespeicherten Energie von 2000 MWh. Die gespeicherte Energie reicht bei voller Ladung aus um im Winter die Fernwärme für eine halbe Woche und im Sommer für 3 Wochen bereitzustellen und ermöglicht somit die Flexibilisierung des vorhandenen Kraft-Wärmekopplungsprozesses. Dadurch wird fossiler Brennstoff gespart und  $\text{CO}_2$ -Emissionen reduziert [16].

Im mittleren und höheren Temperaturniveau gibt es eine Vielzahl von sensiblen Wärmespeichermedien, die für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete einsetzbar sind. Hierbei lässt sich zwischen drucklosen und unter Druck stehenden Systemen unterscheiden. Unter Druck stehende Systeme auf Wasserbasis können theoretisch thermische Energie bis zu  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (140 bar) speichern. Drucklose Systeme mit organischen Flüssigkeiten sind für einen mittleren Temperaturbereich einsetzbar während geschmolzene Salze, Öle und flüssige Metalle für höhere Temperaturen geeignet sind [84].

### Feste Wärmespeichermaterialien

Feste Wärmespeichermaterialien wie Steine oder Metalle decken den größten Temperaturbereich von allen sensiblen Speichern ab. Durch sie ist es möglich sowohl Niedertemperaturspeicher, um diese für Kühlzwecke zu verwenden, als auch Mitteltemperaturspeicher bis zu einigen 100 °C zu realisieren. Eine Limitierung der Temperaturbereiche ist bei Festkörperspeichern im Gegensatz zu flüssigen Wärmespeichern (z.B. Dampfdruck bei Wasser oder thermische Zersetzung bei organischen Speichermedien) nicht vorhanden.

Jedoch treten Probleme anderer Art auf, die hauptsächlich den Wärmetransport in einem Festbett betreffen. Kommt das Wärmeträgermedium nicht direkt mit dem Speichermaterial in Kontakt, sondern erfolgt der Wärmeaustausch mittels eines Wärmetauschers, so ist besondere Sorgfalt auf das Design dieses Equipments zu legen, da unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten von Wärmetauscher,- und Wärmespeichermaterial zu Beschädigungen führen können und da es zu Entmischungs,- und Absetzungsphänomen im Inneren des Speichertanks kommen kann und sich somit die Kontaktfläche zwischen Wärmetauscher und Wärmespeichermaterial verkleinern kann [90].

### 2.1.2 Latente Wärmespeicher

Die sensible Wärmespeicherung ist zwar eine relativ günstige Technologie, aber sie bringt die Nachteile einer geringen Speicherdichte und einer variierenden Lade- und Entladetemperatur mit sich. Diese negativen Aspekte können mittels Phasenwechselmaterialien überwunden werden.

Der latenten Wärmespeicherung liegt das Prinzip der Energiespeicherung durch einen Phasenwechsel beim Speichermaterial zu Grunde. Während der Energiespeicherung in Form von Wärme wird das Schüttungsmaterial z. B. beim Laden vom festen in den flüssigen Zustand und beim Entladen vom flüssigen in den festen Zustand übergeführt. Generell gilt: Je höher die Phasenwechseltemperatur des Materials desto höher ist auch die Schmelzenthalpie [91][98].

Die Speicherdichte eines latenten Wärmespeichers ist im allgemeinen höher als die eines vergleichbaren sensiblen Wärmespeichers. Durch den Phasenwechsel des Speichermaterials bleibt die Temperatur während des Lade- bzw. Entladevorgangs annähernd konstant. Es gibt verschiedenste Arten von Phasenwechselmaterialien:

- fest-fest,
- fest-flüssig und
- flüssig-gasförmig.

Für technische Anwendungen werden hauptsächlich fest-flüssig Phasenwechselmaterialien verwendet. Bei der Anwendung von latenten Wärmespeichern müssen immer die Schwierigkeiten des Dichteunterschieds bei den Phasenwechseln sowie Entmischungseffekte bedacht werden [41].

Ein Faktor, der die Leistungsübertragung eines latenten Wärmespeichersystems limitiert, ist die Wärmeleitfähigkeit. Diese ist speziell bei Phasenwechselmaterialien relativ niedrig. Zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit werden den Phasenwechselmaterialien Additive zugesetzt [121].

Eine weitere Möglichkeit die Leistungsübertragung von latenten Wärmespeichern zu steigern, ist die Optimierung des Wärmetaucherdesigns. Speziell die Verwendung von Rippenrohren bietet hier ein großes Verbesserungspotential [134].

Die folgenden Kriterien sind zur Auswahl eines geeigneten Phasenwechselmaterials wichtig [10]:

- Die Schmelztemperatur soll in einem Betriebsbereich liegen, der für die Anwendung förderlich ist.
- Die spezifische Schmelzenthalpie soll möglichst hoch sein.
- Die spezifische Wärmekapazität soll möglichst hoch sein. Dies begünstigt zusätzlich die sensible Speicherung, die bei latenter Wärmespeicherung ebenfalls auftritt.

- Die Wärmeleitfähigkeit des Materials soll möglichst hoch sein. Dadurch stellt sich ein niedriger Temperaturgradient beim Laden und Entladen ein und es wird die Wärmeübertragungsleistung des Systems erhöht.
- Kleine Dichteunterschiede bei den Phasen wirken sich günstig auf das Design der Speicherapplikation aus.
- Das Material sollte chemisch stabil und gegenüber den Werkstoffen des Wärmetauschers und Behälters oxidativ beständig sein.
- Das Phasenwechselmaterial soll weder toxisch noch entflammbar und nicht explosiv sein.
- Das Material soll in großer Menge verfügbar und günstig sein.

Grundsätzlich kann zwischen drei Arten von Phasenwechselmaterialien [90] unterschieden werden:

- organische
- anorganische
- eutektische

Ein Beispiel für ein latentes Speichermaterial ist Natriumhydroxid NaOH. Trotz seiner hoch korrosiven Natur ist es ein ausgezeichnetes Speichermaterial mit einer hohen Schmelztemperatur, Wärmeleitfähigkeit, Temperaturbeständigkeit und einem niedrigen Dampfdruck. In einem Temperaturbereich von 120 bis 360 °C besitzt es eine spezifische Speicherdichte von 744 MJ/t (1332 MJ/m<sup>3</sup>). Auf Basis des Phasenwechselmaterials NaOH wurde ein Energiespeicher installiert, der eine Wärmemenge von 40000 kWh speichert [59]. Verglichen mit sensiblen Wärmespeichern, bei denen die spezifische Speicherenergie bei 25 kWh/m<sup>3</sup> liegt, bewegen sich die Phasenwechselmaterialien in einem Bereich um die 100 kWh/m<sup>3</sup> (z. B. Eis).

### 2.1.3 Wärmespeicher auf Basis von Sorption

Der Begriff der Sorption ist ein Sammelbegriff für Adsorptions- und Absorptionsvorgänge. Die Wärmespeicherung durch Sorption basiert auf verschiedenen Grundtypen:

- Physikalische Adsorptionsmaterialien (z. B. Zeolith)
- Absorption in hygroskopischen Lösungen (z. B. NaOH Lösungen)
- Absorption in Salzen (z. B. Salzhydrate)

Die Speicherung von Wärme durch Ab-, und Adsorptionsprozesse beruht auf einem physikalischen Effekt. Sie wird aber in den meisten Fällen der thermochemischen Wärmespeicherung zugerechnet [85]. Die entscheidenden Vorteile der TCS gegenüber anderen Wärmespeichertechnologien sind die hohen volumetrischen Energiespeicherdichten und dass keine thermischen Verluste während der Speicherphase auftreten.

Unter dem Begriff Adsorption (lateinisch adsorbere = ansaugen) wird die selektive und reversible Anlagerung von Atomen bzw. Molekülen aus einer Gas- oder Flüssigphase an die Oberfläche eines festen Stoffes verstanden. Dabei wird:

- der Feststoff als Adsorptionsmittel bzw. Adsorbens
- die in Wechselwirkung stehende Komponente in fluider oder gasförmiger Phase als Adsorptiv und
- die an das Adsorbens gebundene Schicht als Adsorpt

bezeichnet. Für einen **Adsorptionsspeicher** kann als Adsorbens Zeolith und als Adsorptiv Wasser verwendet werden. Wasser eignet sich besonders gut als Adsorptiv, da

- es eine hohe Kondensationsenthalpie aufweist,
- der Wassergehalt in der Luft leicht regelbar ist,
- es preisgünstig ist,
- es überall leicht verfügbar ist und
- es ungiftig ist.

Bei dem vorliegenden Stoffpaar handelt es sich um physikalische Adsorption. Das heißt, dass der Stoff nur an der Oberfläche einlagert wird und demzufolge keine chemische Reaktion stattfindet. Die Adsorption beruht auf Van-der-Waals Wechselwirkungen.

Die Abbildung 2.1 zeigt die Adsorption, welche aus energetischer Sicht als Entladevorgang betrachtet und die Desorption, welche als Ladevorgang angesehen werden kann. Während der Desorption wird Wärme zugeführt, um die Adsorptionsenthalpie zur Verfügung zu stellen. Während der Adsorption wird diese Energie wieder freigesetzt und kann somit für Wärmeverbraucher verwendet werden. Grundsätzlich treten Wärmeverluste nur während des Lade- und Entladevorgangs auf. Da dieser Technologie ein physikalischer Prozess zur Wärmespeicherung zu Grunde liegt kann eine gute Zyklenstabilität des Speichermaterials gewährleistet werden. Die Adsorptionssysteme können in offene und geschlossene Systeme unterteilt werden (siehe Abbildung 2.1). Beim offenen System wird als Adsorbens zumeist Wasser aus der Luft verwendet, da es sich einfach aus der Umgebung entnehmen lässt. Die Luft dient dabei als Trägergas [144][74][75][14][33].

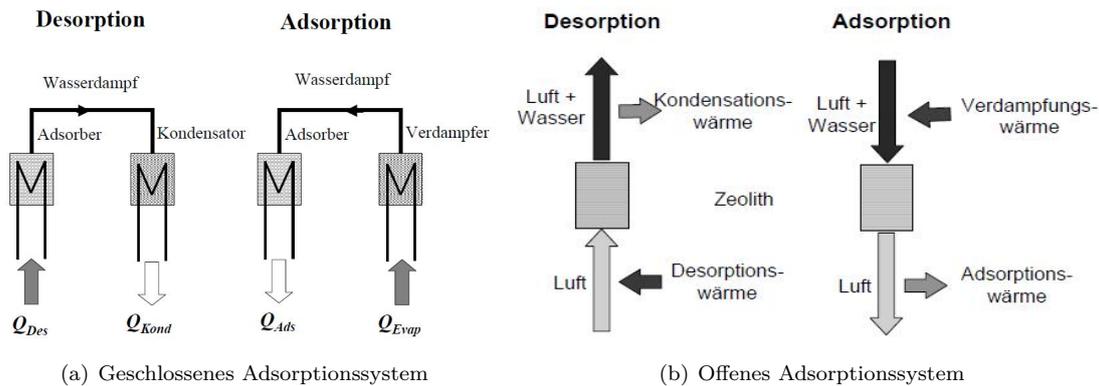


Abbildung 2.1: Adsorptionssysteme mit festen Adsorbens [7]

Bei der **Absorption** wird ein Stoff selektiv durch Berührung mit einem anderen Stoff aufgenommen. Als Absorbens wird eine Lösung (z.B. NaOH-Lösung) oder ein Salzhydrat verwendet. Bei Verwendung konzentrierter Lösungen als Wärmespeicher wird der Effekt der Konzentrationsänderungen von Laugen, Säuren und Salzlösungen genutzt. Ein Beispiel für solch ein System ist die Verwendung einer  $NaOH - H_2O$  Lösung als Wärmespeichermedium. Eine wissenschaftliche Arbeit, die sich mit dieser Technologie in experimenteller und numerischer Weise beschäftigte, ermittelte einen maximalen Temperaturhub von 45 °C [76]. Das NaOH-Wasser Reaktionssystem kann wie folgt beschrieben werden:



Die Abbildung 2.2 zeigt das Funktionsprinzip eines Sorptionsspeichers auf Basis einer NaOH-Lösung. Der NaOH-Lösung wird Wärme ( $Q_{charging}$ ) zugeführt. Dadurch findet ein Desorptionsprozess statt, bei welchem ein Teil des Wassers in Form von Wasserdampf entweicht. Dieser kondensiert und wird in Form von flüssigem Wasser gespeichert. Die Kondensationswärme ( $Q_{cond}$ )

kann verwendet werden. Bei der Wärmefreisetzung wird das zuvor gespeicherte flüssige Wasser verdampft ( $Q_{evap}$ ) und der stark konzentrieren NaOH-Lösung zugeführt. Dadurch findet eine exotherme Reaktion statt. Die dabei entstehende Wärme wird über einen Wärmetauscher ( $Q_{discharging}$ ) zum Verbraucher gebracht.

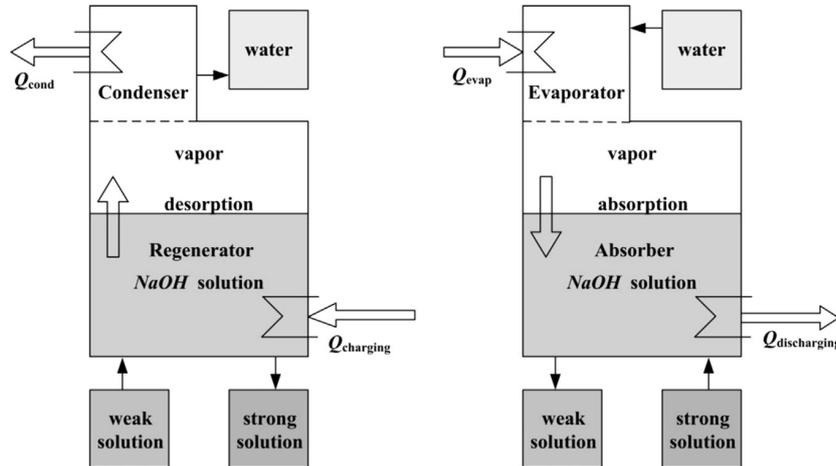


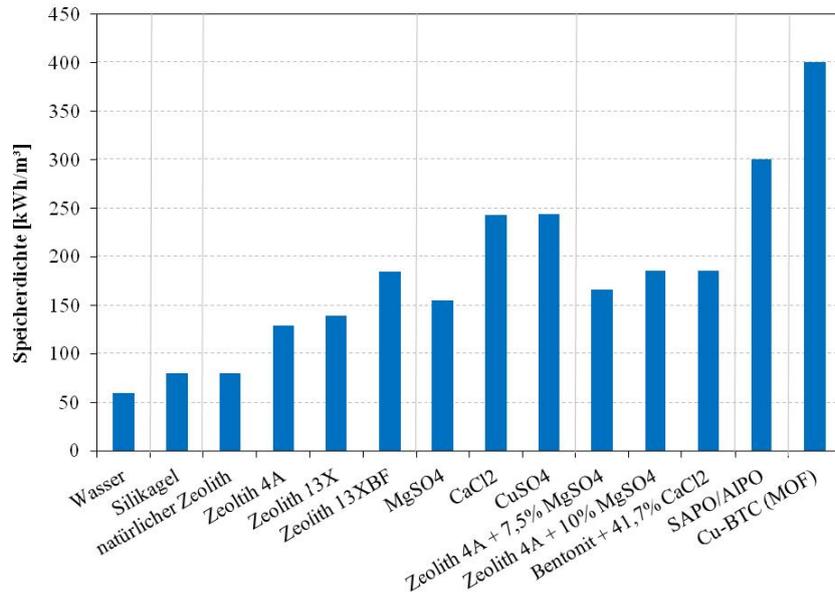
Abbildung 2.2: Schematisches Diagramm eines NaOH Wärmespeichers [140]

Bei der Speicherung von Wärme mittels **Salzhydraten** lagert sich das Wassermolekül an ein Salzmolekül an und wird in seiner kristallinen Form in der Hydrathülle gebunden. Die Wassermoleküle sind zum einen Teil koordinativ an Ionen gebunden und zum anderen Teil liegen Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  hängt vom verwendeten Stoffsystem ab. Typische Vertreter sind Sulfate und Chloride. Ein Problem, das sich bei der Verwendung von Salzhydraten ergibt ist, dass diese in ihrer reinen Form nur schwer zu handhaben sind [44][43]. Weiters laufen viele erfolgversprechende Reaktionen mit einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit ab, obwohl in Experimenten ein hoher Umsatz erreicht werden konnte.

Ein weiteres Problem stellen die geringen Partikelgrößen dar. Dadurch ist es schwierig eine gleichmäßige Durchströmung zu gewährleisten und dies führt zwangsläufig zu hohen Druckverlusten [85].

Ein Verbesserungspotential ist bei der zukünftigen Entwicklung von Reaktoren und Prozesssystemen zu sehen [127]. Weiters ist eine mögliche Weiterentwicklung der Wärmespeicherung durch Sorption die Kombination der Technologien, wie zum Beispiel bei der Kompositmaterial Forschung auf Basis eines mit Salz imprägnierten Zeoliths. Dieser weist eine gute Charakteristik in Bezug auf die Energiespeicherdichte und die Reaktionskinetik auf [19]. Die Salzhydrate werden derzeit großteils für einen Anwendungsbereich unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  untersucht.

Wärmespeicher auf Basis von Sorption weisen relativ große Unterschiede in Bezug auf die Speicherdichte auf wie auch Abbildung 2.3 zeigt.



**Abbildung 2.3:** Überblick über verschiedene Sorptionsspeichermaterialien und deren Speicherdichte [93]

### 2.1.4 Thermochemische Wärmespeicher

Als eine in Zukunft vielversprechende Technologie zur Wärmespeicherung wird die thermochemische Speicherung angesehen. Unter dem Sammelbegriff der thermochemischen Wärmespeicherung wird die Speicherung, die auf reversiblen chemischen Reaktionen beruht zusammengefasst. Unter der chemischen Wärmespeicherung wird ein Prozess verstanden, der den Stoff umwandelt. Bei dieser Technologie wird die Reaktionsenthalpie einer reversiblen chemischen Reaktion zur Speicherung von Wärme genutzt. Das heißt, dass bei einer reversiblen endothermen Reaktion dem System Energie zugeführt (gespeichert) wird und die gleiche Menge an Energie bei der exothermen Rückreaktion (Wärmeversorgung) wieder abgegeben wird. Bei einer Gas/Feststoff-Reaktion kann die folgende allgemeine Form einer Reaktionsgleichung verwendet werden:



Die Verbindung vom Typ AB reagiert unter Wärmeaufnahme ( $\Delta H_R$ ) zu den Komponenten A und B. Nach dem Speicherprozess können die Komponenten A und B separat voneinander gelagert werden. Da das Material gewöhnlicherweise bei Umgebungstemperatur gelagert wird, entstehen keine Wärmeverluste (ausgenommen sind die Verluste, die durch die Abkühlung von der Reaktionstemperatur zur Umgebungstemperatur entstehen). Wird die eingespeicherte Wärme benötigt wird die exotherme Rückreaktion, bei der aus den Komponenten A und B unter Freigabe von Wärme ( $\Delta H_R$ ) wieder AB entsteht, durchgeführt [90].

Einige Beispiele für diesen Reaktionstyp sind die thermische Dehydrierung von Metallhydriden, die Dehydratisierung von Metallhydroxiden und die Decarboxylierung von Metallcarbonaten. Im Allgemeinen kann der thermochemischen Energiespeicherung das größte Potential zugesprochen werden, da sie über die höchste spezifische Speicherkapazität verfügt und für große Temperaturbereiche eingesetzt werden kann. Gleichzeitig zeichnet sie sich durch geringe Wärmeverluste aus [85]. Folgende Kriterien sind entscheidend für den Einsatz eines TCS [69]:

- die theoretisch erzielbare Speicherdichte
- die Gleichgewichtstemperatur
- die Verfügbarkeit und der Preis des TCSM

- die Toxizität des TCSM
- die Zyklenstabilität

Verglichen mit Wasser besitzen einige TCSM eine 10 mal höhere Energiespeicherdichte. Für die Wärmespeicherung spielt die Temperatur bei der die Reaktion stattfindet eine entscheidende Rolle. Aus dieser lässt sich zum Teil die Kinetik ableiten. Die Temperatur liefert weiters wichtige Anhaltspunkte für die Enthalpie und Exergie einer Reaktion. Speziell diese beiden thermodynamischen Größen können zur Bewertung von thermischen Prozessen herangezogen werden. Für eine gute Anwendbarkeit eines Stoffes als TCSM spielen die Temperaturen, bei denen diese Reaktionen ablaufen, und deren Kinetik eine entscheidende Rolle. Für eine Vorabschätzung kann mittels der Gleichgewichtsberechnung durch die Gibbs-Energie (freie Enthalpie) eine Entscheidung über die Einsetzbarkeit gefällt werden.

Bei der TCS ist die Wahl eines geeigneten Speichermaterials sehr wichtig, da es die Energie:

- mit wenig Wärmeverlust speichern und
- bei Bedarf schnell wieder abgeben werden soll.

Eine entscheidende Rolle für die weitere Entwicklung der TCS-Technologie spielt das Reaktor-design. Für eine saisonale Speicherung von Wärme ist ein Konzept von Vorteil bei dem die Wärmespeicherung und die Wärmeabgabe in separaten Reaktoren erfolgt [143][145]. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Betrachtung des Wärmetauscherdesigns. Die Verwendung eines effizienten Wärmetauschers hat speziell im Reaktor einen wesentlichen Einfluss auf die gesamte Anlage, da das TCSM meist eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzt [6]. Die TCS hat gegenüber anderen Wärmespeichertechnologien die Vorteile [90], dass:

- die Komponenten (A und B) normalerweise separat bei Umgebungstemperatur gelagert werden,
- sie durch die geringen Wärmeverluste für Kurz- und Langzeitspeicher geeignet ist und
- sie die höchste Energiespeicherdichte besitzt.

Aus diesen Gründen weist die TCS das größte Potential aller Wärmespeichertechnologien auf. Daraus resultiert ein großes Interesse, welches sich in einer vielfältigen Forschungsaktivität widerspiegelt. Einerseits wird intensiv nach neuen Kandidaten für die TCS gesucht [140][77], andererseits werden vorhandene thermochemische Speicherreaktionen verbessert und modifiziert.

### **Forschungen bezüglich des Systems und des Prozesses**

Es wird versucht von den klassischen Gas-Feststoff, flüssig-Feststoff oder Gas-flüssig Reaktionen zu anderen Reaktionsformen überzugehen. Ein Beispiel zu so einem System wird in Tang et al. 2014 [128] beschrieben. In einem flüssig-fest Reaktionssystem wird Magnesiumhydroxid dehydriert und anschließend wird das erzeugte Magnesiumoxid mittels eines gas-flüssig-fest (drei Phasen) oder flüssig-fest (zwei Phasen) Reaktionssystems wieder zu Magnesiumhydroxid reagiert. Die dazu entwickelten Berechnungsmodelle werden mittels Röntgendiffraktions- und Rasterelektronenmikroskopmessungen validiert. Die Berechnungsmodelle basieren auf einem „shrinking core“ und einem empirischen Modell [128].

In einem 3-Phasensystem kann Triethylenglykol als flüssige Phase alternativ zum Wasser verwendet werden. Der Suspension Triethylenglykol und MgO wird Wasserdampf zugesetzt. Hierbei wird eine Temperaturerhöhung von 110 °C auf 250 °C erzielt. Die Reaktionsrate ist proportional zur Menge an absorbiertem Wasser. Durch die Verwendung einer flüssigen Phase kann der Wärmeübergang verbessert werden. Das untersuchte System kann als chemische Wärmepumpe Anwendung finden, um bei einer Abwärmenutzung eine Temperaturerhöhung von z.B. 150 °C auf 250 °C durchzuführen [141].

Da Abwärmequellen in vielen Fällen über kein geeignetes Temperaturniveau verfügen ist eine Nutzung oft nicht möglich. Mithilfe einer Wärmepumpe könnte das Temperaturniveau jedoch so verändert werden, dass es ideal mit der jeweiligen Anwendung abgestimmt werden kann. Eine speziellere Form der Wärmepumpe stellt die chemische Wärmepumpe dar, für die sich die TCS Technologie anbietet. Speziell beim Reaktionspaar  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  gibt es Forschungsaktivität in Richtung einer chemischen Wärmepumpe [26][82].

### Forschung bezüglich der Materialeigenschaften

Ein großer Nachteil der Gas-Feststoff Reaktionen gegenüber von Systemen mit einer flüssigen Phase ist der schlechtere Wärmeübergangskoeffizient (auf der Suspensionsseite). Eine Möglichkeit den Wärmeübergang der thermochemischen Reaktion  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  bei Verwendung des Reaktionsystems Gas-Feststoff zu verändern ist die Materialeigenschaften des TCSM zu verbessern. Aus diesem Grund gibt es Forschungsarbeiten, die sich mit der Verbesserung der Materialeigenschaften durch Zumischung von inerten Materialien beschäftigen [107].

Durch folgende Maßnahmen werden die Wärmeleitfähigkeit und Reaktivität von Magnesiumhydroxid erheblich erhöht:

- $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wird mit Graphitwerkstoffen und Lithiumbromid gemischt und in Tablettenform (Durchmesser 7,1 mm; Dicke 3,5 mm) gepresst. Die Verdichtung des Materials hat keine Auswirkungen auf die Umsatzrate und es kann gezeigt werden, dass dadurch die volumetrische Speicherdichte gesteigert wird [108].
- Es bietet auch Vorteile dieses Reaktionspaar mit anderen chemischen Substanzen zu kombinieren. Wird das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  mittels Lithiumchlorid kombiniert so eignet es sich ebenfalls gut für chemische Wärmepumpen. Die thermische Energie wird bei 250 °C gespeichert (dehydriert) und kann bei z. B. 110 °C wieder abgegeben (hydriert) werden. Das Verhältnis von Wärmeabgabe zu Wärmeaufnahme liegt zwischen 65,7 und 81,1 %. Die gespeicherte Energie bewegt sich in einem Bereich von 986 kJ/kg bis zu 1250 kJ/kg [66].

### Die verschiedenen Reaktionssysteme zur thermochemischen Wärmespeicherung

Ein Vorteil der TCS ist, dass je nach Reaktionspaar unterschiedliche Temperaturbereiche abgedeckt werden können und somit diese Technologie sowohl in der Niedertemperaturspeicherung als auch in der Mittel,- und Hochtemperaturspeicherung eingesetzt werden kann [119].

Die Abbildung 2.4 zeigt die Speicherdichte von verschiedenen TCSM und die zugehörige Gleichgewichtstemperatur. Es geht hervor, dass für jeden Temperaturbereich ein geeignetes TCSM vorhanden ist.

In dieser Arbeit wird eine genauere Untersuchung des Reaktionsystems  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  durchgeführt. Auf Grund der 13-fach höhere Speicherdichte von  $\text{MgO}$  als Wasser (sensibel) und der günstigen Gleichgewichtstemperatur von ca. 265 °C erscheint dieses System speziell für die industrielle Abwärmenutzung als geeignet.

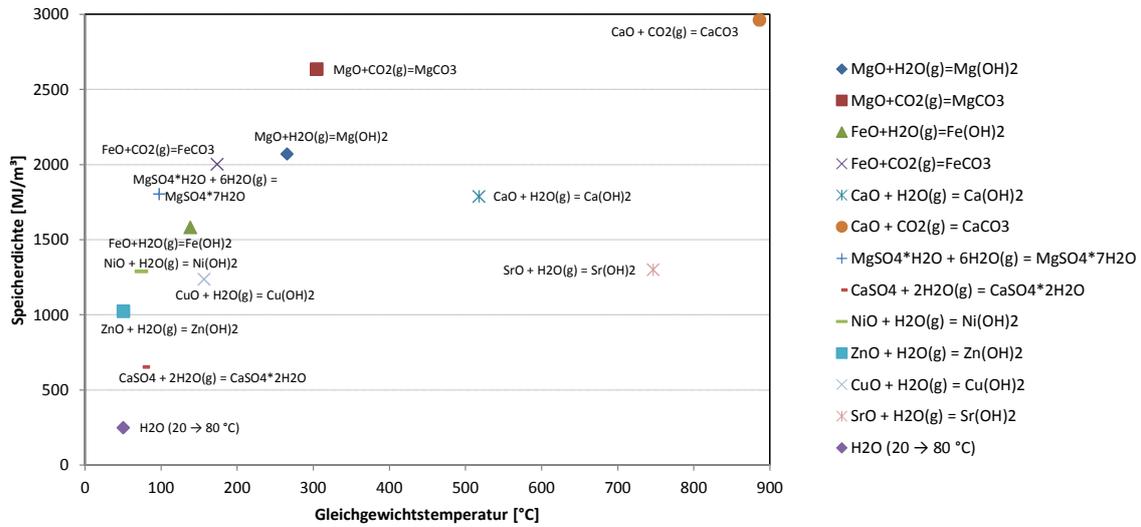


Abbildung 2.4: Speicherdichte von verschiedenen thermochemischen Speichermaterialien [71][120][99][68]

## 2.2 Grundlagen der thermochemischen Wärmespeicher

### 2.2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Ein abgeschlossenes thermodynamisches System bewegt sich in Richtung seines Gleichgewichts wenn die Differenzen der Gibbs Energie  $\Delta G_0$  ungleich Null ist. Das System befindet sich im Gleichgewicht wenn die Gibbs Energie  $\Delta G_0$  gleich Null ist. Mithilfe der Gleichung für die Gibbs Energie ist es möglich über die Temperatur und die Entropie die Reaktionsenthalpie im Gleichgewicht  $\Delta G_0 = 0$  zu bestimmen.

$$\Delta G_0 = \Delta H_R^0 - T \cdot \Delta S_R^0 \tag{2.3}$$

### 2.2.2 Kinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine grundlegende Größe für die Kinetik der chemischen Reaktion. Durch diese Größe wird angegeben wieviele Teilchen pro Zeit bei einer chemischen Reaktion reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von vielen Faktoren wie z. B. den Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur) und der Konzentration des Eduktes ab. Je nach Reaktionstyp können unterschiedliche Reaktionsgleichungen formuliert werden, welche die Reaktion mehr oder minder gut in ihrer Kinetik beschreiben.

Zu dem im Folgenden betrachteten TCSM Magnesiumoxid gibt es bereits eine Vielzahl von kinetischen Untersuchungen, die auf die Formulierung eines Reaktionsmodells und die experimentelle Bestimmung der Reaktionsparameter Stoßfaktor  $k_0$  und Aktivierungsenergie  $A_0$  abzielen.

Unter anderem wurde eine isokinetische Untersuchung zur Dehydratisierung von  $Mg(OH)_2$  durchgeführt [54][22]. Zur Hydratisierung von MgO wurden experimentelle Untersuchungen zur Identifizierung der Kinetik realisiert. Hierbei wurde die Änderung der Reaktivität bei verschiedenen Temperaturen (90 bis 170 °C) und Drücken (31,2 bis 70,1 kPa) gemessen [79][81].

In Abbildung 2.5 wird die Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit über zwölf Hydrationszyklen gezeigt. Außerdem ist gut zu sehen, dass bei tieferen Temperaturen eine schnellere Kinetik vorherrscht.

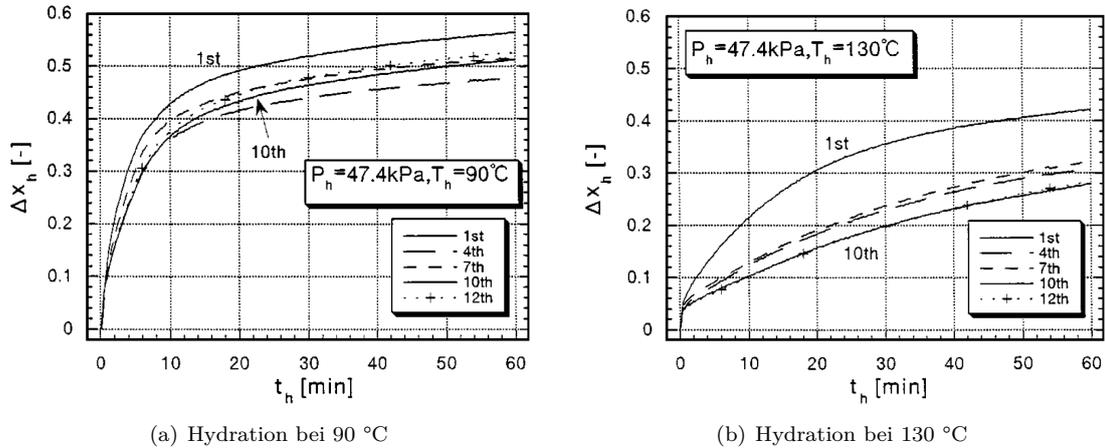


Abbildung 2.5: Massezunahme über die Reaktionszeit [79]

Ein weiterer wichtiger Einflussparameter, der in der Literatur behandelt wird, ist die Auswirkung des Herstellungsprozesses von MgO auf die Reaktivität. Dazu werden verschiedene Ausgangsmaterialien und Produktionstemperaturen für die Herstellung von MgO im Hinblick auf die Partikeloberfläche, Kristallgröße, Morphologie und Hydrationsrate charakterisiert. Dabei zeigt sich, dass die Hydrationsrate stark von der Oberfläche der Partikel und der Kristallgröße beeinflusst wird. Diese beiden Materialparameter können stark durch die Herstellungstemperatur beeinflusst werden. Ein stark reaktives MgO wird bei einer niedrigen Kalzinierungstemperatur gewonnen. Dieses enthält Partikel mit den größten Oberflächen und den kleinsten Kristallen [97]. Es zeigt sich, dass es bei heterogenen Zerfallsreaktionen eine Vielzahl von Einflussparametern wie:

- wandernde und veränderliche Reaktionsgrenzfläche
- Schmelzvorgänge
- Sintervorgänge
- nicht-stöchiometrische Verbindungen
- Unreinheiten in der Kristallstruktur und
- Defekte in der Kristallstruktur

gibt, die noch Gegenstand von Forschungen sind [50]. In der Literatur finden sich auch kinetische Untersuchungen zu Materialmodifikationen in Bezug auf Magnesiumoxid MgO. Die Verbesserungen betreffen die Zumischung von Lithiumchlorid LiCl [67] und die Identifikation der Einflüsse von verschiedenen Reinheiten und Partikeldurchmessern [80].

### Beschreibung des verwendeten Kinetikmodells

Im Folgenden wird das Kinetikmodell beschrieben, welches für die Untersuchung der TCS mit MgO verwendet wird. Im einfachsten Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Temperatur abhängig. Dies kann relativ einfach über den Arrhenius-Ansatz beschrieben werden.

$$k = A \cdot e^{-\frac{A_0}{R \cdot T}} \quad (2.4)$$

In der Literatur gibt es bezüglich dieses Kinetikmodells Daten, welche die Hin- und Rückreaktion von MgO zu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gut beschreiben (siehe Tabelle 2.1).

	Dehydration	Hydration
Geschwindigkeitskonstante $k$	$k = k_0 \cdot e^{-\frac{A_0}{R \cdot T}}$	$k = p_{H_2O} \cdot k_0 \cdot e^{-\frac{A_0}{R \cdot T}}$
Frequenzfaktor $k_0 [s^{-1}]$	$1,9 \cdot 10^9$	$5,85 \cdot 10^{-20}$
Aktivierungsenergie $A_0 [kJ/mol]$	139	-84.3
Literaturquelle	[67]	[83]

**Tabelle 2.1:** Verwendete Parameter für den Arrheniusansatz

### 2.2.3 Enthalpie

Die Enthalpie einer Substanz ist von Temperatur und Druck abhängig. Enthalpie wird auf einen definierten Zustand, den Standardzustand, bezogen. Absolute Enthalpien sind gar nicht messbar (und werden auch nicht benötigt), sodass man willkürlich die Enthalpien der Elemente im Standardzustand gleich Null setzt.

#### Bildungs- und Reaktionsenthalpien

Die Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  ist der  $\Delta H$ -Wert, der zur Bildung von 1 mol reiner Substanz aus den Elementen unter Standardbedingungen benötigt wird. Die Standardbedingungen für die Bildungs-, und Reaktionsenthalpie sind wie folgt definiert:

- Standardtemperatur: 25 °C
- Standarddruck: 101,325 kPa

Die Standardreaktionsenthalpien können aus den Standardbildungsenthalpien der beteiligten Verbindungen berechnet werden. Die Standardbildungsenthalpie für Elemente in ihrer stabilsten Form ist gleich Null ( $O_2$ ,  $N_2$ , usw...).

Allgemeine Form zur Berechnung der Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H_B^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_B^0(\text{Ausgangsstoffe}) \quad (2.5)$$

Beispiel zur Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Reaktion:



Standard-Bildungsenthalpie (berechnet aus den Elementen):



Unter Benutzung der Gleichung 2.5 folgt:

$$\Delta H^0 = 2 \cdot \Delta H_B^0(CO_2) - 2 \cdot \Delta H_B^0(CO) \quad (2.9)$$

$$\Delta H^0 = (2 \cdot -393,5 \text{ kJ/mol} - (2 \cdot -110,5 \text{ kJ/mol})) \quad (2.10)$$

$$\Delta H^0 = -566 \text{ kJ/mol} \quad (2.11)$$

Der Vollständigkeit halber soll auch erwähnt werden, dass es wegen experimenteller Schwierigkeiten meist nicht möglich ist Bildungsenthalpien (oder auch Reaktionsenthalpien) direkt zu messen. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, die Bildungsenthalpie über die Summe der Enthalpieänderungen der einzelnen Zwischenreaktionen zu berechnen. Denn nach dem Satz von Hess hängt die Reaktionsenthalpie nicht vom Weg ab. Dies bedeutet, dass diese immer gleich groß ist, unabhängig davon ob der Ausgangsstoff mittels einer oder mehrerer Reaktionen erreicht wird.

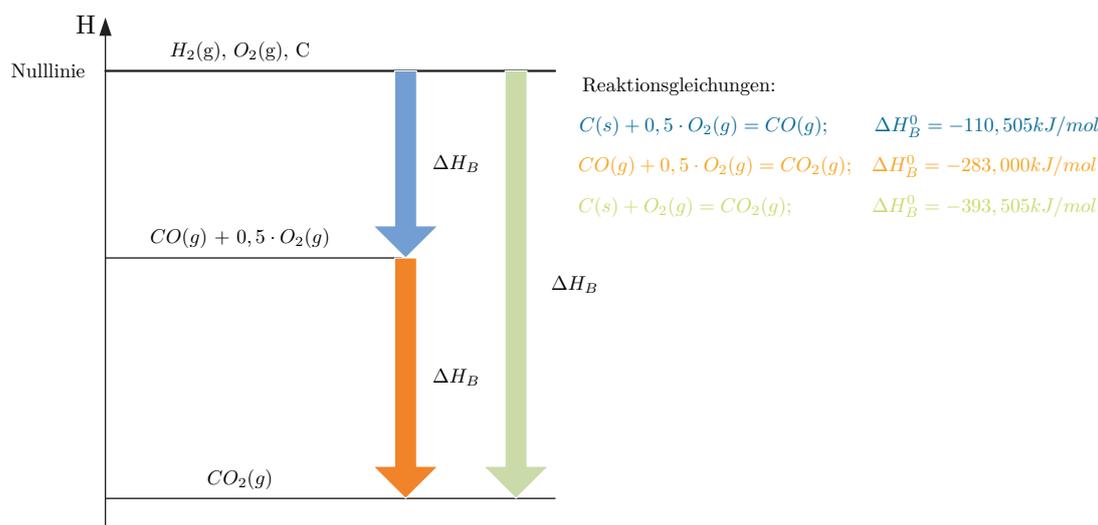


Abbildung 2.6: Darstellung des Hess'schen Satzes für die Reaktion  $C + O \rightarrow CO_2$

### Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien

Zur Ermittlung der Bildungsenthalpie oder Reaktionswärme wird eine experimentelle Messung in einem Kalorimeter herangezogen. Im Reaktionsgefäß sollten Standardbedingungen herrschen. Dies ist in Bezug auf die Temperatur oft nicht zu erreichen. Nach dem Gesetz von Kirchhoff ist es jedoch möglich die gesuchten Enthalpien über einen Kreisprozess zu berechnen: Wie die Abbildung 2.7

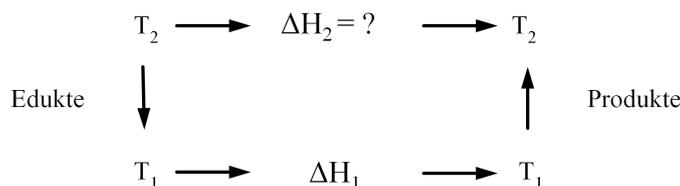


Abbildung 2.7: Darstellung der Kirchhoff'schen Regel für die Enthalpie

andeutet lässt sich die gesuchte Reaktionsenthalpie  $\Delta H_2$  über eine bereits bekannte Reaktionsenthalpie  $\Delta H_1$  und eine temperaturabhängige Größe die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  berechnen. Anstatt die Reaktionenthalpie  $\Delta H_2$  bei einer Temperatur  $T_2$  im Kalorimeter zu bestimmen kann diese auch über die Kirchhoff'sche Regel berechnet werden. Dazu muss die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_1$  bei der Temperatur  $T_1$  bekannt sein. Bei den meisten Reaktionen handelt es sich hierbei um die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H^0$ . Weiters muss die isobare spezifische Wärmekapazität der Edukte und Produkte im Temperaturbereich von  $T_1$  bis  $T_2$  bekannt sein. Dadurch kann über die

Gleichung 2.12 die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_2$  berechnet werden.

$$\Delta H_2 = \int_{T_2}^{T_1} c_{pEdukte} \cdot dT + \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_{pProdukte} \cdot dT \quad (2.12)$$

Durch das Vertauschen der Integrationsgrenzen folgt die Gleichung 2.13.

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (c_{pProdukte} - c_{pEdukte}) \cdot dT \quad (2.13)$$

Diese Gleichung ist allgemein gültig solange die Edukte oder Produkte nicht ihre Phase wechseln. Die in dieser Arbeit verwendeten Polynome für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie sind eingehender im Anhang B beschrieben.

## 2.2.4 Exergie

Energie	Exergie
Abhängig von den Parametern des Masse,- und Energieflusses, unabhängig von den Parametern der Umgebung	Abhängig von den Parametern des Masse,- und Energieflusses sowie der Umgebung
Wert ist ungleich Null (in Übereinstimmung von Einsteins Gleichung $E = m \cdot c^2$ )	Wert kann gleich Null sein (wenn das System im Gleichgewicht mit der Umgebung ist)
Beschreibbar durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik für alle Prozesse	Beschreibbar durch den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik für reversible Prozesse (in irreversiblen Prozessen findet eine teilweise oder komplette Umwandlung in Anergie statt).
Für alle Prozesse durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik limitiert (inklusive reversibler)	Nicht limitiert für reversible Prozesse durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik
Bleibt über Prozesse erhalten	Kann über Prozesse in Anergie umgewandelt werden

**Tabelle 2.2:** Gegenüberstellung von Energie und Exergie [60]

Nicht alle Energieformen lassen sich vollständig in andere umformen. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik, der die Größe Entropie einführt, liefert eine Erklärung für diese Limitierung. Energien, die als frei von begleitenden Entropieänderungen bezeichnet werden können sind beliebig umwandelbar. Zu diesen zählt die elektrische Arbeit und die potentielle Energie. Wiederum handelt es sich bei der Wärme um eine von der Entropie beeinflussten Energieform, welche dadurch nicht beliebig in andere Energieformen umwandelbar ist. Die Entropie selbst unterliegt im Gegensatz zur Energie nicht dem Erhaltungssatz. Daraus ergibt sich, dass Betrachtungen von Systemen anhand von Energiebilanzen und nicht von Entropiebilanzen durchgeführt werden. Um die Entropie in die Betrachtungen miteinzubeziehen ist es nötig die beiden Hauptsätze der Thermodynamik mit einer energieartigen Größe zu verbinden. Dies geschieht mit Hilfe der Exergie, deren Nullpunkt durch die Umgebung festgelegt wird.

Bringt man ein System mit dem System „Umgebung“ ins Gleichgewicht, so gibt die Exergie die Arbeit an, die maximal aus der inneren Energie eines Systems gewonnen werden kann. Sind die intensiven Zustandsgrößen eines Prozesses mit der Umgebung im Gleichgewicht so besitzt dieser Prozess keine Exergie mehr. Es ist erkennbar, dass die Exergie als Zustandsgröße von einem System und von den Variablen der Umgebung abhängt und somit eine gekoppelte Größe darstellt.

Allgemein ist die Exergie wie folgt definiert:

$$E = \underbrace{U_S - U_u - T_u \cdot (S_S - S_u)}_{1.Term} + \underbrace{p_u \cdot (V_S - V_u)}_{2.Term} + \sum_i (\mu_{iS} - \mu_{iu}) \cdot n_i \quad (2.14)$$

Der Stofftransport vom System zur Umgebung oder die Mischung mit der Umgebung wird von der Differenz der chemischen Potentiale  $\mu_i$  einer Komponente  $i$  getrieben. Der erste Term der Gleichung beschreibt die thermische Exergie, der zweite Term die mechanische Arbeit und der letzte Teil des Terms die chemische Exergie.

### Referenzumgebungen zur Berechnung der chemischen Exergie

Nur auf Grund des Systemzustands allein kann die Exergie nicht bestimmt werden. Diese thermodynamische Größe ist immer nur an die Umgebung gekoppelt und daher müssen die Bezugsgrößen miteinbezogen werden.

Die Abgrenzung des Systems „Umgebung“ sowie die mathematische Modellierung und Berechnung des chemischen Gleichgewichtszustandes, sowie die Ermittlung der chemischen Anteile der Exergie aus den Gleichgewichtsangaben wird in der Literatur [29] genauer erläutert. Ebenfalls sind die Einflüsse, die durch die Modellabgrenzung oder die Temperaturschwankungen der Umgebung hervorgerufen werden beschrieben.

Da zur Effizienzbetrachtung der Reaktoren die Exergie herangezogen wird, muss ein Umgebungszustand definiert werden, der den Ausgangspunkt der Berechnungen darstellt. Gemäß der Definition der Exergie ist jeder davon abweichende Zustand mit Exergie beladen. Dabei ist die Menge an Arbeit, die bei (idealer) Überführung in den Umgebungszustand erhalten wird, gleich der Menge an Exergie, die im Stoff im betrachteten Zustand gespeichert ist. Exergie ist also eine Form der Energie und kommt in verschiedenen Arten vor:

- **Potentielle Exergie:** Exergie, die ein Stoff aufgrund eines Höhenunterschiedes zum Null-Niveau (Umgebungszustand) besitzt.
- **Kinetische Exergie:** Exergie, die ein Stoff aufgrund seiner Geschwindigkeit besitzt.
- **Physikalische Exergie:** Exergie, die ein Stoff aufgrund von Abweichungen von Druck und Temperatur zur Umgebung besitzt.
- **Chemische Exergie:** Exergie, die ein Stoff aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung besitzt. Die chemische Exergie gibt die maximale Arbeit an, die aus dem Unterschied der Zusammensetzung zur Umgebung gewonnen werden kann. Sie hängt nicht nur vom System oder vom Prozess, sondern auch von der Art der Umgebung ab.

Prozessgrößen, die auch in Zusammenhang mit Exergie stehen, sind Arbeit, welche Exergie in Reinform ist, und Wärme, bei der anteilmäßig Exergie vorkommen kann.

Da potentielle und kinetische Exergie bei der Auslegung der Reaktoren kaum eine Rolle spielen und auch wenig Einfluss auf den Wirkungsgrad besitzen, werden diese vernachlässigt und für die Berechnungen nicht mit einbezogen. Sofern nicht weiter angeführt, wird für die physikalische Exergie der thermochemische Standardzustand als Ausgangspunkt für die Umgebungsbedingungen herangezogen. Dieser liegt bei einer Temperatur von 298,15 K (25 °C) und einem Druck von 100 kPa (1 bar).

### Chemische Exergie

In dieser Arbeit wird aus den in der Literatur gegebenen Formulierungen eine geeignete Kombination von existierenden Datensammlungen und Berechnungsvorschriften gefunden, die Ergebnisse mit gewünschter Genauigkeit für die Berechnung der chemischen Exergie liefern.

Vielfach wird von chemischer Exergie gesprochen, wobei eigentlich chemische Exergie + Konzentrationsexergie gemeint ist.

Chemische Exergie ist die Exergie, die gewonnen werden kann, wenn man einen Stoff bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ins Gleichgewicht mit seiner Umgebung bringt. Dabei lässt sich chemische Exergie selbst wieder in Reaktionsexergie und Konzentrationsexergie unterteilen. Reaktionsexergie beruht auf den notwendigen chemischen Reaktionen, um einen Stoff auf in der Umwelt stabile Komponenten aufzuteilen, während Konzentrationsexergie die notwendigen Vorgänge beschreibt, um die chemischen Konzentrationen der erzeugten Stoffe auf die Konzentrationen der Umgebung einzustellen [55].

Die Wahl des Modells für die Umgebung ist ein entscheidender Faktor für die Menge an che-

Element	$E_{0k}^{\square}$	$-G_{0k}^{\square}$	$E_{0k}^{\square} - G_{0k}^{\square}$	Element	$E_{0k}^{\square}$	$-G_{0k}^{\square}$	$E_{0k}^{\square} - G_{0k}^{\square}$		
O <sub>2</sub>	g	4,967	61,166	66,133	Al	fe	844,53	8,44	852,97
H <sub>2</sub>	g	234,683	38,962	273,645	Fe	fe	367,49	8,13	375,62
Ar	g	11,642	46,167	57,809	Mn	fe	482,91	9,54	492,45
Cl <sub>2</sub>	g	50,235	60,512	110,747	Ti	fe	884,45	9,16	893,61
S	fe	531,524	9,559	541,081	Mg	fe	688,18	9,74	697,92
N <sub>2</sub>	g	0,743	57,128	57,871	Ca	fe	790,94	12,40	803,34
P	fe	864,97	12,25	877,22	Na	fe	376,47	15,29	391,76
C	fe	405,552	1,711	407,263	K	fe	407,24	19,28	426,52
Si	fe	853,19	5,61	858,80					

**Abbildung 2.8:** Molare Standard-Exergien und molare Standard-Gibbs-Funktionen der 17 häufigsten Elemente der Erde für die von Ch. Diederichsen unter Berücksichtigung von 971 Verbindungen berechnete Gleichgewichtsumgebung [55]

mischer Exergie. Neben der technischen Anwendbarkeit, sollte dieses so nah wie möglich an der natürlichen Umwelt liegen und ein Indikator für die Wirtschaftlichkeit verschiedener Stoffe sein. Stoffe, die häufig vorkommen, sollen niedrigere Exergien haben als seltene. Die Berechnung der chemische Exergie wurde von Ch. Diederichsen durch die Angabe der molaren Exergien für 17 Elemente im Standardzustand vereinfacht (siehe Abbildung 2.8) [29]. Somit kann für alle Stoffe, welche aus diesen 17 Elementen bestehen und bei denen die Gibbs-Funktionen im Standardzustand bekannt sind, die chemische Exergie im Standardzustand ( $p_u = 0,1 \text{ MPa}$ ;  $T_u = 25 \text{ C}^\circ$ ) berechnet werden. Da der Standardzustand nur sehr selten die Temperatur in der Umgebung widerspiegelt ist es notwendig die chemischen Exergien auf die jeweilige Umgebungstemperatur zu beziehen.

$$e_{ch,U2} \approx e_{ch,U1} + \frac{T_{U1} - T_{U2}}{T_{U1}} \cdot (e_{ch,U1} - e_{ch,U1}) \quad (2.15)$$

Negative Exergien sind physikalisch auch möglich. Dies würde bedeuten, dass der betrachtete Stoffstrom nicht selbstständig in den Umgebungszustand übergeht bzw. dass keine Arbeit beim Übergang vom Umgebungszustand zum Systemzustand gewinnbar ist. Es muss Arbeit aufgewendet werden, um den Stoffstrom an die Umgebung abzugeben. Zur Berechnung der chemischen Exergien wurde das Modell von Szargut [116] verwendet.

$$E_{ch} = G_{Stoff} + \sum [n_{El} \cdot (E_{El} - G_{El})] \quad (2.16)$$

Zum besseren Verständnis soll hier die Berechnung der chemischen Exergie von  $SO_2$  kurz erläutert werden. Mit der Standard-Gibbs-Funktionen  $G_f^0$  nach Gleichung 2.17

$$G_{f-SO_2}^0 = H_{f-SO_2}^0 - T_{TCSZ} \cdot S_{f-SO_2}^0 \quad (2.17)$$

und den Größen für die Standard-Exergien  $E_{El}^0$  und den Größen für die Standard-Gibbs-Funktionen  $G_{El}^0$  aus Abbildung 2.8. ist es möglich mittels Gleichung 2.18 die chemische Exergie von  $SO_2$  zu bestimmen.

$$E_{ch-SO_2} = G_{f-SO_2}^0 + (E_{ch-S} - G_{ch-S}) + (E_{ch-O_2} - G_{ch-O_2}) \quad (2.18)$$

**Exergie der Reaktion**

Erst durch die Bestimmung der chemischen Exergie der jeweiligen Verbindungen ist es möglich die Reaktionsexergie für die thermochemische Speicherung zu ermitteln. Allgemein angeschrieben lautet die Gleichung für die Reaktionsexergie wie folgt:

$$\Delta E_{\text{Reaktion}} = E_{\text{Produkte}} - E_{\text{Edukte}} \quad (2.19)$$

## Kapitel 3

# Reaktorkonzepte

Materialspezifische Daten sind unabhängig von der Art des Reaktors in dem die chemischen Reaktionen ablaufen. Bei Fragestellungen, die sich in Bezug auf die zeitlichen Abhängigkeit, die Zusammensetzung des reagierenden Komponentengemisches und seiner Temperatur ergeben, benötigt man zusätzliche Informationen bezüglich des eingesetzten Equipments, der Betriebsbedingungen und der Reaktionsführung. Daher ist es notwendig verschiedene Reaktoren und Möglichkeiten der Reaktionsführung zu betrachten.

Die in Betracht kommenden Reaktortypen müssen die folgenden Grundkriterien erfüllen:

- kontinuierliche Betriebsweise
- stationärer Betrieb
- Mehrphasenreaktion (Gas - Feststoff)

Bei großen Produktionskapazitäten wird meist ein kontinuierlicher Reaktorbetrieb angestrebt. Bei der kontinuierlichen Betriebsweise wird das Edukt ständig zugeführt und reagiert im Reaktor laufend zum Produkt, welches ständig entnommen wird. Um den notwendigen chemischen Umsatz zu erreichen sind die notwendigen Verweilzeiten mittels sinnvoller Reaktorgrößen anzustreben. Geforderte Produktqualitäten sind vielfach nur durch gleich bleibende Reaktionsbedingungen zu erzielen. Dies kann durch eine stationäre Betriebsweise erreicht werden und ist gekennzeichnet durch zeitlich konstante Volumenströme, Konzentrationen, Temperaturen und Reaktionsvolumina [86].

Da die materialspezifischen Rahmenbedingungen einen Feststoff als Reaktanden vorgeben, beeinflusst dies auch ausschlaggebend die Wahl des Reaktors. Mit beweglich angeordneten Förderanlagen für Feststoffe lässt sich eine kontinuierliche Zufuhr und Abfuhr fester Edukte und Produkte realisieren. Neben der Möglichkeit des mechanischen Transports gibt es auch noch die Möglichkeit den Feststoff über eine Wirbelschicht zu transportieren. Hierbei wird der feinkörnige Feststoff durch die Zufuhr von Fluidisierungsgas, welches kontinuierlich über einen Gasverteiler einströmt, "fluidisiert". Bei Beteiligung von gasförmigen Reaktionspartnern oder Produkten ist praktisch nur ein kontinuierlicher Betrieb möglich [106][73].

In dieser Arbeit beschränken sich die untersuchten Reaktorsysteme auf Reaktoren, welche sowohl einen kontinuierlichen als auch stationären Betrieb und eine Mehrphasenreaktion ermöglichen. Es werden mehrere Reaktortypen betrachtet, von welchen die folgenden drei näher analysiert werden:

- Festbettreaktor
- Wirbelschichtreaktor
- Schneckenreaktor

Erst durch die Festlegung der wichtigsten Kriterien, die das Reaktorsystem betreffen und der thermochemischen Speicherstoffe kann eine genaue Aussage über ein geeignetes Reaktorkonzept

getroffen werden. Die wichtigste Rahmenbedingung ist die Fokussierung auf Mehrphasenreaktoren. Im ersten Schritt werden verschiedene Reaktorsysteme mit Hilfe einer Literaturrecherche miteinander verglichen. Ein allgemeiner Vergleich von verschiedenen Reaktorsystemen findet sich in Abbildung 3.1.

Reaktortyp	Schütttschicht		Wirbelschicht		Flugstaub
	überströmt	durchströmt	Fließbett	zirkulierende Wirbelschicht	
Typische Reaktionsapparate	Muffeln, Etagenöfen, Drehrohre, Bandtrockner	Schachtöfen, Wanderroste	Fließbettcracker, Wirbelschicht-röster, Mehretagen-fließbetten	zirkulierende Wirbelschicht, Venturi-Wirbelschicht	Stromtrockner, Zyklon-vorwärmer, Schmelzzyklone, Brenner
Feststoffbewegung durch	Mechanik	Schwerkraft Mechanik	Schwerkraft Gasströmung		Schwerkraft Gasströmung
Gas/Feststoff-Führung	Gegenstrom Gleichstrom Kreuzstrom		Einstrom Gegenstrom in Stufen Kreuzstrom in Stufen		Gleichstrom Einstrom der Rückführung Gegenstrom in Stufen
Teichengröße	klein bis sehr groß	mittel sehr groß	mittel	sehr klein bis klein	sehr klein
Feststoff-Verweilzeit	Stunden bis Tage		Stunden	Minuten	Sekunden und kleiner
Gasverweilzeit	Sekunden		Sekunden		Sekundenbruchteile
Wärme- und Stoffübergang	sehr klein	klein bis mittel	groß	sehr groß	sehr groß
Temperatur-Steuerung	mittel bis gut	schlecht bis mittel	gut	sehr gut	mittel bis gut
Raum - Zeit - Ausbeute	sehr klein bis mittel	mittel	mittel bis groß	groß	sehr groß

Abbildung 3.1: Reaktortypen für Fluid - Feststoffsysteme, eingeteilt nach dem Bewegungszustand des Feststoffes [131]

Neben der Anpassung eines Reaktors an die erforderlichen Druck,- und Temperaturbereiche ist auch der Wärme,- und Stofftransport von Bedeutung. Weitere Randbedingungen, die im Einzelfall zu beachten sind, betreffen die Zuverlässigkeit der Anlage und den Platzbedarf. Speziell bei Reaktoren, bei denen eine geschüttete oder gepresste Schicht eines Feststoffes von einem gasförmigen Medium durchströmt wird, spielen die auftretenden Druckverluste eine große Rolle, da diese zu einer Beschränkung der Höhe der Feststoffschicht führen [131].

Durch einen stationären und kontinuierlichen Betrieb ist es möglich relativ große Produktströme für eine gegebene Reaktion in gleichbleibender Qualität herzustellen. Welchen Reaktortyp man für eine Reaktion auswählt, hängt aber nicht allein von den Phasenverhältnissen, der Temperaturführung und dem angestrebten Zeitverhalten, sondern auch von wirtschaftlichen und verfahrenstech-

nischen Besonderheiten des Reaktionssystems ab.

### 3.1 Materialcharakteristische Daten für die Reaktoren

In Kapitel 2 wird im Detail auf die kinetischen Daten sowie die freigesetzte Energie der eingesetzten Reaktionen eingegangen. Mit diesen Informationen allein kann jedoch noch kein geeigneter Reaktor gewählt werden. Hierfür sind noch weitere Daten notwendig, die im Wesentlichen den Wärmeübergang und den Druckverlust beeinflussen. Dazu ist es notwendig die folgenden Parameter und zwar den Partikeldurchmesser  $d_p$ , den Formfaktor  $\phi$ , die Partikeldichte  $\rho_p$ , die Porosität  $\varphi$  und die Schüttdichte  $\rho_S$  näher zu erläutern.

Zur Beschreibung der Partikelgröße wird der Partikeldurchmesser  $d_p$  verwendet, wobei in der vorliegenden Arbeit dieser als der mittlere Partikeldurchmesser über die Partikelgrößenverteilung definiert ist. Da bei praktisch allen technisch interessanten Feststoffen die Form der Teilchen von der Kugel abweicht wird ein Äquivalentdurchmesser verwendet. Hierfür wird der Durchmesser der Kugel mit demselben Oberflächen/Volumen-Verhältnis  $d_{SV}$  wie das der Partikel verwendet. Zur Berechnung wird der Formfaktor  $\phi$  des Partikels und der Durchmesser der Kugel mit demselben Volumen  $d_V$  wie das des betrachteten Partikels benötigt.

$$d_{SV} = \phi \cdot d_V \quad (3.1)$$

Der Formfaktor  $\phi$  kann über den Durchmesser  $d_V$  und den Durchmesser der Kugel mit derselben Oberfläche wie die des Partikels  $d_S$  ermittelt werden.

$$\phi = \frac{\text{Oberfläche der volumengleichen Kugel}}{\text{Oberfläche des Partikels}} = \left(\frac{d_V}{d_S}\right)^2 \quad (3.2)$$

Für technische Feststoffe bewegt sich der Formfaktor in einem Bereich von 0,65 bis 0,95. Der Durchmesser  $d_{SV}$  kann näherungsweise auch über den Partikeldurchmesser  $d_p$  berechnet werden.

$$d_{SV} \approx \phi \cdot d_p \quad (3.3)$$

Eine wichtige das Material charakterisierende Größe ist die Porosität der Schüttung. Diese ist definiert als das Verhältniss des Zwischenkornvolumens zum Gesamtvolumen.

$$\varphi = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (3.4)$$

### 3.2 Festbettreaktor

Der Festbettreaktor eignet sich zur Verarbeitung von katalytischen Reaktionen (reagierende Feststoffe). Dieser Reaktortyp ist für heterogene katalytische Fluid-Feststoff Reaktionen am weitesten verbreitet. Bei der Betriebsform ergeben sich die Differenzierungsmöglichkeiten Batch, Semibatch und kontinuierlich.

Insbesondere wird der Festbettreaktor in der Erforschung der thermochemischen Speicherung seit längerer Zeit angewendet. Bereits im Jahr 1997 wurden Untersuchungen zur Nutzung einer thermochemischen Wärmepumpe mittels eines Festbettreaktors im Labormaßstab durchgeführt [103]. Ein offenes Sorptionskonzept zur Speicherung von Sonnenenergie durch einen Festbettreaktor mit  $17 \text{ dm}^3$  Volumen und einer Wärmeleistung von 150 W konnte in den Laborversuchen ca.  $0,5 \text{ GJ/m}^3$  Wärme speichern [144]. Ein relativ großer Reaktor mit 25 kg reaktivem  $\text{CaO/Ca(OH)}_2$  speichert bis zu 8 kWh thermische Energie [101][122].

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Festbettreaktor modelliert, der einen kontinuierlichen Betrieb ermöglicht. Dadurch ist es möglich:

- im Gegensatz zum Chargenbetrieb größere Produktionsmengen zu erzeugen.

- den Vorgang der Ladung/Entladung zu automatisieren, da ein stationärer Betrieb angestrebt wird.
- den Reaktor isotherm zu betreiben. Dies ist durch die stetig anfallende Reaktionswärme oder stetig benötigte Reaktionswärme möglich.
- eine Rührkesselkaskade zu konzipieren.
- aufgrund der einfachen Bauweise die Investitionskosten gering zu halten.

### 3.2.1 Druckverlust im Festbettreaktor

#### Berechnung der Druckverluste durch die Schüttung

Zur Ermittlung des Druckverlustes ist es notwendig die Reynolds-Zahl  $Re$  zu bestimmen. Für die Berechnung des Druckverlustes können im Wesentlichen zwei Korrelationen verwendet werden. Bei einem Verhältnis von  $Re < 1$  eignet sich die Carman-Kozeny Gleichung zur Bestimmung des Druckverlustes. Diese basiert auf der Modellvorstellung, dass die Strömung durch das Festbett in parallelen, verwundenen Kanälen mit sich ändernder Querschnittsfläche erfolgt.

$$\frac{\Delta p}{L} = 180 \cdot \frac{(1 - \varphi)^2}{\varphi^3} \cdot \frac{\eta \cdot u_0}{d_{SV}^2} \quad (3.5)$$

Bei dem Verhältnis  $Re > 1$  muß auch der turbulente Anteil der Strömung berücksichtigt werden. Hierfür ist die Gleichung nach Ergun gut geeignet.

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \cdot \frac{(1 - \varphi)^2}{\varphi^3} \cdot \frac{\eta \cdot u_0}{d_{SV}^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varphi}{\varphi^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_0^2}{d_{SV}} \quad (3.6)$$

Der Wärmeübergang und der Druckverlust auf der Fluidseite des Bettwärmetauschers ist in Abschnitt 3.5 erläutert.

### 3.2.2 Wärmeübergang im Festbett

Die Nußelt-Zahl  $Nu$  ist eine dimensionslose Kennzahl aus der Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung, die zur Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs zwischen einer festen Oberfläche und einem Fluid dient. Sie wurde nach Wilhelm Nußelt benannt.

Die Nußelt-Zahl kann als das Verhältnis zwischen der Intensität des tatsächlich auftretenden konvektiven Wärmeübergangs und der Intensität einer gedachten reinen Wärmeleitung durch eine ruhende Fluidschicht aufgefasst werden. Oder mit anderen Worten gesagt, die Nußelt-Zahl drückt aus, um das Wievielfache die Wärmeübertragung aufgrund der Konvektion stärker ist als wenn reine Wärmeleitung wirken würde.

Normalerweise verwendet man die Nußelt-Zahl, um die Wärmeübertragung an strömende Fluide zu beschreiben. Die Nußelt-Zahl kann aber auch als dimensionsloser Gradient der Temperatur an einer Oberfläche betrachtet werden.

$$Nu = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda} \quad (3.7)$$

In die Nußelt-Zahl gehen der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$ , der den konvektiven Wärmeübergang zwischen Wand und Fluid beschreibt, sowie die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Fluids ein. Die charakteristische Länge  $L$  ist eine für die Strömung maßgebende Abmessung, die abhängig von der jeweiligen Geometrie definiert ist (bzw. zu definieren ist). Das kann beispielsweise die Länge einer überströmten Fläche in Strömungsrichtung oder der Durchmesser eines durchströmten Rohres sein.

Die Ähnlichkeitstheorie besagt, dass die Wärmeübertragungsverhältnisse zweier geometrisch ähnlicher Aufbauten gleich sind, wenn ihre Nußelt-Zahlen gleich sind, unabhängig davon, welche wirkliche Ausdehnung die Aufbauten haben. Dies gilt sowohl für freie als auch erzwungene Konvektion. Die Gleichung der Nußelt-Zahl wird zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$

bestimmter Fluide in bestimmten Geometrien verwendet.

Beim Wärmeübergang von einer Heizfläche zu einer Schüttung bildet sich ein charakteristisches Temperaturprofil aus (siehe Abbildung 3.2).

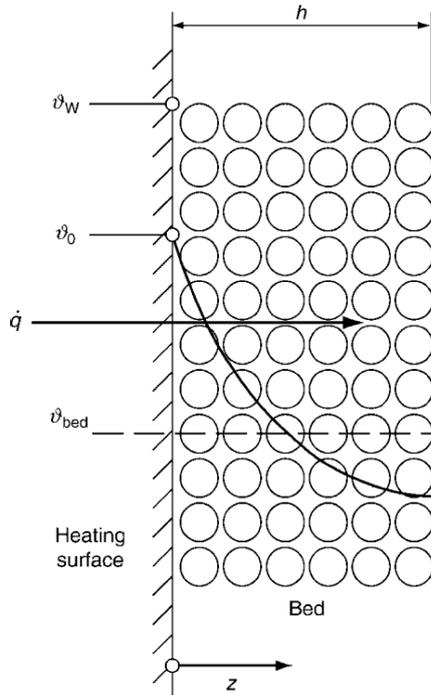


Abbildung 3.2: Wärmeübergang Heizfläche-Schüttung in einem Festbettreaktor [135]

In der Nähe der Heizfläche bildet sich ein steiler Temperaturabfall aus. Dieser wird mit zunehmendem Abstand zur Heizfläche flacher. Dabei wird der Temperaturdifferenz  $\vartheta_w - \vartheta_0$  der Kontaktwiderstand  $1/\alpha_{ws}$  und der Temperaturdifferenz  $\vartheta_0 - \vartheta_{bed}$  der Kontaktwiderstand  $1/\alpha_b$  zugeordnet.

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_{ws}} + \frac{1}{\alpha_b} \quad (3.8)$$

Die Berechnung der beiden Wärmeübergangskoeffizienten wird in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

### Wand - Schüttung $\alpha_{ws}$

Die Berechnung des Wärmeübergangs lässt sich mittels folgender Formel bewerkstelligen.

$$\alpha_{ws} = \varphi \cdot \alpha_{wp} + \alpha_{rad} \quad (3.9)$$

Es zeigt sich, dass der Flächenbedeckungsgrad  $\varphi$  einen wesentlichen Einfluss auf den Anteil der Wärmeleitung hat. Bei einer monodispersen Kugelschüttung nimmt dieser einen Wert von 0,8 ein [135]. Der Kontaktwärmeübergangskoeffizient  $\alpha_{ws}$  hängt nicht vom Zustand der Schüttung ab. Die Berechnung des Strahlungsanteils an der Schüttung erfolgt nach der folgenden Gleichung.

$$\alpha_{rad} = \frac{4 \cdot \sigma \cdot T^3}{\frac{1}{\epsilon_w} + \frac{1}{\epsilon_b} - 1} \quad (3.10)$$

$$T = \frac{1}{2} \left( \frac{T_{WT-in} + T_{WT-out}}{2} + \frac{T_{TCSM-in} + T_{TCSM-out}}{2} \right) \quad (3.11)$$

Berechnung des Anteils durch die Wärmeleitung der Schüttung.

$$\alpha_{wp} = \frac{4 \cdot \lambda_g}{d_p} \cdot \left[ \left( 1 + \frac{2 \cdot (l + \delta)}{d_p} \right) \cdot \ln \left( 1 + \frac{d_p}{2 \cdot (l + \delta)} \right) - 1 \right] \quad (3.12)$$

Zur Berechnung der modifizierten freien Weglänge  $l$  kann folgende Gleichung benutzt werden.

$$l = 2 \cdot \frac{2 - \gamma}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}{M}} \cdot \frac{\lambda_g}{p \cdot (2 \cdot c_{pg} - R_g)} \quad (3.13)$$

Zur Berechnung des Akkomodationskoeffizienten  $\gamma$  wird folgende Gleichung empfohlen.

$$\log \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right) = 0,6 - \frac{1000 \cdot K}{T} + \frac{1}{C} \quad (3.14)$$

Die Konstante  $C$  steht in Relation zur Molmasse des Gases ( $\text{He} = 50$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 3,6$ ,  $\text{Luft} = 2,8$ ). Die Oberflächenrauigkeit  $\delta$  kann mittels REM-Aufnahmen abgeschätzt werden. Sie beträgt für Glaspartikel  $\delta = 0 \mu\text{m}$  und für Aluminiumsilikatpartikel  $\delta = 2,5 \mu\text{m}$ .

### Wärmeübergang Bett $\alpha_b$

Die Basis zur Berechnung des Wärmeübergangs des Bettes bildet die Berechnung für eine ruhende Schüttung aus Kapitel Mg [135].

$$\alpha_b = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{(\rho \cdot \lambda \cdot c_p)_{b,TCSM}}}{\sqrt{t}} \quad (3.15)$$

In der Gleichung ist  $t$  die Verweilzeit des Gutes auf der Heizfläche. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{b,trocken}$  kann nach Kapitel Dee [135] ermittelt werden. Dies wird im Folgenden noch näher erläutert.

### Wärmeleitfähigkeit des Bettes $\lambda_b$

In dem in diesem Schriftstück behandelten Festbettreaktor setzt sich die Füllung aus einem TCSM bestehend aus Partikeln und einem gasförmigen Fluid zusammen. Allein aus dieser Tatsache ist schon zu erkennen, dass die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung von der Wärmeleitfähigkeit der Partikel  $\lambda_p$  und von der Wärmeleitfähigkeit des den Hohlraum füllenden Fluides  $\lambda_f$  abhängt. Zur Berechnung werden die erweiterten Modelle von [115] und [112] verwendet. Die entsprechende Grundgleichung lautet

$$k_b = \frac{\lambda_b}{\lambda_f} = (1 - \sqrt{1 - \varphi}) \cdot \varphi \cdot [(\varphi - 1 + k_G^{-1})^{-1} + k_{rad}] + \sqrt{1 - \varphi} \cdot [\psi \cdot k_p + (1 - \psi) \cdot k_c] \quad (3.16)$$

und beinhaltet außerdem noch zu bestimmende Größen, die in unterschiedlicher Weise die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen. Eine partikelrelevante Größe in Gleichung 3.16 ist die auftretende Abflachung der Partikeln um die Kontaktstelle, welche durch externe Kräfte oder das Eigengewicht der Schüttung entstehen. Diese kann per Abflachungskoeffizienten  $\psi$  berücksichtigt werden (Sand, gebrochen = 0,001). Dieser Koeffizient kann nicht zuverlässig errechnet werden sondern muss empirisch ermittelt werden. Die Größe  $k_{rad}$  berücksichtigt die Wärmestrahlung. Dazu wird der Emissionskoeffizient der Partikeloberfläche benötigt. In die Wärmeübertragung durch Strahlung gehen die Temperatur  $T$  sowie verschiedene optische Eigenschaften des Fluids und der Partikel ein,

$$k_{rad} = \frac{\lambda_{rad}}{\lambda_f} = \frac{4 \cdot \sigma}{(2/\epsilon) - 1} \cdot T^3 \cdot \frac{d}{\lambda_f} \quad (3.17)$$

Die Wärmeleitfähigkeit eines unendlich ausgedehnten Gases ist nach der kinetischen Gastheorie unabhängig von der intensiven Zustandsgröße Druck. Bei einem Festbettreaktor ist das Gas jedoch durch die Schüttung von festen Oberflächen umschlossen. Durch diese wird die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst, sodass bei abnehmendem Druck die Wärmeleitfähigkeit abnimmt. Eine ähnliche Verhaltensweise trifft auch auf die Wärmeleitfähigkeit der gesamten Schüttung zu. Um die Druckabhängigkeit zu berücksichtigen wird die Größe  $k_G$  eingeführt. Hierfür muss die modifizierte freie Weglänge  $l$  nach Gleichung 3.13 berechnet werden.

$$k_G = \frac{\lambda_G}{\lambda_f} = \left(1 + \frac{l}{d}\right)^{-1} \quad (3.18)$$

Die Wärmeleitfähigkeit der Partikel des TCSM wird mittels der bezogenen Wärmeleitfähigkeit  $k_p$  berücksichtigt.

$$k_p = \frac{\lambda_{TCSM}}{\lambda_f} \quad (3.19)$$

Das Ausmaß der Wärmeübertragung über die Feststoffbrücken in der Schüttung ist von den mechanischen Eigenschaften des Feststoffes und von der Beschaffenheit der Partikeloberfläche beeinflusst.

$$k_C = \frac{2}{N} \cdot \left\{ \frac{B \cdot (k_p + k_{rad} - 1)}{N^2 \cdot k_G \cdot k_p} \cdot \ln \left( \frac{k_p + k_{rad}}{B \cdot [k_G + (1 - k_G) \cdot (k_p + k_{rad})]} \right) \right\} + \frac{2}{N} \cdot \left\{ \frac{B + 1}{2 \cdot B} \cdot \left[ \frac{k_{rad}}{k_G} - B \cdot \left( 1 + \frac{1 - k_G}{k_G} \cdot k_{rad} \right) \right] - \frac{B - 1}{N \cdot k_G} \right\} \quad (3.20)$$

$$N = \frac{1}{k_G} \cdot \left( 1 + \frac{k_{rad} - B \cdot k_G}{k_p} \right) - B \cdot \left( \frac{1}{k_G} - 1 \right) \cdot \left( 1 + \frac{k_{rad}}{k_p} \right) \quad (3.21)$$

Der Verformungsparameter B berücksichtigt die Partikelform und die Partikelverformung der Schüttung. Zu diesem Zweck wird der Formfaktor  $C_f$  benötigt, der den Einfluss der Partikelform auf die Wärmeleitfähigkeit angibt.

$$B = C_f \cdot \left[ \frac{(1 - \varphi)}{\varphi} \right]^{10/9} \cdot f(\zeta) \quad (3.22)$$

Mit der Verteilungsfunktion  $f(\zeta)$  kann der Einfluss der Korngrößendispersität auf die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung berücksichtigt werden. Zahlreiche Messergebnisse aus [114] zeigen jedoch, dass die Verteilungsfunktion gleich 1 gesetzt werden darf. Daraus lässt sich die Vereinfachung ableiten, dass polydisperse Schüttungen bei der Berechnung der Wärmeleitfähigkeit als monodisperse Schüttungen behandelt werden dürfen. Bei der Anwendung der beschriebenen Gleichungen ist darauf zu achten, dass die richtige Porosität verwendet wird, sprich die Porosität der polydispersen Schüttung. Ebenfalls muss der Durchmesser  $d$  in den Gleichungen 3.18 und 3.17 nach folgender Formel berechnet werden.

$$d = \left( \sum \frac{Q_i}{d_i} \right)^{-1} = \left( \sum \frac{V_i}{d_{V_i}} \right)^{-1} = \left( \sum \frac{M_i / \rho_i}{M_{ges} / \rho_{ges}} \cdot \frac{1}{d_{V_i}} \right)^{-1} = \left( \sum \frac{M_i}{M_{ges}} \cdot \frac{1}{d_{V_i}} \right)^{-1} = \left( \sum \frac{x_i}{d_{V_i}} \right)^{-1} = \left( \sum \frac{x_i}{d_{SV_i}} \right)^{-1} \quad (3.23)$$

Durch die Annahme eines nährungsweise kugelförmigen Partikels kann  $d_{SV} \approx d_V$  gesetzt werden.

### 3.3 Wirbelschichtreaktor

Feststoffpartikel werden bei der Fluidisierung in einen Zustand transformiert, der dem eines Fluides ähnelt. Dieser Zustand wird erreicht wenn fein verteilte Feststoffpartikel von Gas oder Flüssigkeit durchströmt werden und dadurch in Schwebelage gehalten werden. Ist dies der Fall so kann bei dem vorliegenden System von einer Wirbelschicht gesprochen werden. Durch diese Technologie ist es möglich große Feststoffvolumina zu behandeln. Darüber hinaus zeichnet sich die Wirbelschicht durch eine gute Vermischung der Feststoffpartikel und einen hohen Wärmeaustausch zwischen Gas und Feststoff aus. Durch die hervorragende Wärmeübergangscharakteristik im Vergleich zu anderen Reaktortypen stellt sich eine einheitliche Temperaturverteilung ein [73].

Aus diesen anlagenspezifischen Daten ergeben sich folgende **Vorteile**:

- Der fluidähnliche Strom von Feststoffpartikeln erlaubt einen kontinuierlichen Betrieb. Eine Automatisierung und die Handhabung des Materials sind einfach zu realisieren.
- Partikeldurchmesser von 10 bis 800  $\mu\text{m}$  (abhängig von der Partikeldichte) können durch den Reaktor verarbeitet werden
  - große äußere Fluid - Feststoff - Oberfläche
  - keine Transportlimitierung innerhalb der Partikeln
- Die Vermischung geschieht relativ schnell und ist radial und axial nahezu gleich verteilt. Das führt zu isothermen Betriebsbedingungen im gesamten Reaktor.
- Das gut vermischte Inventar des Reaktors hat gute Dämpfungseigenschaften in Bezug auf Temperatursprünge am Eingang.
- Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  zwischen Reaktorwand und Fließbett sowie zwischen Partikel und Fluid sind groß im Vergleich zu anderen Wärmeübertragungsmethoden für Feststoffe. Daraus ergeben sich relativ kleine Flächen für den Wärmetauscher.

Die daraus resultierenden **Nachteile** sind, dass

- die Fluidodynamik komplex ist (z. B. Blasenbildung)
- an den Reaktorwänden Erosion auftritt
- zwischen den Partikeln Abrieb entsteht.

Da die Vorteile bei weitem überwiegen eignet sich die Wirbelschicht trotz der oben erwähnten Nachteile für eine thermochemische Energiespeicherung [94].

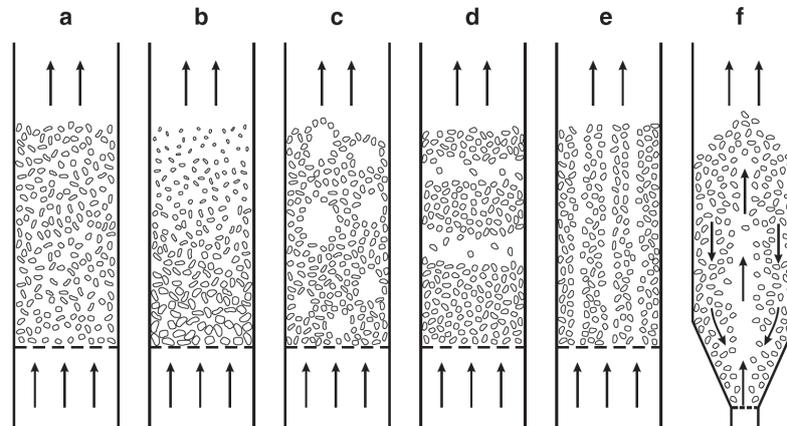
Eine experimentelle Studie der Reaktion  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$  in einem Wirbelschichtreaktor zeigt, dass diese Technologie im Labormaßstab für die TCS bereits erfolgreich erprobt wurde. In diesem Fall wurde hoch reaktives  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit einer Partikelgröße von 4  $\mu\text{m}$  auf ein gut fluidisierbares und inertes Partikel aufgetragen. Die Ergebnisse dieser Studie demonstrieren die Machbarkeit der thermochemischen Speicherung mittels einer Wirbelschicht [113].

Aufgrund der für den Reaktor spezifischen Eigenschaften und der oben erwähnten Studie erscheint die Wirbelschicht als geeignet für die Anwendung zur thermochemischen Speicherung. Im Folgenden werden die verwendeten Gleichungen und Korrelationen zur Modellierung des Wirbelschichtreaktors erläutert. Der Wärmeübergang und der Druckverlust auf der Fluidseite des Bettwärmetauschers ist in Punkt 3.5 erläutert.

#### 3.3.1 Die verschiedenen Strömungsformen in einer Wirbelschicht

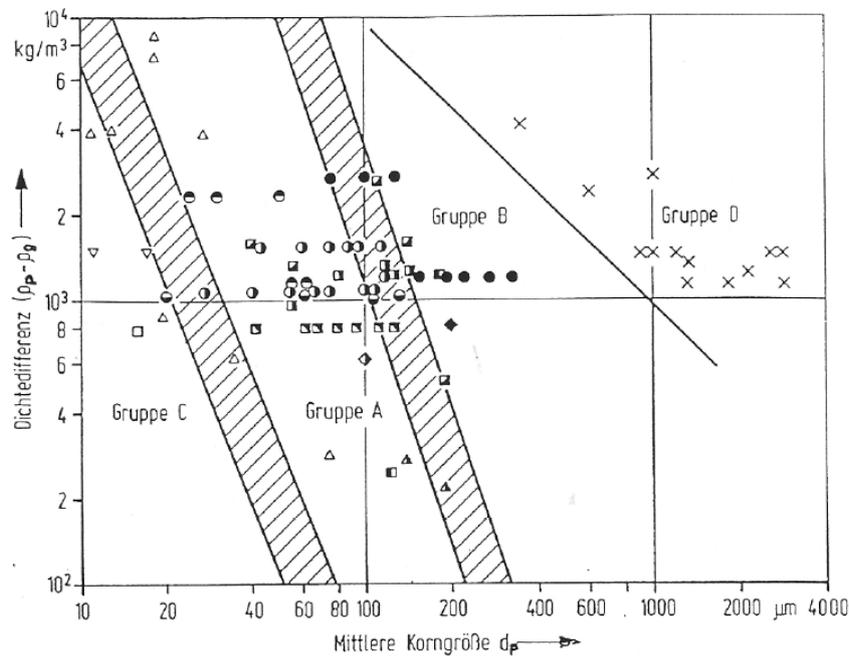
Befindet sich in einem zylindrischen Behälter mit einem porösen Boden ein körniges Gut und wird er von unten nach oben von einem Fluid (Gas, Flüssigkeit) durchströmt, dann können sich je nach

Fluidgeschwindigkeit verschiedene Zustände einstellen. Vorausgesetzt wird dabei, dass die Dichte des Fluids  $\rho_g$  geringer ist als die Dichte des Feststoffes  $\rho_p$ .



**Abbildung 3.3:** Zustandsformen von Wirbelschichten: a - homogen, b - klassierend, c - blasenbildend, d - stoßend, e - kanalbildend, f - Übergang pneumatischer Transport [28]

### 3.3.2 Anwendungsgebiet einer Wirbelschicht



**Abbildung 3.4:** Klassifikation nach Geldart [58]

Von Geldart wurde eine Einteilung der Schüttgüter hinsichtlich ihrer Fluidisierbarkeit vorgenommen, wobei als Kriterien der Partikeldurchmesser und die Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid herangezogen werden. Es zeigt sich, dass sich die einzelnen Schüttgutarten durch Auftragen dieser beiden Größen in einem Diagramm unterscheiden lassen. Geldart unterteilt die Schüttgüter in vier Gruppen (A - D), deren Bereiche in der Abbildung 3.4 dargestellt sind.

**Gruppe C:** Zu dieser Gruppe gehören alle Schüttgüter, die in irgendeiner Form kohäsiv sind.

Die Fluidisierung dieser Materialien ist extrem schwierig, da sie zu Pfropfen,- oder Kanalbildung neigen. Hier sind die Zwischenpartikelkräfte größer als jene, die das Fluid auf das Einzelpartikel ausüben kann. Dies ist der Fall bei sehr kleinen ( $< 20 \mu m$ ), feuchten oder sehr unregelmäßig geformten Partikeln. Diese Gruppe hat für praktische Anwendungen keine große Bedeutung. In den Fällen, in denen eine Fluidisierung erforderlich ist, kann diese durch mechanisches Rühren oder Vibrieren verbessert werden.

**Gruppe A:** Wirbelschichten mit Schüttgütern dieser Gruppe sind dadurch gekennzeichnet, dass beim Überschreiten des Lockerungspunktes zunächst eine homogene Expansion und erst bei höheren Gasgeschwindigkeiten Blasenbildung auftritt. Dies liegt daran, dass sie noch leicht kohäsiv sind. Diese Materialien sind sehr gut für stark expandierte, zirkulierende Wirbelschichten geeignet und sind auch gut pneumatisch förderbar. Die Fluidisierung dieser Materialien hat große praktische Bedeutung. Die meisten kommerziellen Crackanlagen arbeiten mit Katalysatoren, die hinsichtlich ihres Wirbelverhaltens zu dieser Gruppe zählen.

**Gruppe B:** Im Gegensatz zur Gruppe A sind die Zwischenpartikelkräfte bei Schüttgütern dieser Gruppe vernachlässigbar. Die Bildung von Blasen beginnt bereits beim Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit und eine homogene Expansion tritt hier nicht auf. Die dominierende Erscheinung ist die Bildung von Blasen, die eine gute Feststoffdurchmischung verursachen. Diese Gruppe hat die größte praktische Bedeutung in der Wirbelschichttechnik.

**Gruppe D:** Große Partikel und/oder dichte Partikel gehören zu dieser Gruppe. Wirbelschichten dieser Gruppe werden meist als Sprudelschichten ausgeführt. Praktische Anwendungsfälle sind in der Nahrungsmittelindustrie zu finden oder bei der Fluidisierung von landwirtschaftlichen Produkten wie z. B. Getreide, Kaffeebohnen.

### 3.3.3 Druckverlust

Der Druckverlust über ein Wirbelbett setzt sich aus zwei unterschiedlichen Druckverlusten zusammen. Erstens durch den Druckverlust des Wirbelbetts  $\Delta p_b$  und zweitens durch den Druckverlust des Verteilerbodens  $\Delta p_D$ .

$$\Delta p = \Delta p_b + \Delta p_D \quad (3.24)$$

#### Druckverlust des Wirbelbettes

Ist die Widerstandskraft der Gasströmung auf die Partikelschüttung gleich der Summe des Gewichtes der Einzelteilchen abzüglich der Auftriebskraft so geht das Festbett in den Wirbelschichtzustand über. Daraus ergibt sich die Druckverlustformel für die Wirbelschicht.

$$\Delta p_b = (1 - \varphi) \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g \cdot L_b \quad (3.25)$$

Der Druckverlust ist unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit.

#### Druckverlust des Verteilerbodens

Der Verteilerboden hat die Aufgabe das Gas über den gesamten Querschnitt der Schüttung gleichmäßig zu verteilen. Unter diesem Gesichtspunkt ergibt sich die Forderung der Wahl des richtigen Druckabfalls. Dieser muss ein gewisses Maß annehmen und liegt im Allgemeinen bei Wirbelschichten in einem Bereich von 0,1 bis 0,3. Normalerweise kann für die Abschätzung des erforderlichen Druckverlustes folgende Gleichung verwendet werden.

$$\frac{\Delta p_D}{\Delta p} = 0,01 + 0,2 \cdot \left[ 1 - e^{\left(-\frac{d_b}{2 \cdot L_b}\right)} \right] \quad (3.26)$$

### 3.3.4 Lockerungsgeschwindigkeit

Erst durch das Durchströmen einer Partikelschüttung von einem gasförmigen oder flüssigen Fluid und durch das Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit  $u_L$  kann von einer Wirbelschicht gespro-

chen werden. Die Lockerungsgeschwindigkeit stellt die Grenzgeschwindigkeit zwischen dem Festbett und der Wirbelschicht dar. Die Festlegung dieser Grenze erfolgt mit Hilfe der Druckverläufe in Festbett und Wirbelschicht wie in Abbildung 3.5 einfach zu erkennen ist.

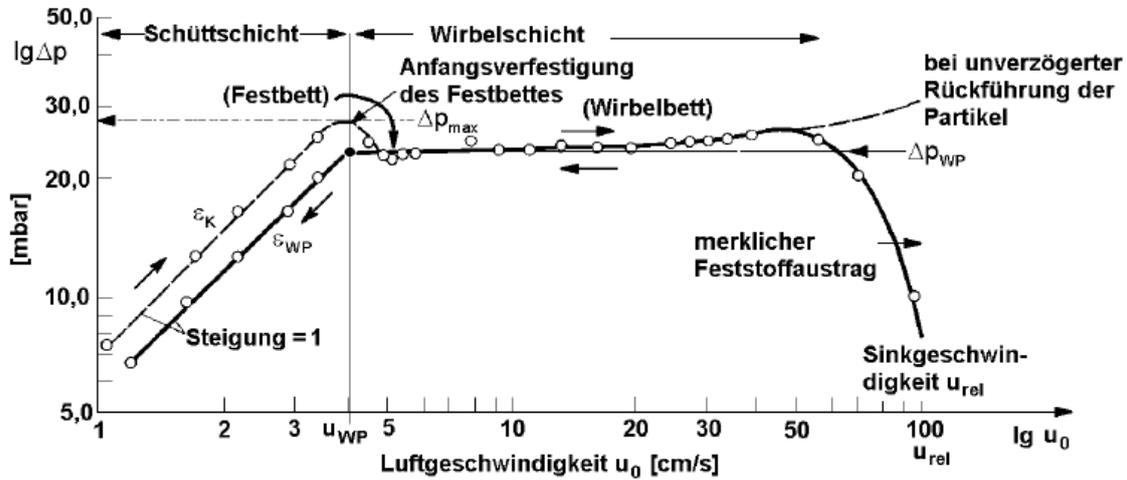


Abbildung 3.5: Druckverlust über die Wirbelschicht [131]

Zur leichteren Greifbarkeit der Lockerungsgeschwindigkeit ist diese immer auf die Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  bezogen. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen die Einfüsse von Partikelgröße, Partikelverteilung, Viskosität und Dichte des Fluidisierungsmediums auf  $u_L$  restlos zu klären. Es ist notwendig bei speziellen partikelspezifischen Gegebenheiten  $u_L$  experimentell zu bestimmen, da die vorhandenen mathematischen Modelle zu ungenaue Ergebnisse liefern. Zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit  $u_L$  hat sich die folgende Gleichung für den gesamten Reynolds-Zahl Bereich von 0,001 bis 4000 in der Praxis für verschiedenste Materialien und Partikeldurchmesser gut bewährt.

$$u_L = \frac{\eta}{\rho_g \cdot d_{SV}} \cdot \left[ \sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7 \right] \quad (3.27)$$

Zur Bestimmung der dimensionslosen Archimedes Zahl  $Ar$  wird die folgende Gleichung verwendet.

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{SV}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\eta_g^2} \quad (3.28)$$

### 3.3.5 Sinkgeschwindigkeit

Durch die Sinkgeschwindigkeit  $u_s$  wird die Wirbelschicht nach oben hin begrenzt. Die Formel leitet sich aus dem Kräftegleichgewicht des Einzelpartikels ab.

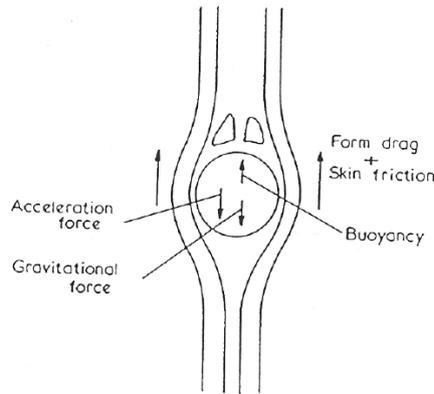


Abbildung 3.6: Kräftegleichgewicht um ein Einzelpartikel [58]

### Kugelförmige Partikel

$$u_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{d_K \cdot g}{C_W}} \quad (3.29)$$

Um die physikalischen Gegebenheiten möglichst genau abzubilden muss der Widerstandsbeiwert  $C_W$  für die unterschiedlichen Strömungsformen berechnet werden. Für die Einteilung in den laminaren Bereich, den turbulenten Bereich und Übergangsbereich bietet sich die Reynolds-Zahl an.

$$Re = \frac{\rho_g \cdot u_S \cdot d_K}{\eta_g} \quad (3.30)$$

- **Laminarer Bereich:**  $Re < 0,2$

$$C_W = \frac{24}{Re} \quad (3.31)$$

- **Turbulenter Bereich:**  $Re > 1000$

$$C_W = 0,43 \quad (3.32)$$

- **Übergangsbereich:**  $0,2 < Re < 1000$

$$C_W = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0,4 \quad (3.33)$$

### Nichtkugelige Partikel

Derzeit gibt es keine zufriedenstellende Methode um die Sinkgeschwindigkeit für nichtkugelige Partikel zu berechnen.

$$u_S = K1 \cdot \frac{(\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_K^2}{18 \cdot \eta_g} \quad (3.34)$$

$$K1 = 0,843 \cdot \log\left(\frac{\xi}{0,065}\right) \quad (3.35)$$

### 3.3.6 Durchmischung

Ein Kennzeichen der Wirbelschicht ist die gute Durchmischung. Durch die vertikale Strömung des Fluids durch die Schüttung wird diese in einen fluidisierten Zustand übergeführt. Durch diese Methode besitzt die Feststoffschüttung einem Fluid ähnliche Eigenschaften. Ein sehr guter Kontakt von Wirbelgut und Fluidisierungsgas trägt dazu bei, dass ein sehr guter Wärmeaustausch und Stoffaustausch stattfindet. In Folge der Fluidisierung tauschen die Partikel in vertikaler sowie horizontaler Richtung ununterbrochen die Plätze.

### 3.3.7 Auslegung von Lochböden

Mithilfe der Gleichungen 3.37, 3.38 und 3.26 für die Druckverlustberechnung des Lochbodens kann das Flächenverhältnis  $f_0$  berechnet werden.

$$f_0 = \frac{u_0}{\sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p_D}{\xi_0 \cdot \rho_g}}} \quad (3.36)$$

Hierfür ist die folgende Korrelation mit dem Durchmesser der Löcher vorhanden.

$$\xi_0 = 1,5 \cdot \left(\frac{d_0}{s}\right)^{0,26} \quad (3.37)$$

Dieser sollte das 3- bis 10-fache des Partikeldurchmessers betragen. Gewählt wurde der Wert 6.

$$d_0 = 6 \cdot d_p \quad (3.38)$$

Daraus lässt sich die die Anzahl der Löcher ermitteln.

$$N = \frac{4 \cdot f_0 \cdot A}{d_0^2 \cdot \pi} \quad (3.39)$$

### 3.3.8 Blasen in der Wirbelschicht

Eine der charakteristischen Eigenschaften eines Gas/Feststoff-Wirbelschichtreaktors ist die Erzeugung von Gasblasen. Überschreitet die Leerrohrgeschwindigkeit die Lockerungsgeschwindigkeit so durchströmt nur ein Teil des Fluidisierungsgases die dichte Schüttung. Der restliche Teil des Gases erzeugt praktisch feststofffreie Gasblasen. Durch die Anwesenheit der Gasblasen in der Wirbelschicht sind einige positive Eigenschaften einer Wirbelschicht erklärbar:

- gute Feststoffdurchmischung in axialer sowie in radialer Richtung
- gleichmäßige Temperaturverteilung in alle Raumrichtungen über die gesamte Wirbelschicht
- guter Wärmeübergang zwischen Wirbelschicht und Wand / Tauchheizflächen

Jedoch behindern die Blasen unter Umständen eine chemische Reaktion, da das Gas im Inneren der Blasen nicht mit dem Feststoff in Kontakt ist. Um den Anteil des Volumenstroms  $\dot{V}_b$  in der Blasenphase zu berechnen wird die folgende Formel verwendet.

$$\dot{V}_b = Y \cdot (u_0 - u_L) \cdot A_R \quad (3.40)$$

Der Faktor  $Y$  steht für die Abweichung zur Zweiphasentheorie und kann mittels Abbildung C.1 aus dem Anhang über die Archimedeszahl ermittelt werden.

### 3.3.9 Wärmeübergang in der Wirbelschicht

Wirbelschichten zeichnen sich vor allem durch hohe Stoff-, und Wärmeübergangskoeffizienten aus. Ein Grund dafür sind die riesigen Oberflächen, die sich durch die Partikel ergeben. So besitzt ein Kubikmeter gefüllt mit 100  $\mu$ -Partikeln (Spherizität = 1) eine Oberfläche von ca. 30.000  $m^2$ . Durch die Durchmischung infolge des Blasenanstiegs innerhalb des Wirbelbettes ergibt sich eine hohe effektive Wärmeleitfähigkeit in vertikaler Richtung. Dadurch werden hohe Temperaturgradienten vermieden und es stellen sich nahezu isotherme Betriebsbedingungen ein. Durch die Wahl eines geeigneten Bettmaterials kann die von sich aus schon hohe Wärmespeicherkapazität noch erhöht werden. Als Folge dieser Eigenschaften werden Wirbelschichten für viele thermische Verfahren verwendet.

Wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist besitzt die Wirbelschicht im Vergleich zu einem Festbettreaktor oder Flugstaubreaktor den höchsten Wärmeübergang. Wesentlich für die übertragene Wärme in der Wirbelschicht ist der Anteil des Wärmeübergangs durch die Partikel.

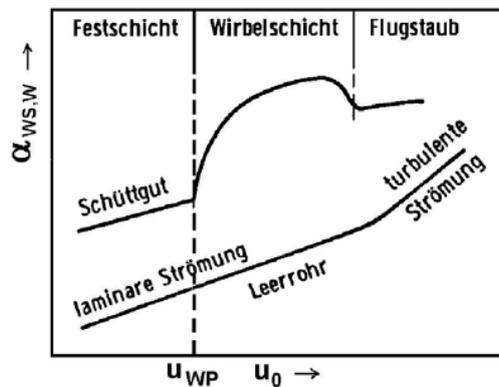


Abbildung 3.7: Typischer Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten [131]

#### Wärmeübergang zwischen Partikel und Fluidisierungsgas

Beim Wärmeübergang vom Partikel auf Gas oder umgekehrt kann im Wesentlichen die Korrelation über die Nusselt-Zahl verwendet werden, welche auf Messergebnissen basiert.

$$Nu_{gp} = 0,03 \cdot Re_p^{1,3} \quad (3.41)$$

Hierfür ist die Ermittlung der Reynoldszahl für die Partikel notwendig. Diese vergleicht Trägheits- und Reibungskräfte und wird in vielen Fällen zur Berechnung der Nusselt-Zahl verwendet.

$$Re_p = \frac{u_0 \cdot d_{SV} \cdot \rho_g}{\mu_g} \quad (3.42)$$

Durch die Anwendung der allgemeinen Nusselt-Zahl kann der Wärmeübergangskoeffizient bestimmt werden.

$$Nu_{gp} = \frac{\alpha_{gp} \cdot d_{SV}}{\lambda_g} \quad (3.43)$$

Aus diesem lässt sich mittels der Schüttungsfläche

$$A_p = \frac{6 \cdot (1 - \varphi)}{d_{SV}} \quad (3.44)$$

der übertragene Wärmestrom berechnen, wobei durch die totale Rückvermischung in der Fluidströmung (idealer Rührkessel) die Temperaturdifferenz  $T_g - T_p$  einzusetzen ist [135].

$$\dot{Q}_{gp} = \alpha_{gp} \cdot A_p \cdot (T_g - T_p) \quad (3.45)$$

### Wärmeübergang zwischen Wirbelschicht und eingetauchten Heiz- oder Kühlflächen

Durch die große Oberfläche der Partikel und die intensive Durchmischung in der Wirbelschicht unterscheiden sich die Gas- und Feststofftemperaturen in der Regel nicht. Es kann angenommen werden, dass die Temperatur des Bettes innerhalb einer Wirbelschicht vom Ort unabhängig ist. Nach Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit steigt der Wärmeübergang rapide an und erreicht kurz nach  $u_L$  sein Maximum. Dies bedeutet, dass der partikelkonvektive Energietransport  $\alpha_p$  in der Wirbelschicht am ausgeprägtesten ist. Neben diesem Effekt spielen auch noch der Energietransport durch gaskonvektive Anteile  $\alpha_g$  und bei höheren Temperaturen der Energietransport durch Strahlung  $\alpha_{rad}$  eine Rolle. Werden diese drei Wärmeübertragungseffekte unabhängig voneinander und parallel gesehen, so kann der Gesamtwärmeübergang einer Wirbelschicht wie folgt angeschrieben werden.

$$\alpha_{WT-b} = \alpha_p + \alpha_g + \alpha_{rad} \quad (3.46)$$

Mit dem Ergebnis aus Gleichung 3.46 ist die übertragene Wärme zwischen dem Wärmetauscher und der Wirbelschicht zu berechnen.

$$\dot{Q}_{WT-b} = \alpha_{WT-b} \cdot A_{WT} \cdot (T_{WT} - T_b) \quad (3.47)$$

Bei der Betttemperatur  $T_b$  wird aufgrund der großen Oberfläche der Feststoffpartikeln und der sehr guten Durchmischung in der Wirbelschicht nicht zwischen der Feststoff-, und Gastemperatur unterschieden. Weiters ist diese aufgrund der Annahme eines „idealen Rührkessels“ vom Ort unabhängig.

#### PARTIKELKONVEKTIVER WÄRMETRANSPORT

Grundsätzlich gibt es einige Modelle, welche den partikelkonvektiven Wärmetransport mit ihren modellspezifischen Vor- und Nachteilen abbilden. In der vorliegenden Arbeit wird ein „packet“-Modell verwendet. Das Modell nimmt an, dass Partikelagglomerate „packets“ mit der Wärmetauscheroberfläche in Kontakt sind und dabei Wärme aufnehmen. Nach einiger Zeit wird das mit der Oberfläche des Wärmetauschers in Kontakt stehende Agglomerat ausgetragen und ein anderes Agglomerat gelangt zur Oberfläche. Zwischen dem Partikelagglomerat und der Oberfläche befindet sich ein Gasfilm, der den Wärmeübergang behindert. Der Wärmeübergang wird also durch den Widerstand des Paketes und den Widerstand des Gasfilms gebildet, welche in Serie geschaltet sind.

$$\alpha_p = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{pt}} + \frac{1}{\alpha_f}} \cdot (1 - \varphi_b) \quad (3.48)$$

Der Filmwiderstand  $\alpha_f$  im Gasfilm ist stark von der Wärmeleitfähigkeit des Gases abhängig. Der Proportionalitätsfaktor sollte in einem Bereich zwischen 4 - 10 liegen. Für diesen wird der Wert 6 gewählt.

$$\alpha_f = 6 \cdot \frac{\lambda_g}{d_{SV}} \quad (3.49)$$

Der Paketwiderstand  $\alpha_{pt}$  errechnet sich mittels Gleichung 3.50 über die mittlere Kontaktzeit  $\tau$  und gibt den Wärmeübergangskoeffizienten eines Partikelagglomerats in Kontakt mit einer isothermen, flachen Oberfläche an. Dabei spielen die effektive Wärmeleitfähigkeit, die Dichte und spezifische Wärme des Partikelagglomerates eine große Rolle. Diese Stoffwerte sind im Zustand der minimalen Fluidisierung zu ermitteln.

$$\alpha_{pt} = 2 \cdot \left( \frac{\lambda_L \cdot \rho_L \cdot c_p}{\pi \cdot \tau} \right) \quad (3.50)$$

Für die spezifische Wärme  $c_L$  und

$$c_L = c_p \quad (3.51)$$

die Dichte  $\rho_L$  können folgende Vereinfachungen gebildet werden.

$$\rho_L = \rho_p \cdot (1 - \epsilon_L) \tag{3.52}$$

Die effektive Wärmeleitfähigkeit kann durch Abbildung 3.8 ermittelt werden.

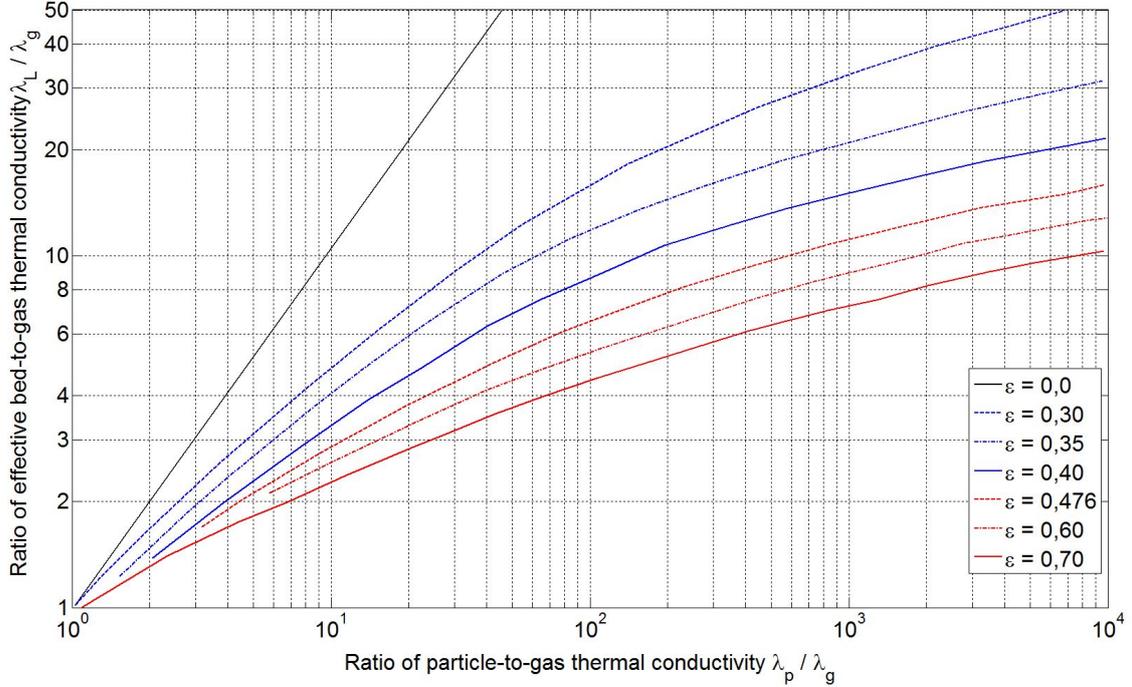


Abbildung 3.8: Diagramm zur Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Partikelagglomerat  $\lambda_L$

$$\epsilon = \epsilon_b + (1 - \epsilon_b) \cdot \epsilon_L \tag{3.53}$$

Die Kontaktzeit  $\tau$  zwischen dem Partikelagglomerat und der Wärmetauscherfläche kann aus einer Reihe von strömungsmechanischen Größen ermittelt werden.

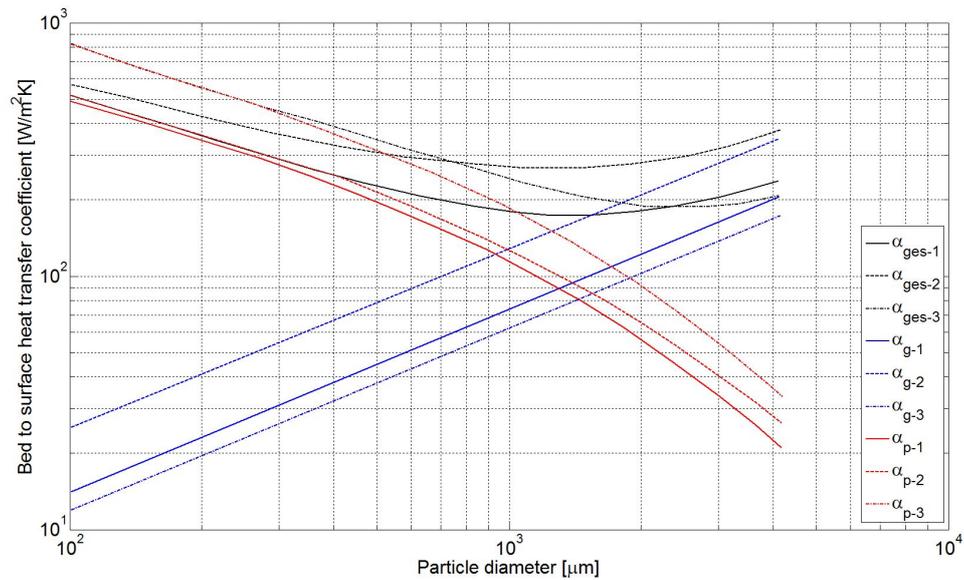
$$\tau = \frac{(1 - \varphi) \cdot (u_0 - u_L) \cdot (1 - \varphi_L)}{Ar^{0,19} \cdot g \cdot (\varphi - \varphi_L)} \tag{3.54}$$

GASKONVEKTIVER WÄRMETRANSPORT

Die Nusselt-Zahl kann mit der empirischen Gleichung 3.55 nach Baskakov [20] berechnet werden.

$$Nu_g = 0,009 \cdot Ar^{0,5} \cdot Pr^{0,33} \tag{3.55}$$

Durch Einsetzen in Gleichung 3.43 lässt sich daraus  $\alpha_g$  ermitteln. Bei Partikeldurchmesser unter 1 mm kann der gaskonvektive Wärmeübergang vernachlässigt werden.



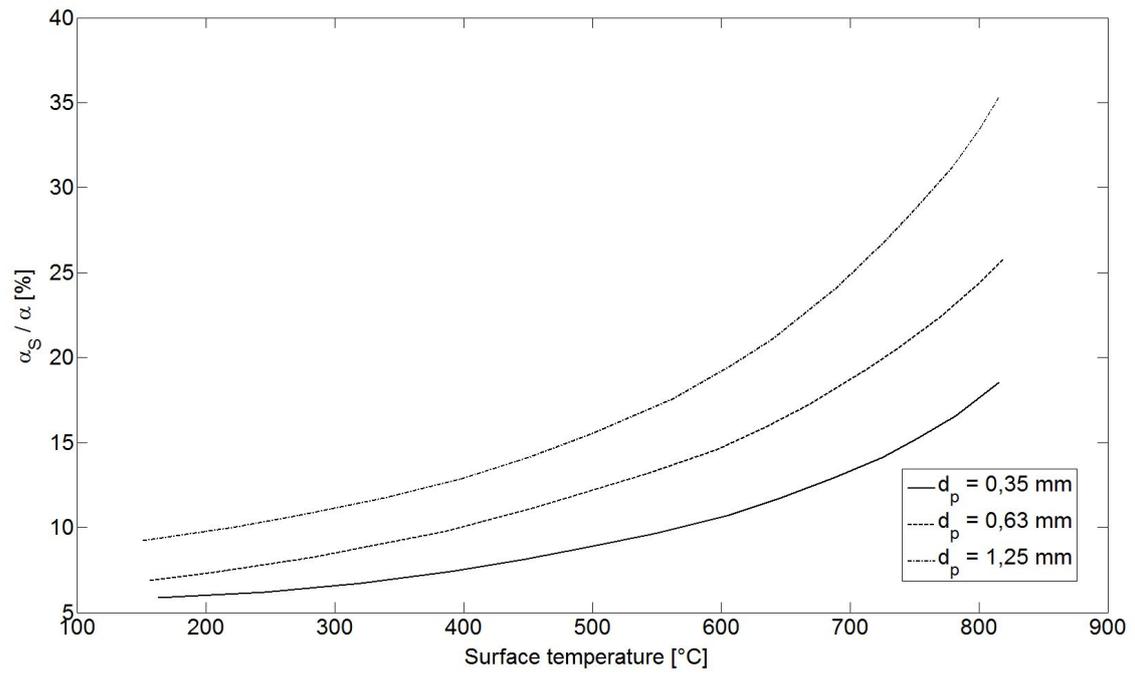
**Abbildung 3.9:** Einfluss der Partikelgröße, des Drucks und der Temperatur auf den maximalen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Wirbelschicht und Wand [58]

#### STRAHLUNGSANTEIL

Zur Ermittlung des Anteils des Wärmeübergangs durch Strahlung wird die effektive Emissionszahl  $\epsilon$  benötigt, welche sich in erster Linie durch die Oberflächenbeschaffenheit der Einbauten ergibt. Durch die Verwendung der Gleichung 3.56 kann der Wärmeübergang mithilfe der mittleren Temperatur  $T_m$  in Kelvin zwischen der Oberfläche des Wärmetauschers und der Temperatur in der Wirbelschicht ermittelt werden.

$$\alpha_{rad} \approx 4 \cdot \epsilon_{WT} \cdot \sigma \cdot T_m^3 \quad (3.56)$$

Es zeigt sich, dass der Anteil durch Strahlung ab einer Temperatur von 600 °C einen technisch nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluss hat.



**Abbildung 3.10:** Anteil der Strahlung am gesamten Wärmeübergang in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur (Bettemperatur  $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [58]

### 3.4 Schneckenreaktor

Ein Schneckenreaktor besteht aus einem Schneckenförderer, der sich wiederum im Wesentlichen aus einem Fördertrog oder -rohr und der Förderschnecke, bestehend aus Schneckenwelle und -wendel zusammensetzt. Bei dieser Art der Stetigförderer wird das zu fördernde Material mittels einer Förderschnecke transportiert. Diese rotiert um ihre eigene Achse und transportiert das Schüttgut in einem ruhenden Trog oder Rohr in axiale Richtung. Die Förderung durch eine Schnecke lässt sich grundsätzlich in vier Förderbereiche aufteilen: waagrechte und leicht geneigte (bis ca. 20°), steile und senkrechte Förderung (siehe Abbildung 3.11, 3.12 und 3.13). Es werden maximal mögliche Volumenströme von 0,7 m<sup>3</sup>/s bei Förderhöhen bis zu maximal 30 m erreicht [61].

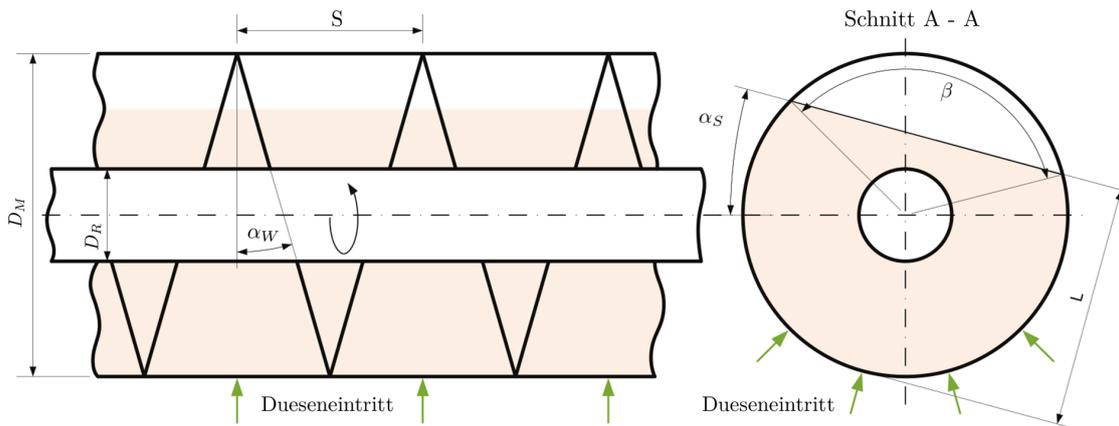


Abbildung 3.11: Darstellung eines Schneckenreaktors in der horizontalen Stellung

Wird das zu fördernde Schüttgut in einem horizontalen oder leicht geneigten (20°) Schneckenförderer transportiert so kann die Gutbewegung unter bestimmten Voraussetzungen als rein translatorisch betrachtet werden.

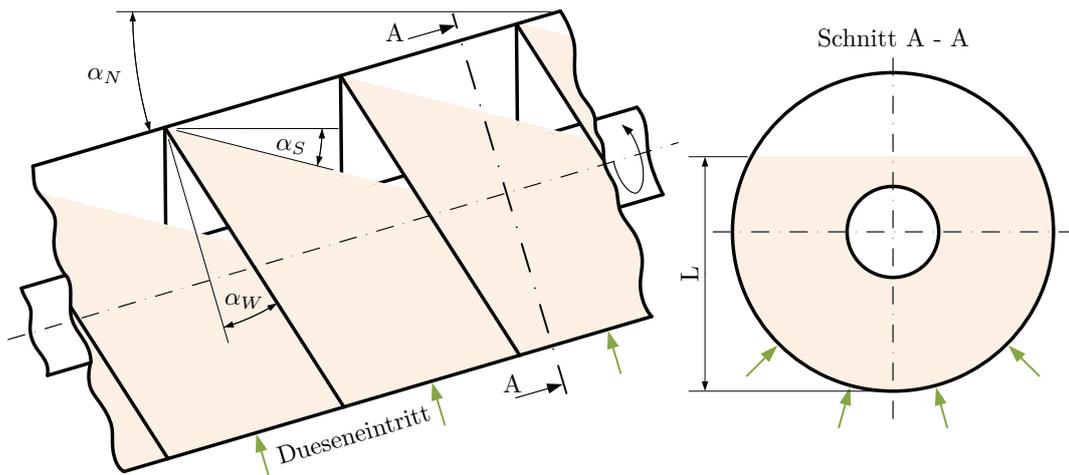


Abbildung 3.12: Darstellung eines Schneckenreaktors in einer geneigten Stellung

Beim Übergang von einem horizontalen oder leicht geneigten zu einem Schneckenförderer mit starker Neigung wird die translatorische Gutbewegung von einem rotatorischen Anteil überlagert.

Beim Extremfall des vertikalen Schneckenförderers herrscht nur mehr die rotatorische Gutbewegung vor.

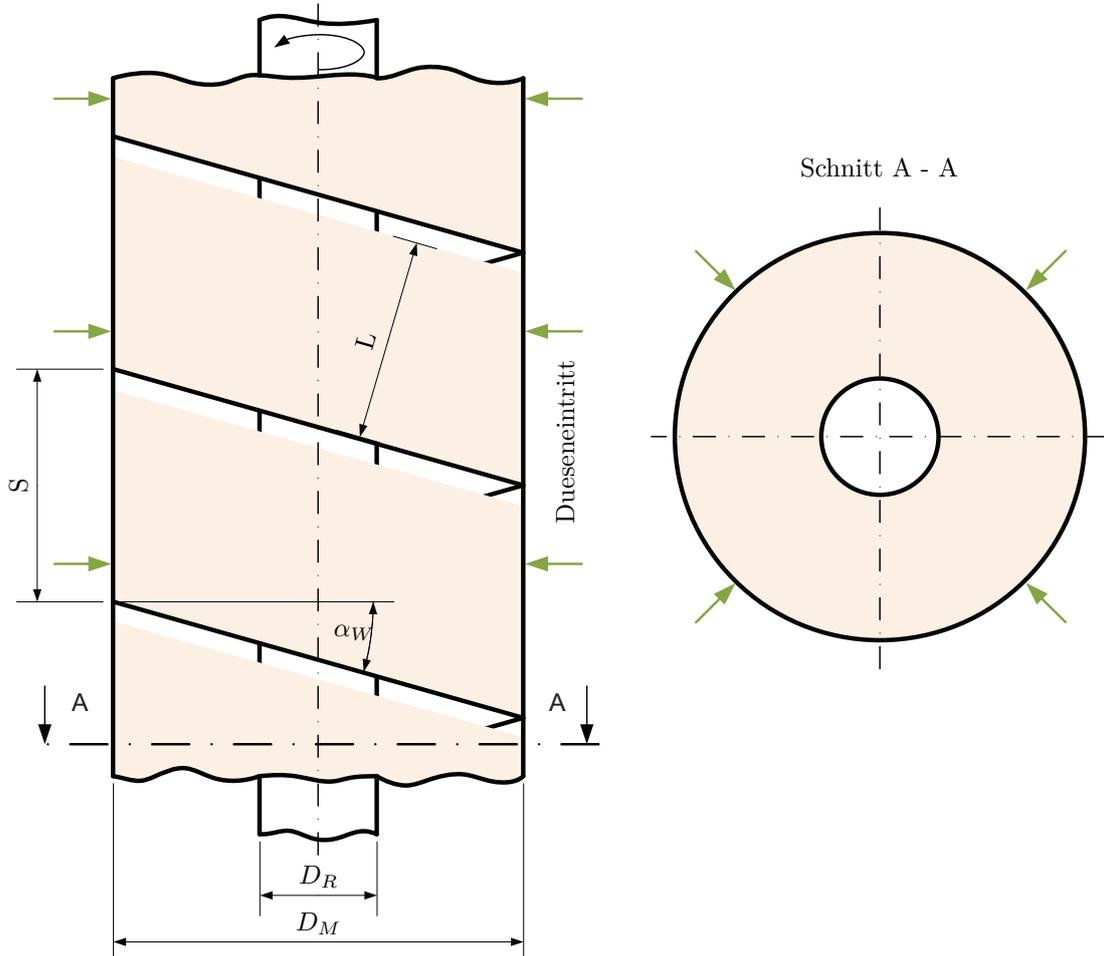


Abbildung 3.13: Darstellung eines Schneckenreaktors in vertikaler Stellung

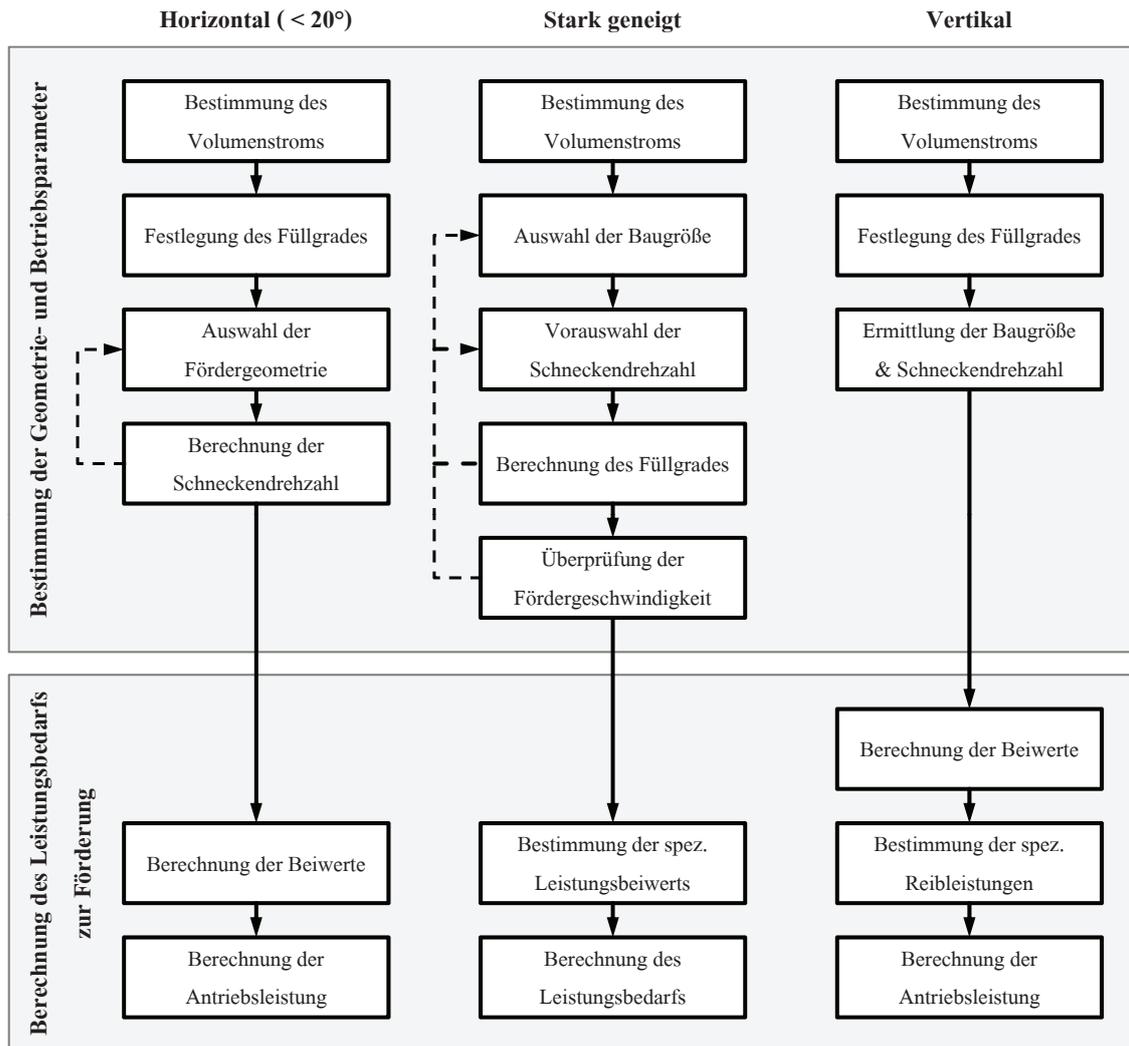
Durch den einfachen und robusten Aufbau, den geringen Platzbedarf, der Förderung bei Über- und Unterdruck und durch die Möglichkeit der zusätzlichen verfahrenstechnischen Schüttgutbehandlung (z. B.: Kühlen, Heizen, Mischen, Waschen, Trocknen und Kneten) eignet sich der Schneckenförderer für den Einsatz als Reaktor für die thermochemische Energiespeicherung. Für die Konstruktion und zur Bestimmung der Trogform und der Förderschnecke kann auf DIN Normen zurückgegriffen werden [35][36]. Für die Berechnung der Volumenströme und der notwendigen Antriebsleistung eignen sich die VDI Normen 2330 [61][62][64][63].

Schneckenreaktoren stehen schon seit einiger Zeit im Fokus der Forschung. Ein innovatives Konzept zur Speicherung von konzentrierter Solarenergie mittels eines Latentwärmetauschers wurde im Labormaßstab mit einer Leistung von 11 kW und einem Massenstrom von 50 kg/h umgesetzt [142]. Derzeit sind konventionelle Produkte auf dem Markt, die ein Beheizen oder Kühlen des geförderten Gutes zulassen. Der Wärmeübergangskoeffizient liegt bei Doppelschnecken mit einem Durchmesser von 200 mm in einem Bereich von 15 bis 50  $W/m^2 \cdot K$ . Der Wärmeübergang wird durch die Fördergeschwindigkeit des Gutes beeinflusst. Die effektive Wärmetauscherfläche für diesen Typ von Förderschnecken beträgt zwischen 0,5 - 8  $m^2$  und ist abhängig vom Schnecken-durchmesser [105]. Die Einbringung von Stickstoff in einen Schneckenreaktor wird für die Pyrolyse von Biomassepartikeln benötigt und gibt Rückschlüsse auf das Design eines Schneckenreaktors zur

thermochemischen Speicherung mittels Gas-Feststoff Reaktionen [125].

Ein wesentlicher Vorteil eines Förderschneckenreaktors ist, dass es keine Limitierung in Bezug auf die Partikelgröße gibt. Dadurch ist es im Gegensatz zum Festbettreaktor und Wirbelschichtreaktor möglich kohäsive Feststoffpartikel zu verwenden ohne diese auf ein inertes Trägermaterial aufzubringen.

### 3.4.1 Fördergutstrom und Antriebsleistung



**Abbildung 3.14:** Schematische Darstellung des Auslegungsprozesses einer Förderschnecke horizontal, stark geneigt und vertikal [62][64][63]

$$A_{FS} = \frac{(D_M^2 - D_R^2) \cdot \pi}{4} \quad (3.57)$$

Der Füllgrad  $F$  definiert die Füllung des Schneckenförderers. Er ist auf 1 normiert und steht im direkten Zusammenhang mit der Füllhöhe.

$$\dot{V}_{FS} = A_{FS} \cdot S_{FS} \cdot n_{FS} \cdot F_{FS} \cdot \zeta \quad (3.58)$$

Über den Füllgrad wird die Förderleistung festgelegt. Die Definition des Füllgrades unterscheidet sich bezüglich der verschiedenen Einsatzbedingungen einer Förderschnecke. Siehe dazu Abbildung 3.11, 3.12 und 3.13 und wird deshalb in den folgenden Abschnitten näher beleuchtet. Über den Volumenstrom  $\dot{V}_{FS}$  lässt sich in weiterer Folge der Massenstrom  $\dot{m}_{FS}$  berechnen.

$$\dot{m}_{FS} = \dot{V}_{FS} \cdot \rho_S \quad (3.59)$$

Die Gesamtmasse des zu fördernden Gutes im Schneckenförderer wird wieder über den Füllgrad ermittelt.

$$m_{FS} = A_{FS} \cdot L_{FS} \cdot \rho_S \cdot F_{FS} \quad (3.60)$$

### Horizontale bis leicht geneigte Förderschnecken 20°

Für diesen Bereich der Förderung von Schüttgütern wird ein Füllgrad  $F_{FS}$  von 0,15 - 0,45 empfohlen [62]. Wie aber in [52] gezeigt wird sind auch Füllgrade von bis zu 80% möglich ohne, dass es zu Stauungen kommt. Nach der Bestimmung des Volumenstroms und der Festlegung des Füllgrades und der Fördergeometrie wird die zugehörige Schneckendrehzahl berechnet (siehe Abbildung: 3.14).

$$n_{FS} = \frac{\dot{V}_{FS}}{F_{FS} \cdot 0,25 \cdot \pi \cdot D_{FS-M}^2 \cdot S_{FS}} \quad (3.61)$$

Die Antriebsleistung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Zum einen besteht die Antriebsleistung aus einem Reibanteil und zum anderen aus der Hubarbeit.

$$P_{FS} = P_{Reib} + P_{Hub} = \lambda_h \cdot \dot{V}_{FS} \cdot \rho_{FS} \cdot g \cdot L_{FS} + \dot{V}_{FS} \cdot \rho_{FS} \cdot g \cdot H_{Hub} \quad (3.62)$$

Der Hubanteil  $P_{Hub}$  tritt nur bei leicht geneigten Förderschnecken auf und ist vom geförderten Massenstrom  $\dot{m}_{FS}$  und der Förderhöhe  $H_{Hub}$  abhängig wie in Gleichung 3.62 zu sehen ist. Alle übrigen während der Förderung auftretenden Leistungsverluste werden in der fiktiven Gesamtreibleistung  $P_{Reib}$  zusammengefasst, welche vom Verschiebewiderstandsbeiwert  $\lambda_h$  abhängt.

$$\lambda_h = \lambda_S \cdot \lambda_N \cdot \lambda_n \quad (3.63)$$

Zu diesem Zweck ist es notwendig den horizontalen Schüttgutbeiwert  $\lambda_S$  (berücksichtigt die Art des Fördergutes), Neigungsbeiwert  $\lambda_N$  (berücksichtigt den Einfluss der Förderneigung auf den Reibleistungsbedarf) und Geschwindigkeitsbeiwert  $\lambda_n$  (berücksichtigt den Einfluss der Schneckendrehzahl) zu berücksichtigen.

Der Neigungsbeiwert kann durch die folgende Gleichung bestimmt werden.

$$\lambda_N = 0,045 \cdot \alpha_N + 1 \quad (3.64)$$

Beim Geschwindigkeitsbeiwert  $\lambda_n$  wird bei der Berechnung nach der Drehzahl unterschieden. Aus der Sicht der Reaktionstechnik ist eine große Verweilzeit des Fördergutes anzustreben, weshalb sich eine Drehzahl  $n$  von  $< 2,5 \text{ s}^{-1}$  ergibt. Daraus folgt für den Geschwindigkeitsbeiwert  $\lambda_n = 1$ . Der horizontale Schüttgutbeiwert kann mittels der Abbildungen D.3 und D.2 berechnet werden. Eine ausführliche Beschreibung des Berechnungsvorganges kann in der VDI Norm 2330 Blatt 2 [62] nachgelesen werden.

### Stark geneigte Förderschnecken 20° < 90°

Durch die stärkere Neigung ändert sich das Bewegungsverhalten des Schüttgutes grundlegend. Mit zunehmender Neigung wird der Förderschnecke entwickelt sich aus einer rein translatorischen Bewegung (horizontaler Schneckenförderer) zu einer gleichmäßigen schraubenlinienförmigen Schüttgutbewegung [126]. Nach Bestimmung, Auswahl und Berechnung des Volumenstromes, der

Baugröße, der Schneckendrehzahl und des Füllgrades (siehe Abbildung 3.14) kann der Leistungsbedarf wie folgt

$$P_{FS} = P_{Reib} + P_{Hub} = \dot{V}_{FS} \rho_{FS} \cdot g \cdot \left( \lambda_{FS} \cdot \frac{D_M}{S_{FS}} \cdot L_{FS} + H_{FS} \right) \quad (3.65)$$

über zwei Leistungsanteile, nämlich den Reib- und den Hubanteil, berechnet werden. Die noch unbekannt Beiwerte aus Gleichung 3.65 wie z. B. der Leistungsbeiwert  $\lambda$  können mittels der VDI-Norm 2330 Blatt 4 [63] bestimmt werden.

### Vertikale Förderschnecken 90°

Durch die vertikale Stellung des Schneckenförderers wirkt die gesamte Gewichtskraft des Schüttgutes auf die Schneckenwendel und nicht mehr auf den Trog oder das Förderrohr. Der translatorische Vorschub entlang der Schneckenachse wird durch eine Rotationsbewegung überlagert und somit bewegt sich das Schüttgut entlang einer Schraubenlinie.

Bei der Auslegung eines vertikalen Förderers ist der Massen- bzw. Volumenstrom, der gefördert werden soll, von entscheidender Bedeutung [139]. Mit dem Volumenstrom und dem festgelegten Füllgrad kann die Baugröße und Schneckendrehzahl ermittelt werden (siehe Abbildung 3.14). Um die Antriebsleistung zu errechnen ist die auftretende Gesamtreibleistung und die Leistung für den Hub des Fördergutes zu berechnen.

$$P_{FS} = P_{Reib} + P_{Hub} = \lambda_V \cdot (P_{R,Reib} + P_{W,Reib}) + \dot{V} \cdot \rho \cdot g \cdot H_{FS} \quad (3.66)$$

Der vertikale Förderfaktor  $\lambda_V$  wird durch den Geschwindigkeitsbeiwert  $\lambda_W$  und den vertikalen Schüttgutbeiwert  $\lambda_{S,v}$  bestimmt, welche durch die Abbildung D.1 bestimmt werden können.

$$\lambda_V = \lambda_w \cdot \lambda_{S,v} \quad (3.67)$$

Die benötigte Antriebsleistung setzt sich aus einem Reibleistungsanteil am Rohr  $P_{R,Reib}$

$$P_{R,Reib} = \dot{V} \cdot \rho \cdot H \cdot \epsilon_R \cdot F_R \cdot P_{R,Reib,spez.} \quad (3.68)$$

und aus einem Reibleistungsanteil an der Wendel  $P_{W,Reib}$  zusammen.

$$P_{W,Reib} = \dot{V} \cdot \rho \cdot H \cdot \epsilon_W \cdot F_W \cdot P_{W,Reib,spez.} \quad (3.69)$$

Die dazu nötigen Faktoren und Beiwerte können durch die VDI Norm 2330 Blatt 3 [64] ermittelt werden.

### 3.4.2 Druckverluste in einem Schneckenreaktor

Die Berechnung des Druckverlustes im Schneckenreaktor ist an die Berechnung des Druckverlustes in einem Festbett angelehnt. Die Druckverlustberechnung wird in zwei Bereiche unterteilt. Bei Reynoldszahlen  $< 1$  eignet sich die Carman-Kozeny Gleichung 3.5 und bei  $Re > 1$  eignet sich die Gleichung nach Ergun 3.6 zur Berechnung der Druckverluste. Da bei den eingesetzten Rahmenbedingungen die Reynoldszahl immer größer als 1 ist wird die Gleichung nach Ergun verwendet. Der Schneckenreaktor unterscheidet sich im Vergleich zum Festbettreaktor speziell durch die Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  und die Höhe der Schüttung  $L$ . Diese beiden Variablen hängen in einer nicht unwesentlichen Weise von der Neigung der Schnecke ab. Nachfolgend wird die Berechnung vorgestellt.

#### Horizontaler Betrieb:

Die folgende Berechnung ist nur für  $L > (D_m + D_R)/2$  gültig. Der Füllgrad  $F$  kann über das Verhältnis der Flächen ermittelt werden.

$$F = \frac{A_{seg}}{A_K} \quad (3.70)$$

Über den Füllgrad wird der Winkel des Flächensegments  $\beta_{seg}$  ermittelt.

$$\beta_{seg} = 360^\circ \cdot \left( \frac{1}{2 \cdot \pi} + 1 - F \right) \quad (3.71)$$

Daraus lässt sich die Höhe der Schüttung im Schneckenreaktor berechnen.

$$L = \frac{D_M}{2} \cdot \left( 1 - \cos \left( \frac{\beta_{seg}}{2} \right) \right) \quad (3.72)$$

Mittels der durchströmten Fläche  $A_{DF}$

$$A_{DF} = L_{FS} \cdot (D_M - D_R) \quad (3.73)$$

ergibt sich die Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$ .

$$u_0 = \frac{\dot{m}}{\rho_g \cdot A_{DF}} \quad (3.74)$$

Mittels der Gleichung nach Ergun 3.6 lässt sich der Druckverlust berechnen.

#### **Geneigter Betrieb:**

Die Berechnung ist für  $L > (D_m + D_R)/2$  gültig. Zur Berechnung der Schüttungshöhe und Leerrohrgeschwindigkeit können die Gleichungen 3.70, 3.71, 3.72, 3.73 und 3.74 vom horizontalen Betrieb verwendet werden. Für die Berechnung des Füllgrades wird mittels des Schüttwinkels  $\alpha_S$  die mittlere Schüttungshöhe zwischen den Schneckenblättern bestimmt.

#### **Vertikaler Betrieb:**

Die Berechnung des Füllgrades nach den folgenden Gleichungen ist für alle Füllgrade  $F$  gültig. Die Querschnittsfläche der Förderschnecke  $A_{FS}$  wird mit der folgenden Gleichung ermittelt.

$$A_{FS} = \frac{(D_M^2 - D_R^2) \cdot \pi}{4} \quad (3.75)$$

Der Füllgrad lässt sich über das Verhältnis zwischen dem befüllten Volumen und dem Volumen zwischen den Schneckenblättern einer Kammer ermitteln.

$$F = \frac{A_{FS} \cdot H}{A_{FS} \cdot S} \quad (3.76)$$

Die durchströmte Höhe der Schüttung  $L_S$  ist definiert als die halbe Höhe der Schüttung  $L$ .

$$L_S = \frac{L}{2} \quad (3.77)$$

Mittels der durchströmten Fläche  $A_{DF}$

$$A_{DF} = \frac{L_{FS}}{S} \cdot A_{FS} \quad (3.78)$$

lässt sich die Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  ermitteln.

$$u_0 = \frac{\dot{m}_g}{\rho_g \cdot A_{DF}} \quad (3.79)$$

Durch die ermittelten Größen kann durch die Gleichung nach Ergun 3.6 der Druckverlust über die Schüttungshöhe ermittelt werden.

### 3.4.3 Wärmeübergang in einem Schneckenreaktor

#### Wärmeübergang einer mechanisch durchmischten Schüttung

Der Wärmeübergang eines Schneckenreaktors lässt sich als Wärmeaustausch von durchmischten Schüttgütern darstellen. Um den Einfluss der steten Durchmischung darzustellen wird der Vorgang der Wärmeübertragung und Durchmischung gedanklich in eine Reihenfolge von Ruhezeiten der Dauer  $t_R$  zerlegt. Während der Ruhezeit dringen Temperaturprofile in die Schüttung hinein. Am Ende der fiktiven Ruhezeit wird eine schlagartige und ideale Durchmischung postuliert (Penetrationsmodell). Der Wärmeeindringkoeffizient aus Gleichung 3.15 entwickelt sich dann zu:

$$\alpha_b = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{(\rho \cdot \lambda \cdot c_p)_{b,TCSM}}}{\sqrt{t_R}} \quad (3.80)$$

Mit der Zeitkonstanten des Rührorgans  $t_{mix}$  lässt sich die Ruhezeit  $t_R$  ermitteln.

$$t_R = t_{mix} \cdot N_{mix} \quad (3.81)$$

Die Mischgütekennzahl lässt sich mithilfe des VDI-Wärmeatlas [135] bestimmen.

Die Grundlage für die Ermittlung der Mischgütekennzahl sind Experimente deren Anzahl zu gering ist, um aussagekräftige Ergebnisse zu liefern. Außerdem ist die Dokumentation der Versuche mangelhaft (dadurch können die Ergebnisse kritisch hinterfragt werden). Für die folgenden Berechnungen wird die Mischgütekennzahl mit 10 angenommen, da diese laut VDI-Wärmeatlas [135] für die meisten technischen Gerätschaften eine genügend genaue Abschätzung liefert.

Die Zeitkonstante des Rührorgans kann mittels der folgenden Gleichung einfach berechnet werden.

$$t_{mix} = \frac{1}{n} \quad (3.82)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen 3.82 und 3.80 in 3.15 folgt

$$\frac{\alpha}{\alpha_{ws}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\pi} \cdot N_{therm} \cdot N_{mix}/2} \quad (3.83)$$

mit

$$N_{therm} = \frac{\alpha_{ws}^2}{(\rho \cdot \lambda \cdot c_p)_{b,TCSM}} \cdot t_{mix} \quad (3.84)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Wand und Schüttung  $\alpha_{ws}$  kann mittels der Gleichung 3.9 ermittelt werden.

## 3.5 Bettwärmetauscher

### 3.5.1 Wärmeübergang am Wärmetauschers

#### WT-Medium - Wärmetauscher

Die dimensionslose Prandtl-Zahl  $Pr$  stellt ein Maß für das Verhältnis der Dicke der Strömungsgrenzschicht zur Dicke der Temperaturgrenzschicht dar und ist somit eine wichtige Größe für die Berechnung des Wärmeübergangs in einem Rohrwärmetauschersystem.

$$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad (3.85)$$

Bei der Berechnung der Wärmeübertragung spielt die Strömungsform im Rohr eine wichtige Rolle. Durch die Reynolds-Zahl kann die Strömungsform eingeteilt werden, wie in Kapitel Ga [135] beschrieben. Unterhalb einer Reynolds-Zahl  $Re_{Rohr}$  von 2300 ist die Rohrströmung stets **laminar**. Bei konstanter Wandtemperatur eignet sich die folgende Gleichung

$$Nu_{m,\vartheta} = \left[ 3,66^3 + 0,7^3 + (Nu_{m,\vartheta,2} - 0,7)^3 \right]^{1/3} \quad (3.86)$$

mit

$$Nu_{m,\vartheta,2} = 1,615 \cdot \left( Re_{Rohr} \cdot Pr_{H_2O} \cdot \frac{d_i}{L_R} \right)^{1/3} \quad (3.87)$$

zur Beschreibung des Wärmeübergangs.

Bei konstanter Wärmestromdichte eignet sich die folgende Gleichung

$$Nu_{m,q} = \left[ 4,364^3 + 0,6^3 + (Nu_{m,q,2} - 0,6)^3 + Nu_{m,q,3}^3 \right]^{1/3} \quad (3.88)$$

mit

$$Nu_{m,q,2} = 1,953 \cdot \left( Re \cdot Pr \cdot \frac{d_{i,R}}{l_R} \right)^{1/3} \quad (3.89)$$

und

$$Nu_{m,q,3} = 0,924 \cdot Pr^{1/3} \cdot \left( Re \cdot \frac{d_{i,R}}{l_R} \right)^{1/2} \quad (3.90)$$

zur Berechnung.

Der **turbulente** Bereich liegt oberhalb einer Reynolds-Zahl  $Re_{Rohr}$  von 2300. Ab diesem Punkt kann die Rohrströmung als turbulent bezeichnet werden. Mit absoluter Sicherheit ist die Rohrströmung erst ab einer Reynolds-Zahl über 10000 turbulent. Somit wird diese Grenze für Berechnungen verwendet und außerdem ein Übergangsbereich verwendet, der im Folgenden noch definiert wird.

$$Nu_{m,T} = \frac{\frac{(1,8 \cdot \log_{10}(Re) - 1,5)^{-2}}{8} \cdot Re \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\frac{(1,8 \cdot \log_{10}(Re) - 1,5)^{-2}}{8}} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{d_{R,i}}{l_R} \right)^{2/3} \right]}{\quad} \quad (3.91)$$

Der **Übergangsbereich** wird durch eine Reynolds-Zahl, die zwischen  $2300 < Re_{Rohr} < 10000$  liegt, definiert. Die Ausbildung einer turbulenten Strömung entwickelt sich nach Überschreiten der kritischen Reynolds-Zahl und ist von zahlreichen Einflussgrößen abhängig (Form des Rohreinlaufs, Art der Zuströmung, pulsierende Strömung). Für die Nusselt-Zahl  $Nu$  ist im Übergangsbereich die folgende Interpolationsgleichung brauchbar [51].

$$Nu_{R,i} = \left( 1 - \left( \frac{Re - 2300}{10000 - 2300} \right) \right) \cdot Nu_{m,L,2300} + \left( \frac{Re - 2300}{10000 - 2300} \right) \cdot Nu_{m,T,10^4} \quad (3.92)$$

Um die Nusselt-Zahl  $Nu_{R,i}$  aus Gleichung 3.92 zu berechnen ist es nötig  $Nu_{m,L,2300}$  und  $Nu_{m,T,10^4}$  zu bestimmen. Bei einer konstanten Wandtemperatur ergeben sich folgende Gleichungen:

$$Nu_{m,L,2300} = [49,371 + (Nu_{m,\vartheta,2,2300} - 0,7)^3 + (Nu_{m,\vartheta,3,2300})^3]^{1/3} \quad (3.93)$$

mit

$$Nu_{m,\vartheta,2,2300} = 1,615 \cdot \left(2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_{R,i}}{l_R}\right)^{1/3} \quad (3.94)$$

und

$$Nu_{m,\vartheta,3,2300} = \left(\frac{2}{1 + 22 \cdot Pr}\right)^{1/6} \cdot \left(2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_{R,i}}{l_R}\right)^{1/2} \quad (3.95)$$

Bei einer konstanter Wärmestromdichte ergeben sich folgende Gleichungen:

$$Nu_{m,L,2300} = [83,326 + (Nu_{m,q,2,2300} - 0,6)^3 + (Nu_{m,q,3,2300})^3]^{1/3} \quad (3.96)$$

mit

$$Nu_{m,q,2,2300} = 1,953 \cdot \left(2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_{R,i}}{l_R}\right)^{1/3} \quad (3.97)$$

und

$$Nu_{m,q,3,2300} = 0,924 \cdot Pr^{1/3} \cdot \left(2300 \cdot \frac{d_{R,i}}{l_R}\right)^{1/2} \quad (3.98)$$

Zur Berücksichtigung des turbulenten Anteils in Gleichung 3.92 kann Gleichung 3.91 verwendet werden. Diese wird dann für eine Reynolds-Zahl  $Re$  von 10.000 berechnet. Daraus ergibt sich die folgende Gleichung:

$$Nu_{m,T,10^4} = \frac{(0,0308/8) \cdot 10^4 \cdot Pr}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{0,0308/8} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \cdot \left[1 + \left(\frac{d_{R,i}}{l_R}\right)^{2/3}\right] \quad (3.99)$$

### 3.5.2 Druckverlust des Wärmetauschers

Der Druckverlust infolge der Rohrreibung lässt sich mit folgender Gleichung bestimmen.

$$\Delta p_{V-\lambda} = \lambda \cdot \frac{L}{d} \cdot \frac{\rho \cdot u^2}{2} \cdot \zeta \quad (3.100)$$

Bei der Rohrreibung unterscheidet man zwischen der Strömungsform und der Rauigkeit der Wand. Bei einer hydraulisch glatten Wand können die Gleichungen 3.101, 3.102 und 3.103 verwendet werden.

Im Falle einer laminaren Strömung ( $Re < 2320$ ) und einer hydraulisch glatten Wand hängt die Rohrwiderstandszahl nur von der Reynolds-Zahl  $Re$  ab.

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (3.101)$$

Im Falle einer turbulenten Strömung ( $2320 < Re < 10^5$ ) und einer hydraulisch glatten Wand lässt sich die folgende Gleichung für die Rohrwiderstandszahl verwenden.

$$\lambda = \frac{0,3164}{\sqrt[4]{Re}} \quad (3.102)$$

Im Falle einer turbulenten Strömung ( $10^5 < Re < 10^7$ ) und einer hydraulisch glatten Wand lässt sich die folgende Gleichung für die Rohrreibungszahl verwenden.

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 2 \cdot \log \left( Re \cdot \sqrt{\lambda} - 0,8 \right) \quad (3.103)$$

Im Falle einer hydraulisch rauhen Wand ist die folgende Gleichung gültig.

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = -2 \cdot \log \left( \frac{2,51}{Re \cdot \sqrt{\lambda}} + \frac{k_s}{3,72 \cdot d_{R,i}} \right) \quad (3.104)$$

Druckmindernde Bauteile wie zum Beispiel Bögen werden mit Hilfe des dimensionslosen Druckwiderstandsbeiwertes  $\zeta$  ausgedrückt und können der Literatur entnommen werden.

$$\Delta p_{V-\zeta} = \frac{\rho \cdot u^2}{2} \cdot \zeta \quad (3.105)$$

Der Gesamtdruckverlust setzt sich aus den beiden Gleichungen zusammen.

$$\Delta p_{V-ges} = \frac{\rho \cdot u^2}{2} \cdot \left( \lambda \cdot \frac{L}{d} + \sum \zeta \right) \quad (3.106)$$

## 3.6 Allgemeine Beschreibung des thermochemischen Speicherprozesses

### 3.6.1 Allgemeine Beschreibung des Ladeprozesses

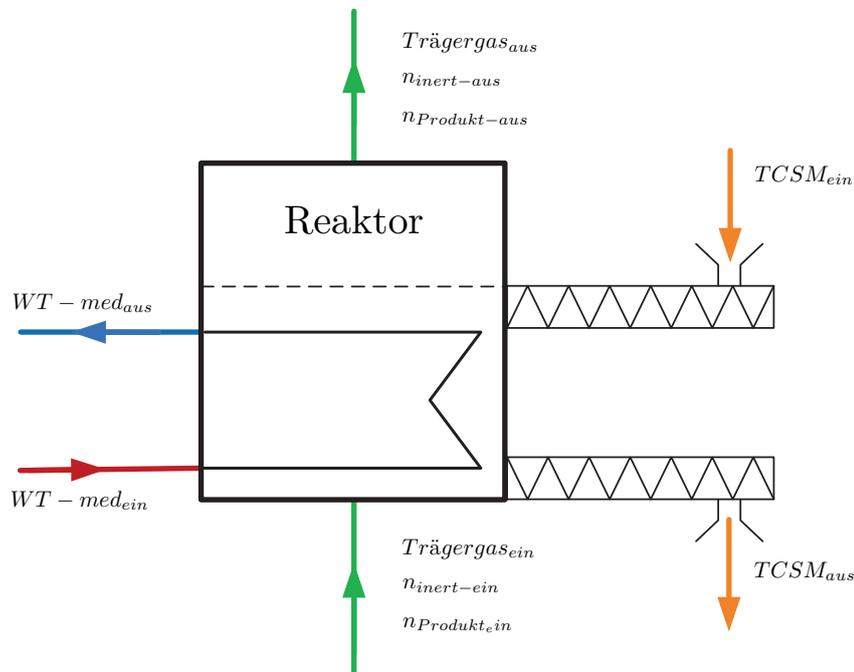


Abbildung 3.15: Darstellung eines thermochemischen Reaktors beim Laden

Beim Ladeprozess wird dem Reaktor thermische Energie (Wärme wird gespeichert) zugeführt. Wie in Abbildung 3.15 erkennbar ist wird das Edukt über das  $TCSM_{ein}$  (oranger Pfeil) zugeführt.

Dieses reagiert zu zwei Produkten, wobei bei diesem speziellen Reaktorkonzept eine Komponente als Gas und die andere Komponente als Feststoff anfällt. Da es sich bei dieser Reaktion um eine endotherme Reaktion handelt muss über den Wärmetauscher (WT) Wärme hinzugefügt werden. Das feste Produkt wird anschließend über das  $TCSM_{aus}$  (oranger Pfeil) aus dem Reaktor befördert. Um eine möglichst gute Abscheidung des gasförmigen Produktes vom Feststoffprodukt zu erreichen wird der Reaktor mit Trägergas gespült. Das Trägergas wird von unten in den Reaktor eingeleitet und verlässt diesen oben wieder. Beim Durchströmen wird vom Trägergas das gasförmige Produkt aufgenommen und aus dem Reaktor transportiert. Beim in Abbildung 3.15 dargestellten Reaktorkonzept ist weiters zu sehen, dass das  $Trägergas_{ein}$  bereits mit einem Produkt beladen ist. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass das Trägergas auch in einem geschlossenen Kreislauf geführt werden kann und eine Abscheidung des gasförmigen Produktes unter Umständen nicht zu 100% erreicht werden kann.

### 3.6.2 Allgemeine Beschreibung des Entladeprozesses

Beim Entladen von thermischer Energie (Wärme wird freigesetzt) wird dem Reaktor über den Wärmetauscher siehe Abbildung 3.16 WT Wärme entzogen. Die aus dem Reaktor abgeführte Wärme wird durch die ablaufende reversible Reaktion zur Verfügung gestellt. Die für die Reaktion erforderliche Zufuhr des festen Edukts erfolgt kontinuierlich über das thermochemische Speicher-material Thermochemisches Speicher Material ( $TCSM_{ein}$ ) und die des gasförmigen Eduktes erfolgt mit Hilfe eines Trägergasstroms, welcher mit dem gasförmigen Edukt beladen ist. Da ein Teil des Edukts, welches mit dem Trägergasmassenstrom transportiert wird, reagiert reduziert sich die Masse des Trägergases. Das durch die Reaktion erzeugte Produkt, welches als Feststoff anfällt, verlässt kontinuierlich den Reaktor ( $TCSM_{aus}$ ).

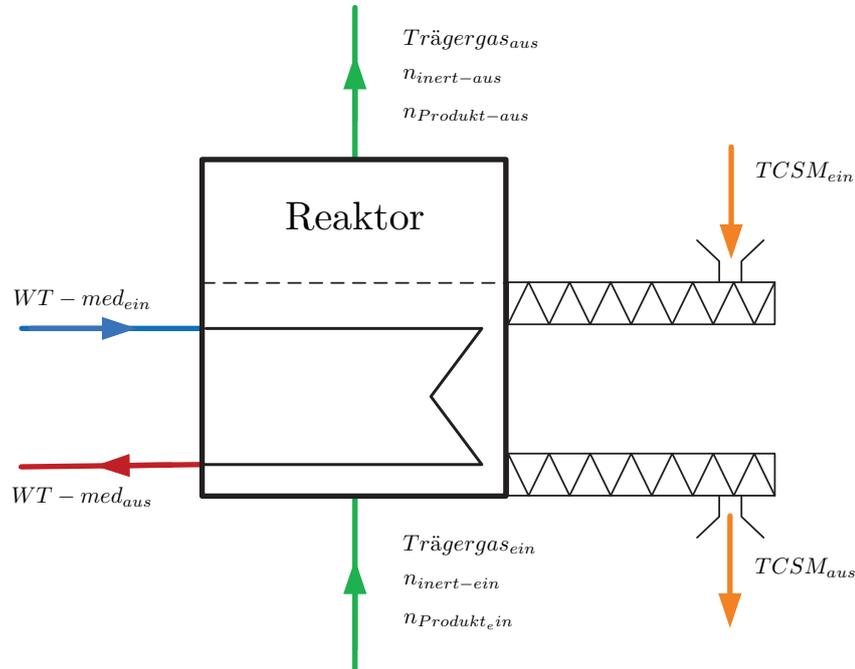


Abbildung 3.16: Darstellung eines thermochemischen Reaktors beim Entladen

### 3.7 Vergleich der verschiedenen Reaktoren

Alle in diesem Kapitel erwähnten Reaktoren sind für das Betreiben einer Gas-Feststoff Reaktion geeignet und haben je nach Anwendung reaktorspezifische Vor-, und Nachteile. In diesem Abschnitt werden die Reaktoren miteinander verglichen, um festzustellen in welchem Ausmaß sie sich voneinander unterscheiden. Dazu wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Bei dieser Analyse werden Parameter um einen Referenzpunkt variiert. Der Vergleich bezieht sich auf einen Festbett-, Schnecken- und Wirbelschichtreaktor.

#### 3.7.1 Vergleich der Reaktoren hinsichtlich des Ladeprozesses

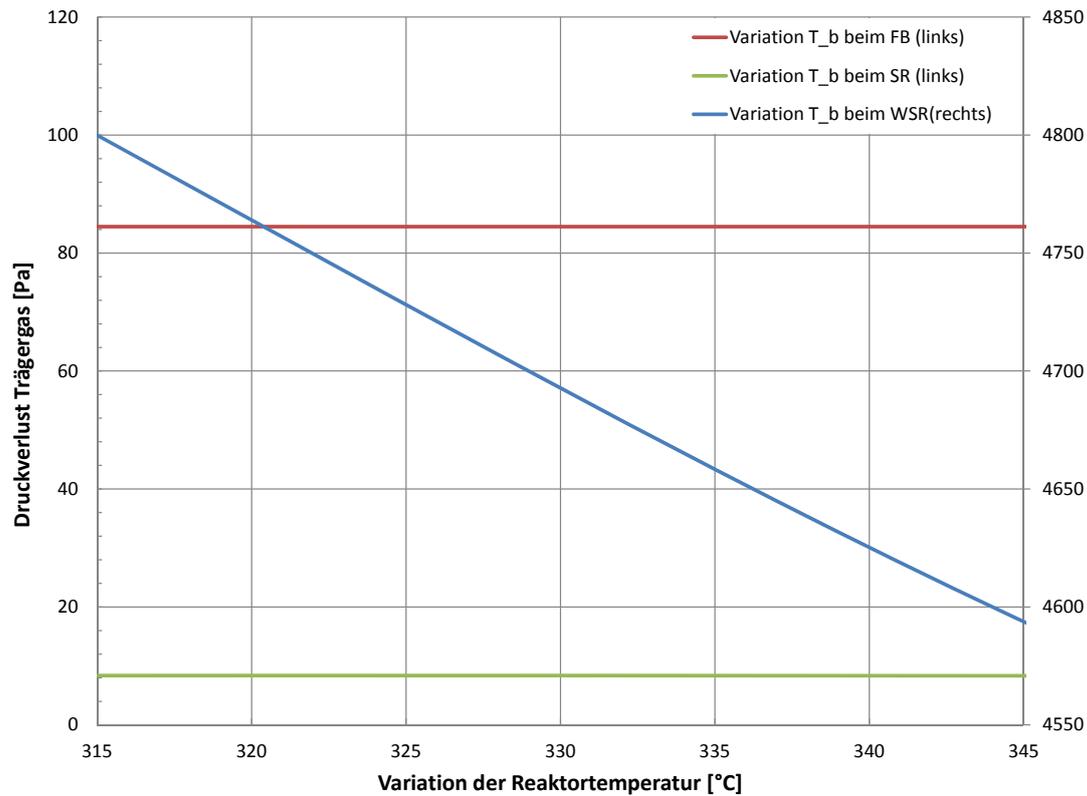
Der Referenzpunkt der Sensitivitätsanalyse für den Ladeprozess mit Wärme ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Einige Parameter sind spezifisch für den jeweiligen Reaktor. Daraus ergeben sich z.B. Unterschiede bei der Betthöhe/Füllgrad oder beim Verhältnis der Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  zur Lockerungsgeschwindigkeit  $u_L$ . Für die Sensitivitätsanalyse wird die Partikelgröße  $d_p$  und die Re-

Reaktor	Wirbelschicht	Festbett	Förderschnecke
$\alpha_{RI}$ [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]	2500,00	2500,00	2500,00
Betthöhe [m] / Füllgrad [-]	0,60	1,00	0,85
Reaktionstemperatur [ $^{\circ}C$ ]	330,00	330,00	330,00
Partikeldurchmesser [mm]	0,50	0,50	0,50
Innendurchmesser des Schneckenr. [m]	k. A.	k. A.	0,30
$u_0$ zu $u_L$	6,00	0,25	0,25
Anteil von MgO am Eintrittsstrom [vol %]	25,00	25,00	25,00
Anteil von MgO am Austrittsstrom [vol %]	75,00	75,00	75,00
Druckverlust Wärmetauscher [Pa]	0,00	0,00	0,00
Trägergas			
Eintrittstemperatur [ $^{\circ}C$ ]	80,00	80,00	80,00
Eintrittsdruck [bar]	1,50	1,50	1,50
Eintrittswassergehalt [Vol %]	15,00	15,00	15,00
Thermochemisches Speichermaterial			
Massenstrom [kg/h]	1130,40	1130,40	1130,40
Temperatur [ $^{\circ}C$ ]	25,00	25,00	25,00
Wärmetauscher			
Temperatur Rücklauf [ $^{\circ}C$ ]	375,00	375,00	375,00
Temperatur Vorlauf [ $^{\circ}C$ ]	355,00	355,00	355,00

**Tabelle 3.1:** Referenzwerte der Simulation zum Vergleich der verschiedenen Reaktoren während der Dehydratation

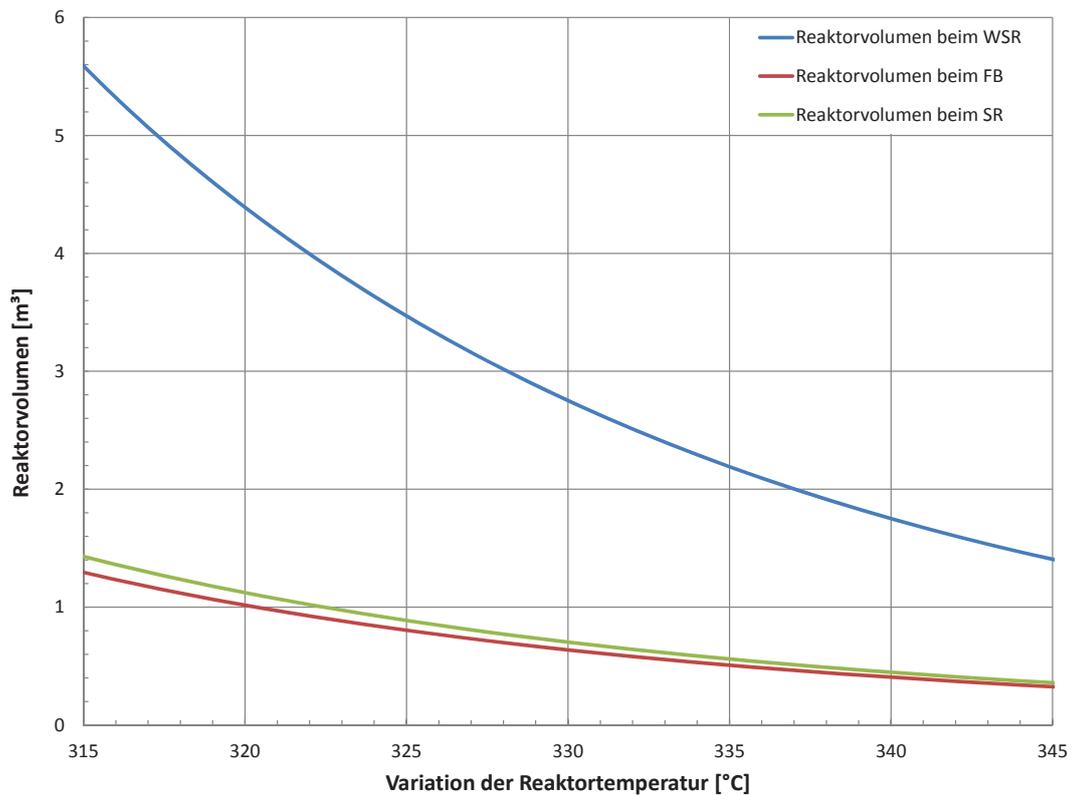
aktionstemperatur  $T_b$  um bis zu 20 % vom Referenzwert variiert. Die wesentlichen physikalischen Größen, welche betrachtet werden, sind:

- Druckverlust des Gases
- das notwendige Reaktorvolumen
- der Wärmedurchgangskoeffizient



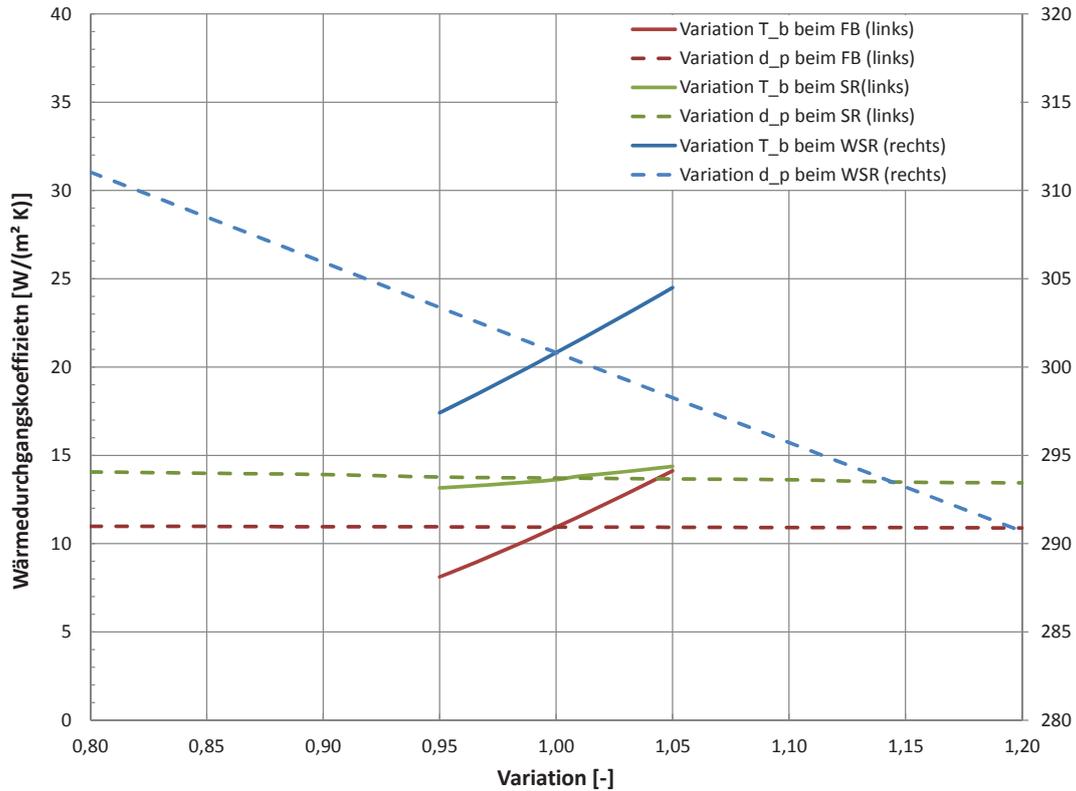
**Abbildung 3.17:** Druckverluste beim Ladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur

Der Druckverlust des Trägergases durch die Feststoffschüttung ist eine wesentliche Größe um die Verluste im Reaktor zu quantifizieren. Wie zu erwarten weist der Schneckenreaktor mit ca. 16 Pascal die geringsten Druckverluste auf. Dies ist durch die geringe Betthöhe des Schneckenreaktors erklärbar. Der Durchmesser der Schnecke mit 300 mm und der Füllgrad von 0,85 ergeben eine viel geringere Schütthöhe als z.B. beim Festbett. Beim Festbettreaktor beträgt der Druckverlust ca. 84 Pascal und ist somit etwa 5 mal höher als beim Schneckenreaktor (SR). Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass sowohl beim Schneckenreaktor als auch beim Festbettreaktor praktisch keine Sensitivität bezüglich der Variation der Reaktionstemperatur besteht, obwohl bei der Gleichung 3.6 eine indirekte Abhängigkeit durch die dynamische Viskosität und die Dichte des Trägergases besteht. Jedoch sind die Auswirkungen in absoluten Zahlen kaum in den Ergebnissen erkennbar. Der Druckverlust des Wirbelschichtreaktors (WSR) liegt in einem Bereich von 4580 bis 4810 Pascal. Es zeigt sich, dass der Druckverlust in einem gewissen Maße von der Reaktionstemperatur beeinflusst wird. Dies geschieht indirekt durch Änderung der Dichte des Trägergasstroms (siehe Gleichung 3.25). Die Ergebnisse aus Abbildung 3.17 zeigen, dass die Druckverluste des Festbettreaktors und des Schneckenreaktors gegenüber denen des Wirbelschichtreaktors vernachlässigbar sind.



**Abbildung 3.18:** Reaktorvolumen beim Ladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur

Eine wichtige Größe für den Vergleich von chemischen Reaktoren ist das Reaktorvolumen. Bei Steigerung der Reaktortemperatur fällt das Reaktorvolumen kontinuierlich. Die Ergebnisse des Festbettreaktors (FB) und des Schneckenreaktors (SR) unterscheiden sich kaum. Die geringe Differenz zwischen den Ergebnissen lässt sich durch das Leervolumen des Schneckenreaktors erklären. Das Leervolumen wird über den Füllgrad ( $1 - F$ ) definiert. Beim Wirbelschichtreaktor (WSR) zeigt sich eine ausgesprochen hohe Sensitivität gegenüber einer Temperaturänderung. Das Reaktorvolumen ist definiert als das Volumen für das Wirbelbett plus die fünffache Höhe des Wirbelbetts. Dieses zusätzliche Reaktorvolumen stellt den Freiraum über dem Wirbelbett dar. Daraus ergibt sich die relativ hohe Sensitivität des Wirbelschichtreaktors gegenüber den beiden anderen Reaktoren.



**Abbildung 3.19:** Wärmedurchgangskoeffizient beim Ladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur  $T_{Ref} = 330\text{ °C}$  und des Partikeldurchmessers  $d_{p-Ref} = 0,5\text{ mm}$

Die Abbildung 3.19 zeigt die Sensitivitätsanalyse für den Wärmedurchgangskoeffizienten bei einer Variation der Reaktionstemperatur um  $\pm 5\%$  ( $T/T_{Ref}$ ) und bei einer Variation des Partikeldurchmessers um  $\pm 20\%$  ( $d_p/d_{p-Ref}$ ). Wie aus den Ergebnissen abzulesen ist, ist der Wärmedurchgangskoeffizient des Schneckenreaktors (SR) und des Festbettreaktors (FB) im Vergleich zum Wirbelschichtreaktor relativ niedrig. Die Ergebnisse im Referenzpunkt sind:

- $11\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  für den Festbettreaktor
- $14,5\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  für den Schneckenreaktor
- $301\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  für den Wirbelschichtreaktor

Bei der Variation des Partikeldurchmessers zeigt sich eine in absoluten Zahlen betrachtet stärkere Änderung des Wärmedurchgangskoeffizienten beim Wirbelschichtreaktor als bei den beiden anderen Reaktortypen. Die Tendenz, dass die Wärmedurchgangskoeffizienten mit steigendem Durchmesser der Partikel fallen (Änderung von  $\alpha$  in Prozent) ist jedoch gleich ausgeprägt. Beim Wirbelschichtreaktor werden die Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_p$  und  $\alpha_g$  durch die Partikelgröße beeinflusst (siehe die Gleichungen 3.49 und 3.43). Beim Festbett,- und Schneckenreaktor beeinflusst die Partikelgröße den Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_{wp}$ .

Bei der Variation der Reaktortemperatur zeigt sich, dass die Sensitivität des Wirbelschichtreaktors in etwa gleich groß ist wie bei der Variation des Partikeldurchmessers. Die Sensitivität des Schnecken,- und Festbettreaktors gegenüber einer Variation der Reaktortemperatur ist hingegen ungemein höher als gegenüber einer Variation des Partikeldurchmessers.

Speziell der Vergleich der Wärmedurchgangskoeffizienten zeigt, dass bei den Reaktoren Festbett und Schnecke die Bereitstellung und Abfuhr der Wärme aus dem Reaktor kaum umzusetzen ist,

da aufgrund des niedrigen Wärmedurchgangskoeffizienten riesige Wärmetauscherflächen notwendig sind. Dies bedeutet, dass bei der Verwendung dieser beiden Reaktortypen der Umsatz im Reaktor begrenzt werden muss und die Wärmeabfuhr zusätzlich über das Trägergas erfolgen muss um isotherme Verhältnisse zu ermöglichen. Diese sind notwendig, um einen stationären Betrieb zu ermöglichen. In Kapitel 4 wird näher auf die Möglichkeiten eingegangen die Wärme über das Trägergas abzuführen.

### 3.7.2 Vergleich der Reaktoren hinsichtlich des Entladeprozesses

Die Referenzpunkte der Sensitivitätsanalyse während des Entladeprozesses von Wärme sind in Tabelle 3.2 dargestellt. Einige Parameter sind spezifisch für den jeweiligen Reaktor. Daraus ergeben sich z. B. Unterschiede bei der Betthöhe / beim Füllgrad oder bei der Leerrohrgeschwindigkeit. Der Unterschied bezüglich der Betthöhe und dem Verhältnis  $u_0/u_L$  beim Festbettreaktor zu den Referenzpunkten für den Ladeprozess aus Tabelle 3.2, ist durch den notwendigen Partialdruck von Wasser im Reaktor begründet, der notwendig ist um eine ausreichend gute Kinetik zu erhalten. Der Partialdruck des Wassers im Reaktor ist definiert als der mittlere Partialdruck zwischen dem Partialdruck am Eingang und am Ausgang des Reaktors. Daraus ergibt sich, dass ein erhöhter Gasmassenstrom von Vorteil für die Kinetik ist. Mit diesen Argumenten lässt sich auch der Unterschied des Verhältnisses  $u_0/u_L$  beim Schneckenreaktor erklären.

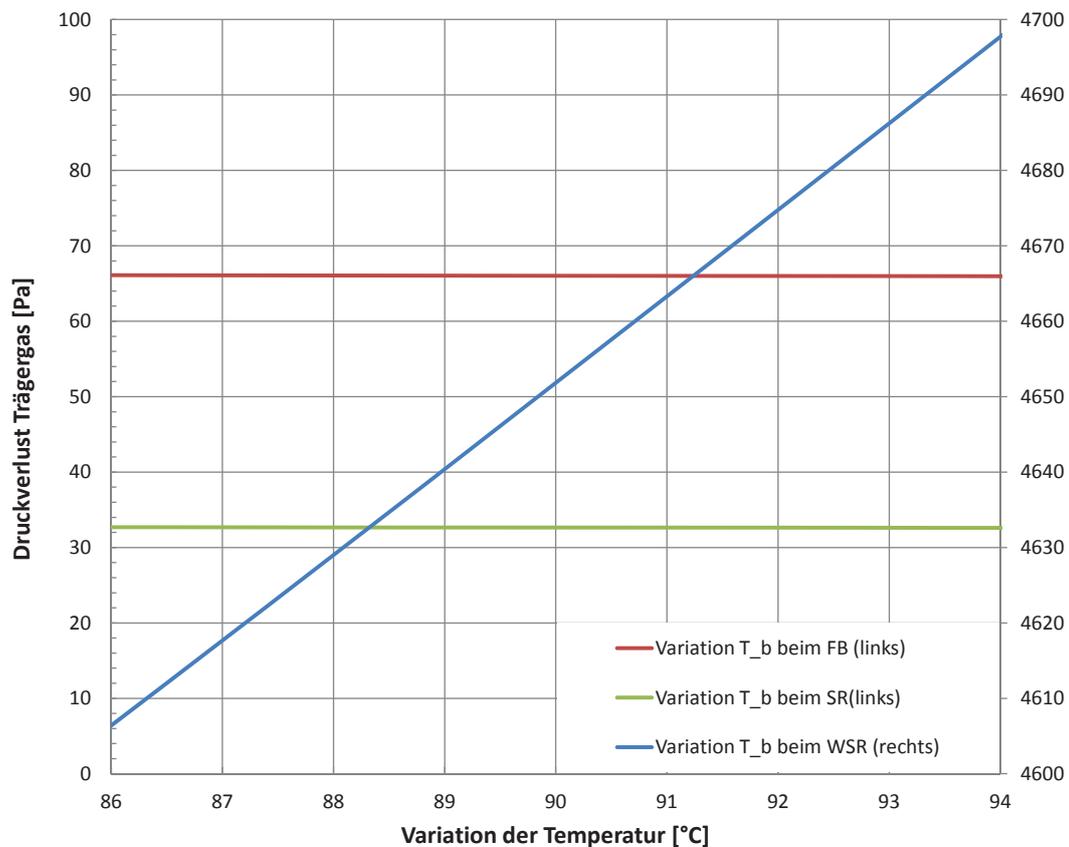
Reaktor	Wirbelschicht	Festbett	Förderschnecke
$\alpha_{RI}$ [ $W/(m^2 \cdot K)$ ]	2500,00	2500,00	2500,00
Betthöhe [m] / Füllgrad	0,60	0,20	0,85
Reaktionstemperatur [ $^{\circ}C$ ]	90,00	90,00	90,00
Partikeldurchmesser [mm]	0,50	0,50	0,50
Innendurchmesser des Schneckenr. [m]	k.A.	k.A.	0,30
$u_0$ zu $u_L$ [-]	5,00	0,90	0,90
Anteil von MgO am Eintrittsstrom [vol %]	75,00	75,00	75,00
Anteil von MgO am Austrittsstrom [vol %]	25,00	25,00	25,00
Druckverlust Wärmetauscher [Pa]	0,00	0,00	0,00
Trägergas			
Eintrittstemperatur [ $^{\circ}C$ ]	90,00	90,00	90,00
Eintrittsdruck [Bar]	1,50	1,50	1,50
Eintrittswassergehalt [Vol %]	30,00	30,00	30,00
Thermochemisches Speichermaterial			
Massenstrom [kg/h]	1130,40	1130,40	1130,40
Temperatur [ $^{\circ}C$ ]	25,00	25,00	25,00
Wärmetauscher			
Temperatur Rücklauf [ $^{\circ}C$ ]	45,00	45,00	45,00
Temperatur Vorlauf [ $^{\circ}C$ ]	85,00	85,00	85,00

**Tabelle 3.2:** Referenzwerte der Simulation zum Vergleich der verschiedenen Reaktoren während der Hydratation

Um die Sensitivität:

- des Druckverlustes des Trägergases über die Betthöhe,
- des notwendigen Reaktorvolumens und
- des Wärmedurchgangskoeffizienten

für den Entladeprozess zu ermitteln wird die Partikelgröße  $d_p$ , der Eintrittswassergehalt des Trägergases  $y_{H_2O}$  und die Reaktionstemperatur  $T_b$  um bis zu 20 % um den vom Referenzwert variiert.

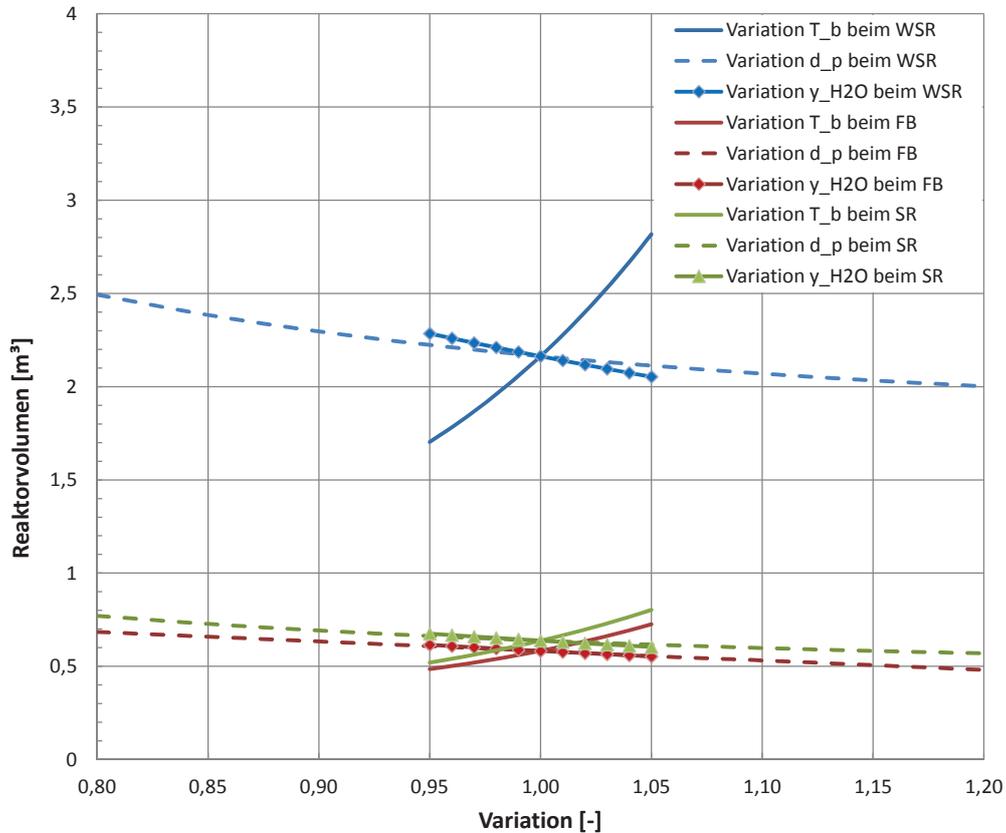


**Abbildung 3.20:** Druckverluste beim Entladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur  $T_{Ref} = 80^\circ\text{C}$ , des Durchmessers der Partikel  $d_{p-Ref} = 0,5\text{ mm}$  und des Wassergehalts im Trägergas  $y_{H_2O-Ref} = 30\text{ Vol}\%$

Über die Höhe einer Schüttung mit Feststoff oder über das Wirbelbett stellt sich ein Druckverlust beim Durchströmen des Trägergases im Reaktors ein. Der Verlust liegt beim Festbettreaktor und Schneckenreaktor auf einem Niveau von ca. 32 bis 66 Pascal. Beim Wirbelschichtreaktor ist der Druckverlust beim Entladeprozess verglichen mit dem Druckverlust beim Ladeprozess in etwa gleich hoch und liegt zwischen 4620 und 4696 Pascal.

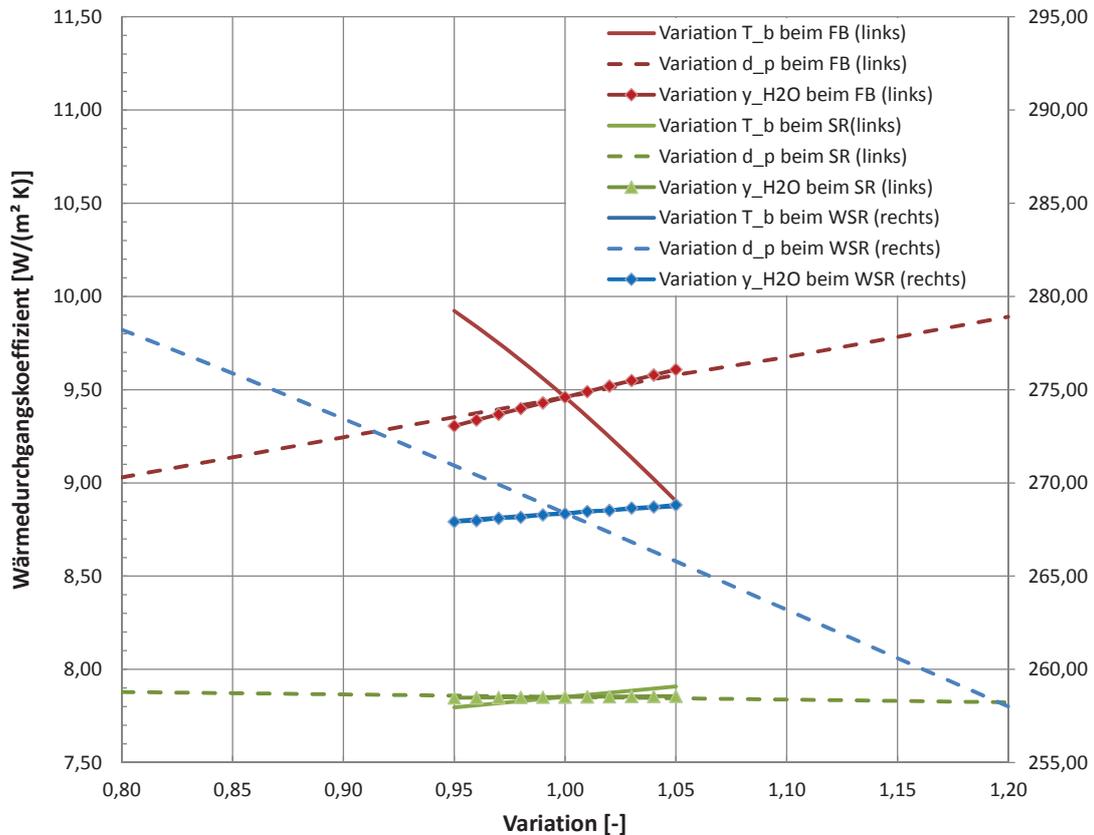
Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass der Einfluss einer Änderung der Reaktionstemperatur  $T_b$  beim Festbettreaktor und Schneckenreaktor in absoluten Zahlen kaum ins Gewicht fällt. Eine ausgeprägte Sensitivität weist jedoch der Wirbelschichtreaktor in Bezug auf die Variation von  $T_b$  auf. Der Druckverlust durch die Temperaturvariation verhält sich umgekehrt proportional zum Ladeprozess.

Speziell bei der Betrachtung der Druckverluste zeichnet sich der Festbettreaktor und Schneckenreaktor gegenüber dem Wirbelschichtreaktor aus.



**Abbildung 3.21:** Reaktorvolumen beim Entladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur  $T_{Ref} = 80^\circ\text{C}$ , des Partikeldurchmessers  $d_{p-Ref} = 0,5\text{mm}$  und des Wassergehalts im Trägergas  $y_{H_2O-Ref} = 30\text{Vol}\%$

Eine wichtige Größe für die Bewertung von chemischen Reaktoren ist das notwendige Reaktorvolumen. Dieses hat einen erheblichen Einfluss auf die Anlagengröße und in weiterer Folge auf die Investitionskosten einer Anlage zur Speicherung von Wärme mittels einer chemischen Reaktion. Das Reaktorvolumen des Wirbelschichtreaktors ist definiert als das Volumen des Wirbelbetts plus die fünffache Höhe des Wirbelbetts. Ein Vergleich der Abbildung 3.21 mit Abbildung 3.18 zeigt, dass speziell beim Wirbelschichtreaktor das notwendige Volumen viel geringer ist. Dies ist auf die Verbesserung der Kinetik bei der Hydratation zurückzuführen. Wie die Tabelle 2.1 zeigt wird die Kinetik bei der Hydrationsreaktion vom Partialdruck des Wassers beeinflusst. Speziell beim Wirbelschichtreaktor tritt dieser Effekt auf, da sich durch den hohen Trägergasmassenstrom ein höherer Partialdruck des Wassers im Reaktor einstellt als bei den beiden anderen Reaktortypen. Das Reaktorvolumen, weist die höchste Sensitivität gegenüber der Temperatur auf. Die Ergebnisse der Abbildung 3.21 verhalten sich umgekehrt proportional zu den Ergebnissen aus Abbildung 3.18. Dies bedeutet, dass eine Änderung des Temperaturniveaus (Änderung des Reaktorvolumens) einen erheblichen Einfluss auf die Investitionskosten hat. Die Sensitivitätsanalyse über den Partikeldurchmesser  $d_p$  und den Partialdruck von Wasser weisen ähnliche Steigungen auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Sensitivität des Reaktorvolumens nur indirekt durch die Variation des Partikeldurchmessers beeinflusst wird. Die Änderung des Partikeldurchmessers beeinflusst die Lockerungsgeschwindigkeit und dies hat wiederum einen Einfluss auf den Massenstrom des Trägergases, da das Verhältnis von  $u_0$  zu  $u_L$  fix vorgegeben ist. Es lässt sich erkennen, dass durch die Erhöhung des Partikeldurchmessers der Partialdruck des Wassers im Reaktor gesteigert wird und sich in weiterer Folge ein positiver Effekt auf die Kinetik einstellt.



**Abbildung 3.22:** Wärmedurchgangskoeffizient beim Entladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur  $T_{Ref} = 80\text{ °C}$ , des Partikeldurchmessers  $d_{p-Ref} = 0,5\text{ mm}$  und des Wassergehalts im Trägergas  $y_{H_2O-Ref} = 30\text{ Vol\%}$

Um die Sensitivität des Wärmedurchgangskoeffizienten zu bewerten wird

- die Reaktionstemperatur um  $\pm 5\%$ ,
- der Partikeldurchmesser um  $\pm 20\%$  und
- der Volumenanteil des Wassers im Trägergas um  $\pm 5\%$

variiert. Die Werte für den Wärmedurchgangskoeffizienten sind verglichen zu den Ergebnissen aus Abbildung 3.19 in einem ähnlichen Bereich. Die Werte betragen im Referenzpunkt

- ca.  $9,5\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  für den Festbettreaktor,
- ca.  $7,9\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  für den Schneckenreaktor und
- ca.  $268\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  für den Wirbelschichtreaktor.

Die Sensitivität gegenüber dem Volumenanteil an Wasser im Trägergas ist beim Festbettreaktor am stärksten ausgeprägt, da dieses den Partialdruck des Wassers im Reaktor beeinflusst und somit auch die Verweilzeit. Für die Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten des Festbettreaktors wird die Gleichung 3.15 verwendet. Die Variable  $t$  stellt die Verweilzeit des Gutes auf der Heizfläche dar und steht in direktem Zusammenhang mit der Verweilzeit  $\tau$ . Weder beim Schneckenreaktor noch beim Wirbelschichtreaktor sind derartige Abhängigkeiten zu erkennen. Jedoch wird der Wärmedurchgangskoeffizient in einem weitaus geringeren Ausmaß durch die Stoffeigenschaften des Trägergases beeinflusst.

Die Variation des Partikeldurchmessers  $d_p$  zeigt, dass sich die Wärmedurchgangskoeffizienten für jeden Reaktortyp unterschiedlich verhalten. Beim Festbettreaktor ist die Steigerung des Wärmedurchgangskoeffizienten bei größerem Partikeldurchmesser auf die Veränderung der Lockerungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Da das Verhältnis  $u_0$  zu  $u_L$  fixiert ist steigert sich der Trägergasmassenstrom. Daraus folgt, dass sich der Partialdruck im Reaktor erhöht und sich somit die Verweilzeit des TCSM im Reaktor verringert. Dies hat einen positiven Effekt auf den Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_b$  (siehe Gleichung 3.15). Im Vergleich dazu weist der Schneckenreaktor keine Sensitivität gegenüber einer Änderung des Partikeldurchmessers auf. Der Wirbelschichtreaktor verhält sich ähnlich der im Abschnitt 3.3.9 beschriebenen Abbildung 3.9.

Der Festbettreaktor weist bei der Variation der Reaktortemperatur eine starke Sensitivität auf. Bei Steigerung der Temperatur steigt der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_{ws}$ , jedoch fällt der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_b$  in weitaus höherem Ausmaß (siehe Gleichung 3.9 und 3.15). Bei den anderen Reaktortypen ist kaum eine Auswirkung zu sehen. Die Ergebnisse des Wirbelschichtreaktors für die Variation der Temperatur und des Volumenanteils des Wasser am Trägergas sind sehr ähnlich. Dadurch können die beiden Kurven im Diagramm kaum unterschieden werden.

Für weitere Betrachtungen in dieser Arbeit wird der Wirbelschichtreaktor ausgewählt, da er

- auf Grund der guten Durchmischung homogene Reaktionsbedingungen gewährleistet und
- es durch den hohen Wärmedurchgangskoeffizienten zu keiner wärmeseitigen Limitierung kommt.

# Kapitel 4

## Prozessintegration

Nach der Wahl eines geeigneten Reaktorsystems mit einer möglichst hohen Effizienz für die TCS von Wärme verlagert sich der Fokus auf mögliche Prozessführungen. Grundvoraussetzung ist, dass zur Wärmespeicherung eine heterogene (Gas/Feststoff) Reaktion verwendet wird. Unter diesen Umständen ist es zweckmäßig das gasförmige Edukt (Wasser) mittels eines Trägergases (Inertgas oder Luft) in den Wirbelschichtreaktor einzubringen. Speziell bei Verwendung von Luft als Trägergas ist es sinnvoll das Prozesssystem offen auszuführen. Im Verlauf dieses Kapitels wird die Prozessintegration anhand eines Wirbelschichtreaktors erläutert. Als Wärmequelle wird ein Zementwerk gewählt. Dieses stellt einen Abgasstrom mit einer Temperatur von 370 °C zur Verfügung.

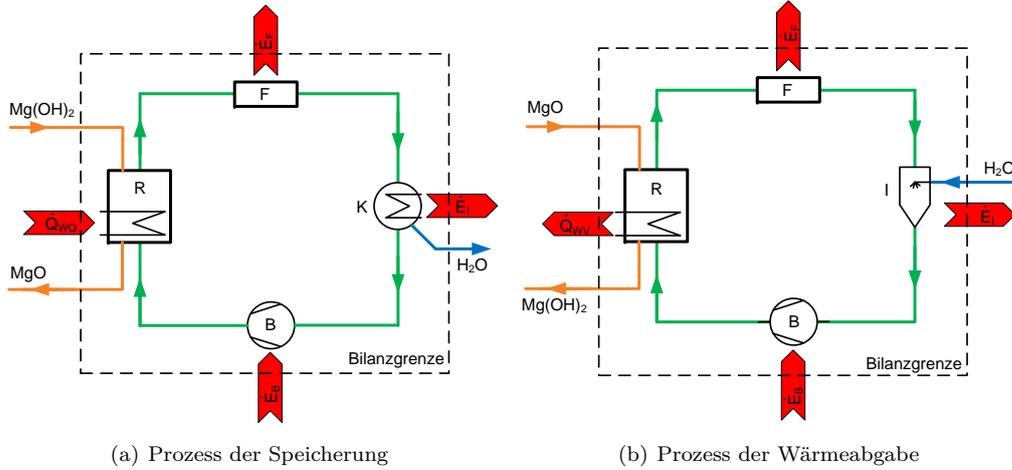
Für einen Vergleich mit bereits installierten Abwärmenutzungssystemen in Zementwerken sei auf die Daten aus der Literatur verwiesen [78]. In dieser Publikation wurde ein typischer Produktionsprozess von Zement betrachtet. Der gesamte Energiebedarf für den Herstellungsprozess wird zu 25 % durch elektrischen Strom und zu 75 % durch Wärme gedeckt. Die anfallende Abwärme kann mittels eines ORC- oder Wasser-Dampf-Prozesses genutzt werden. Diese beiden Systeme werden miteinander verglichen. Das Wasser-Dampf System ist auf Grund seines energetischen Wirkungsgrades von 23,58 % dem ORC-Prozess mit einem Wirkungsgrad von nur 17,5 % aus technischer Sicht überlegen. Durch den höheren ökonomischen Aufwand für Installation und Equipment beim Wasser-Dampf-Prozess kann jedoch keine eindeutige Aussage getroffen werden, welches System zu bevorzugen ist. Dies muss immer durch eine detailliertere Betrachtung, die auch marktrelevante Daten miteinbezieht, entschieden werden.

Für die verschiedenen Prozesssimulationen werden folgende Annahmen getroffen:

- Die thermochemische Reaktion erfolgt unter konstanten Druckbedingungen im Reaktor
- Einflüsse durch kinetische und potentielle Energien werden vernachlässigt
- Bei der Lagerung des TCSM wird angenommen, dass keine chemische Reaktion stattfindet
- Gleiche Umsatzraten für den Prozess der Wärmespeicherung / Wärmeversorgung

### 4.1 Definition des energetischen und exergetischen Wirkungsgrades für die TCS Prozesse

Um die Effizienz der TCS in energetischer und exergetischer Sicht zu bestimmen, ist es nötig sich über Bilanzgrenzen Gedanken zu machen. Erst durch eine sinnvolle Wahl dieser können Ergebnisse erreicht werden, die einer fundierten Prüfung standhalten. Im vorliegenden Fall sind die Bilanzgrenzen für einen allgemeinen Prozess so gewählt, dass alle von außen zugeführten Energien und Exergien sichtbar sind. Die Bilanzgrenzen sind in Abbildung 4.1 als strichlierte Linien dargestellt.



**Abbildung 4.1:** Darstellung der Bilanzgrenzen für die Ermittlung des energetischen und exergetischen Wirkungsgrads

Durch die Betrachtung des allgemeinen Prozesses der TCS ist es möglich eine Energie- und Exergieanalyse abzuleiten. Das System besteht aus einem Trägertgasstrom (grün) mit dem die Fluidisierung sowie der Transport des gasförmigen Eduktes erfolgt und aus dem thermochemischen Speichermedium (orange). Die Wärme  $\dot{Q}_{WQ}$  wird durch eine Wärmequelle dem Reaktor zugeführt oder vom Reaktor auf einen Wärmeverbraucher  $\dot{Q}_{WV}$  übertragen.

Der Ladeprozess für eine thermochemische Speicherung von Wärme ist links in Abbildung 4.1 dargestellt. Aus dieser Darstellung kann der energetische Wirkungsgrad wie folgt definiert werden. Die entstehende Reaktionsenthalpie im Reaktor  $\Delta\dot{H}_R$  ist als Nutzen dieses Prozesses anzusehen und wird durch die in den Reaktor eingebrachte Wärme  $\dot{Q}_{WQ}$ , die durch das Gebläse zugeführte Energie  $\dot{E}_B$  und die sensible Wärme des thermochemischen Speichermediums  $\Delta\dot{H}_{Mg(OH)_2}$  dividiert.

$$\eta_L = \frac{\text{Gespeicherte Energie im TCSM}}{\text{Energieeintrag in das System}} = \frac{\Delta\dot{H}_R}{\dot{Q}_{WQ} + \dot{E}_B + \Delta\dot{H}_{Mg(OH)_2}} \quad (4.1)$$

Zur Erläuterung des Prozesses zur Versorgung eines Wärmeverbrauchers sei auf die Abbildung 4.1 rechts verwiesen. Dabei ist der Nutzen die im Reaktor abgeführte Wärme  $\dot{Q}_{WV}$  und diese wird dividiert durch die entstehende Reaktionsenthalpie  $\Delta\dot{H}_R$ , sowie die durch das Gebläse zugeführte Energie  $\dot{E}_B$  und die sensible Wärme des thermochemischen Speichermediums  $\Delta\dot{H}_{MgO}$ . Dadurch lässt sich der energetische Wirkungsgrad wie folgt definieren:

$$\eta_{EL} = \frac{\text{Freigesetzte Energie im System}}{\text{Energieeintrag in das System}} = \frac{\dot{Q}_{WV}}{\Delta\dot{H}_R + \dot{E}_B + \Delta\dot{H}_{MgO}} \quad (4.2)$$

Aus der Abbildung 4.1 lassen sich auch die exergetischen Wirkungsgrade entwickeln. Die gespeicherte Exergie in Form der Reaktionsexergie  $\Delta\dot{E}_R$  wird durch die zugeführte Exergie der Wärmequelle  $\dot{E}_{WQ}$ , des Gebläses  $\dot{E}_B$  und die Exergie der Wärme des thermochemischen Speichermediums  $\Delta\dot{E}_{Mg(OH)_2}$  dividiert. Daraus ergibt sich der exergetische Wirkungsgrad für den Ladeprozess.

$$\psi_L = \frac{\text{Gespeicherte Exergie im TCSM}}{\text{Exergieeintrag in das System}} = \frac{\Delta\dot{E}_R}{\dot{E}_{WQ} + \dot{E}_B + \Delta\dot{E}_{Mg(OH)_2}} \quad (4.3)$$

Der exergetische Wirkungsgrad für die Versorgung eines Wärmeverbrauchers ergibt sich wie folgt.

$$\psi_{EL} = \frac{\text{Freigesetzte Exergie im System}}{\text{Exergieeintrag in das System}} = \frac{\dot{E}_{WV}}{\Delta\dot{E}_R + \dot{E}_B + \Delta\dot{E}_{MgO}} \quad (4.4)$$

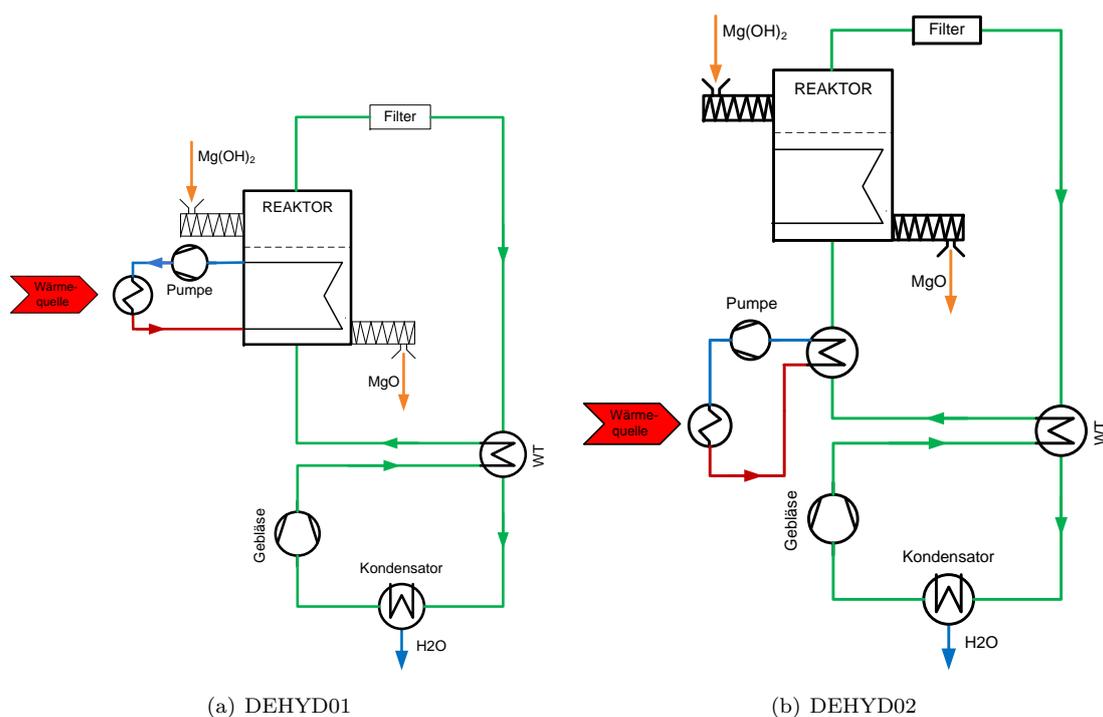
Der Wärmeverbraucher wird mit Exergie  $\dot{E}_{WV}$  versorgt.

## 4.2 Geschlossener Prozess

Grundsätzlich kann bei der Prozessführung zwischen offenen und geschlossenen Systemen unterschieden werden. In diesem Abschnitt wird die geschlossene Prozessführung näher erläutert. Das Trägergas, welches das gasförmige Edukt transportiert wird immer wieder im Kreis geführt. Dadurch kommt das Trägergas nie in direkten Kontakt mit der Umgebung.

### 4.2.1 Der Prozess der Wärmespeicherung

Die in diesem Abschnitt betrachteten Systeme unterscheiden sich durch die Art der Wärmeeinbringung in den Reaktor. Diese sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Der orange Pfeil stellt das TCSM ( $\text{MgO} / \text{Mg}(\text{OH})_2$ ) dar. Bei der Umwandlung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in  $\text{MgO}$  wird das gasförmige Produkt  $\text{H}_2\text{O}$  mittels des Trägergases (grüner Pfeil) aus dem Reaktor transportiert und anschließend im Kondensator wieder vom Trägergas abgetrennt. Der blaue und rote Pfeil stellen das Wärmeträgermedium dar. Bei der Variante „DEHYD01“ wird die Wärme direkt über einen Wärmeträgerkreislauf in den Reaktor eingebracht. Bei der Variante „DEHYD02“ wird die notwendige Wärme zur Deckung der Reaktionsenthalpie durch das Trägergas eingebracht. Hierfür wird die Wärme mittels eines Wärmeträgermediums über einen Wärmetauscher dem Trägergas zugeführt.



**Abbildung 4.2:** Untersuchte Prozesskonfigurationen für die Wärmespeicherung bei geschlossener Prozessführung

Der Referenzpunkt der Sensitivitätsanalyse für den Ladeprozess mit Wärme ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Einige Parameter sind spezifisch für den jeweiligen Reaktor. Daraus ergeben sich z.B. Unterschiede bei der Betthöhe oder beim Verhältnis der Leerrohrgeschwindigkeit  $u_0$  zur Lockerungsgeschwindigkeit  $u_L$ .

	Prozessintegration	DEHYD01	DEHYD02
Betthöhe [m]		0,80	0,20
Reaktionstemperatur [°C]		315,00	315,00
Partikeldurchmesser [mm]		1,15	1,15
$u_0$ zu $u_L$		3,00	berechnet
Anteil von MgO am Eintrittsstrom [vol %]		20,00	20,00
Anteil von MgO am Austrittsstrom [vol %]		80,00	80,00
Thermochemisches Speichermaterial			
Temperatur [°C]		25,00	25,00
Wärmetauscher			
Temperatur RG-Eintritt [°C]		370,00	370,00
Übertragene Wärmeleistung [kW]		500,00	500,00

**Tabelle 4.1:** Referenzwerte der Simulation zum Vergleich der verschiedenen Prozesskonfigurationen während der Dehydratation

### Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für die Wärmespeicherung beim geschlossenen Prozess

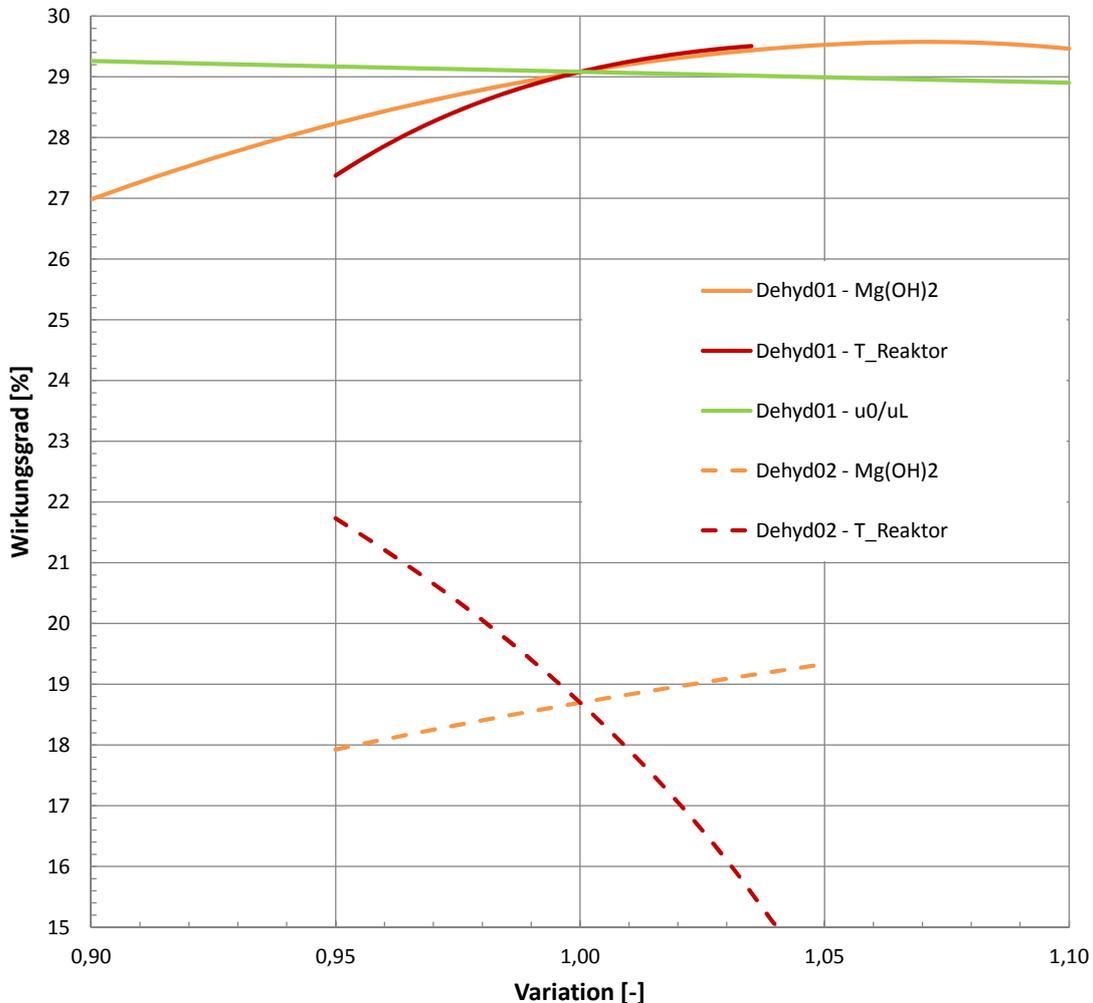
Erst durch eine genaue Betrachtung inwieweit die Variation verschiedener Prozessparameter den Wirkungsgrad verändert, kann eine fundierte Aussage bezüglich der Anwendbarkeit der beiden betrachteten Prozesskonfigurationen aus Abbildung 4.2 getroffen werden. Die beiden Systeme unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Zufuhr an benötigter Wärme für den Ladeprozess. Als veränderbare Prozessgrößen werden der Anteil an reagierbarem thermochemischen Speichermaterial am Eintritt des Reaktors, die Reaktionstemperatur und das Verhältnis von Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit gewählt. In Abbildung 4.3 wird ersichtlich, dass der Wirkungsgrad im Referenzpunkt bei der Variante mit direkter Wärmezufuhr (im Reaktor) um ca. 10 Prozentpunkte höher ist als bei der Vergleichsvariante.

Die Steigerung des Verhältnisses  $u_0/u_L$  beim Prozess „DEHYD01“ verringert den Gesamtwirkungsgrad, da die Steigerung eine Erhöhung der Gebläsearbeit nach sich zieht und sonst zu keinen positiven Effekten in energetischer Sicht führt. Bei der Variante „DEHYD02“ wird keine Sensitivitätsanalyse zum Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit durchgeführt, da dieses Verhältnis durch die benötigte Wärme für den Ladeprozess vorgegeben ist. Der notwendige Trägergasmassenstrom berechnet sich aus der benötigten Energie, die dem System zuzuführen ist. Dieses System ist durch die Lockerungsgeschwindigkeit nach unten und durch die Austragsgeschwindigkeit nach oben begrenzt.

Die Änderung der Reaktionstemperatur zeigt gegensätzliche Verhaltensweisen bei den beiden betrachteten Varianten. Wird beim Prozess „DEHYD01“ die Reaktionstemperatur gesteigert, so steigen die sensiblen Verluste durch das erhöhte Temperaturniveau des Produktes (TCSM) am Austritt. Durch die Erhöhung der Temperatur wird jedoch auch die Reaktionskinetik beeinflusst. Dies führt zu einer Verringerung der erforderlichen Verweilzeit und bei einem konstanten Verhältnis von Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit (verringertes Reaktorquerschnitt) zu einem kleineren Trägergasmassenstrom und zu einer niedrigeren Gebläseleistung. In der Summe betrachtet überwiegt der positive Effekt der geringeren Gebläsearbeit und somit steigt der Wirkungsgrad bei einer Erhöhung der Temperatur bei der Variante „DEHYD01“. Ein gegensätzliches Verhalten ist beim Prozess „DEHYD02“ zu beobachten. Hier ist der Wirkungsgrad bei niedrigen Reaktionstemperaturen (299,25 °C) am höchsten (21,8 %). Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur wird mehr Energie benötigt. Diese wird im Wesentlichen durch den Trägergasmassenstrom bereitgestellt. Eine höhere Temperatur im Reaktor erfordert einen höheren Trägergasmassenstrom und damit steigt die Gebläseleistung.

Bei Erhöhung des Anteils an Magnesiumhydroxid im Eintrittsstrom zeigt sich eine ähnliche Entwicklung des Wirkungsgrads wie für die beiden betrachteten Varianten. Bei der Variante „DE-

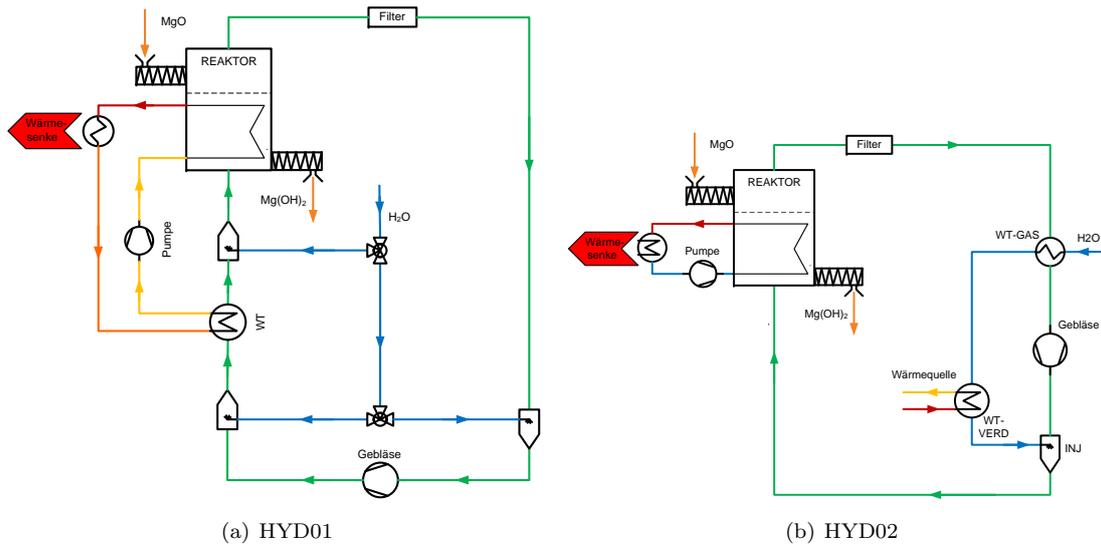
HYD01“ führt die Steigerung zu einer Erhöhung der Verweilzeit und somit zu einer Vergrößerung des Reaktorquerschnitts. Dadurch wird bei konstantem Verhältnis  $u_0/u_L$  eine höhere Gebläseleistung benötigt. Dem gegenüber steht die Reduktion der sensiblen Verluste durch den verringerten Massenstrom von nicht reagiertem TCSM. Bis zu einem Anteil von 85,6 % Magnesiumhydroxid im Eintrittsstrom wirkt sich die Steigerung positiv auf den Wirkungsgrad aus. Erst bei Erreichen des maximalen Wirkungsgrades von 29,6 % fällt dieser wieder, da die benötigte Gebläsearbeit im Verhältnis stärker steigt als die sensiblen Verluste sinken. Bei der Variante „DEHYD02“ ist das Verhältnis von Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit nicht konstant sondern steht in Korrelation zur benötigten Reaktionsenthalpie. Durch die Steigerung des Anteils an Magnesiumhydroxid folgt demnach eine Steigerung des Trägergasmassenstroms und eine Steigerung der benötigten Gebläsearbeit. Im Gegensatz dazu fallen aber die sensiblen Verluste des TCSM am Austritt des Reaktors dadurch, dass im Verhältnis zur Reaktionsenthalpie weniger TCSM benötigt wird (durch Erhöhung des Massenstroms an umsetzbarem Material). Die Variation bis zum dimensionslosen Wert 1,1 ist nicht möglich, da der Variationsbereich in der Variante „DEHYD02“ auf Grund der gewählten Prozesskonfiguration wesentlich eingeschränkter ist als bei der Variante „DEHYD01“.



**Abbildung 4.3:** Effizienz der Wärmespeicherung über die Variation der Reaktortemperatur  $T_{Reaktor}$ , des Anteils an MgO am TCSM Eintrittsstrom und des Verhältnisses Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit  $u_0/u_L$

### 4.2.2 Der Prozess der Versorgung mit Wärme

Die betrachteten Systeme in Abbildung 4.4 unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Bereitstellung der Wärme, die zur Verdampfung des flüssigen Edukts Wasser benötigt wird. Bei der Variante „HYD01“ wird das flüssige Wasser (blaue Pfeile) in einen Injektor eingebracht und durch die thermische Energie des Trägergases (grüne Pfeile) verdampft. Um eine Kondensation des Wassers zu verhindern wird das Wasser in drei Stufen eingebracht. Zwischen den einzelnen Stufen wird Energie zugeführt. Bei der Variante „HYD02“ wird das flüssige Wasser mit Hilfe einer externen Wärmequelle (Temperaturniveau  $> 120\text{ °C}$ ) verdampft.



**Abbildung 4.4:** Untersuchte geschlossene Prozessführungen für die Versorgung eines Wärmeverbrauchers

Der Referenzpunkt der Sensitivitätsanalyse für den Ladeprozess mit Wärme ist in Tabelle 4.2 dargestellt. Einige Parameter sind spezifisch für den jeweiligen Reaktor. Daraus ergeben sich z. B. Unterschiede bei

- der Betthöhe,
- dem Volumenanteil von Wasser im Trägergasstrom beim Eintritt in den Reaktor und
- dem Druck des Trägergases nach dem Gebläse.

#### Ergebnisse:

Die Anwendbarkeit der beiden Prozesskonfigurationen aus Abbildung 4.4 lässt sich gut durch eine Sensitivitätsanalyse in Abbildung 4.5 darstellen. Zu diesem Zweck werden der Anteil an reagierbarem thermochemischen Speicheranmaterial am Eintritt des Reaktors, die Reaktionstemperatur und das Verhältnis von Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit als variable Parameter gewählt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Varianten ist die Art der Einbringung der Verdampfungswärme für das Edukt Wasser. Bei der Variante „HYD01“ wird ein Teil der Reaktionswärme dazu verwendet Wasser zu verdampfen wohingegen bei der Variante „HYD02“ die Verdampfungswärme aus einer externen Wärmequelle bereitgestellt wird. Der Wirkungsgrad im Referenzpunkt von „HYD02“ liegt bei 75,2 % und somit um ca. 4 % höher als bei Variante „HYD01“.

Beim Prozess „HYD02“ verringert die Steigerung des Verhältnisses  $u_0/u_L$  den Wirkungsgrad, da

	Reaktor	HYD01	HYD02
Betthöhe [m]		0,80	0,60
Reaktionstemperatur [°C]		95,00	95,00
Partikeldurchmesser [mm]		1,15	1,15
$u_0$ zu $u_L$		5,00	5,00
Anteil von MgO am Eintrittsstrom [vol %]		80,00	80,00
Anteil von MgO am Austrittsstrom [vol %]		20,00	20,00
Trägergas			
Druckseite Gebläse [bara]		1,50	1,35
Eintrittswassergehalt Reaktor [Vol %]		15,5*	18,00
Thermochemisches Speichermaterial			
Eintrittstemperatur [°C]		25,00	25,00
Wärmetauscher			
Temperatur Rücklauf [°C]		45,00	45,00
Temperatur Vorlauf [°C]		85,00	85,00

**Tabelle 4.2:** Referenzwerte der Simulation zum Vergleich der untersuchten Prozesskonfigurationen für die Versorgung eines Wärmeverbrauchers (\* Wert wird über das Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit berechnet)

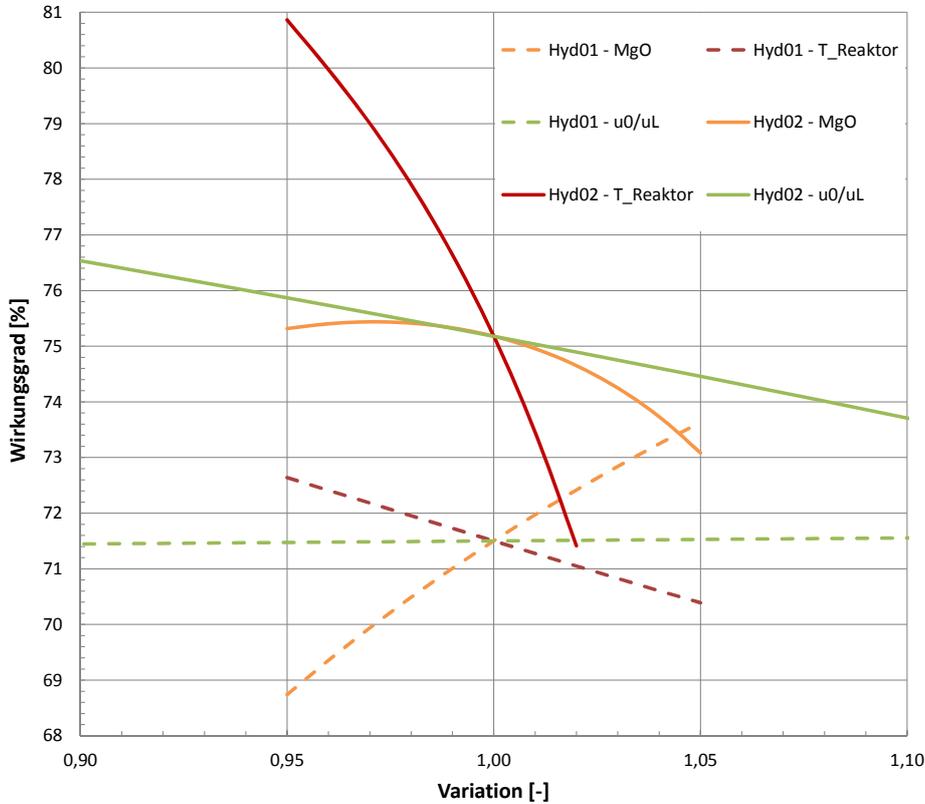
diese eine Erhöhung der Gebläsearbeit bewirkt und sonst zu keinen nennenswerten positiven Effekten (energetisch) führt. Bei der Variante „HYD01“ zeigt sich, dass ebenfalls die Gebläsearbeit aufgrund des erhöhten Massenstroms ansteigt, jedoch sinken die Verluste, die den Reaktor betreffen durch eine Verringerung der Verweilzeit und somit stellt sich über die Variation ein annähernd konstanter Wirkungsgrad ein. Dies ist dadurch begründet, dass sich der Partialdruck des Wassers im Reaktor erhöht. Die zugeführte Wassermenge wird über die Sättigungstemperatur nach den Injektoren definiert.

Eine Änderung der Reaktionstemperatur zeigt eine ähnliche Tendenz bei der Entwicklung des Wirkungsgrades, wobei eine größere Steigerung bei Variante „HYD02“ zu beobachten ist. Grundsätzlich wird der Wirkungsgrad mit steigender Temperatur bei beiden Varianten geringer, da die Verluste durch das TCSM und die vergrößerte Verweilzeit (vergrößerter Reaktorquerschnitt → größerer Trägergasmassenstrom) zunehmen. Die geringere Steigerung bei Variante „HYD01“ ist durch die Veränderung des Wasserdampfpartialdrucks im Reaktor zu erklären ( $0,95 = 0,167$  bar;  $1,05 = 0,225$  bar). Dies verringert die Verweilzeit, welche durch die steigende Menge an injiziertem Wasser (definiert über die Sättigungstemperatur) hervorgerufen wird. Bei einer Steigerung der Reaktortemperatur steigt auch das Temperaturniveau nach dem Gaswärmetauscher (siehe Abbildung 4.4) und somit der Partialdruck des Wassers im Gasstrom. Dies übt zusammen mit der Temperatur im Reaktor Einfluss auf die Reaktionskinetik aus.

Steigt der Anteil an Magnesiumoxid im Eintrittsstrom zeigt sich ein gegensätzliches Verhalten bei der Entwicklung der Wirkungsgrade. Bei der Variante „HYD01“ sinken die sensiblen Verluste (austretender Strom an TCSM) mit steigendem Anteil an MgO. Gleichzeitig steigt die Verweilzeit an. Dadurch vergrößert sich das Reaktorvolumen und die durchströmte Fläche des Reaktors. Somit steigt die Gebläseleistung. Tendenziell liegt der maximale Wirkungsgrad bezogen auf Abbildung 4.5 weiter rechts. Dieser kann aber mit den getroffenen Prozesseinstellungen nicht erreicht werden, da die Variation der dimensionslosen Kennzahlen durch die getroffenen Prozesseinstellungen auf 1,05 begrenzt ist. Im Gegensatz dazu ist bei Variante „HYD02“ das Wirkungsgradmaximum von 75,4 % bei einem MgO-Anteil von 76,8 % erreicht. Der Wirkungsgrad wird im Wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt. Bei der Steigerung des MgO-Anteils im TCSM-Strom am Reaktoreintritt.

- erhöht sich einerseits die Verweilzeit, der Trägergasmassenstrom und somit die notwendige Gebläseleistung und
- andererseits verringert sich der sensible Verlust des TCSM am Austritt des Reaktors.

Links vom Maximum überwiegt der Effekt der geringeren Gebläsearbeit und rechts davon der Effekt der geringeren sensiblen Verluste des TCSM.



**Abbildung 4.5:** Effizienz der Wärmefreisetzung über die Variation der Reaktortemperatur  $T_{Reaktor}$ , des Anteils an MgO am TCSM-Eintrittsstrom und dem Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit  $u_0/u_L$

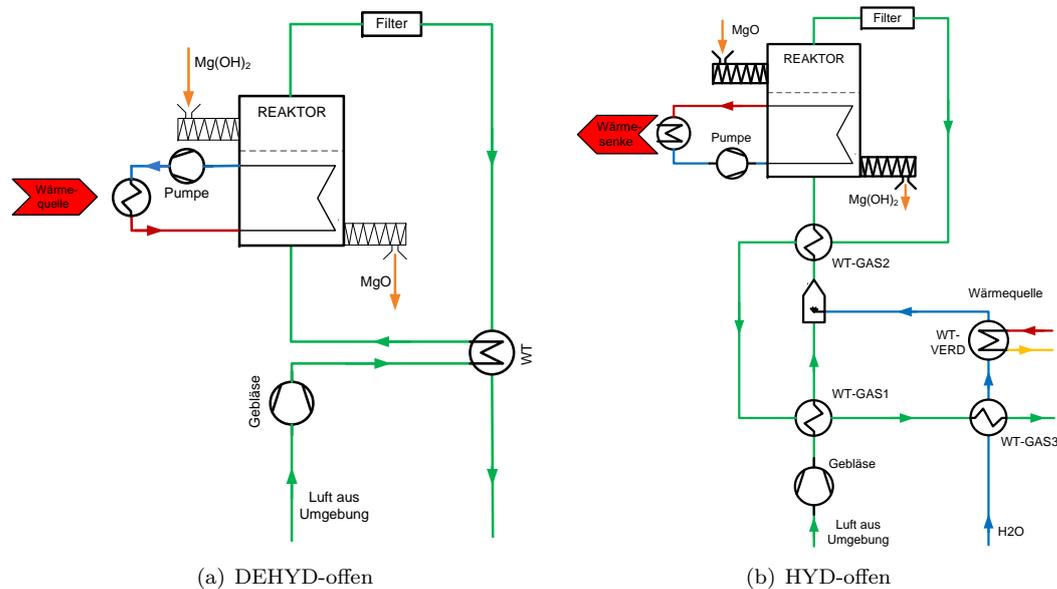
### 4.3 Offener Prozess

Bei der offenen Prozessführung wie in Abbildung 4.6 dargestellt wird das Trägergas nicht im Kreis geführt. Dadurch ist der Einsatz von Inertgas nicht sinnvoll, da bei dieser Prozessvariante das Gas an die Umgebung abgegeben wird. Aus diesem Grund wird als Trägergas Luft verwendet. Dies bietet zwei grundlegende Vorteile:

1. Luft ist jederzeit aus der Umgebung verfügbar und somit relativ günstig in der Bereitstellung.
2. Luft ist mit Wasser beladen. Somit muss nicht die gesamte benötigte Menge an Wasser zugeführt und verdampft werden.

Bei der Variante „DEHYD-offen“ wird das Trägergas (grüner Strom) über ein Gebläse verdichtet und mittels eines Wärmetauschers aufgewärmt bevor es in den Reaktor geleitet wird. Das austretende Trägergas mit entsprechendem Wasseranteil wird über einen Filter und einen Wärmetauscher in die Umgebung geleitet.

Beim Prozess der Wärmebereitstellung „HYD-offen“ wird dem Trägergas Luft nach einer Druckerhöhung durch ein Gebläse und einer Temperaturerhöhung durch einen Wärmetauscher „WT-GAS1“ zusätzlich gasförmiges Wasser hinzugefügt. Dieses Wasser wird durch die thermische Energie des austretenden Gasstromes mittels eines Wärmetauschers „WT-GAS3“ aufgewärmt und anschließend im „WT-VERD“ verdampft bevor es dem Trägergas hinzugefügt wird.



**Abbildung 4.6:** Untersuchte offene Prozessführungen. Links: Speichern von Wärme; rechts: Versorgung eines Wärmeverbrauchers

	Reaktor	DEHYD-offen	HYD-offen
Betthöhe [m]		0,80	0,80
Reaktionstemperatur [°C]		315,00	95,00
Partikeldurchmesser [mm]		1,15	1,15
$u_0$ zu $u_L$		3,00	5,00
Anteil von MgO am Eintrittsstrom [Vol %]		80,00	80,00
Anteil von MgO am Austrittsstrom [Vol %]		20,00	20,00
Tränergas			
Druckseite Gebläse [bara]		1,13	1,35
Eintrittswassergehalt Reaktor [Vol %]		1,3	18,00
Thermochemisches Speichermaterial			
Eintrittstemperatur [°C]		25,00	25,00
Wärmetauscher			
Temperatur Rücklauf [°C]		-	45,00
Temperatur Vorlauf [°C]		-	85,00
Temperatur RG-Eintritt [°C]		370,00	-
Übertragene Wärmeleistung [kW]		500,00	-

**Tabelle 4.3:** Referenzwerte der Simulation der untersuchten offenen Prozesskonfigurationen

Die Anwendbarkeit der offenen Prozessführung bei der thermochemischen Energiespeicherung soll mittels der in Abbildung 4.6 dargestellten Prozesse demonstriert werden. Zu diesem Zweck wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Für die Prozesskonfiguration „DEHYD-offen“ werden die folgenden Prozessparameter variiert:

- der Anteil an reagierbarem thermochemischen Speichermaterial (Feststoff) beim Eintritt in den Reaktor
- die Reaktionstemperatur im Reaktor

- das Verhältnis von Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit

Für die Prozesskonfiguration „HYD-offen“ werden die folgenden Prozessparameter variiert:

- der Anteil an reagierbarem thermochemischen Speichermaterial (Feststoff) beim Eintritt in den Reaktor
- die Reaktionstemperatur im Reaktor
- das Verhältnis von Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit
- der Anteil an Wasser im Trägergas beim Eintritt in den Reaktor
- der Druck des Trägergases nach dem Gebläse

Für die oben aufgezählten Parameter werden die Wirkungsgrade über die Variation der in Abbildung 4.7 beschriebenen Werte dargestellt. Im Gegensatz zum geschlossenen Prozess kann kein Inertgas als Trägergas benutzt werden, da dies zu einem enormen Verbrauch an Inertgas führen würde und somit einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage ausschließt. Somit muss Umgebungsluft als Trägergas verwendet werden. Dies ist jedoch problematisch, da eine gewisse Gefahr besteht, dass  $\text{CO}_2$  mit  $\text{MgO}$  zu  $\text{MgCO}_3$  reagiert.

Laut Literatur absorbiert  $\text{MgO}$  unter trockenen Bedingungen erst bei rund 300 - 400 °C  $\text{CO}_2$ . Jedoch beeinflusst die Anwesenheit von Wasser die Absorption von  $\text{CO}_2$  positiv. Dies konnte durch eine Forschungsarbeit gezeigt werden, die sich mit der Hydratation von  $\text{MgO}$  bei Verwendung unterschiedlicher Trägergase in einem Temperaturbereich von 40 bis 70 °C beschäftigte. Experimente mit  $\text{N}_2$  als Trägergas zeigten, dass Wasser nur an der Oberfläche von  $\text{MgO}$  adsorbiert wird. Hingegen verändert die Verwendung von  $\text{CO}_2$  als Trägergas die Reaktivität von  $\text{MgO}$ , da sich hydriertes Magnesiumcarbonat  $\text{MgCO}_3$  bildet. Es konnte weiters gezeigt werden, dass verschiedene mikrostrukturelle Faktoren für dieses Verhalten verantwortlich sind [129].

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass die technische Machbarkeit einer Konfiguration mit Umgebungsluft bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht ausreichend untersucht wurde.

Die Konfiguration zur offenen Wärmespeicherung „DEHYD-offen“ hat gegenüber der geschlossenen Variante „DEHYD01“ den Vorteil, dass kein Kondensator benötigt wird. Beim Vergleich der Ergebnisse von Abbildung 4.3 und 4.7 wird ersichtlich, dass die Verhaltensweise des Wirkungsgrades bei Variation der verschiedenen Parameter ähnlich ist und somit sei hier auf die Erläuterungen aus Abschnitt 4.2.1 verwiesen. Die Wirkungsgrade der Referenzpunkte befinden sich auf einem ähnlichen Niveau. Dies ist auf die ähnlichen Stoffparameter von Stickstoff und Luft zurückzuführen. Die Verwendung unterschiedlicher Trägergase wird in Abschnitt 4.6 diskutiert und deswegen sei an dieser Stelle darauf verwiesen.

Die offene Konfiguration der Wärmeversorgung „HYD-offen“ kann am ehesten mit der geschlossenen Konfiguration „HYD02“ verglichen werden. Jedoch zeigt sich, dass eine sehr viel aufwendigere Prozessführung des Trägergases am Austritt des Reaktors (über 3 WT) notwendig ist, um die sensible Energie dieses Stroms noch nutzen zu können. Aus den Abbildungen 4.5 und 4.7 ist ersichtlich, dass die geschlossene Variante „HYD02“ im Referenzpunkt einen um ca. 51 % höheren Wirkungsgrad aufweist.

Im Folgenden wird die Sensitivitätsanalyse der offenen Prozesskonfiguration „HYD-offen“ erläutert. Die Steigerung des Verhältnisses  $u_0 / u_L$  beeinflusst den Wirkungsgrad negativ, da sie sowohl eine Erhöhung der Gebläsearbeit (erhöhter Massenstrom) als auch eine Erhöhung der Wärmezufuhr im Verdampfer nach sich zieht. Die erhöhte Wärmezufuhr im Verdampfer ist nötig, um einen konstanten Partialdruck des Wassers im Trägergas vor dem Eintritt in den Reaktor zu gewährleisten (starker Einfluss auf die Kinetik/Verweilzeit).

Die Steigerung der Reaktionstemperatur bedingt eine Vergrößerung des Reaktorquerschnitts. Somit ist ein größerer Trägergasmassenstrom notwendig, um das konstante Verhältnis  $u_0 / u_L$  zu gewährleisten. Dies wiederum beeinflusst die zugeführte Gebläsearbeit und die zugeführte Wärme für die Verdampfung des Wassers wie bereits vorhin erwähnt.

Bei Erhöhung des Magnesiumoxidanteils im Eintrittsstrom zeigt sich eine ähnliche Verhaltensweise

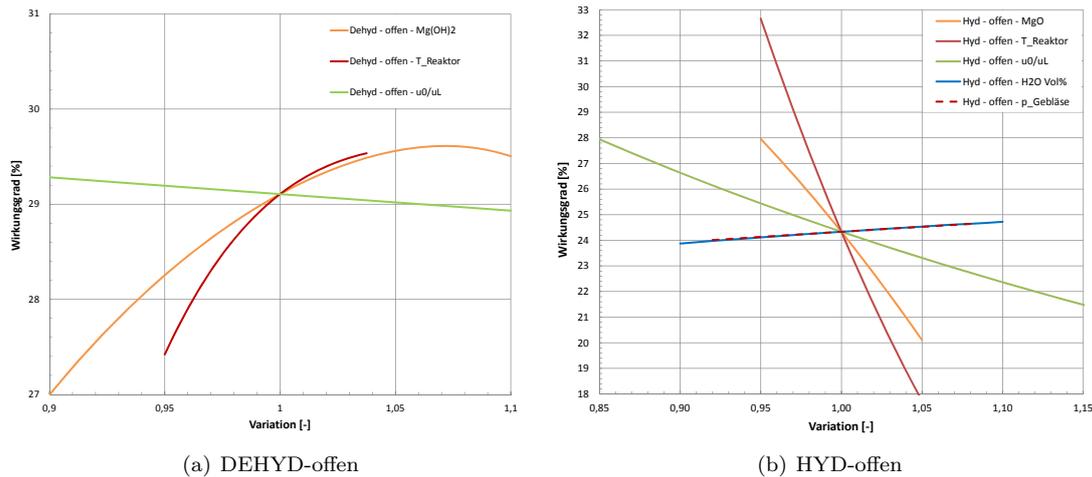
wie bei den beiden zuvor beschriebenen Parametervariationen des Verhältnisses  $u_0 / u_L$  und der Reaktionstemperatur.

Durch die Steigerung des Partialdrucks von Wasser im Trägergasmassenstrom vor dem Eintritt in den Reaktor kann der Wirkungsgrad geringfügig verbessert werden. Positiv wirkt sich eine Senkung der Verweilzeit aus, da dadurch weniger Trägergasmassenstrom benötigt wird. Dies führt zu einer Verringerung der zugeführten Gebläsearbeit. Die zugeführte Wärme im Verdampfer steigt jedoch leicht. Hier wirken zwei Effekte:

1. Bezogen auf den Trägergasmassenstrom wird mehr Wasser benötigt und somit mehr Verdampfungswärme (Erhöhung des Partialdrucks von Wasser)
2. Es verringert sich der Trägergasmassenstrom und somit auch der Wassermassenstrom (durch die Verringerung des Reaktorvolumens)

Der Effekt von Punkt 1 überwiegt jedoch und somit steigt schlussendlich die zugeführte Wärme im Verdampfer.

Ein ähnliches Verhalten wird durch eine Erhöhung des Drucks nach dem Gebläse erreicht. Dies ist dadurch begründet, dass auch eine Erhöhung des Partialdrucks stattfindet, weil bei der Simulation der Volumensanteil des Wassers am Trägergas vor dem Eintritt in den Reaktor konstant gehalten wird.



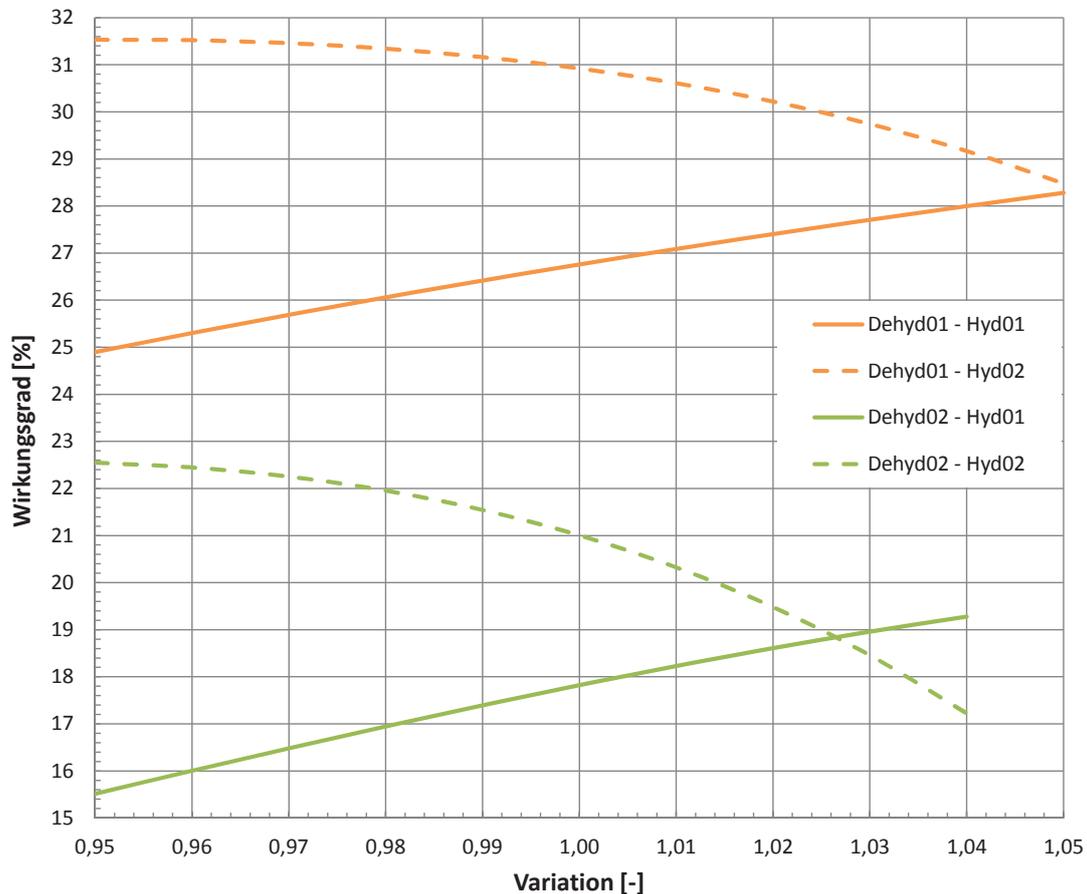
**Abbildung 4.7:** Wirkungsgrad über die Variation der Reaktortemperatur  $T_{Reaktor}$ , des Anteils an MgO am TCSM-Eintrittsstrom, des Verhältnisses Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit  $u_0/u_L$ , des Volumenanteils an  $H_2O$  im Trägergas beim Reaktoreintritt  $H_2O Vol\%$  und des Drucks des Trägergases nach dem Gebläse  $p_{Gebläse}$

## 4.4 Die gesamte Prozesskette

Bei der Betrachtung des Gesamtwirkungsgrads der Prozesskette fällt auf, dass die energetischen Wirkungsgrade nicht einfach multipliziert werden können, da im Speziellen beim Prozess der Hydratation zusätzliche Energie zugeführt wird. Daraus ergeben sich große Einflüsse auf den Gesamtwirkungsgrad, die eine Interpretation des Gesamtwirkungsgrads durch die einzelnen Prozesse nicht ermöglichen.

Die Abbildung 4.8 zeigt die Gesamtwirkungsgrade der vier geschlossenen Prozesskonfigurationen aus den Abbildungen 4.2 und 4.4. Es ist jede Konfiguration abgebildet. Die effizienteste Konfiguration besteht aus der Variante „Dehyd01 - Hyd02“. Dies ist bereits durch Betrachtung der Wirkungsgrade der einzelnen Prozesse ersichtlich. Die zweiteffizienteste Konfiguration ist die Kombination der beiden Varianten „Dehyd01“ und „Hyd01“. Speziell diese Konfiguration würde ab

einem Anteil von über 84 Gewichtsprozent reagierbarem TCSM eine bessere Effizienz erreichen. Ab welchem Punkt die eine oder die andere Prozesskette effizienter ist, kann erst durch Betrachtung der Effizienz des Gesamtwirkungsgrades klar identifiziert werden.



**Abbildung 4.8:** Effizienz von vier verschiedenen Prozessketten über die Variation des Anteils an nicht reagiertem TCSM am Eintritt des Reaktors

Die Prozessketten mit der Variante „Dehyd02“ weisen einen niedrigeren energetischen Wirkungsgrad auf. Nur mit zwei effizienten Einzelprozessen ist die Speicherung der Wärme und die Versorgung einer Wärmequelle aus thermodynamischer Sicht gut lösbar. Ein niedriger Wirkungsgrad bei einem Einzelprozess kann nur schwer durch die anschließende Prozesskette ausgeglichen werden. Somit ist es nötig jeden Prozess für sich auf sein energetisches Maximum zu optimieren.

## 4.5 Energie- und Exergieanalyse für ausgewählte Prozesskonfigurationen

Um eine Vergleichbarkeit mit anderen regenerativen Wärmespeicher-/Wärmeversorgungssystemen herzustellen, ist es zweckmäßig neben einer rein energetischen Betrachtung auch eine exergetische Sichtweise einzusetzen. Die Exergieanalyse ist neben oder in Verbindung mit einer Energieanalyse ein wertvolles Tool zur Bewertung der Effizienz von verschiedenen Prozessen. Dies beschränkt sich nicht nur auf die TCS sondern ist für viele Prozesse gültig, die in Verbindung mit der Thermodynamik stehen. Bei der Identifikation von thermodynamischen Verlusten in einem TES-System

ist die Exergieanalyse aussagekräftiger als die Energieanalyse. Ebenfalls kann sie bei der Ursachenforschung von Verlusten und der Optimierung von Prozesskonfigurationen sowie einzelner Prozesskomponenten unterstützend wirken.

Ähnliche Betrachtungen wurden bereits für ein offenes Sorptionsystem durchgeführt, welches sich seit 1996 in Betrieb in einer Schule in München befindet. Dieses System ist mit dem vorhandenen Fernwärmenetz verbunden und arbeitet mit 7000 kg Zeolith 13X als Speichermaterial. Die Speicherdichte liegt bei  $135 \text{ kWh/m}^3$ . Die Bewertung zeigt, dass die wesentlichen Energie- (76%) und Exergieverluste (79%) beim Prozess der Wärmebelastung auftreten. Bei der Betrachtung des Gesamtsystems ergibt sich ein Energiewirkungsgrad von 69 % und ein Exergiewirkungsgrad von 23 % [13]. Um die ermittelten Werte in Benchmarks zu fassen kann die folgende Tabelle 4.4 hilfreich sein.

Im Folgenden wird für die Varianten „Hyd02“ und „Hyd-offen“ eine Energie- und Exergieanalyse

Thermisches Speichersystem		$\eta$	$\psi$	Bemerkungen
sensibel		70%	40%	Aquifer [118]
latent		45%	2,2%	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [88]
Thermochemische Speicherung durch Sorption	geschlossen	50%	9%	$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [104]
	offen	69%	23%	Zeolith 13X [15]

**Tabelle 4.4:** Vergleich der Wirkungsgrade von verschiedenen thermischen Speichertypen

durchgeführt, um die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale in energetischer und exergetischer Sicht aufzuzeigen. Die Definition der Wirkungsgrade ist in Abschnitt 4.1 zu finden.

### 4.5.1 Energieanalyse

Die Werte in den Abbildungen 4.9 und 4.10 sind auf spezifische Größen bezogen. Dies erleichtert die Vergleichbarkeit der zwei betrachteten Varianten ohne dabei auf die Anlagengröße Rücksicht nehmen zu müssen. Die Werte sind auf den eintretenden festen Strom des Edukts bezogen.

Es zeigt sich, dass speziell der Unterschied des energetischen Wirkungsgrades mit mehr als 50 Prozentpunkten zwischen den Varianten „Hyd02“ und „Hyd-offen“ groß ist. Die Ursachen hierfür sind durch die Energieflussdiagramme gut zu erkennen.

Die gesamten Verluste von Variante „Hyd02“, wie in Abbildung 4.9 zu sehen ist, beziffern sich auf  $135,7 \text{ kJ/kg}$ . Mehr als 70 % der Gesamtverluste entfallen auf die sensiblen Verluste, welche durch die Lagerung und den Transport des TCSM entstehen. Die restlichen Verluste sind anteilmäßig relativ gering und somit würde eine Reduktion dieser Verluste kaum zu einer spürbaren Wirkungsgradverbesserung beitragen. Aus dem Energieflussbild wird deutlich, dass eine Absenkung der sensiblen Verluste zu einer signifikanten Wirkungsgradsteigerung führt.

Anders als bei Variante „Hyd02“ übersteigen die Verluste bei Variante „Hyd-offen“ bei Weitem die nutzbare Energie durch den Wärmetauscher. Dies ist dadurch begründet, dass  $2124,4 \text{ kJ/kg}$  an die Umgebung abgegeben werden und nur  $737,2 \text{ kJ/kg}$  an den Wärmetauscher des Verbrauchers. Die gesamten Verluste belaufen sich auf  $2251,2 \text{ kJ/kg}$ . Somit werden 94,4 % der Verluste durch den an die Umgebung austretenden Gasstrom hervorgerufen. Es wäre daher als erste Maßnahme eine energetische Nutzung dieses Abluftstromes vorzusehen. Dies ist jedoch auf Grund des geringen Temperaturniveaus nur schwer möglich.

Im Allgemeinen kann durch die Energiestromanalyse gezeigt werden, dass die geschlossene Prozessführung der offenen im Bereich der Wärmeversorgung weit überlegen ist.

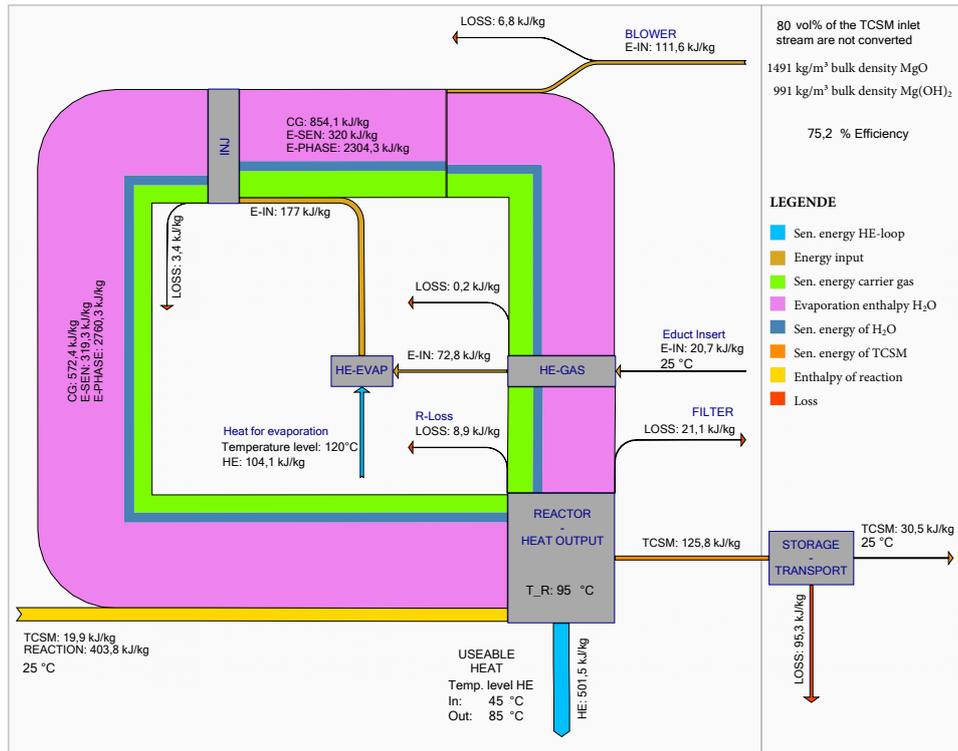


Abbildung 4.9: Energieflussdiagramm des Prozesses „Hyd02“ im Referenzpunkt

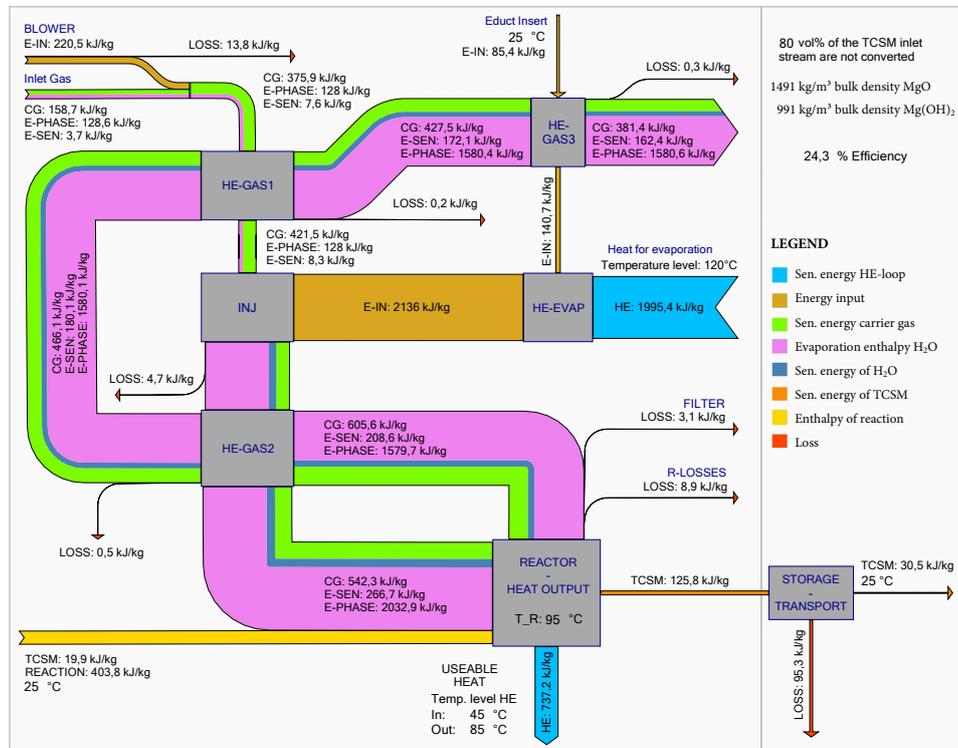


Abbildung 4.10: Energieflussdiagramm des Prozesses „Hyd-offen“ im Referenzpunkt

### 4.5.2 Exergieanalyse

Die Werte, der in den Abbildungen 4.11 und 4.12 betrachteten Systeme, sind in spezifischen Größen dargestellt  $[kJ/kg_{TCSM-fest}]$  und beziehen sich immer auf das Edukt des Prozesses. Somit ist eine Vergleichbarkeit der Systeme gegeben. Im Gegensatz zur Energieanalyse ist die Differenz der Wirkungsgrade zwischen den Varianten „Hyd02“ mit 13,4 % und „Hyd-offen“ mit 8,5 % Prozent gering. Die Ursachen hierfür lassen sich gut beim Vergleich der beiden Abbildungen 4.10 und 4.12 erkennen.

Bei der Variante „HYD02“ entstehen die größten Verluste im Reaktor mit 265 kJ/kg. Dies sind ca. 69 % der Gesamtverluste (384,4 kJ/kg). Dem gegenüber sind bei der Variante „HYD-offen“ die größten Verluste im Injektor mit 282,3 kJ/kg zu finden. Diese entsprechen jedoch nur ca. 38 % der Gesamtverluste (741,7 kJ/kg). Die wesentlichen Exergieverluste entstehen im Gebläse, Injektor, Verdampfer und Reaktor.

Der im Vergleich zum energetischen Wirkungsgrad relativ niedrige exergetische Wirkungsgrad lässt sich durch die Tatsache erklären, dass die Gleichgewichtstemperatur der thermochemischen Reaktion bei 265 °C liegt. Ein hoher exergetischer Wirkungsgrad ist somit nur zu erreichen, wenn auch der Wärmeabnehmer ein möglichst hohes Temperaturniveau benötigen würde. Dies ist jedoch bei den hier gewählten Wärmeabnehmern (Nahwärme) nicht der Fall und auch aus technischer Sicht nicht zweckmäßig.

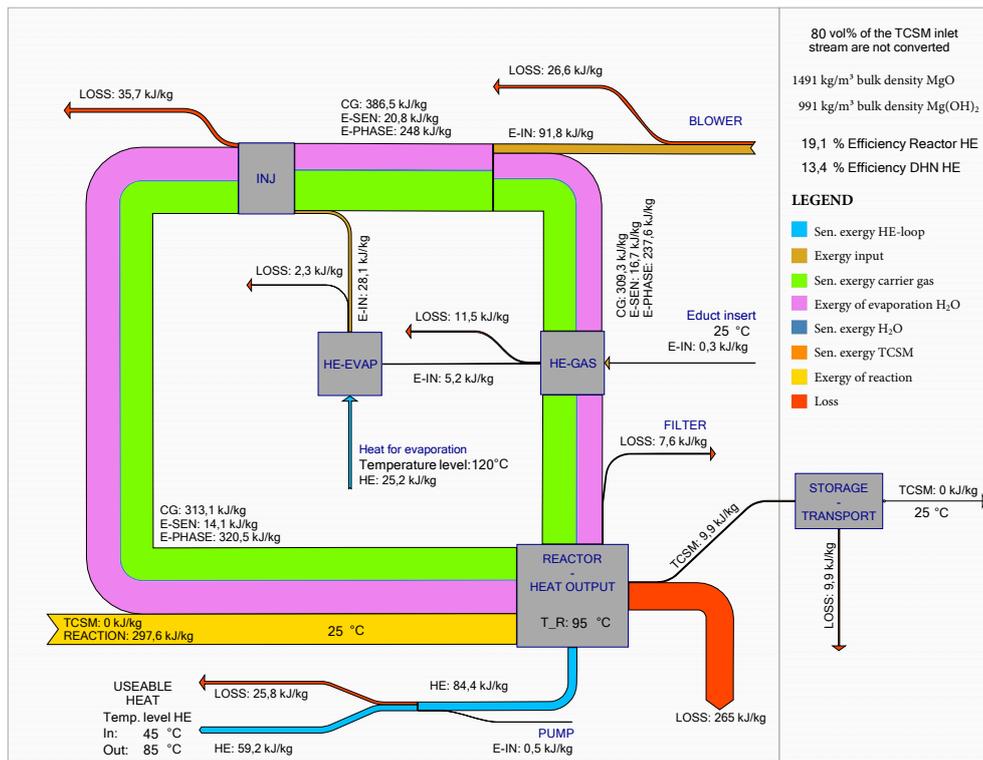


Abbildung 4.11: Exergieflussdiagramm des Prozesses „Hyd02“ im Referenzpunkt

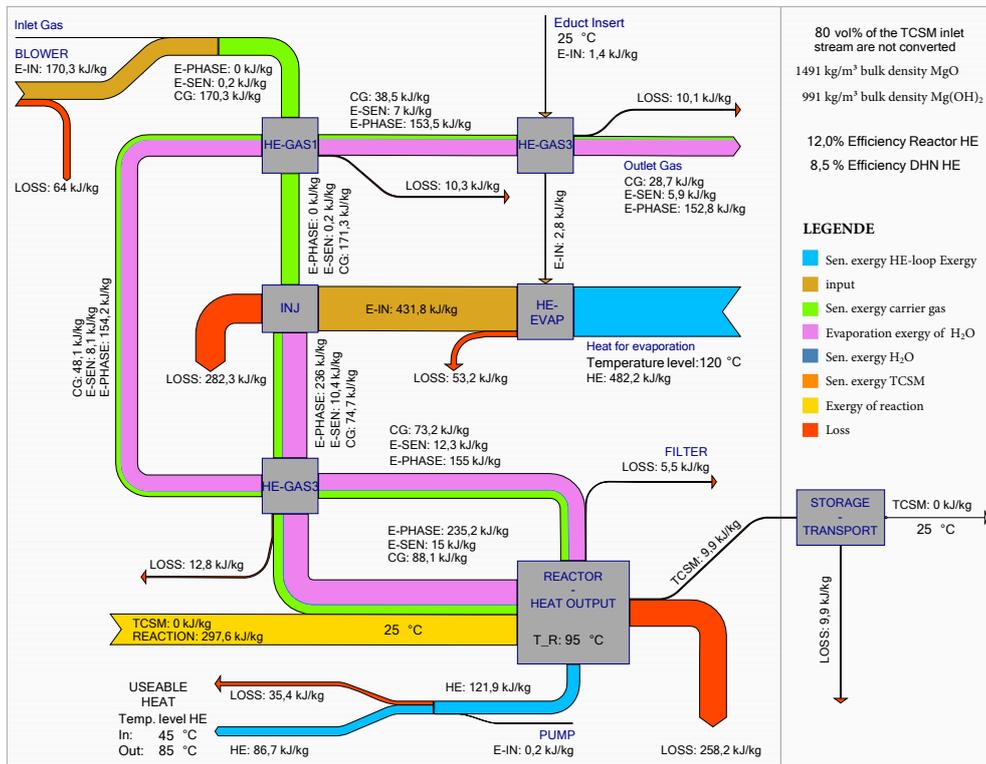


Abbildung 4.12: Exergiestromdiagramm des Prozesses „Hyd-offen“ im Referenzpunkt

## 4.6 Trägergas

Als Trägergas bezeichnet man jenes Gas, welches zum Transport des flüssigen oder gasförmigen Eduktes / Produktes benötigt wird. Bei der Betrachtung der geschlossenen TCS-Prozesse, wie in Abbildung 4.13 dargestellt, werden die Zustandsänderungen sichtbar. Dem Trägergas wird durch die verschiedenen Prozesskomponenten Wärme zugeführt oder entzogen. Durch Dissipation senkt sich das Druckniveau und in weiterer Folge muss der Druckabfall durch einen Verdichter wieder ausgeglichen werden. Um Wechselwirkungen zwischen den Reaktanden und Produkten mit dem Trägergas zu unterbinden wird ein Inertgas verwendet. Zu den verwendbaren Inertgasen zählen Stickstoff und sämtliche Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon). Ein Inertgas sollte zu keinen Wechselwirkungen mit der Reaktion führen. Darüber hinaus ist die Wahl eines geeigneten Inertgases von prozess-beeinflussenden Eigenschaften wie Prozesskomponenten (Dichtungen, Wärmetauscher, usw. . .), wirtschaftlichen Aspekten und der Toxizität des Inertgases abhängig. Betrachtet man die physikalischen Eigenschaften der Inertgase so werden die Wechselwirkungen mit den Prozesskomponenten ersichtlich. So kann sich die spezifische Wärmekapazität günstig oder ungünstig auf die Effizienz eines Prozesses auswirken. Auch andere Parameter wie der Isentropenexponent  $\kappa$  und die mit ihm in Verbindung stehenden Größen beeinflussen die Effizienz eines Prozesses [102].

Die Abbildung 4.13 zeigt links ein einfaches Flowsheet eines TCS-Prozesses für die Beladung mit Wärme und rechts den Prozess für das Entladen. Der Prozess der Einbringung von Wärme in das TCSM ist in Abbildung 4.14 aus der Sicht des Trägergases im p, v- und T, s-Diagramm dargestellt. Dabei wird beim Durchströmen des Reaktors Druckenergie dissipiert und gleichzeitig die Temperatur durch Wärmezufuhr gesteigert (1→2). Beim Durchströmen des Kondensators (2→3) wird Wärme abgeführt und das Edukt Wasser (4) vom Trägergas abgetrennt. Dabei wird beim Trägergas gleichzeitig wieder Druckenergie dissipiert und die Temperatur abgesenkt. Die dissipierte Druckenergie wird durch den Verdichter wieder in das Trägergas eingebracht (3→1). Durch die

Druckerhöhung wird auch die Temperatur des Trägergases gesteigert.

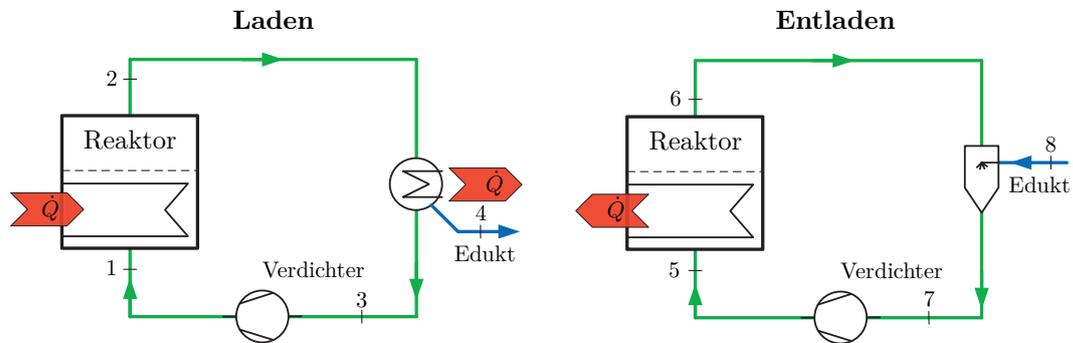


Abbildung 4.13: Trägergaskreislauf beim Laden / Entladen

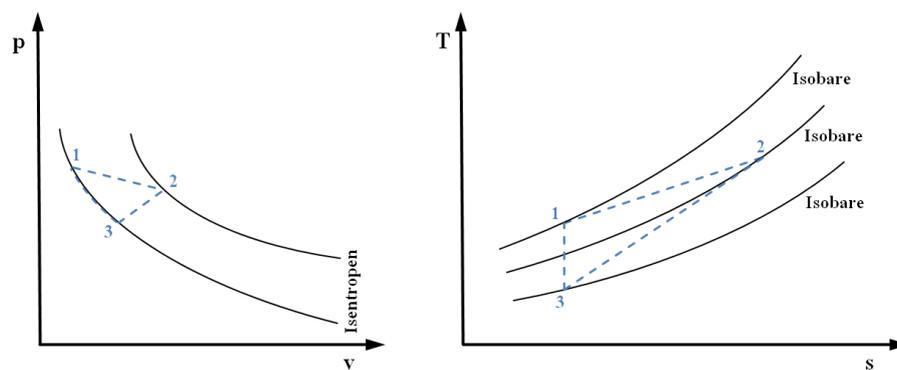


Abbildung 4.14: Darstellung der Zustandsänderung für den Prozess des Ladens im p, v- und T, s-Diagramm

Die Abbildung 4.15 zeigt das p, v-Diagramm und T, s-Diagramm des Entladens von Abbildung 4.13. Das Trägergas durchströmt den Reaktor (5→6) und dabei senkt sich der Druck und die Temperatur steigt. Durch das Hinzufügen von Wasser (8) wird die Temperatur des Trägergases gesenkt (6→7). Der im bisherigen Prozess dissipierte Druck wird mittels des Verdichters wieder erhöht (7→5).

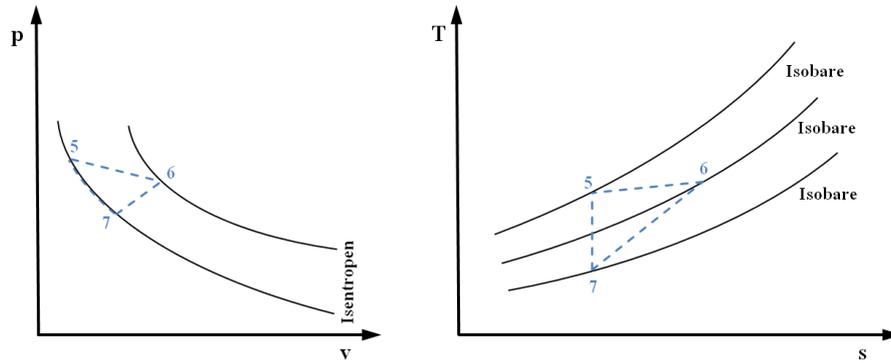


Abbildung 4.15: Darstellung der Zustandsänderung für den Prozess des Entladens im p, v- und T, s-Diagramm

### 4.6.1 Die verschiedenen Inertgase und deren physikalischen Daten

Erst durch die genaue Analyse der physikalischen Daten der verschiedenen Trägergase ist es möglich ein geeignetes Inertgas für den Prozess der thermischen Energiespeicherung zu finden. Bei der Betrachtung der Werte aus Tabelle 4.5 ist klar ersichtlich, dass Helium bei fast allen relevanten Werten anderen Reingasen überlegen ist.

Diese Werte reichen allerdings nicht aus um eine klare Aussage zu treffen, ob ein bestimmtes

		Luft	Stickstoff	Helium	Neon	Argon
Molare Masse [g/mol]		28,9650	28,01	4,0026	20,18	39,95
Kritische Temperatur [K]		132,53	126,19	5,2	44,49	150,69
Kritischer Druck [bar]		37,86	33,96	2,27	26,79	48,63
Spez. Wärmekapazität	1 bar, 20 °C	1,0053	1,0405	5,1966	1,0308	0,5207
$c_p$ [kJ/(kg · K)] bei	1 bar, 200 °C	1,0255	1,0531	5,1966	1,0308	0,5207
Isentropenexponent	1 bar, 20 °C	1,3996	1,3991	1,6659	1,666	1,6659
$\kappa$ [-] bei	1 bar, 200 °C	1,3887	1,3925	1,6659	1,666	1,6659
Wärmeleitfähigkeit	1 bar, 20 °C	0,0263	0,0263	0,1507	0,0479	0,0171
$\lambda$ [W/(m · K)] bei	1 bar, 200 °C	0,0379	0,0374	0,2066	0,0647	0,0248
Dynamische Viskosität	1 bar, 20 °C	18,1078	17,414	19,339	30,954	21,92
$\eta$ [ $\mu Pa \cdot s$ ] bei	1 bar, 200 °C	25,5572	24,528	26,514	41,874	31,718

Tabelle 4.5: Physikalische Gasdaten von verschiedenen Trägergasen [135][89]

Trägergas besonders für den angestrebten Kreisprozess geeignet ist. Es ist nämlich nötig mittels thermodynamischer Methoden die physikalischen Stoffwerte der verschiedenen Trägergase mit der Auslegung und Konstruktion der Komponenten des Trägergaskreislaufes in Verbindung zu bringen. Der folgende Vergleich der verschiedenen Gase setzt die Annahme voraus, dass sich die Prozesskreisläufe und die einzelnen Prozesskomponenten aufgrund der verschiedenen Gase nicht verändern. Dazu ist es auch nötig, dass die gleiche minimale und maximale Kreislauftemperatur für alle Gase angenommen wird [24], [25].

Die folgende Auflistung zeigt einige thermodynamische Zusammenhänge, die einen Vergleich ermöglichen:

1. **Spezifische Wärmekapazität:** Aus Tabelle 4.5 geht hervor, dass z. B. die spezifische Enthalpiedifferenz  $\Delta i = \Delta T \cdot c_p$  und die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  von Helium ca. 5 mal so hoch ist wie die von Luft. Dadurch ist auch die transportierbare Energie in einem Gasmassenstrom von einem kg Helium um den Faktor 5,14 mal höher als von einem kg Luft. Die Tabelle 4.6 zeigt, dass sich die spezifischen Wärmekapazitäten der verschiedenen

Trägergase im für die thermochemische Speicherung notwendigen Temperaturbereich und Druckniveau kaum ändern.

		Luft	Stickstoff	Helium	Neon	Argon
Spez. Wärmekapazität	50 °C	1,0063	1,0403	5,1932	1,0301	0,5203
$c_p$ [kJ/(kg · K)] bei	200 °C	1,0245	1,0519	5,1932	1,0301	0,5203
	350 °C	1,0565	1,0799	5,1932	1,0301	0,5203
1,2 bar und						
mittlere spez. Wärmekapazität		1,0291	1,0574	5,1932	1,0301	0,5203

**Tabelle 4.6:** Vergleich der spez. isobaren Wärmekapazitäten von verschiedenen Trägergasen [135][89]

2. **Druckverhältnis & Volumenverhältnis:** Der höhere Isentropenexponent von Helium im Vergleich zu Luft ermöglicht bei gleichem Temperaturverhältnis ein niedrigeres Druckverhältnis.

$$\pi = \frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (4.5)$$

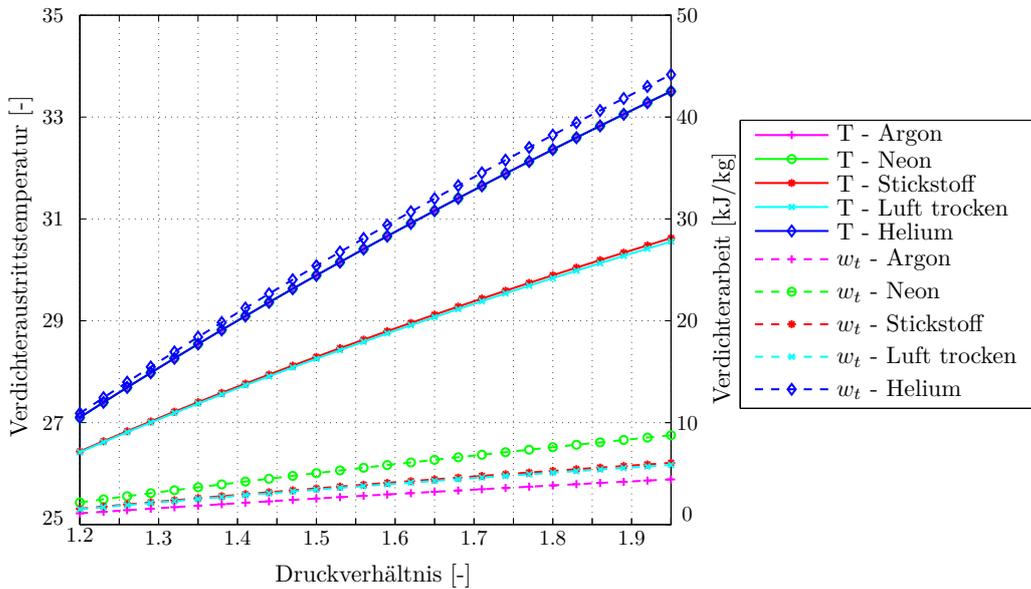
Auch das Volumenverhältnis ist bei Helium kleiner als bei Luft.

$$\frac{V_2}{V_1} = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad (4.6)$$

Durch diese Faktoren lässt sich der Wirkungsgrad des Verdichters über den Isentropenwirkungsgrad  $\eta_V$  ausdrücken.

$$\tau_V = \frac{T_{i+1}}{T_i} \quad (4.7)$$

$$\eta_V = \frac{\ln(\pi_V^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1)}{\ln(\tau_V - 1)} \quad (4.8)$$

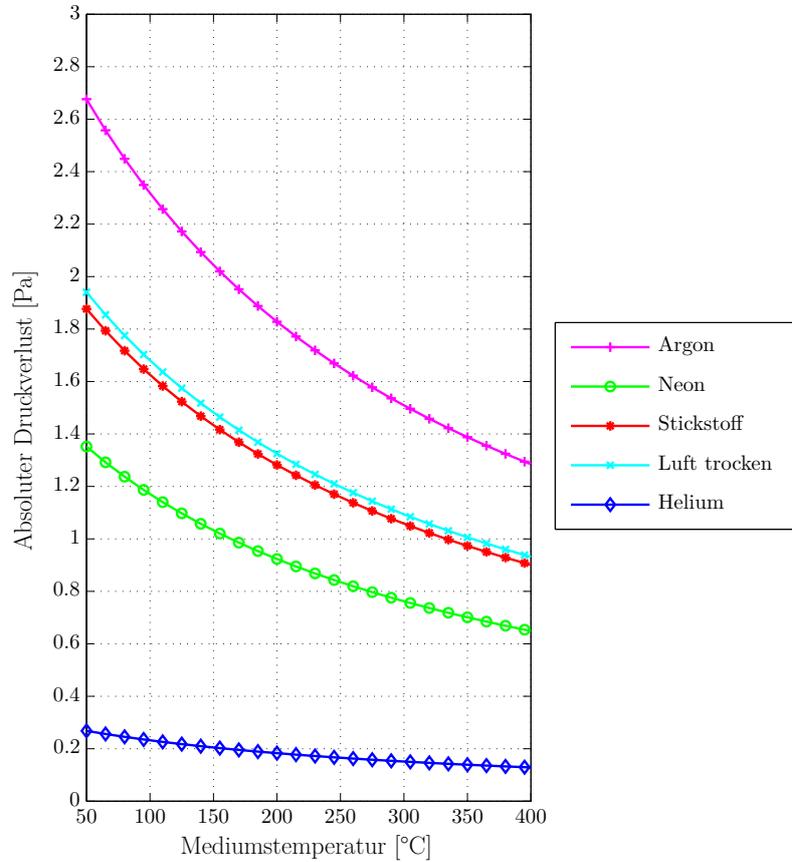


**Abbildung 4.16:** Vergleich der Verdichteraustrittstemperatur und benötigten Verdichterarbeit über das Druckverhältnis (1bara auf der Saugseite) bei verschiedenen Trägergasen

3. **Dissipation in Rohren, Bögen und anderen Rohrleitungsteilen:** Speziell Druckverluste erhöhen die benötigte Verdichterleistung im TCS-Prozess. Aus diesem Grund müssen diese Exergieverluste in Abhängigkeit des verwendeten Trägergases quantifiziert und bewertet werden. Erst dieser Schritt liefert brauchbare Ergebnisse für die Wahl eines geeigneten Wärmeträgermediums. Unter der Verwendung eines allgemeinen Ansatzes für die Dissipation mit dem Koeffizienten für den Druckverlust  $\zeta$  lässt sich folgende Formulierung anschreiben:

$$\Delta p = \zeta \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w^2 \tag{4.9}$$

Das folgende Diagramm zeigt die Ergebnisse der Berechnung von Gleichung 4.9. Durch die Annahme einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit für alle Trägergase reduziert sich die Abhängigkeit des Druckverlustes auf die Dichte. Die Ergebnisse weisen ganz klar darauf hin, dass Helium mit Abstand die kleinste Dissipation produziert.



**Abbildung 4.17:** Vergleich der verschiedenen Druckverluste über die Temperatur bei konstantem Vordruck von 1,2 bar und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s

Durch die Erweiterung der Gleichung 4.9 mit dem relativen Druckverlust  $\epsilon$  ergibt sich die Gleichung 4.10, die einen analytischen Vergleich von verschiedenen Trägergasen zulässt.

$$\epsilon = \frac{\Delta p}{p} = \zeta \cdot \frac{w^2}{2 \cdot R \cdot T} \tag{4.10}$$

Durch Einsetzen der Kontinuitätsgleichung 4.11 in die Gleichung für die Berechnung des relativen Druckverlustes 4.10

$$\dot{m} = A \cdot \rho \cdot w \tag{4.11}$$

ergibt sich die folgende Form:

$$\frac{\epsilon_{He}}{\epsilon_{fl}} = \left( \frac{\rho_{fl}}{\rho_{He}} \right)^2 \cdot \frac{R_{fl}}{R_{He}} \cdot \frac{T_{fl}}{T_{He}} \tag{4.12}$$

Durch die Annahme gleicher Temperaturen vereinfacht sich Gleichung 4.12.

$$\frac{\epsilon_{He}}{\epsilon_{fl}} = \left( \frac{\rho_{fl}}{\rho_{He}} \right)^2 \cdot \frac{R_{fl}}{R_{He}} \tag{4.13}$$

Bei dieser Form ist das Verhältnis der relativen Druckverluste nur mehr von der Dichte und der Gaskonstante abhängig.

Eine weitere Information, die aus Gleichung 4.9 abgeleitet werden kann, ist der Vergleich der Geschwindigkeiten bei gleichem Druckverlust für die verschiedenen Trägergase.

$$\frac{\Delta p_{He}}{\Delta p_{fl}} = \frac{2 \cdot \zeta_{He} \cdot \rho_{He} \cdot w_{He}^2}{2 \cdot \zeta_{fl} \cdot \rho_{fl} \cdot w_{fl}^2} \quad (4.14)$$

Durch die Annahme, dass die Koeffizienten für den Druckverlust der Bedingung  $\zeta_{He} = \zeta_{fl}$  genügen und der Annahme gleicher Druckverluste lässt sich Gleichung 4.14 zu folgender Gleichung entwickeln.

$$\frac{w_{fl}}{w_{He}} = \left( \frac{\rho_{He}}{\rho_{fl}} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,37 \quad (4.15)$$

Gleichung 4.15 zeigt, dass bereits bei einer Luftgeschwindigkeit von 10 m/s in den Rohren der gleiche Druckverlust erzeugt wird wie bei Helium mit einer Geschwindigkeit von 27 m/s.

4. **Notwendiger Rohrquerschnitt:** Beim Vergleich der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  von Helium und Luft wurden bereits die Auswirkungen auf die transportierbare Energie erläutert. Bei der Fortführung dieses Gedankens ist die Fokussierung auf die notwendigen Rohrdurchmesser zur Förderung der notwendigen Massenströme der nächste Schritt. Unter der Zuhilfenahme der Kontinuitätsgleichung, der gewonnenen Erkenntnisse beim Vergleich der spezifischen Wärmekapazität sowie der Erkenntnisse aus der Berechnung der Druckverluste in Bezug auf das Geschwindigkeitsverhältnis lässt sich Gleichung 4.16 entwickeln.

$$A = \frac{\dot{m}}{w \cdot \rho} \quad (4.16)$$

$$\frac{A_{He}}{A_{fl}} = \frac{\dot{m}_{He}}{\dot{m}_{fl}} \cdot \frac{w_{fl}}{w_{He}} \cdot \frac{\rho_{fl}}{\rho_{He}} = \frac{1}{5,14} \cdot \frac{1}{2,7} \cdot \frac{7,2}{1} = 0,519 \quad (4.17)$$

Dies bedeutet, dass durch die Verwendung von Helium als Trägergas anstatt trockener Luft der notwendigen Innendurchmesser der Rohrleitung um 48,1 % reduziert wird.

		Stickstoff	Helium	Neon	Argon
Flächenverhältnis $A_{Gas}/A_{Luft}$ bei 1,2 bar	50 °C	0,9835	0,5212	1,1703	1,6466
	200 °C	0,9903	0,5307	1,1915	1,6764
	350 °C	0,9947	0,5472	1,2287	1,7287
mittleres Flächenverhältnis		0,9895	0,5333	1,1968	1,6839

**Tabelle 4.7:** Vergleich der notwendigen Strömungsquerschnitte eines Rohres unter Verwendung verschiedener Trägergase

5. **Wärmetauscherfläche:** Unter der Annahme gleicher Trägergaskreisläufe im stationären Zustand wird die gleiche Menge an Energie transportiert, welche von den Wärmetauscherflächen zugeführt oder abgeführt wird. Wenn gleiche Temperaturdifferenzen angenommen werden, so reduziert sich der Einfluss auf die Übertragungsleistung des Wärmetauschers auf Grund des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$ . Durch Anschreiben der Gleichungen für die Nusselt-Zahl  $Nu$  für den Wärmeübergang eines in Querrichtung überströmten Rohres [136]:

$$Nu = 0,185 \cdot Re^{0,67} \cdot Pr^{0,4} \cdot \left( \frac{T}{T_w} \right)^{0,25} \quad (4.18)$$

und der Definition der Wärmeübergangszahl mittels der Nusseltzahl ist es möglich die Trägergase hinsichtlich der Effizienz der Wärmeübertragung zu vergleichen. Die Nährungsgleichung 4.18 gilt in einem Bereich von  $1000 < Re < 10^5$  und  $0,6 < Pr < 50$ .

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d}{\lambda} \quad (4.19)$$

Durch die Gleichung 4.19 ist es möglich die Wärmeübergangskoeffizienten für verschiedene Trägergase zu vergleichen. Durch Umformen der Gleichung nach  $\alpha$ , Einsetzen der Gleichung 4.18 und Verwendung der Stoffwerte für Helium und Luft kürzt sich die Konstante und der letzte Term, wenn die gleiche Temperatur bei Helium und Luft angenommen wird. Es wird weiters die Annahme getroffen, dass beide Medien mit gleichen Wärmetauschgeometrien verglichen werden und sich somit der Durchmesser kürzt. Schlussendlich ergibt sich die Gleichung 4.22.

$$Re = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad (4.20)$$

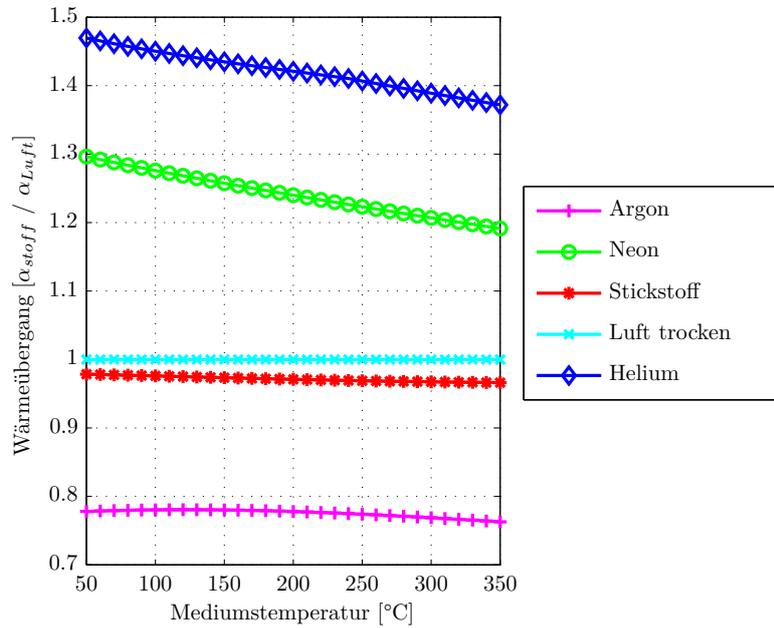
$$Pr = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \quad (4.21)$$

$$\frac{\alpha_{He}}{\alpha_{fl}} = \left( \frac{Re_{He}}{Re_{fl}} \right)^{0,67} \cdot \left( \frac{Pr_{He}}{Pr_{fl}} \right)^{0,4} \cdot \left( \frac{\lambda_{He}}{\lambda_{fl}} \right) \quad (4.22)$$

Wird Gleichung 4.20 und Gleichung 4.21 in Gleichung 4.22 eingesetzt so zeigt sich, dass das Verhältnis des Wärmeübergangs  $\alpha$  ausschließlich von der Dichte, der dynamischen Viskosität, der spez. Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit beeinflusst wird. Dies ist klar in Gleichung 4.24 ersichtlich.

$$\frac{\alpha_{He}}{\alpha_{fl}} = \left( \frac{\rho_{He} \cdot \eta_{fl}}{\rho_{fl} \cdot \eta_{He}} \right)^{0,67} \cdot \left( \frac{\eta_{He} \cdot c_{pHe} \cdot \lambda_{fl}}{\eta_{fl} \cdot c_{pfl} \cdot \lambda_{He}} \right)^{0,4} \cdot \left( \frac{\lambda_{He}}{\lambda_{fl}} \right) \quad (4.23)$$

$$\frac{\alpha_{He}}{\alpha_{fl}} = \left( \frac{\rho_{He}}{\rho_{fl}} \right)^{0,67} \cdot \left( \frac{\lambda_{He}}{\lambda_{fl}} \right)^{0,6} \cdot \left( \frac{c_{pHe}}{c_{pfl}} \right)^{0,4} \cdot \left( \frac{\eta_{He}}{\eta_{fl}} \right)^{0,27} \quad (4.24)$$



**Abbildung 4.18:** Vergleich der verschiedenen absoluten Druckverluste über die Temperatur bei konstantem Druck von 1,2 bar und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s

6. **Dichtung:** Es ist bekannt, dass Helium poröse Werkstoffe leichter durchströmt als Luft. Es ist jedoch möglich heliumführende Rohrleitungen und Bauteile entsprechend abzudichten [24]. Als eine Bewertungsgröße für die Komplexität ein Gas gegen die Umgebung abzudichten kann der Diffusionskoeffizient  $D$  herangezogen werden. Der Diffusionskoeffizient ist ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen. Im Fall von thermochemischen Prozessen wird der Diffusionskoeffizient von Gasen benötigt. Dieser ist stark abhängig von Temperatur und Druck. In erster Näherung gilt, dass eine Verdopplung des Drucks zur Halbierung des Diffusionskoeffizienten führt. Bei der Selbstdiffusion (es ist nur ein Gas vorhanden) kann die folgende Gleichung zur Berechnung der Diffusion verwendet werden.

$$D_0 = \frac{1}{3} \cdot \bar{v} \cdot l = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{n \cdot d^2} \cdot \sqrt{\frac{k_B \cdot T}{\pi^3 \cdot m}} \quad (4.25)$$

Für die Berechnung der Gleichung 4.25 werden folgende Größen benötigt:

- mittlere thermische Geschwindigkeit der Teilchen  $\bar{v}$  [m/s]
- mittlere freie Weglänge  $l$  [m]
- Teilchenzahldichte  $n$  [ $1/m^3$ ]
- Teilchendurchmesser  $d$  [m]
- Boltzmann-Konstante  $k_B$  [J/K]
- Molekülmasse  $m$  [kg]

Die folgende Tabelle zeigt typische Diffusionskoeffizienten der betrachteten Trägergase.

	Luft	Stickstoff	Helium	Neon	Argon
Diffusionskoeffizient $D_0$ in $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$	0,178	0,177	1,0	0,45	0,158

**Tabelle 4.8:** Vergleich der Diffusionskoeffizienten bei der Eigendiffusion von unterschiedlichen Trägergasen

7. **Ökonomische Einflüsse:** Neben allen technischen Aspekten spielt auch noch der wirtschaftliche Aspekt eine gewichtige Rolle. Hierzu sind die spezifischen Kosten der betrachteten technischen Gase in Tabelle 4.9 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass speziell Neon wegen seines hohen Preises nicht für eine großtechnische Anwendung zur Wärmespeicherung geeignet ist.

	Luft	Stickstoff	Helium	Neon	Argon
€/Nm <sup>3</sup>	0,001	0,0035	0,01	1,0	0,0048

**Tabelle 4.9:** Darstellung der Kosten der verschiedenen Trägergase [70][96].

### 4.6.2 Zusammenfassende Betrachtung der Ergebnisse für die verschiedenen Trägergase

Die Bewertung der Inertgase mit Hilfe von 2 strengen Ausschlusskriterien (Toxizität, Reaktivität), sechs technischen Kriterien und einem wirtschaftlichen Kriterium ermöglicht eine fundierte Auswahl eines geeigneten Trägergases. Die sieben technischen und wirtschaftlichen Kriterien wurden gleich gewichtet. Im Folgenden sei auf die Abbildung 4.19 verwiesen.

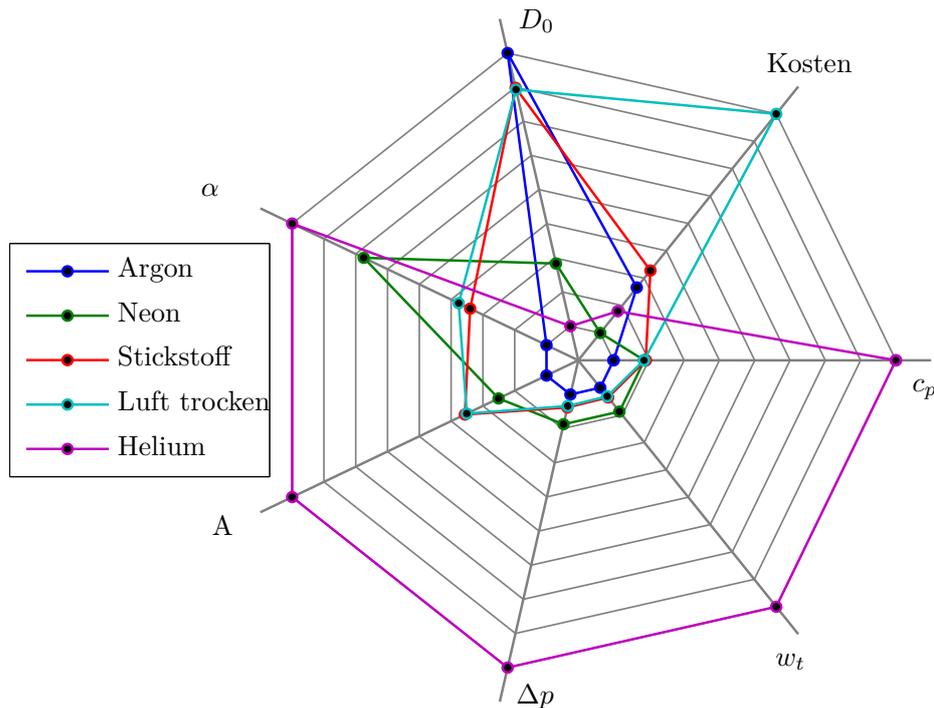


Abbildung 4.19: Vergleich der verschiedenen Trägergase

Je weiter außen sich die Linien befinden desto besser ist das jeweilige Trägergas für den jeweiligen Bereich geeignet. Bei der Betrachtung von Helium ist klar ersichtlich, dass es aus rein technischer Sicht die besten Eigenschaften in allen Bereichen besitzt. Jedoch ist speziell die Abdichtung gegen die Umgebung aufwendig und somit kostenintensiv. Darüber hinaus sind im Vergleich zu Luft oder Stickstoff die Kosten des Gases selbst hoch. Aufgrund dieser Analyse kommen nur zwei Gase für die TCS in Frage.

- Luft
- Stickstoff

## Kapitel 5

# Wirtschaftlichkeitsanalyse

Im Jahre 2008 hat der Exekutiv-Direktor der Internationalen Energieagentur, Nobuo Tanaka, anlässlich der Präsentation der Energy Technology Perspectives 2008 (IEA 2008) betont, dass das Wachstum der Weltwirtschaft ohne massive Veränderung der derzeitigen Energieversorgung zu untragbaren und irreversiblen Umweltschäden führen wird und ein radikales Umdenken stattfinden muss. Der staatlichen Energiepolitik käme, so führte er weiter aus, eine Schlüsselrolle zu, um dem privaten Sektor die richtigen Investitionssignale bzw. -anreize zu geben. Mit der derzeit eingesetzten Technik ist jedenfalls die Absichtserklärung der G8-Staaten, nämlich die Treibhausgasemissionen zu senken, nicht zu bewerkstelligen. Deshalb muss die Politik im Ausmaß seiner Möglichkeiten gewisse Lenkungs- und Steuerungseffekte nutzen. Sei es durch Förderungen, Subventionen oder  $CO_2$ -Zertifikatspreise. Diese Aussage stellt klar, dass der Erfolg einer Wärmespeichertechnologie stark mit wirtschaftlichen Aspekten verbunden ist. Ein Überblick über die Kosten bestehender Systeme kann der Literatur entnommen werden [47].

Ein wesentliches Hemmnis für die Dezentralisierung der Energieversorgung liegt in der Abkehr von leitungsgebunden Transportsystemen für die Energieträger. Die Errichtung und Erhaltung eines leitungsgebunden Wärmenetzes ist bei einer zu überbrückenden Entfernung von mehreren Kilometern mit sehr hohen Investitionskosten verbunden. Dadurch ergeben sich lange Amortisationszeiten. Doch in Zeiten wirtschaftlicher Unsicherheit, in welchen sich Investitionen innerhalb kürzester Zeit amortisieren müssen, wird dadurch der Ausbau der regenerativen Wärmeversorgung gehemmt. Die mobile Speicherung von Wärmeenergie liefert einen Beitrag zur Flexibilisierung. Dadurch ist eine Abkehr von leitungsgebundenen Wärmenetzen möglich und somit können längere Amortisationszeiten in Kauf genommen werden. Sollte der Verbraucher wegfallen, so kann mit einem flexiblen Wärmetransportsystem auf Basis einer mobilen Speichereinheit ein anderer Abnehmer beliefert werden [8].

Ein Problem der konventionellen Wärmeversorgung ist, dass für die Nutzung von Abwärme aus industriellen Prozessen in der Nachbarschaft der Wärmequelle oft kein geeigneter Verbraucher zur Verfügung steht. Aus diesem Grund beschäftigt sich die Wissenschaft schon relativ lange mit der Möglichkeit Energie umzuwandeln und diese in eine transportfähige Form zu bringen, welche bestehende Infrastruktur (Straße und Bahn) nutzt [18].

Der Transport zum Abnehmer erfolgt mit Hilfe vorhandener öffentlicher Infrastruktur. Wobei hier zwischen dem Transport von reiner chemischer Energie und dem Transport von thermischer Energie unterschieden werden muss. Modelle zum Transport von thermischer Energie wurden auf der Basis von Heißwasserspeichern bereits vor einigen Jahren auf ihre Wirtschaftlichkeit hin untersucht.

Eine neuere Methode für den Transport von thermischer Energie beschäftigt sich mit der Verwendung von LKWs. Diese transportieren Container, welche mit Phasenwechselmaterialien beladen sind, zu den jeweiligen Wärmeproduzenten/Wärmeabnehmern. Dadurch ist es möglich die thermische Energie ohne den Aufbau von Rohrleitungsinfrastruktur zu transportieren. Die Amortisationszeit dieser Systeme wird sehr stark durch die Transportdistanz und die Speicherkapazität des Systems beeinflusst. Berechnete Wärmepreise dieser Systeme liegen in einem weiten Bereich von

50 - 450 €/kWh je nach Betriebsstunden pro Jahr und Transportdistanz [95][137].

Eine gänzlich anderes Energietransportsystem auf Basis der Adsorptionstechnik wurde im industriellen Maßstab gebaut und für 87 Entladezyklen betrieben um die Anwendbarkeit zu zeigen.



**Abbildung 5.1:** Ladestation und LKW zum Transport von Wärme mittels Zeolith [2]

Durch diese Technologie ist es möglich mehr Energie als mit einem reinen Heißwasserspeicher oder einem Speicher mit Phasenwechselmaterialien zu transportieren. Das verwendete System transportiert 14 Tonnen Zeolithkügelchen (3 MWh) über eine Distanz von 8 km. Für die Anwendung dieser Speichertechnologie in dieser Konfiguration wird ein Wärmepreis von 90 €/MWh benötigt. Dies liegt um ca. 100 % über dem marktüblichen Preis. Das liegt vor allem daran, dass diese Technologie noch nicht ihre Marktreife erreicht hat und dass der Umbau des LKWs kostenintensiv ist [4][87].

Im Zuge dieser Arbeit wird ein grundlegend neues Wärmetransportkonzept untersucht. Hierbei wird die Energie thermochemisch in eine Schüttung aus  $MgO/Mg(OH)_2$  gespeichert und per LKW transportiert. Ein entscheidender Vorteil dieser Technologie ist, dass keine speziellen LKW-Umbauten notwendig sind und dass mehr Energie pro LKW (5 - 12 MWh) transportiert werden kann. Dadurch erscheint es möglich konkurrenzfähige Preise für die Wärmeversorgung zu erzielen, die den realen Marktbedingungen gerecht werden.

## 5.1 Wirtschaftliche Bewertungsmethode

Um die Wirtschaftlichkeit der TCS zu beurteilen werden zwei unterschiedliche Bewertungsmöglichkeiten herangezogen.

1. statische Verfahren der Investitionsrechnung
2. dynamische Verfahren der Investitionsrechnung

Die Verfahren der Investitionsrechnung bieten eine gute Möglichkeit aussagekräftige Ergebnisse zu gewinnen, um zu entscheiden ob eine Investition aus ökonomischer Sicht durchgeführt wird. Der wesentliche Unterschied der beiden betrachteten Verfahren liegt darin, dass bei den statischen

Methoden der zeitliche Anfall von Ein- und Auszahlungen nicht berücksichtigt wird. Darüber hinaus wird bei den statischen Verfahren nicht die ganze Laufzeit der Investition betrachtet, sondern die Bewertung erfolgt nur für eine Periode mit Durchschnittswerten. Meistens wird das erste Jahr betrachtet [117][130].

Da die statischen Verfahren der Investitionsrechnung relativ ungenaue Ergebnisse liefern, werden im Folgenden die dynamischen Verfahren genutzt, um die Wirtschaftlichkeit der TCS zu ermitteln.

### 5.1.1 Dynamische Verfahren der Investitionsrechnung

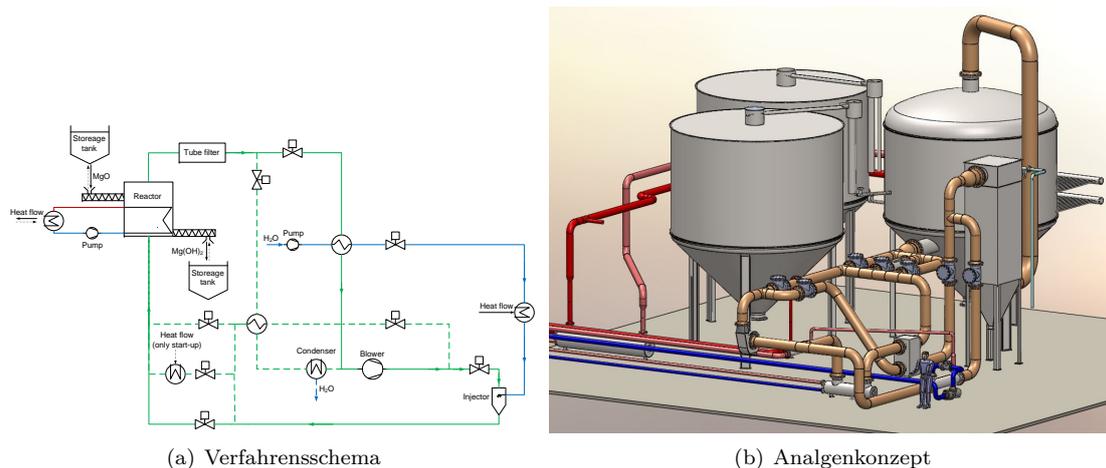
Bei der dynamischen Investitionsrechnung gibt es verschiedene Methoden. Für die wirtschaftliche Betrachtung ist es zweckmäßig die Kapitalwertmethode einzusetzen.

Hierbei wird der Wert einer Investition in den Kapitalwert umgerechnet und über diesen Bewertungsparameter kann eine Aussage getroffen werden, ob eine Investition vorteilhaft ist. Der Kapitalwert wird berechnet, indem die unterschiedlichen Ein- und Auszahlungen auf den Referenzzeitpunkt des Investitionsprojektes abgezinst werden. Im vorliegenden Fall wurde als Referenzzeitpunkt der Beginn des Betriebs der Anlage gewählt. Von den abgezinsten Ein- und Auszahlungen werden die Anschaffungskosten abgezogen und somit ergibt sich der Kapitalwert. Bei dieser Methode wird das zeitliche Auftreten der Rückflüsse berücksichtigt, weil die gesamte Berechnung auf einen Referenzzeitpunkt bezogen wird.

Übersteigen die Rückflüsse die Anschaffungskosten der Anlage über die Nutzungsdauer so ist die Investition von Vorteil. Die Kapitalwertmethode vergleicht daher die Investition mit einer Finanzanlage des Kapitals zu einem fixen Zinssatz.

### 5.1.2 Aufbau der Wirtschaftlichkeitsanalyse

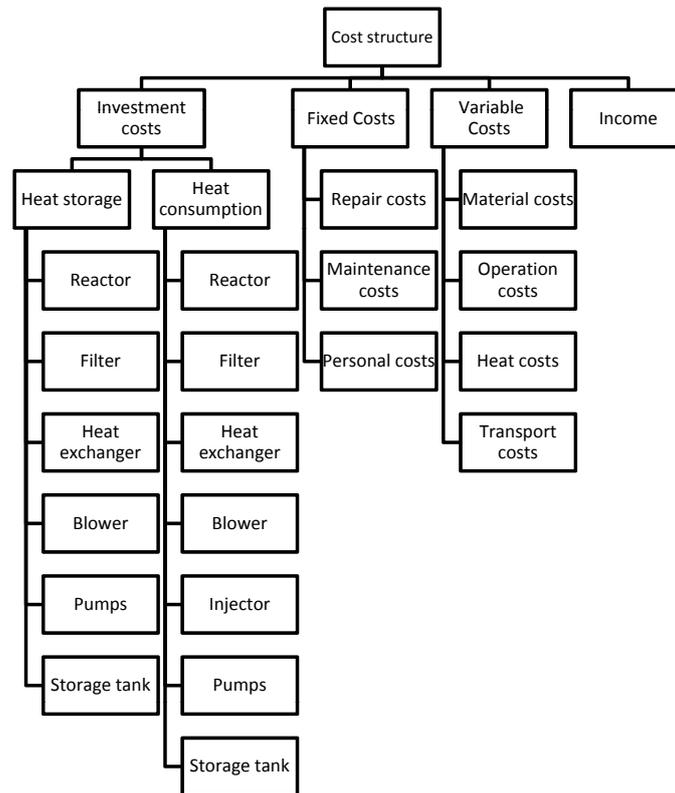
Zur Ermittlung des notwendigen Wärmepreises in €/MWh ist es nötig die Größe der Bauteile zu ermitteln. Die Größenverhältnisse werden aus der Simulation mittels „IpsePro“ berechnet und können in weiterer Folge dazu benutzt werden die Investitionskosten zu berechnen. Dabei gilt: „Je detaillierter die vorhandenen Abschätzungen sind desto genauer können auch die Kosten abgeschätzt werden“. Der Detaillierungsgrad kann bis zu einem Groblayout der Anlage führen wie in Abbildung 5.2 gezeigt.



**Abbildung 5.2:** Darstellung eines Anlagenkonzepts zur Wärmeversorgung mit TCSM in einem Festbettreaktor mit einer Leistung von 1 MW [72]

Erst durch die Höhe der Investitionskosten ist es möglich die fixen und variablen Kosten zu ermitteln. Die gesamte Struktur der Wirtschaftlichkeitsanalyse ist in Abbildung 5.3 ersichtlich.

Die fixen Kosten setzen sich aus den Instandsetzungskosten, den Wartungskosten und den Personalkosten zusammen. Dabei stellen die Instandsetzungskosten und Wartungskosten Teile der Instandhaltungskosten dar, wobei nur die Wartungskosten planbar sind und somit vorausschauend eingeplant werden können. Beispiele für Wartungsarbeiten sind Reinigung, Ölwechsel, Filterwechsel, usw... . Dagegen kann der Zeitpunkt des Eintretens von Instandsetzungsarbeiten nicht geplant werden. Somit sind diese geschätzten Kosten mit einer gewissen Unschärfe behaftet.



**Abbildung 5.3:** Struktur und Einteilung der Wirtschaftlichkeitsberechnung für die Ermittlung des notwendigen Wärmepreises zur Nutzung der TCS Technologie [71]

Die Investitionskosten bestehend aus Equipment, Lagergrund, Baugrund und Gebäudekosten werden aus verschiedenen Literaturquellen entnommen [17][124]. Die Kosten für Engineering, Projektmanagement und Konstruktion sind in diesen Kosten bereits enthalten.

### Transportkosten

Die Transportkosten werden mit Hilfe von Literaturdaten ermittelt. Der Literaturwert wird von 0,985 €/km (2008) inflationsbedingt auf 1,21 €/km angepasst. Für alle nachfolgenden Berechnungen wird dieser Wert als Basiswert für das Jahr 2015 veranschlagt. Für die Manipulationskosten am Ablade,- oder Ladeort wird ein Stundensatz von 75 €/h anhand von Literaturangaben ermittelt [30]. Da dieser Wert aus dem Jahre 2008 stammt wird auch dieser inflationsbedingt für das Jahr 2015 hochgerechnet. Für die nachfolgenden Berechnungen wird ein Basiswert von 85 €/h für das Jahr 2015 gewählt.

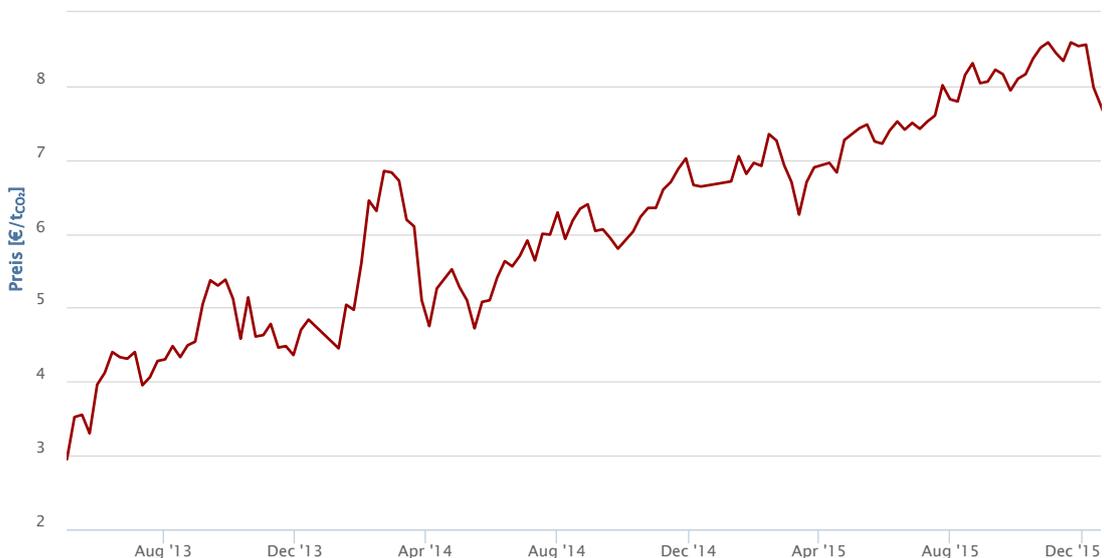
Die Betrachtung der Transportkosten wird nur auf Basis des LKW Transports durchgeführt, da die positiven Aspekte eines Bahntransports erst ab einer Wegstrecke von 300 km zum Tragen kommen [11].

### CO<sub>2</sub> Zertifikatspreise

Die Europäische Union hat sich zum Ziel gesetzt die Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Um dieses Ziel zu erreichen wurde 2007 ein grenzüberschreitendes europäisches Emissionshandelssystem geschaffen. Durch die Schaffung eines Marktpreises für den Ausstoß von CO<sub>2</sub> sollen Anreize geschaffen werden die effizienteste Technologie in Bezug auf die Emissionsreduktion einzusetzen. Der Aufbau dieses Handelssystems erfolgt in drei Phasen, die im folgenden stark reduziert erläutert werden [40]:

- Phase 1 von 2005 bis 2008: Nur 5 % der Zertifikate wurden versteigert der Rest wurde kostenlos an die Unternehmen verteilt. Der Handel wurde auf bestimmte Industriebereiche begrenzt.
- Phase 2 von 2008 bis 2012: Es wurden 10 % der Zertifikate versteigert. Der Handel wurde um einige Industriebereiche erweitert. Es wurden auch andere Treibhausgase in den Zertifikatshandel miteinbezogen.
- Phase 3 ab 2013: Am Beginn wurden 20 % der Zertifikate versteigert. Dieser Anteil wird bis 2020 auf 60 % gesteigert.

Durch diese Maßnahmen soll es gelingen die Treibhausgasemissionen zu reduzieren. Die Abbildung 5.4 zeigt die Entwicklung des CO<sub>2</sub>-Zertifikatspreises. Um auch die Zertifikatspreise miteinzubeziehen wird als Basis der Zertifikatspreis vom Dezember 2015 mit 8 €/tCO<sub>2</sub> angenommen. Von diesem Referenzwert wird eine jährliche Steigerung von 5 % angenommen. Als Benchmark für den Ausstoß von CO<sub>2</sub> bei der Produktion von Wärme durch Erdgas ist ein Wert von 300 kg CO<sub>2</sub> pro MWh Wärme angegeben [42]. Da nach 2020 noch keine konkreten Pläne existieren wie sich der CO<sub>2</sub>-Handel weiter entwickeln soll, wird angenommen, dass auch nach 2020 60% des emittierten CO<sub>2</sub> über den Markt erworben werden müssen. Für die Wirtschaftlichkeitsanalyse wird der Zertifikatspreis als Mittelwert über 20 Jahre angenommen, dieser beträgt 2,4 €/MWh.



**Abbildung 5.4:** Entwicklung des CO<sub>2</sub>-Zertifikatspreises in €/tCO<sub>2</sub> vom 01.01.2013 bis zum 31.12.2015 [1]

### Wärmepreis

Die erzielbaren Wärmepreise für Nahwärme- und Fernwärmesysteme bewegen sich in einem Bereich von 45 bis 60 €/MWh. In Ausnahmefällen sind auch höhere Preise erzielbar [138][45].

# Kapitel 6

## Simulation

### 6.1 Simulationssoftware IpsePro

Die Software IPSEpro von der Firma Simtech ist ein kommerzielles Tool, das in vielen verschiedenen Bereichen einsetzbar ist. IPSEpro setzt sich aus mehreren Modulen zusammen, die die Entwicklung neuer Komponenten zulassen und für verschiedenste Bereiche (wie z. B. Kraftwerkstechnik, ORC-Prozesse, Biomasse-Vergasung, usw...) vorgefertigte Komponenten beinhalten. In der vorliegenden Arbeit wird die Bibliothek PGP um einige Komponenten erweitert. Zur Einbindung der Stoffwerte des TCSM wird eine  $C^{++}$  Datei verwendet (siehe Abschnitt 6.1.1).

#### 6.1.1 Stoffwert DLL Demo

Die „Direct Link Library“ (DLL) bezeichnet allgemein eine dynamische Programmbibliothek. DLL-Dateien können Programmcodes (Maschinencodes), Daten und Ressourcen in irgendeiner Kombination enthalten. Der Zweck von DLL-Dateien ist, den für eine Anwendung auf der Festplatte und im Hauptspeicher benötigten Speicherplatz zu reduzieren. Jeglicher Programmcode, der von mehr als einer Anwendung benötigt werden könnte, wird deshalb in einer einzelnen Datei auf der Festplatte gespeichert und nur einmal in den Hauptspeicher geladen, wenn mehrere Programme dieselbe Programmbibliothek benötigen.

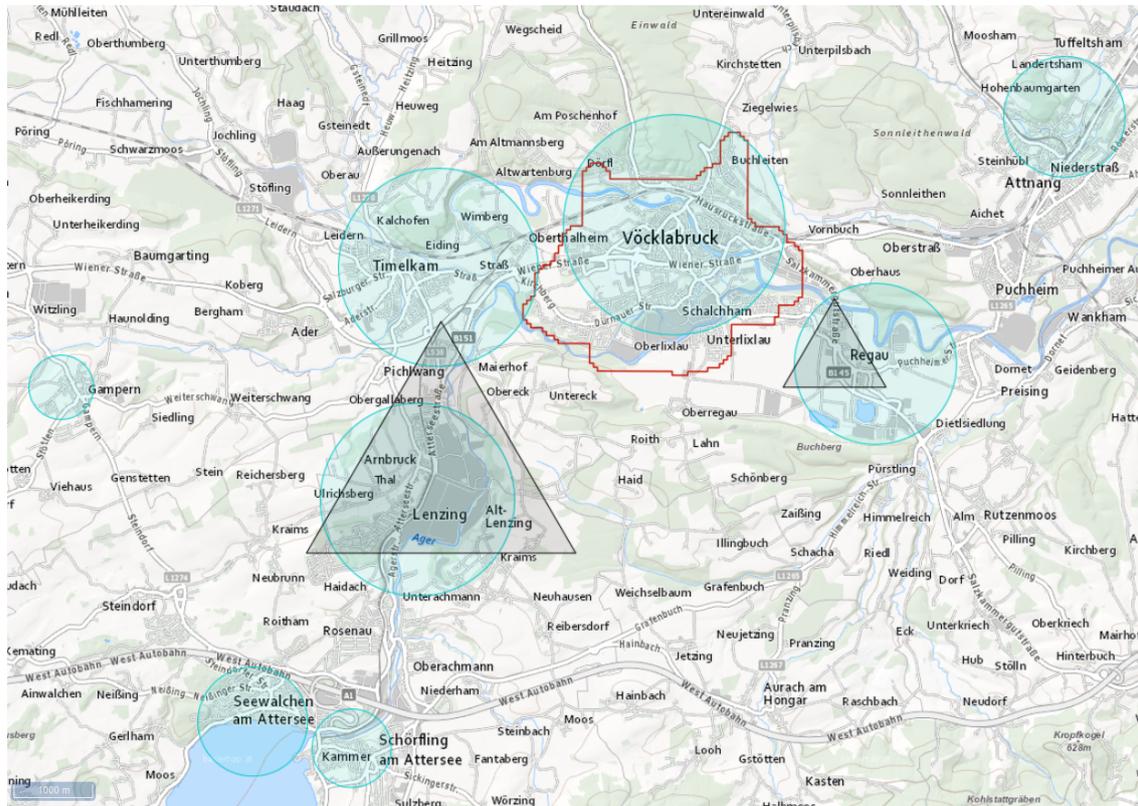
Die in den Simulationen verwendete DLL-Datei ermöglicht es die Stoffwerte dynamische Viskosität  $\eta$ , spezifische Wärmekapazität  $c_p$ , Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , spezifische Enthalpie  $h$  und spezifische Entropie  $s$  zu berechnen.

Hierzu werden Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Gaszusammensetzung  $y_i$  aus dem Programm „IpsePro“ an die DLL-Datei übermittelt. Die Stoffwerte werden dann berechnet und wieder an „IpsePro“ übergeben.

### 6.2 Anwendungsbeispiel Lenzing

#### 6.2.1 Beschreibung des Systems Lenzing

Erst durch die Beschreibung eines realen Systems kann das Potential der thermochemischen Energiespeicherung erfasst werden. Zu diesem Zweck wird eine Modellregion in Oberösterreich gewählt, in der sich industrielle Abwärmequellen sowie mehrere Wärmesenken befinden, welche durch den Einsatz der TCS mit Wärme versorgt werden könnten. Die nachfolgende Abbildung zeigt diese Region mit den Wärmequellen Lenzing Papier + Fasern und die Oberösterreichische Tierkörperverwertung Regau, sowie den Fernwärmenetzen Schörfling am Attersee, Seewalchen am Attersee, Lenzing, Gampern, Timelkam, Vöcklabruck, Regau und Attnang-Puchheim. Für die Modellierung der TCS-Anlagen werden Wirbelschichtreaktoren gewählt.



**Abbildung 6.1:** Darstellung der betrachteten Region mit Wärmequellen (dunkle Dreiecke) und Fernwärmenetzen (türkise Kreise) [65]

Als Wärmequelle für die Analyse einer Modellregion wird die Abwärmequelle in Lenzing gewählt, welche durch das größte dunkle Dreieck in Abbildung 6.1 dargestellt ist. Das Abwärmepotential liegt für Temperaturen unter  $100\text{ °C}$  bei  $2000 - 4000\text{ GWh/a}$  und für Temperaturen über  $100\text{ °C}$  bei  $100 - 200\text{ GWh/a}$ , [65]. Um diese Daten für die Simulation verwenden zu können wird die angegebene Energiemenge auf einen Gasmassenstrom umgerechnet, welcher eine Temperatur von  $400\text{ °C}$  besitzt. Durch das gewählte Reaktionspaar Magnesiumoxid / Magnesiumhydroxid kann eine Abkühlung des RG von  $400$  auf  $335\text{ °C}$  erreicht werden. Daraus folgt, dass bei dieser Abkühlung  $56\text{ GWh/a}$  genutzt werden könnten. Auf eine Leistung umgerechnet würde das bedeuten, dass bei  $8000\text{ h}$  Betrieb eine Leistung von  $7\text{ MW}$  zur Verfügung steht. Aufgrund dieser errechneten Werte wird ermittelt, dass  $7$  Anlagen zu je  $1\text{ MW}$  für die Wärmespeicherung (Dehydration) nötig sind. Die eingespeicherte Menge an Energie reicht nicht aus um alle Fernwärmenetze in der Region zu versorgen. Um eine geeignete Auswahl für die zu versorgenden Fernwärmenetze zu erzielen wird als Kriterium die Entfernung zur Abwärmequelle gewählt. Die Tabelle 6.1 zeigt alle Fernwärmenetze der Region und die wichtigsten Daten der einzelnen Fernwärmenetze. Für eine weitere Betrachtung werden die Fernwärmenetze Lenzing, Timelkam, Schörfling und Seewalchen ausgewählt. Dabei wird angenommen, dass für die Orte Lenzing und Timelkam nur  $50\%$  der benötigten Wärme über die TCS bereitgestellt wird. Aufgrund der begrenzten Baugröße einer Wirbelschichtanlage ist je nach Größe des Fernwärmenetzes eine unterschiedliche Anzahl an thermochemischen Entladeanlagen (Hydratation) nötig, um die Gebiete zu versorgen.

### 6.2.2 Beschreibung der verwendeten Prozesse für Lenzing

Neben dem Anwendungsgebiet und dem Reaktortyp ist auch die Prozessführung für die technische Effizienz und die Wirtschaftlichkeit einer Anwendung von Bedeutung. Zu diesem Zweck werden verschiedene Prozessführungen in Kapitel 4 auf Seite 61 hinsichtlich allgemeiner Anwendungen

Ort	Anzahl der Haushalte	Energiebedarf [MWh]	Leistungsbedarf [kW]	Distanz in km	Anzahl der Anlagen	Bez. Prozess
Lenzing	2195	17560	8780	0	2 (2,2 MW)	Hyd-a
Timelkam	2699	21592	10796	3,8	5 (1,1 MW)	Hyd-b3 Hyd-c3
Vöcklabruck	6483	51864	25932	5,9	-	-
Regau	611	4888	2444	10,4	-	-
Schörfling	22	176	88	4	1	Hyd-b1 Hyd-c1
Seewalchen	76	608	304	3,1	1	Hyd-b2 Hyd-c2
Gampern	12	96	48	6,8	-	-
Attnang	121	968	484	11,4	-	-

**Tabelle 6.1:** Daten der Fernwärmenetze aus Abbildung 6.1. [65][56][9]

technisch bewertet. Aus den Ergebnissen dieser Analyse werden für den vorliegenden Fall drei grundlegend verschiedene Prozesse ausgewählt. Diese sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 dargestellt.

Die linke Seite der Abbildung 6.2 zeigt die Wärmespeicherung (Nutzung von Überschusswärme). Die Wärme wird mittels eines externen Wärmekreislaufs dem Reaktor zugeführt. Der grüne Kreislauf zeigt das Trägergas (Stickstoff), welches über den Wirbelschichtreaktor mit Wasser beladen wird. Dieses wird dann im Kondensator wieder abgegeben. Die rechte Seite der Abbildung zeigt den Prozess für die Wärmeabgabe. Die Wärme wird dem Wirbelschichtreaktor über einen Wärmeträgerkreislauf entzogen und anschließend in einem Wärmetauscher an das Fernwärmenetz übertragen. Die grünen Linien und Pfeile stehen wieder für den Trägergaskreislauf (Stickstoff), welcher das Wasser transportiert. Im Reaktor wird das im Trägergas enthaltene Wasser vom Magnesiumoxid aufgenommen. Die Beladung des Trägergases erfolgt mittels eines Injektors. Bei diesem Prozess wird eine externe Wärmequelle benötigt, die ein Temperaturniveau von ca. 120 °C besitzt. Dadurch ist es möglich das Wasser vor dem Injektor zu verdampfen und zu überhitzen, um eine Kondensation des Wassers im Trägergas zu verhindern.

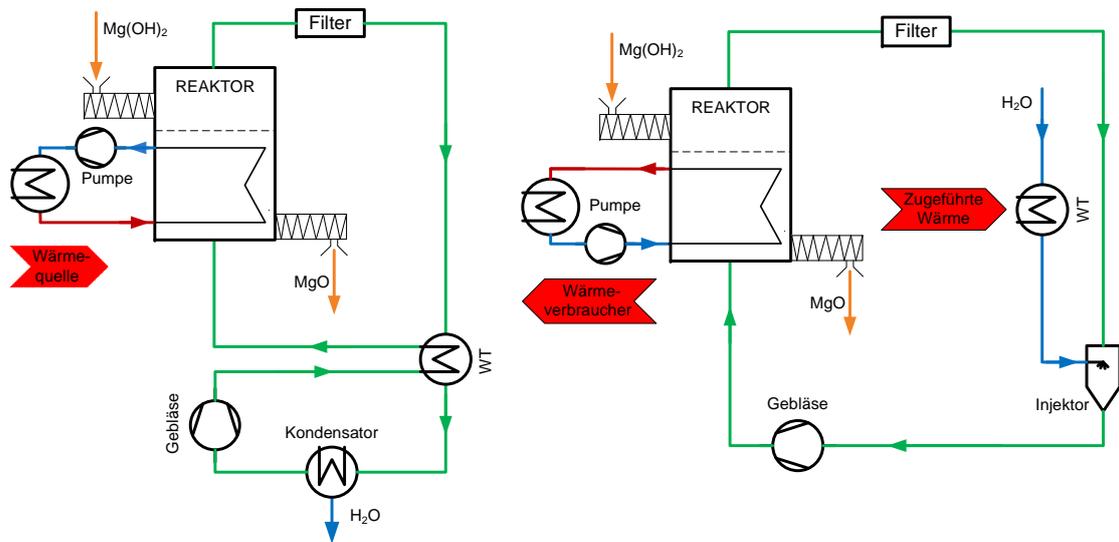


Abbildung 6.2: Darstellung der betrachteten TCS-Prozesse in Lenzing: links: Wärmespeicherung (Dehydration „Dehyd“), rechts: Nutzung der Wärme (Hydratation „Hyd-a“)

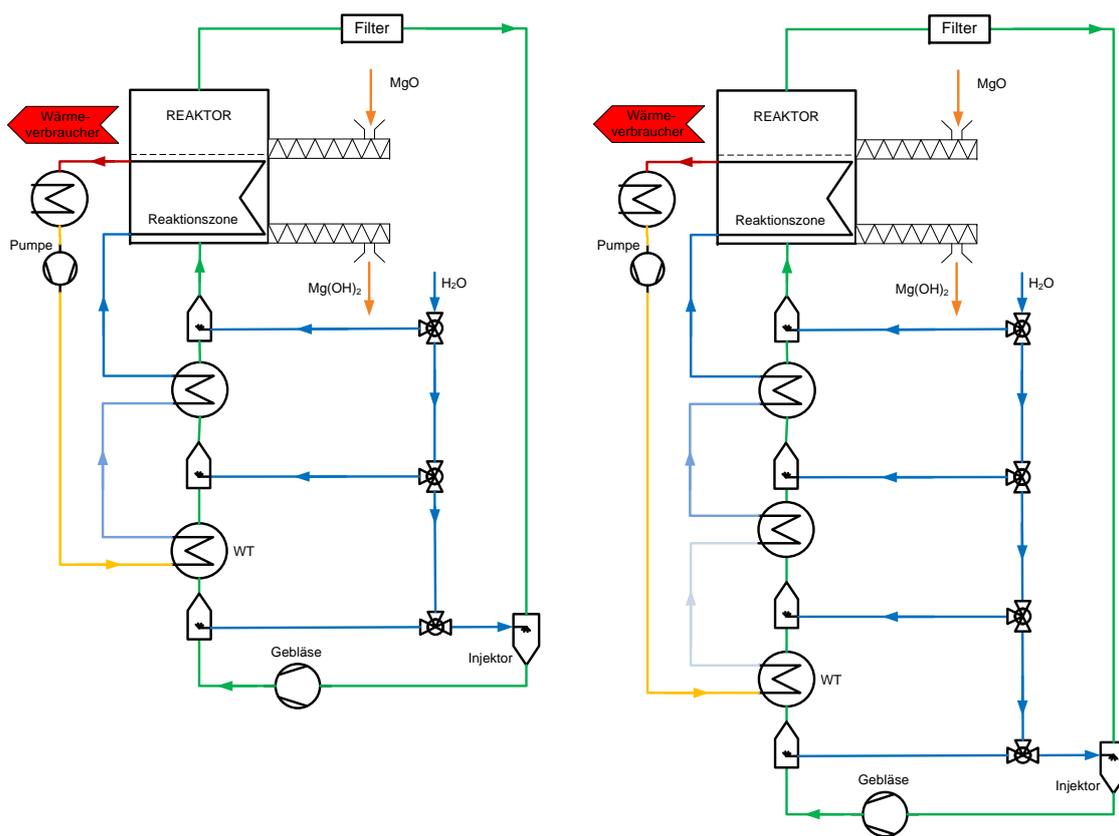


Abbildung 6.3: Darstellung des verwendeten Prozesses zur Nutzung der Wärme (Hydratation) in entfernteren Anwendungsgebieten. Prozessvarianten: links = „Hyd-b“ / rechts = „Hyd-c“

Der Prozess für die Wärmeabgabe an den Standorten Seewalchen am Attersee, Schörfling am Attersee und Timelkam ist in Abbildung 6.3 abgebildet. Die Wärme wird durch einen Wärmeträ-

gerkreislauf aus dem Wirbelschichtreaktor transportiert und zum einen Teil an das Fernwärmenetz abgegeben und zum anderen Teil dazu verwendet den Trägergasmassenstrom in mehreren Stufen aufzuwärmen. Um die Kondensation zu verhindern und die Verdampfung des injizierten Wassers zu gewährleisten, muss der Trägergasmassenstrom ein genügend hohes Temperaturniveau besitzen. Die zwei in der Abbildung gezeigten Prozesse sind in ihrer Ausführung sehr ähnlich. Durch den folgenden Vergleich der beiden Prozesse wird geklärt, welcher sich für die Anwendung am besten eignet. Aus rein technischer Sicht ist der linke Prozess in Abbildung 6.3 auf Grund seiner kleineren Verluste zu bevorzugen, jedoch fließt in die folgende Bewertung auch die ökonomische Sicht mit ein.

### 6.2.3 Sensitivitätsanalyse der verschiedenen Prozesse in der Modellregion um den Standort Lenzing

Mit Hilfe dieser Methode wird die Empfindlichkeit bestimmter Kennzahlen eines Systems durch eine kleine Änderung der Eingangsparameter bestimmt. In dem vorliegenden Fall wird ein Referenzpunkt gewählt. Um diesen werden die Eingangsparameter variiert. Die folgende Tabelle zeigt die variierten Eingangsparameter mit ihren Referenzpunkten für den jeweiligen Prozess. Die Un-

Prozess	Dehyd	Hyd-a	Hyd-b	Hyd-c
Anteil MgO im Eintrittsstrom [%]	25	75	75	75
Betttemperatur [°C]	310	95	95	95
Partikeldurchmesser [mm]	0,45	0,45	0,45	0,45
Betthöhe [m]	1,0	1,0	1,0	1,0
Schüttdichte [kg/m <sup>3</sup> ]				
Magnesiumoxid	1491	1491	1491	1491
Magnesiumhydroxid	991	991	991	991
Verhältnis $u_0$ zu $u_L$	5,0	6,5	8,0	8,0

**Tabelle 6.2:** Auflistung der Eingangsparameter. Die Werte in der Tabelle geben den Referenzpunkt wieder.

terschiede im Verhältnis von  $u_0$  zu  $u_L$  in der Tabelle 6.2 lassen sich dadurch erklären, dass die Energie für die Verdampfung des Wassers für die Prozesse „Hyd-b“ und „Hyd-c“ aus der sensiblen Energie des Trägergasmassenstromes stammt und somit ein größerer Massenstrom erforderlich ist. Im Folgenden werden der Wirkungsgrad und die Verweilzeit als aussagekräftige Kennzahlen für die Sensitivitätsanalyse gewählt.

#### Sensitivitätsanalyse der Dehydration am Standort Lenzing

Die beiden Abbildungen 6.4 und 6.5 zeigen die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse für den Prozess der Wärmespeicherung („Dehyd“). Der Wirkungsgrad ist relativ unempfindlich gegenüber Änderungen der Schüttdichte, der Leerrohrgeschwindigkeit, der Partikelgröße und der Schütthöhe. Jedoch ist eine große Sensitivität für die Eingangsparameter Betttemperatur und für den Anteil an MgO am Eingangsmassenstrom zu erkennen. Die starke Krümmung der Kurve durch die Änderung der Betttemperatur ist hauptsächlich durch das Zusammenwirken des Leistungsbedarfs des Gebläses und der erhöhten sensiblen Verluste begründet.

Bei der Analyse der Verweilzeit zeigt sich eine hohe Sensitivität gegenüber der Betttemperatur und dem Anteil an MgO. Jedoch ist die Sensitivität gegenüber der Betttemperatur höher als gegenüber dem Anteil an MgO am Eingangsmassenstrom. Speziell durch die starke Steigung stellt die Betttemperatur einen Schlüsselparameter dar, der über die Wirtschaftlichkeit der TCS entscheidet.

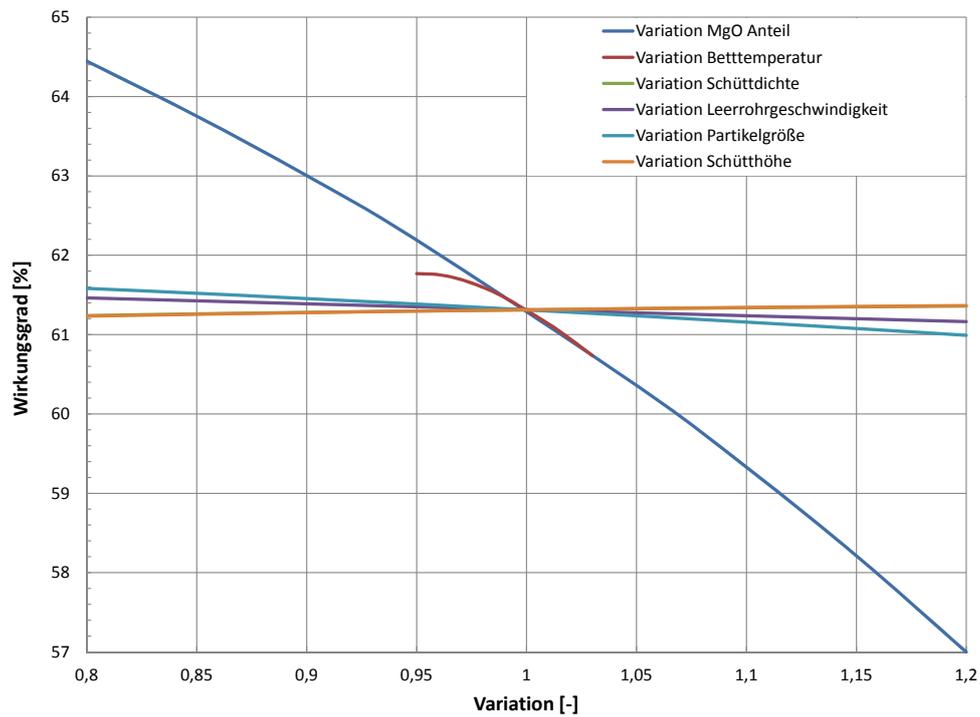


Abbildung 6.4: Wirkungsgrad über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmespeicherung (Dehydration - „Dehyd“)

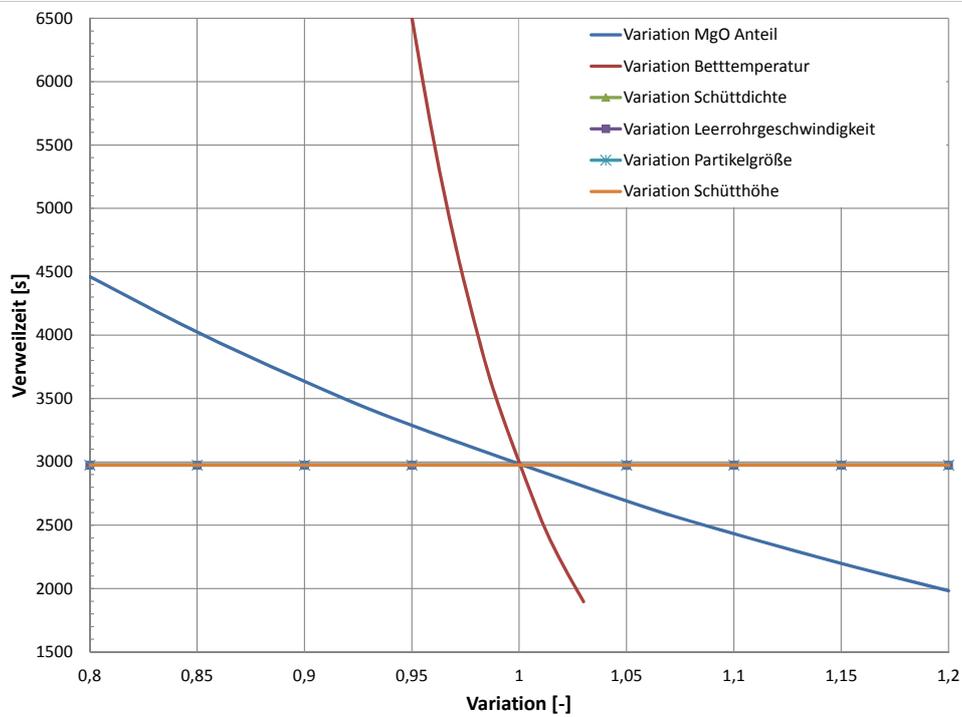
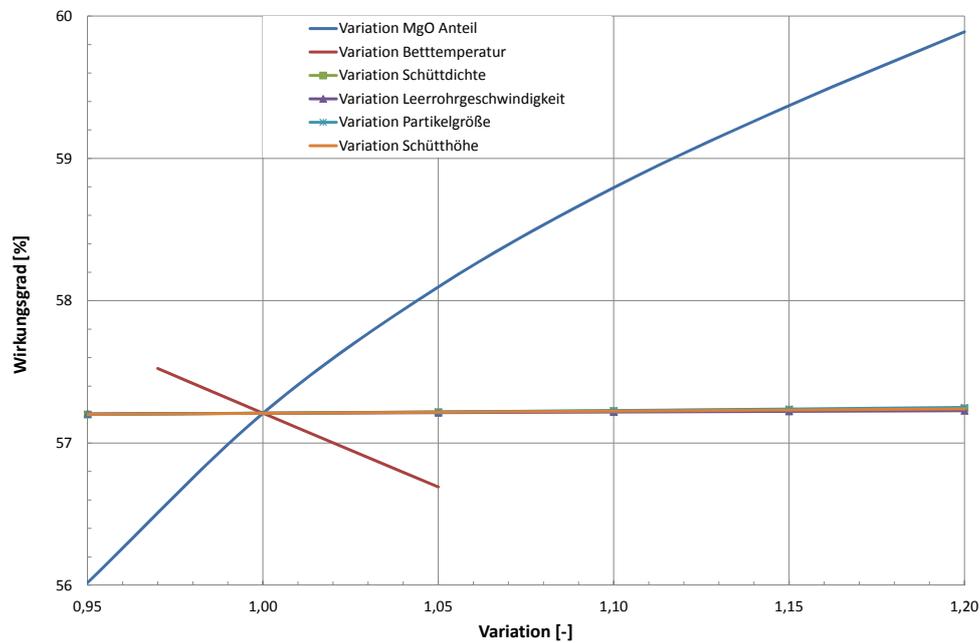


Abbildung 6.5: Verweilzeit über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmespeicherung (Dehydration - „Dehyd“)

## Sensitivitätsanalyse des Hydrationsprozesses „Hyd-a“



**Abbildung 6.6:** Wirkungsgrad über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydration - „Hyd-a“)

Die Sensitivitätsanalyse für den Wirkungsgrad einer TCS-Anlage zur Hydratation in Abbildung 6.6 zeigt wie schon beim Dehydrationsprozess kaum eine Empfindlichkeit gegenüber der Änderung der Schüttdichte, der Leerrohrgeschwindigkeit, der Partikelgröße und der Schütthöhe. Die Änderung der Betttemperatur und des Anteils an MgO am Eingangsmassenstrom hat jedoch einen wesentlichen Effekt auf den Wirkungsgrad. Bei Steigerung der Betttemperatur fällt der Wirkungsgrad. Dies ist durch einen Anstieg der sensiblen Verluste des austretenden TCSM-Stroms erklärbar. Das bedeutet, dass Anlagen mit möglichst niedrigen Betttemperaturen einen höheren energetischen Wirkungsgrad erzielen können.

Die Sensitivität der Verweilzeit auf die Betttemperatur ist wie in Abbildung 6.7 zu sehen ist, weniger stark ausgeprägt als bei der Dehydratation. Dies ist dadurch begründet, dass die für die Kinetik verwendete Gleichung vom Partialdruck des Wassers abhängig ist (siehe Tabelle 2.1). Durch den Druckterm vergrößert sich auch indirekt die Sensitivität der Verweilzeit gegenüber der Schüttdichte, der Leerrohrgeschwindigkeit, der Partikelgröße und der Schütthöhe.

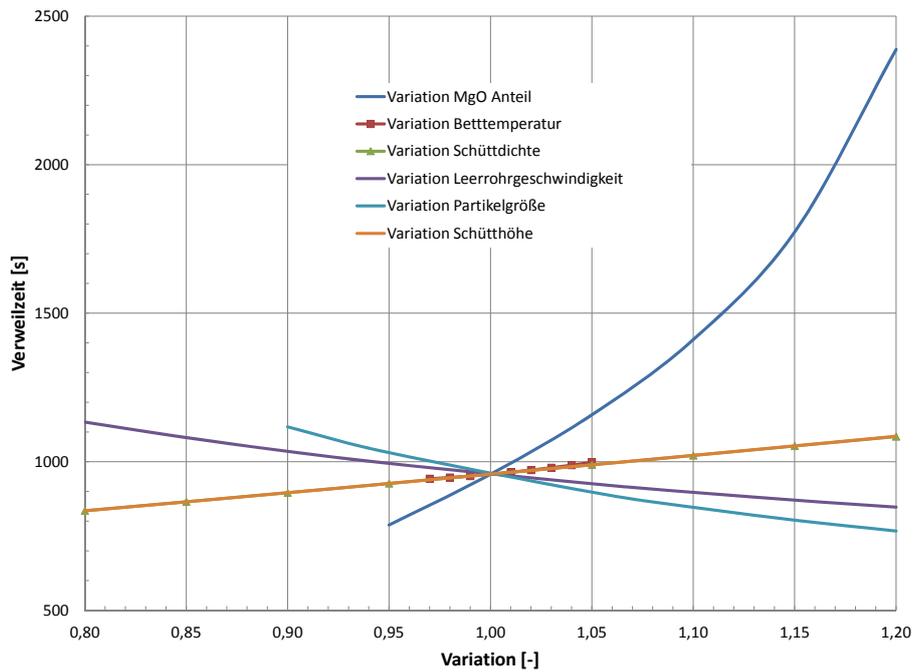


Abbildung 6.7: Verweilzeit über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydratation „Hyd-a“)

Sensitivitätsanalyse des Hydratationsprozesses „Hyd-b“

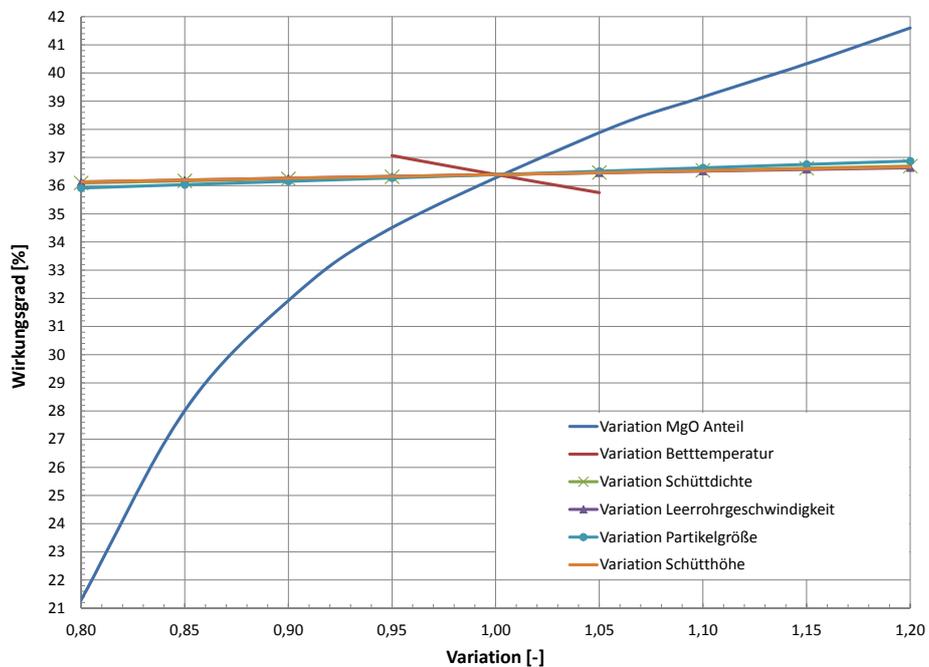
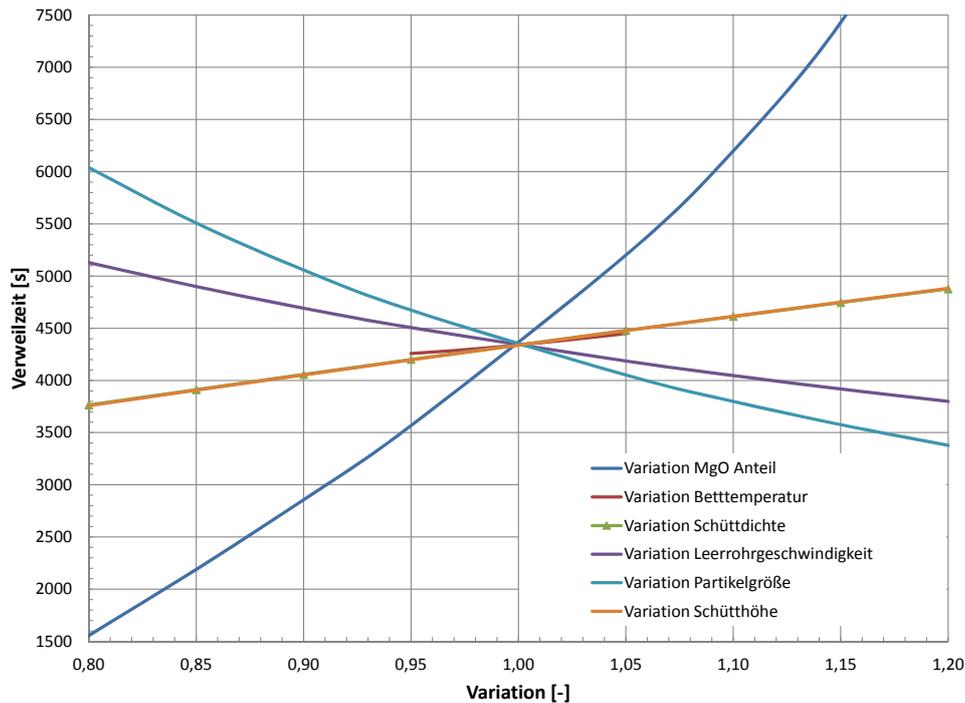


Abbildung 6.8: Wirkungsgrad über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydratation „Hyd-b1“)

Die Betrachtung und der Vergleich der Abbildung 6.8 mit Abbildung 6.6 zeigt, dass die Prozessführung „Hyd-a“ eine weitaus höhere Effizienz besitzt. Der Unterschied von mehr als 20 % im Referenzpunkt ist durch die erhöhte Anzahl an Wärmetauschern und Injektoren in Prozessführung „Hyd-b“ zu erklären. Die Verdampfung des Wassers durch eine zusätzliche Wärmequelle in „Hyd-a“ ist wesentlich effizienter, da bei dieser Methode kaum Verluste auftreten. Die Sensitivität gegenüber den variierten Parametern verhält sich ähnlich wie bei „Hyd-a“. Die wesentlichen Parameter sind wieder die Betttemperatur und der Anteil an MgO am Eingangsmassenstrom.



**Abbildung 6.9:** Verweilzeit über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydratation „Hyd-b1“)

Die Sensitivitätsanalyse der Verweilzeit für den Prozess „Hyd-b“ in Abbildung 6.9 zeigt wieder eine ähnliche Tendenz wie das Verweilzeitverhalten von „Hyd-a“ (siehe Abbildung 6.7). Ein wesentlicher Unterschied liegt jedoch in der Differenz der Referenzpunkte. Die relativ große Differenz von 3382 Sekunden ist durch die unterschiedlich hohen Partialdrücke von Wasser erklärbar (siehe Tabelle 2.1). Die Varianten „Hyd-a“ und „Hyd-b“ unterscheiden sich hinsichtlich der Verweilzeit um 78 % und hinsichtlich des Partialdrucks um 81,2 %. Es ist ersichtlich, dass die Entwicklung der Verweilzeit mit der Entwicklung des Partialdrucks verknüpft ist. Die Verweilzeit, welche im Referenzpunkt 4340 Sekunden beträgt, ist relativ gesehen hoch und führt zu dementsprechend großen Anlagengrößen.

### Sensitivitätsanalyse des Hydrationsprozesses „Hyd-c“

Die Sensitivitätsanalyse des Prozesses für die Hydratation „Hyd-c“ weicht von Prozess „Hyd-b“ nur insofern ab, als dass ein zusätzlicher Wärmetauscher und Injektor integriert sind. Durch diesen Schritt kann eine Steigerung des Partialdrucks erreicht werden. Dieser steht in Korrelation mit der Sättigungstemperatur und diese ist durch die Abkühlung mittels Injektoren an physikalische Grenzen gebunden. Da sich die Empfindlichkeit des Wirkungsgrades und der Verweilzeit tendenziell ähnlich verhalten wie in den Abbildungen 6.6 und 6.7 wird auf die detaillierten Ergebnisse hier nicht mehr näher eingegangen. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse sind in den Abbildungen E.3 und E.4 im Anhang zu finden.

Im Folgenden werden nur mehr die absoluten Unterschiede im Wirkungsgrad und in der Verweilzeit der Anlagen zur Hydratation behandelt. Wie ein Vergleich in Tabelle 6.3 zeigt, hat der zusätzliche

Prozess	Hyd-a	Hyd-b	Hyd-c
Wirkungsgrad [%]	57,2	36,39	36,06
Prozent von Basis [%]	157,19	100	99,09
Verweilzeit [s]	958	4340	3600
Prozent von Basis [%]	22,07	100	82,95
Partialdruck $H_2O$ [bar]	0,4475	0,0796	0,1431
Prozent von Basis [%]	562,19	100	179,77

**Tabelle 6.3:** Aufüstung der Ergebnisse und Einstellungen am Referenzpunkt

Wärmetauscher und Injektor kaum Auswirkungen auf den Wirkungsgrad. Bei Betrachtung der Verweilzeit fällt jedoch auf, dass diese sehr sensitiv auf den Partialdruck des Wassers reagiert. Dadurch ist es möglich durch eine Steigerung des Partialdrucks von 0,0796 auf 0,1431 bar die Verweilzeit von 4340 auf 3600 Sekunden zu verringern. Dies wirkt sich in weiterer Folge positiv auf die Anlagengröße aus. Der positive Effekt einer Steigerung des Partialdrucks ist bei Prozessvariante „Hyd-a“ noch weiter ausgeprägt. Dies ist auch in der Tabelle 6.3 ersichtlich. Folglich beeinflussen die Betttemperatur und der Partialdruck vorrangig die Verweilzeit und diese in weiterer Folge die Anlagengröße. Dies ist durch die Abbildungen 6.5 bis 6.9 gut zu erkennen.

#### 6.2.4 Energieanalyse Lenzing

Erst durch eine ausführliche Energieanalyse lassen sich große Verlustquellen identifizieren und möglicherweise reduzieren. Für die Darstellung der Energieströme wird die Form des „Sankey“-Diagramms gewählt. Diese Diagramme sind ein effektives Werkzeug, um Energieströme im Prozess zu analysieren und Verluste zu identifizieren. Die Breite der Pfeile und Linien repräsentiert dabei die Größenordnung der jeweils betrachteten physikalischen Größe.

Ursprünglich wurden die „Sankey“-Diagramme für die Darstellung der Energieströme von Dampfmaschinen entwickelt. Seit damals hat sich das Anwendungsspektrum im Bereich der Produktion und Energieversorgung auf Raffinerien, Kraftwerke und Energieversorgungsanlagen (Heizen oder Kühlen) erweitert. Jedoch hat sich auch die Dimension der Anwendung der Diagramme geändert und es werden Analysen von der nationalen bis zur globalen Ebene durchgeführt, wie zum Beispiel die Analyse des Elektrizitätsverbrauchs der US-Industrie [132]. Ein umfassender Überblick über die Verwendung und die steigende Bedeutung von „Sankey“-Diagrammen als Entscheidungshilfen wird in Schmidt [123] gegeben.

Im Zuge der Analyse des Anwendungsbeispiels Lenzing werden die Werte auf die Produkte des Reaktors bei der Hydratation bezogen. Durch diese Wahl der Darstellung ist es möglich die verschiedenen Prozessvarianten ohne Rücksicht auf deren Anlagengröße zu vergleichen. Die angegebenen Wirkungsgrade in den Abbildungen 6.12, 6.13 und 6.14 beziehen sich auf die gesamte Prozesskette. Die verschiedenen Prozessketten sind in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Analysen mittels „Sankey“-Diagrammen werden alle im jeweiligen Referenzpunkt durchgeführt (siehe Tabelle 6.2).

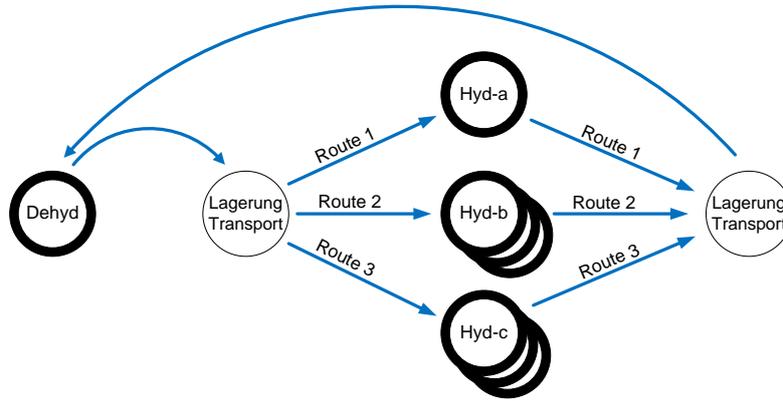


Abbildung 6.10: Prozesskette des Gesamtprozesses für die Modellregion Lenzing

Die verschiedenen Prozessketten münden in unterschiedlichem Systemverhalten. Bei den Prozessketten 2 und 3 gibt es weiters eine Unterscheidung zwischen den eingesetzten Anlagengrößen (b1, b2, b3, c1, c2 und c3) bei der Hydratisierung. Die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Prozesskonfigurationen und verwendeten Anlagengrößen sind auf einen Blick mit Hilfe des Wirkungsgrads ablesbar. Der Wirkungsgrad der gesamten Prozesskette ist nur bei den Abbildungen zur Hydrationsanlage dargestellt.

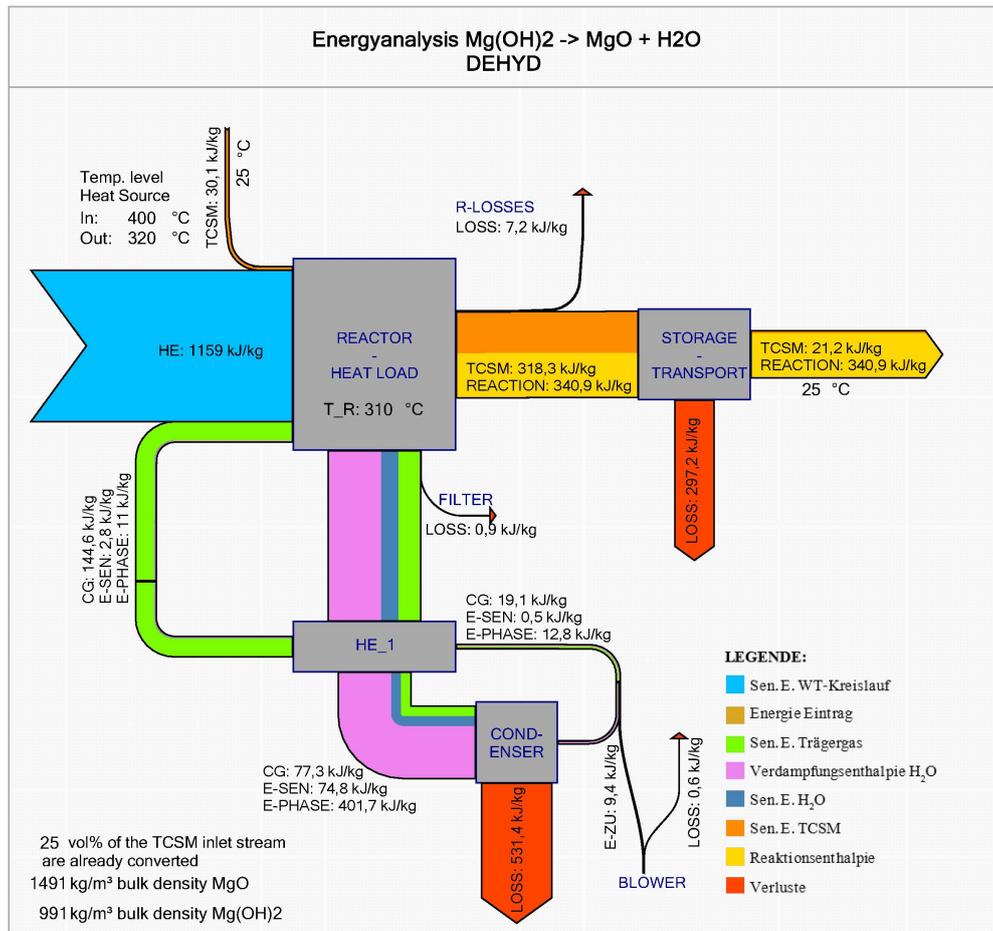


Abbildung 6.11: Energiefluss dargestellt in kJ/kg für die Dehydrationsanlage („Dehyd“) in Lenzing

Der Energiefluss des Prozesses zur Dehydratisierung von Magnesiumhydroxid ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Durch die Analyse der Verluste ist ersichtlich, dass die Verluste des Reaktors, des Filters und des Gebläses gegenüber den Verlusten durch den Kondensator, den Transport und die Lagerung vernachlässigbar klein sind. In diesen Bereichen liegen auch die größten Potentiale zur Verbesserung des Prozesses. Es sind drei Möglichkeiten zur Reduktion der Verluste vorstellbar:

- Senkung der Betttemperatur im Reaktor unterhalb von 310 °C → Reduktion der Verluste im Bereich des Reaktors, der Lagerung, des Transports und der Kondensation (siehe Abbildung 6.4)
- Nutzung der Wärme im Kondensator für Niedertemperaturanwendungen
- Nutzung der sensiblen Wärme des TCSM während der Lagerung

Durch die Betrachtung der Prozessketten in Abbildung 6.10 ist ersichtlich, dass sich eine Verbesserung im Prozess „Dehyd“ auf alle anderen Prozessketten positiv auswirkt. Dies würde einen höheren Aufwand zur Verbesserung des Wirkungsgrads beim Prozess „Dehyd“ gegenüber dem Prozess der Hydratisierung „Hyd“ rechtfertigen. Jedoch kann eine Verbesserung zum Großteil nur auf Basis von standortspezifischen Maßnahmen erreicht werden, wie z. B. der Nutzung der Wärme des Kondensators und die Nutzung der sensiblen Wärme des TCSM während der Lagerung. Da es sich hierbei um Niedertemperaturwärme handelt sind die Anwendungspotentiale begrenzt. Folglich ist die Nutzung nicht für jeden Standort möglich.

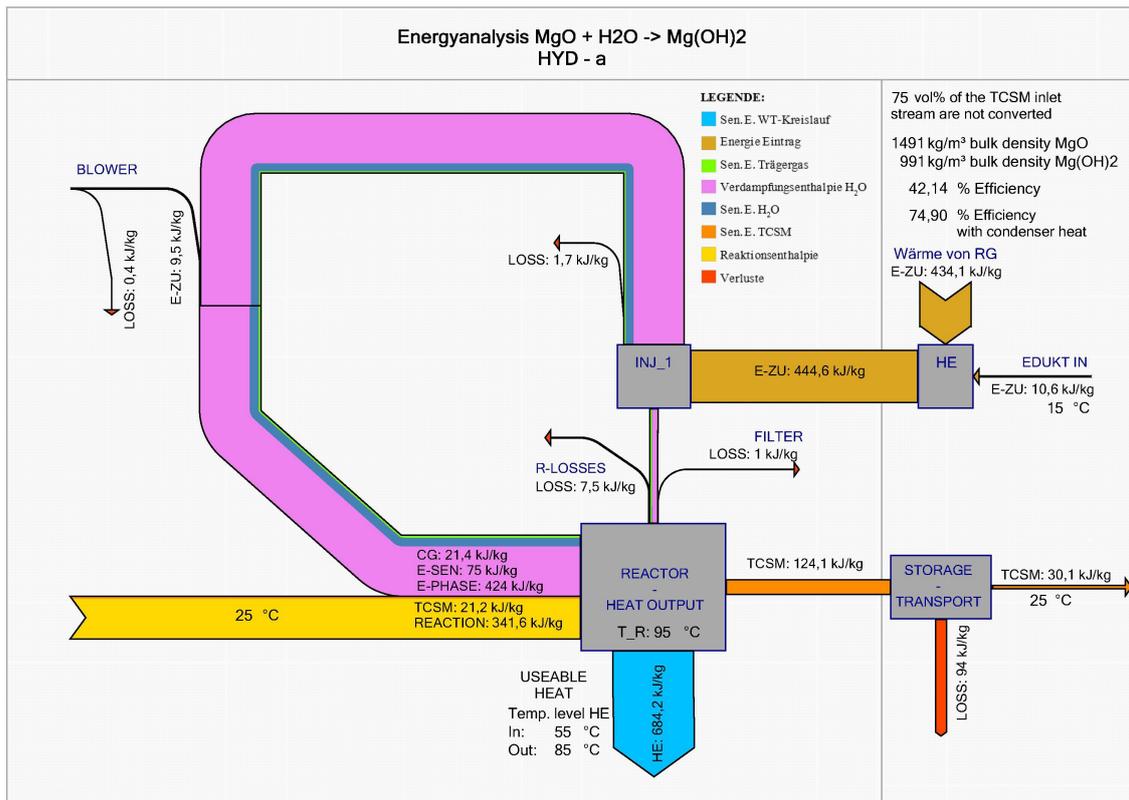


Abbildung 6.12: Energiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 1 in Lenzing

Bei der Anwendung der Prozesskette 1 wird das TCSM für die Dehydration vom Reaktor zum Prozess „Hyd-a“ transportiert. Der Prozess zur Wärmeversorgung ist in energetischer Hinsicht in Abbildung 6.12 dargestellt. Es ist gut ersichtlich, dass die Energie für die Reaktion zu einem Teil vom Magnesiumoxid (342,2 kJ/kg) und zum anderen Teil von der Verdampfungsenthalpie des

Wassers (424 kJ/kg) stammt. Bei der Betrachtung der Verluste fällt auf, dass diese im Vergleich zum Prozess in Abbildung 6.11 nur ein Achtel betragen. Dies ist darüber hinaus durch die Betrachtung der beiden Wirkungsgrade ersichtlich. Bei der Prozesskette 1 beträgt der Wirkungsgrad ohne Verbesserungen 42,14 %. Könnte die Wärme des Kondensators genutzt werden so würde der Wirkungsgrad auf 74,90 % steigen. Dies zeigt im Speziellen, dass die Steigerungspotentiale zum größten Teil im Prozess „Dehyd“ liegen.

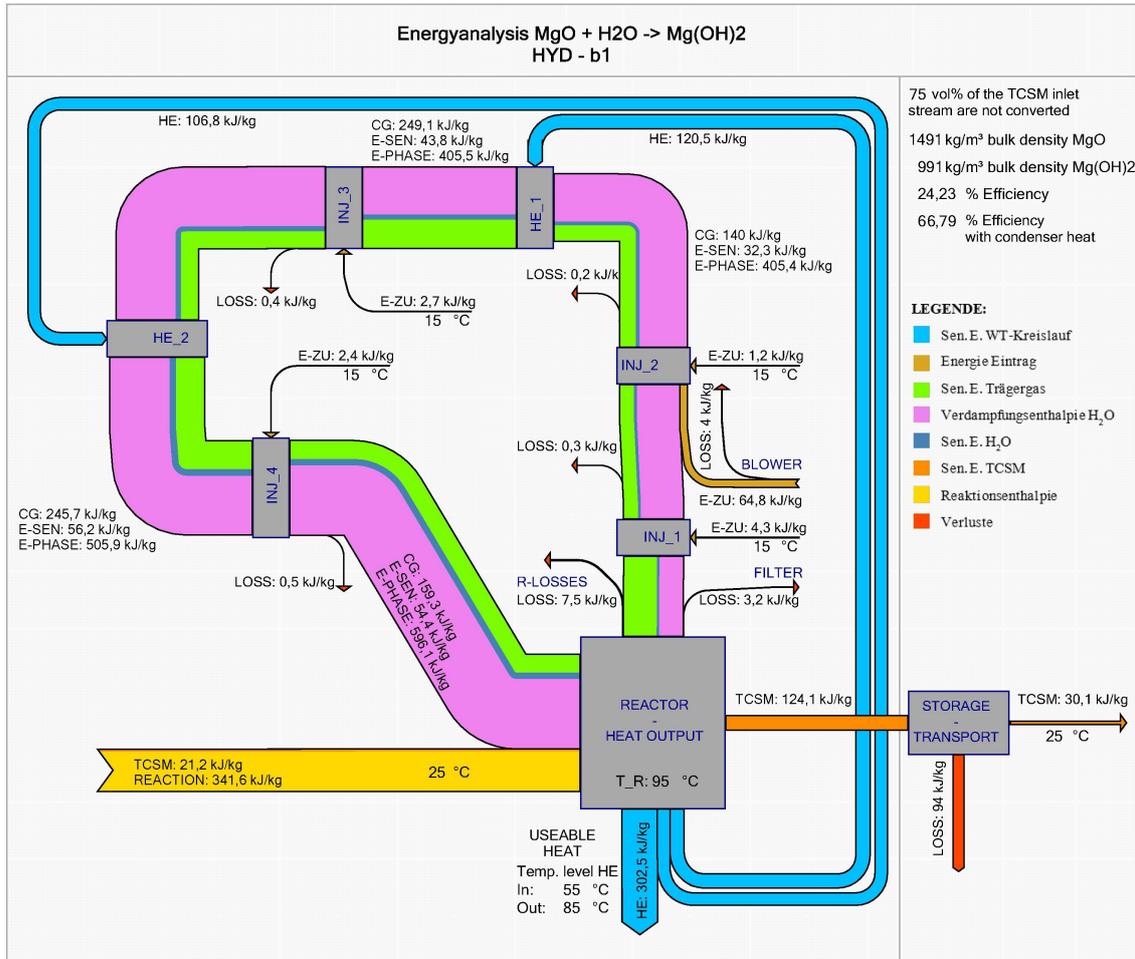


Abbildung 6.13: Energiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 2 in Schörf-ling

Bei der Betrachtung der Prozesskette 2 wird in diesem Abschnitt nur auf die Variante „Hyd-b1“ eingegangen, da die Ergebnisse der anderen Varianten in Bezug auf den Energiefluss dieselben Schlussfolgerungen zulassen. Detaillierte Ergebnisse zu den Varianten „Hyd-b2“ und „Hyd-b3“ befinden sich im Anhang (siehe Abbildung E.1 und E.2).

Das TCSM wird nach dem Prozess der Dehydratation „Dehyd“ zum Prozess „Hyd-b1“ transportiert. Die Prozessvariante „Hyd-b1“, dargestellt in Abbildung 6.13, ermöglicht eine Hydratation ohne die Nutzung einer externen Wärmequelle. Die notwendige Wärme zur Verdampfung des Wassers wird durch die Reaktionswärme bereitgestellt. Dazu wird die Wärme vom Reaktor mittels eines Wärmeträgerkreislaufes zu den Wärmetauschern HE-1 und HE-2 transportiert.

Die Energiezufuhr zum System erfolgt über das Gebläse, das TCSM und injiziertes Wasser. Die relevante Energiezufuhr erfolgt über das TCSM (362,8 kJ/kg) und das Gebläse (64,8 kJ/kg). Die Verluste sind auf einem ähnlich hohen Niveau wie in Abbildung 6.12. Dies impliziert, dass auch bei dieser Variante kaum Steigerungspotentiale vorhanden sind.

Die Prozesskette 2 weist einen wesentlich geringeren Wirkungsgrad als die Prozesskette 1 auf. Dies ist darin begründet, dass die gesamte Wärme von der Dehydratation stammt. Der Wirkungsgrad beträgt 24,23 %. Könnte die Wärme des Kondensators genutzt werden so würde der Wirkungsgrad auf 66,79 % steigen.

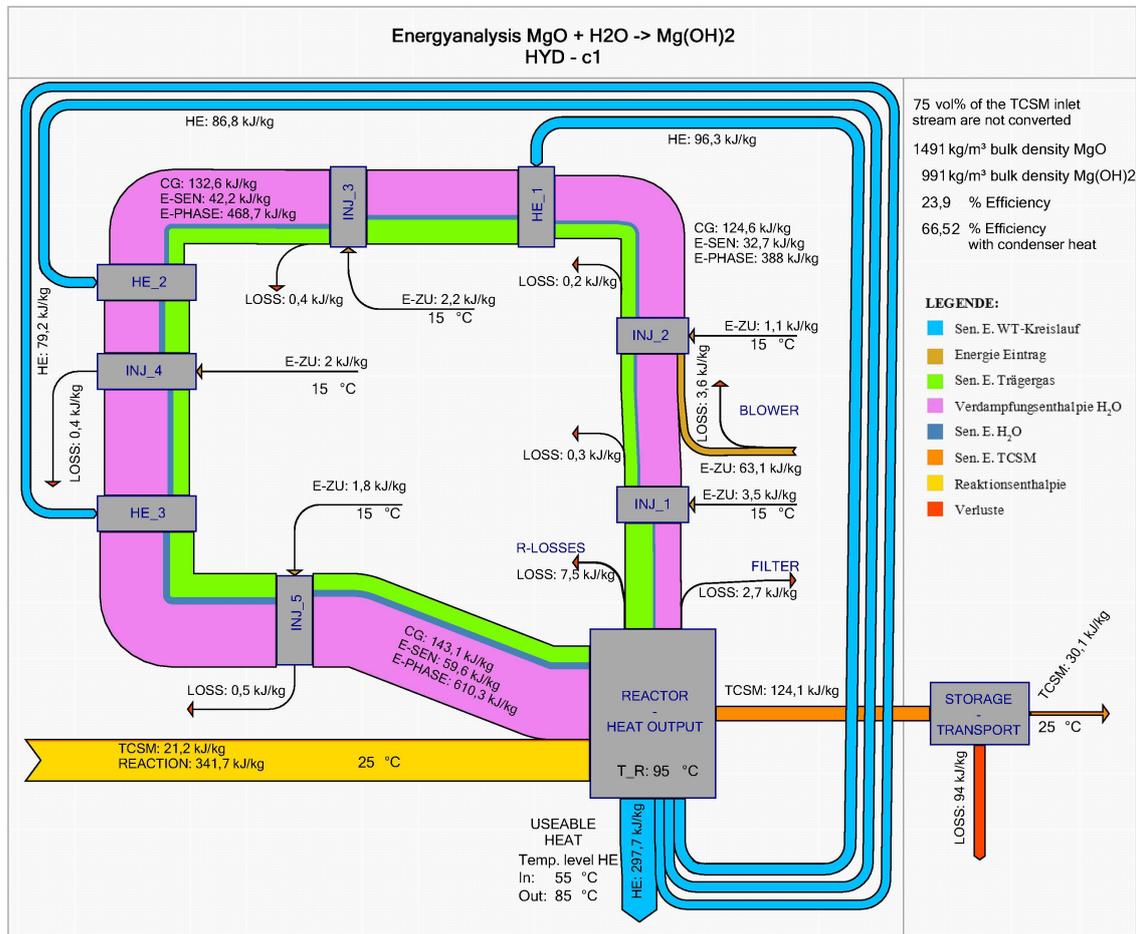


Abbildung 6.14: Energiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 3 in Schörföling

Die Abbildung 6.14 zeigt eine Variante der Hydratation „Hyd-c1“ der Prozesskette 3. Der einzige Unterschied zu Variante „Hyd-b1“ ist, dass eine zusätzliche Stufe (Wärmetauscher + Injektor) in den Prozess integriert wird, um den Partialdruck des Wassers im Trägergas zu erhöhen. Dies hat kaum Auswirkungen auf die technischen Kennzahlen des Prozesses. Beim Vergleich der Wirkungsgrade wird ersichtlich, dass diese nur um 0,28 % oder 0,09 % geringer sind als in Abbildung 6.13. In Bezug auf den Energiefluss lassen sich für die Ergebnisse der anderen Varianten die gleichen Schlussfolgerungen ziehen. Detaillierte Ergebnisse der Varianten „Hyd-c2“ und „Hyd-c3“ von Prozesskette 3 sind im Anhang zu finden.

### 6.2.5 Exergieanalyse Lenzing

Exergieanalysen basieren auf dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und bieten eine sinnvolle Bewertung von technischen Prozessen. Vom Gesichtspunkt der Thermodynamik aus betrachtet ist die Exergie als das Maximum an Arbeit definiert, dass ein System beim Erreichen des Gleichgewichts mit der Referenzumgebung (charakterisiert durch eine Temperatur  $T_0$ , einen Druck  $p_0$ )

und eine chemische Zusammensetzung der Umgebung) durch einen Strom aus Materie, Wärme, mechanischer Arbeit oder durch chemische Reaktionen produzieren kann [38][39]. Sie stellt eine Bewertung des Prozesses dar bei der die Effizienz eines Systems mit dem theoretisch Erreichbaren verglichen wird. Dies ist ein sinnvoller Weg, um die Verluste und Irreversibilität eines Prozesses zu lokalisieren und den Betrag zu ermitteln [53].

Die Exergieanalyse ist ein effizientes Werkzeug, um einen industriellen Prozess zu verstehen und Verbesserungspotentiale aufzuzeigen. Im vorliegenden Abschnitt wird die Methode der Exergieanalyse verwendet, um den Exergieverbrauch zu untersuchen und Potentiale aufzuzeigen, die sich positiv auf den Exergiehaushalt und die Umwelt auswirken. Es werden vier Komponenten der Exergie betrachtet: Exergie durch Arbeit, Exergie durch Wärme, Exergie durch Massenströme und Exergie durch eine chemische Reaktion. Andere Formen der Exergie wie potentielle und kinetische Exergie werden vernachlässigt. In der Darstellung der Ergebnisse in den Abbildungen 6.15 bis 6.18 wird auf die Unterscheidung von Exergieverlusten und der Umwandlung von Exergie zu Anergie verzichtet. Um die Exergie der Prozesse gut erfassen zu können wird die Form des „Sankey-“ Diagramms gewählt. Durch dieses effektive Werkzeug ist es möglich sich auf den Fluss und die Verteilung der Exergie in den einzelnen Prozessen zu konzentrieren. Die Größe der betrachteten Exergieströme wird durch die Breite der Pfeile und Linien repräsentiert. Die absoluten Werte aus der „IpsePro“-Simulation werden in spezifische Größen konvertiert. Dazu werden diese auf das Produkt aus dem Prozess zur Hydratation bezogen. Dadurch ist es möglich die verschiedenen Prozessketten (siehe Abbildung 6.10) unabhängig von ihrer Systemgröße zu vergleichen. In den Abbildungen 6.16 bis 6.18 sind Wirkungsgrade, welche sich auf die gesamte Prozesskette (Dehydratation und Hydratation) beziehen, angegeben. Alle Analysen mittels „Sankey“-Diagramm werden im jeweiligen Referenzpunkt durchgeführt. Diese sind in Tabelle 6.2 angeführt.

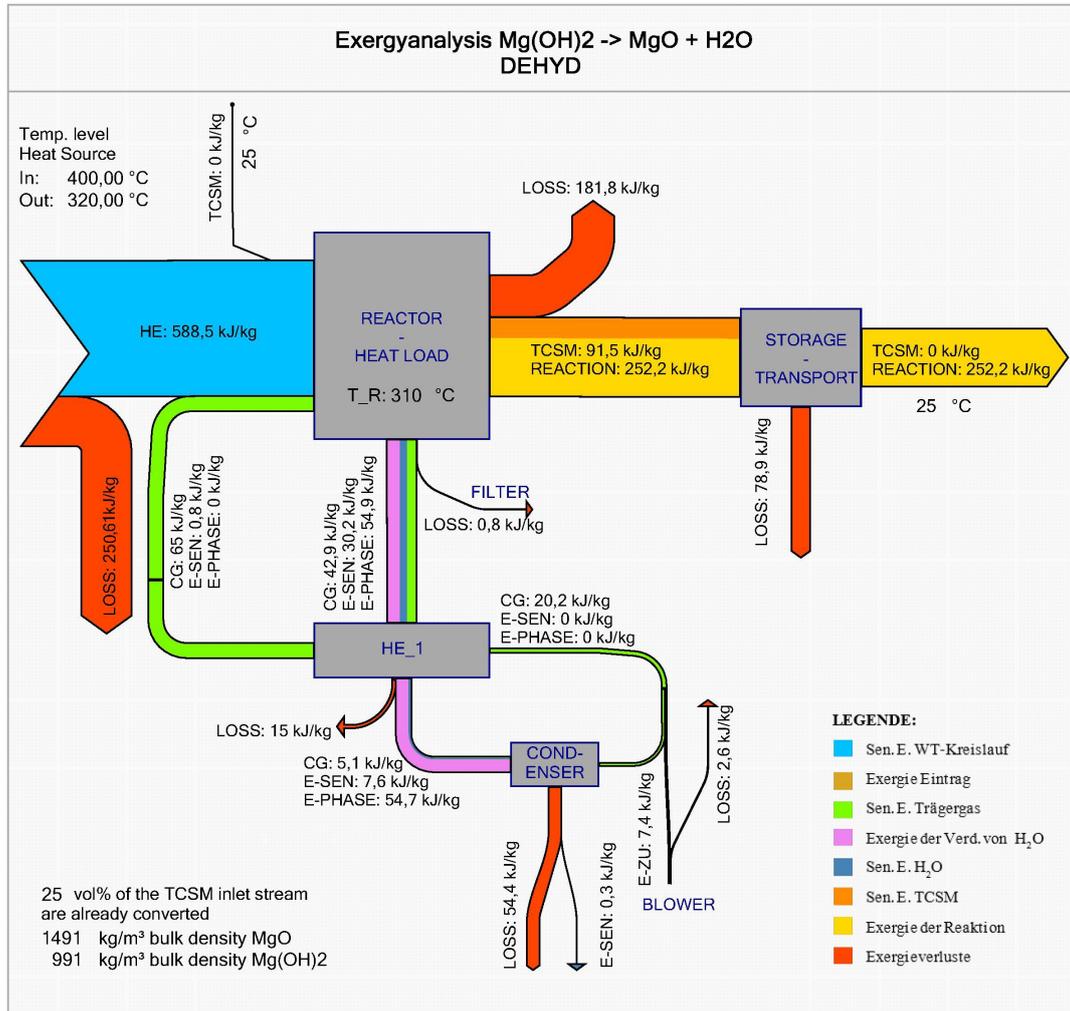


Abbildung 6.15: Exergiefluss dargestellt in kJ/kg für die Dehydrationsanlage in Lenzing

Durch die Darstellung des Prozesses der Dehydration „Dehyd“ in Abbildung 6.15 wird klar ersichtlich, dass von der eingesetzten Exergie von 849,11 kJ/kg nur 252,2 kJ/kg zum Hydrationsprozess transportiert werden können. Die Temperatur des einströmenden TCSM beträgt 25 °C, welche gleich der Referenztemperatur ist. Daher wird keine Exergie der Wärme mittels des TCSM-Stromes in den Reaktor transportiert. Es wird auch keine chemische Exergie in den Reaktor transportiert, da diese nur als Differenz zwischen den Elementen des TCSM dargestellt wird. Die Verluste des Prozesses teilen sich auf die Wärmetauscher, den Reaktor, den Kondensator, den Filter, das Gebläse, den Transport und die Lagerung auf. Bezogen auf die Größenordnung der Verluste geht der größte Betrag im Wärmetauscher des Wärmeträgerkreislaufs verloren. Dieser transportiert die Wärme von der Wärmequelle in den Reaktor. In der Reihenfolge der größten Verluste folgen der Exergieverlust des Reaktors durch Abstrahlung von Wärme, diverse Druckverluste und die Umwandlung von Exergie aus Wärme in chemische Exergie. Bei der Lagerung und dem Transport des TCSM wird die gesamte Exergie der Wärme an die Umgebung abgegeben, da das TCSM auf die Referenztemperatur abgekühlt wird. Der letzte große Exergieverlust findet im Kondensator statt, wobei ein Teil der Exergie mit dem kondensierten Wasser das System verlässt (0,3 kJ/kg) und der größere Teil durch die Wärmeabfuhr (54,4 kJ/kg) verloren geht. Aus dieser Analyse lassen sich für den Prozess die folgende Verbesserungsmaßnahmen ableiten:

1. Senkung des Temperaturniveaus im Wärmetauscher des Wärmeträgerkreislaufs

2. Senkung der Betttemperatur im Reaktor auf Werte unterhalb von 310 °C → Reduktion der Verluste bei der Lagerung & beim Transport, im Kondensator und im Reaktor
3. Nutzung der Exergie von Transport & Lagerung des TCSM
4. Nutzung der Exergie des Kondensators

Jedoch zeigt sich, dass nur die Maßnahmen 3 und 4 keine negativen Auswirkungen (sinkender Abwärmenutzungsgrad, steigende Verweilzeit) auf den Prozess nach sich ziehen. Die Verbesserung in diesen Abschnitten würde sich positiv auf alle anderen Prozessketten (siehe Abbildung 6.10) auswirken.

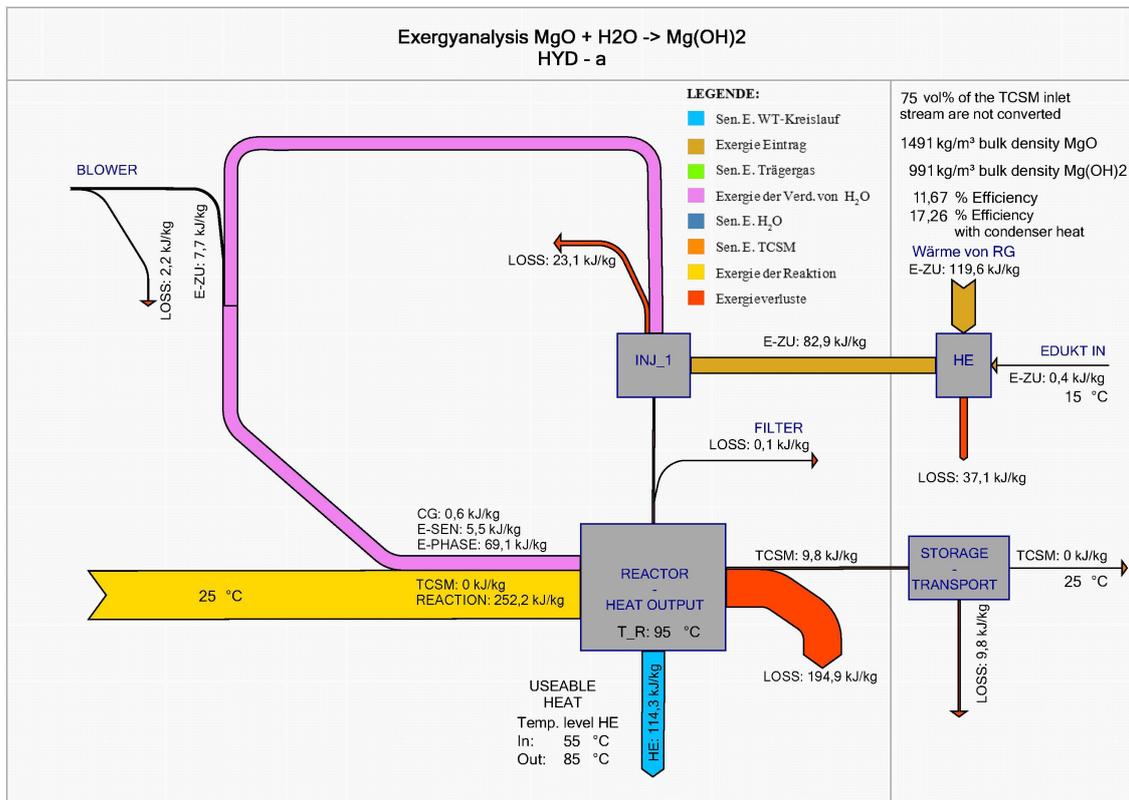


Abbildung 6.16: Exergiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 1 in Lenzing

Bei der Prozesskette 1 wird das Produkt der Dehydratation (MgO) zum Prozess der Wärmeentladung „Hyd-a“ transportiert und durch die chemische Reaktion  $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$  wieder zu Magnesiumhydroxid hydriert. Dabei wird die geladene Exergie bei der Reaktion an einen Wärmetauscher im Reaktor abgegeben und anschließend über einen Wärmeträgerkreislauf zum Verbraucher transportiert. Der Exergiefluss dieser Systemkonfiguration wird mittels eines „Sankey“-Diagramms in Abbildung 6.16 dargestellt. Es ist gut ersichtlich, dass die wesentlichen Exergieverluste im Wirbelschichtreaktor mit 194,9 kJ/kg (Betttemperatur 95 °C) stattfinden. Weitere Verluste treten beim Injektor, Filter, Gebläse, Wärmetauscher (Verdampfung „Edukt IN“) und bei der Lagerung und dem Transport auf. Diese stellen jedoch nur 24,5 % der Gesamtverluste dar. Daraus folgt, dass eine wesentliche exergetische Prozessverbesserung nur dann gelingen kann, wenn die Reaktorverluste minimiert werden können. Dies könnte durch die Absenkung der Reaktortemperatur (< 95 °C) gelingen.

Die relativ geringen exergetischen Wirkungsgrade von 11,67 % (ohne Kondensatorwärme) und 17,2 % (mit Kondensatorwärme) sind durch die Tatsache erklärbar, dass die Einspeicherung der

Wärmeenergie auf einem hohen Temperaturniveau (über 350 °C) erfolgt. Die Entladung der Wärmeenergie wird im Gegensatz dazu bei einem niedrigen Temperaturniveau (unter 100°C) vollzogen. Daraus folgt, dass ein beachtlicher Teil der Exergie in Anergie umgewandelt wird und somit der exergetische Wirkungsgrad niedrig ist. Eine Senkung des Temperaturniveaus bei der Beladung und eine Erhöhung des Temperaturniveaus bei der Entladung würde einen positiven Effekt auf den exergetischen Wirkungsgrad nach sich ziehen. Dies hätte jedoch großen Einfluss auf die Verweilzeit, siehe Abbildung 6.7.

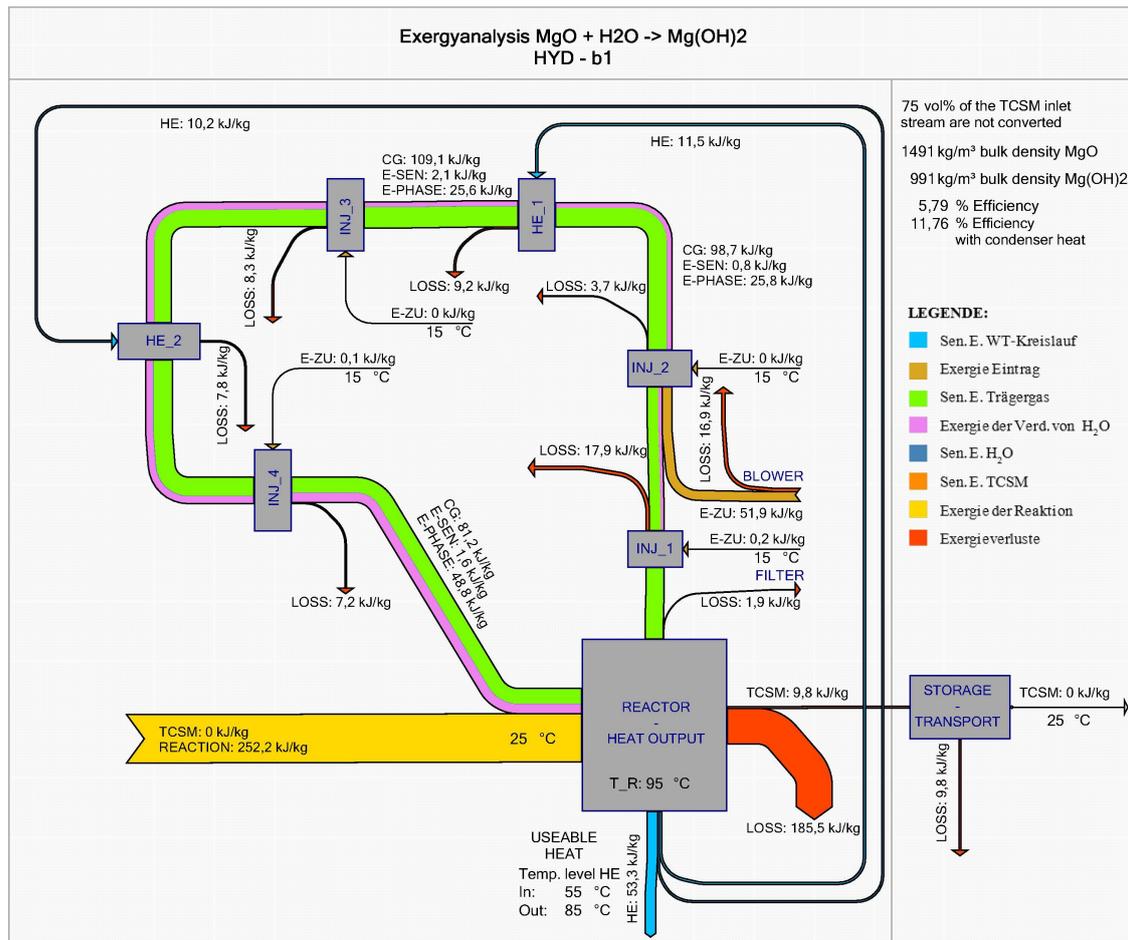


Abbildung 6.17: Exergiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 2 in Schörf-ling

Einer der entscheidenden Vorteile der Hydratation in Prozesskette 2 gegenüber der in Prozesskette 1 liegt darin, dass bei der Hydratisierung keine externe Wärmequelle benötigt wird. Somit muss dieses Konzept auf keine standortspezifischen Gegebenheiten Rücksicht nehmen. Wie sich in Abbildung 6.17 ablesen lässt, reduziert sich in Prozesskette 2 der exergetische Wirkungsgrad im Vergleich zu Prozesskette 1 (siehe Abbildung 6.16) von 11,67 % auf 5,79 % (ohne Kondensatorwärme) und von 17,26 % auf 11,76 % (mit Kondensatorwärme). Dies ist durch zwei Tatsachen erklärbar:

1. Die Anzahl der Anlagenkomponenten ist erhöht.
2. Die Exergie, die durch den Wärmetauscher „Edukt IN“ (siehe Abbildung 6.16) zum Verbraucher transportiert wird, ist weniger verlustbehaftet, als die Exergie, die über die gesamte Prozesskette (wie bei Prozesskette 2) transportiert wird.

Die größten Verluste, nämlich 185,5 kJ/kg, entstehen im Reaktor. Alle übrigen Verluste zusammen betragen in etwa 82,7 kJ/kg (ca. 31 %). Dementsprechend ist es sinnvoll für eine Prozessverbesserung in erster Linie die Reaktorverluste zu minimieren.

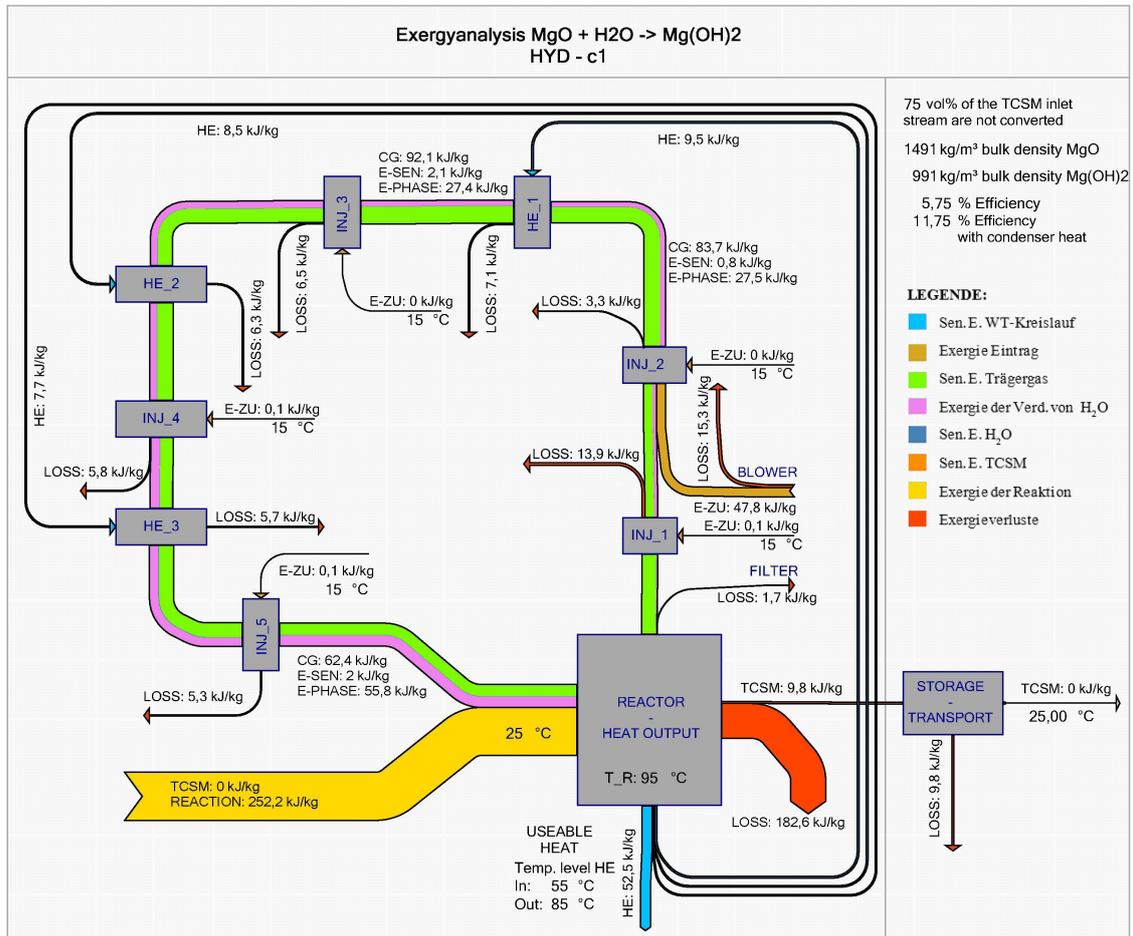


Abbildung 6.18: Exergiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 3 in Schörf-ling

Um die Verweilzeit des TCSM im Reaktor während der Hydratation zu minimieren wird der Partialdruck des Wassers gesteigert. Dies kann durch die zusätzliche Integration eines Wärmetauschers und Injektors realisiert werden. Die Konfiguration für Prozesskette 3 ist aus exergetischer Sicht durch ein „Sankey“-Diagramm in Abbildung 6.18 dargestellt. Durch einen reinen Vergleich der Wirkungsgrade mit Prozesskette 2 wird ersichtlich, dass die zusätzlichen Bauteile den exergetischen Wirkungsgrad verglichen mit Prozesskette 2 um 0,76 % (ohne Kondensatorwärme) und um 1,47 % (mit Kondensatorwärme) verringern. Dies bedeutet, dass die Verbesserung der Verweilzeit in einem niedrigeren exergetischen Wirkungsgrad mündet.

Im Wirbelschichtreaktor gehen ca. 2/3 der Exergie verloren, wie bereits von den exergetischen Flussbildern aus den Abbildungen 6.16 und 6.17 bekannt ist. Dadurch erscheint es sinnvoll, als erstes Maßnahmen zu setzen, welche diese Verluste minimieren.

### 6.2.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der Energie-, Exergie- und Sensibilitätsanalyse

Bei genauerer Betrachtung geht klar hervor, dass eine Anwendung der thermochemischen Energiespeicherung aus thermodynamischer Sicht möglich ist. Die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden, nämlich

- die Sensibilitätsanalyse
- die Energieanalyse und
- die Exergieanalyse,

lassen die Stärken und Schwächen der TCS erkennen. Speziell die Prozesskonfiguration „Hyd-a“ ist überaus gut geeignet, um die gespeicherte Wärme aus dem TCSM freizusetzen. Für diese Prozesskonfiguration ist jedoch eine externe Wärmequelle von essentieller Bedeutung. Ist dies nicht gegeben muss die Wärme mittels anderer, jedoch meist fossiler Energieträger, bereitgestellt werden, damit das Edukt Wasser verdampft werden kann. Wegen dieses Nachteils werden auch die Prozesskonfigurationen „Hyd-b“ und „Hyd-c“ eingehender untersucht. Die unterschiedlichen Wirkungsgrade (energetisch und exergetisch) sind in Tabelle 6.4 zusammenfassend angeführt. Die aus-

Prozess	Hyd-a	Hyd-b	Hyd-c
Energetischer Wirkungsgrad ohne Kondensatorwärme [%]	42,14	24,23	23,9
mit Kondensatorwärme [%]	74,90	66,79	66,52
Exergetischer Wirkungsgrad ohne Kondensatorwärme [%]	11,67	5,79	5,75
mit Kondensatorwärme [%]	17,26	11,76	11,75

**Tabelle 6.4:** Auflistung der Ergebnisse der Exergieanalyse

föhrliche Untersuchung der verschiedenen Prozesskonfigurationen für den Anwendungsfall Lenzing zeigt, dass speziell die abgegebene Wärme im Kondensator bei der Wärmespeicherung eine wesentliche Quelle der Energiedissipation darstellt. Mit einer Nutzung dieser könnte der Wirkungsgrad erheblich erhöht werden. Es lässt sich mit Hilfe dieser Analysen feststellen, dass die TCS unter bestimmten Rahmenbedingungen die geeignete Technologie für die Wärmebereitstellung darstellt. Dies ist insbesondere deshalb der Fall, da der Wirkungsgrad relativ hoch ist und sich die Energie ohne größeren Aufwand speichern lässt.

### 6.2.7 Ökonomische Analyse

Die technische Analyse der TCS für die Region rund um Vöcklabruck zeigt, dass eine technische Umsetzung möglich erscheint. Neben dem wichtigen technischen Gesichtspunkt spielt natürlich auch der ökonomische eine entscheidende Rolle, der für den Erfolg oder Misserfolg einer neuen Technologie ausschlaggebend ist. Für die ökonomische Analyse werden folgende Prozesskonfigurationen ausgewählt:

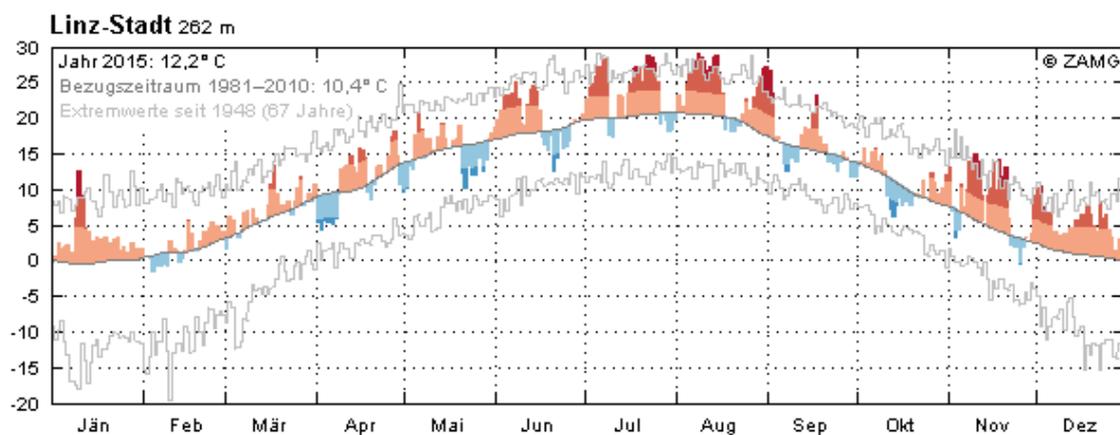
- Dehyd - Wärmespeicherung
- Hyd-a - Wärmeversorgung mit externer Wärmequelle
- Hyd-b - Wärmeversorgung ohne externe Wärmequelle

Die Tabelle 6.5 zeigt die getroffenen Annahmen. Auf den ersten Blick mag die Speicherdauer mit

Speichergröße [Tage]	3
Entfernung Schörfling [km]	4
Entfernung Seewalchen [km]	3,1
Entfernung Timelkam [km]	3,8
Transportkosten [€/km]	1,21
CO <sub>2</sub> -Zertifikatspreis [€/MWh]	2,4
Verwendeter Kalkulationszins [%]	5
Lebensdauer der Anlage [Jahre]	20

**Tabelle 6.5:** Parameteraufzistung der wirtschaftlichen Analyse

drei Tagen als relativ knapp bemessen erscheinen, jedoch muss bedacht werden, dass es sich hierbei um eine Speicherkapazität bei maximaler Last handelt. Das bedeutet, dass der Speicher für eine Heizlast von drei Tagen reichen würde. Die normale Heizungsauslegung im Raum Vöcklabruck ist auf minus 16 Grad Celsius bemessen [23]. Dieser Wert wird in der Regel jedoch nie über einen Zeitraum von drei Tagen gehalten. Um dies darzulegen gibt die Abbildung 6.19 die Temperaturkurve der Stadt Linz wieder. Es ist zu sehen, dass die Tagesmitteltemperatur im Winter kaum unter Null Grad fällt.



**Abbildung 6.19:** Temperaturmonatsmittel Linz-Stadt für 2015 [57]

#### Der wirtschaftliche Einfluss der Speichergröße

Wie im vorhergehenden Abschnitt dargelegt ist die Speichergröße mit 3 Tagen für die betrachtete Situation ausreichend. Diese Annahme fußt auf der Tatsache der hohen Verfügbarkeit der

Abwärme am Standort Lenzing. Diese Aussage ist jedoch nicht generell für alle industriellen Abwärmeprozesse gültig, da diese zwar unter Umständen kontinuierlich sind jedoch auf Grund der Nachfrage der produzierten Ware nicht einen ganzjährigen Betrieb ermöglichen. Als Beispiel hierfür sei der Prozess der Zementherstellung und Zuckerherstellung erwähnt, der saisonal betrieben wird. Das bedeutet, dass saisonal bedingte Produktionen eine entsprechend größere Lagerung des TCSM ermöglichen müssen. Um von dieser Analyse ausgehend auch Rückschlüsse auf Prozesse ziehen zu können, die nicht über hohe Verfügbarkeiten verfügen, wird die Speicherdauer von 3 auf 7, 30 und 90 Tage erhöht. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 6.20 dargestellt.

Eine entscheidende Größe für die ökonomische Durchsetzbarkeit der TCS-Technologie ist durch die Auslastung der Anlagenteile gegeben. Bei der TCS ist es theoretisch möglich den Prozess der Wärmespeicherung das ganze Jahr durchgehend zu betreiben. Das bedeutet, dass bei der Betrachtung eines Fernwärmenetzes die TCS einen höheren Nutzungsgrad besitzt, als ein vergleichbares Fernwärmesystem. Des weiteren sind nur die Anlagen zur Wärmeversorgung den bedarfsorientierten Wünschen der Wärmeverbraucher unterworfen. Die Wärmespeichereinrichtung ist von diesen Bedürfnissen entkoppelt. Das bedeutet, dass die Dimensionierung der Wärmespeichereinrichtung wesentlich kleiner sein kann, als die der Wärmeversorgung. Um die Auswirkungen der Auslastung auf die Wirtschaftlichkeit der TCS zu zeigen wird der notwendige Wärmepreis über den Betriebsstunden der Wärmeversorgung von 1300 bis 2000 h aufgetragen (siehe Abbildung 6.20). Eine Auslastung von 1600 h spiegelt den durchschnittlichen Wert für Wärmeverbrauchsrechnungen von Personenhaushalten wieder [34].

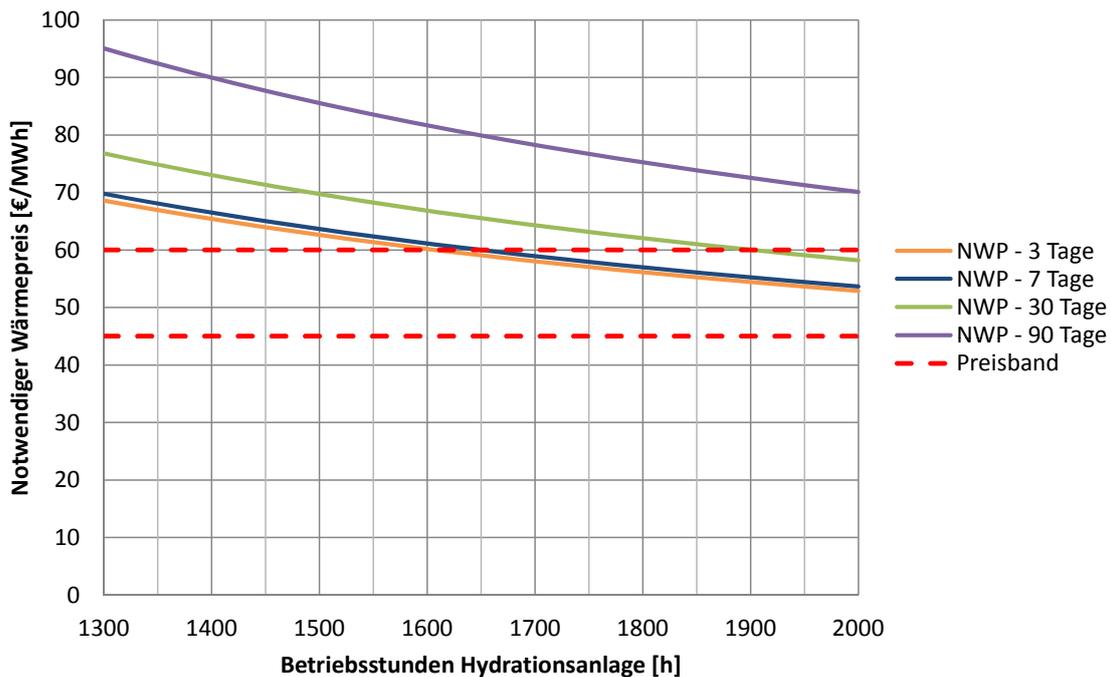


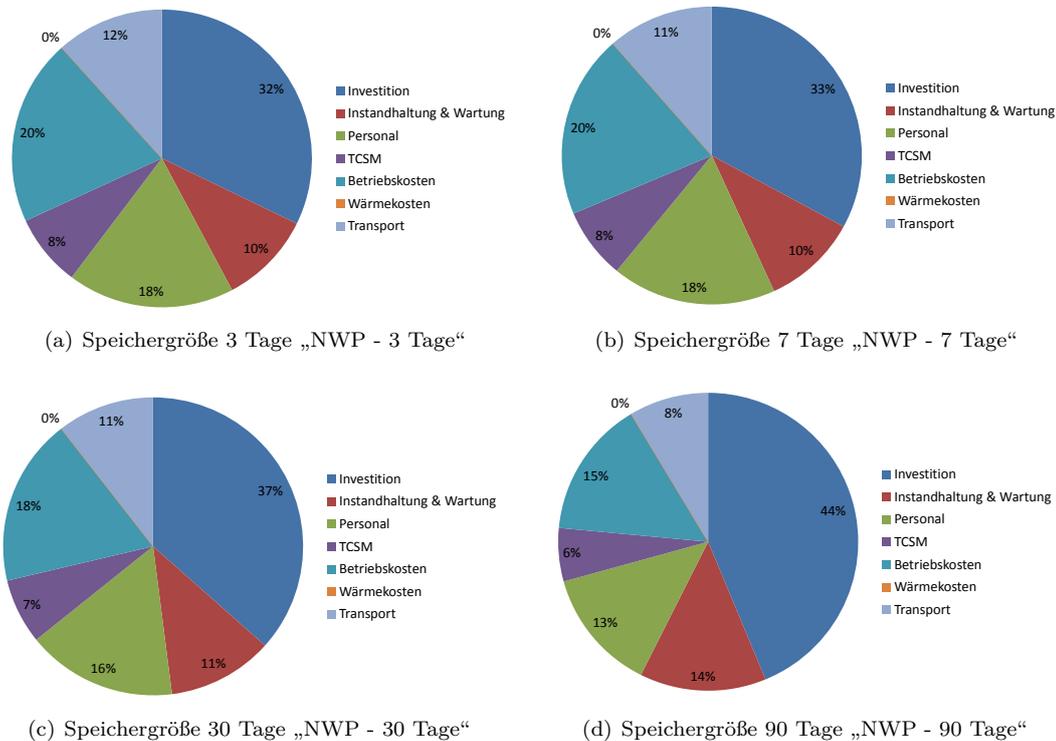
Abbildung 6.20: Einfluss der Speichergöße auf den Wärmepreis

Die Abbildung 6.20 bestätigt die Erfahrung aus der Literatur, dass die Betriebsstunden (Zyklusanzahl) einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit ausüben [31]. Die Variation der Betriebsstunden von 1300 auf 2000 Stunden zeigt eine Differenz von ca. 17 € bei einer Speicherdauer von 3 Tagen. Eine Steigerung der Betriebsstunden um 25 % (1600 h  $\rightarrow$  2000 h) führt zu einem um ca. 12 % (60,2 €/MWh  $\rightarrow$  52,9 €/MWh) gesenkten Wärmepreis.

Weitaus geringer ist der Einfluss der Speicherdauer auf den Wärmepreis. Hier führt eine Steigerung von 1000 % (3 Tage  $\rightarrow$  30 Tage) nur zu einer Wärmepreissteigerung von ca. 11 % (60,2 €/MWh  $\rightarrow$  66,8 €/MWh). Jedoch zeigt sich, dass die Varianten mit einer Speichergöße von 30 und 90

Tagen nicht mehr im wirtschaftlichen Bereich (Preisband) liegen.

Aber auch die Variante „NWP - 3 Tage“ ist erst ab 1620 Stunden wirtschaftlich (Preisband 45 - 60 €). Eine Verlängerung der Speicherdauer auf 7 Tage „NWP - 7 Tage“ verschiebt den Schnittpunkt kaum (1650 h). Um wesentliche Verbesserungspotentiale aus ökonomischer Sicht zu identifizieren ist die Kostenstruktur bei 1620 h in Abbildung 6.21 dargestellt.



**Abbildung 6.21:** Kostenstruktur des Wärmepreises bei 1620 Betriebsstunden

Auf den ersten Blick sind zwei wesentliche Faktoren für den Wärmepreis durch die TCS bei „NWP - 3 Tage“ zu erkennen.

1. Die betriebsgebundenen Kosten (Betriebskosten, TCSM und Personal) belaufen sich auf 46 % der Gesamtkosten und stellen somit den größten Anteil am Wärmepreis dar.
2. Die investitionsgebundenen Kosten (Anlagenkosten, Instandhaltung und Wartung) belaufen sich auf 42 % der Gesamtkosten.

Die Transportkosten betragen lediglich 12 % des gesamten Wärmepreises. Die Steigerung der Speicherdauer beeinflusst direkt die Investitionskosten und indirekt die Kosten für Instandhaltung und Wartung. Die investitionsgebundenen Kosten steigen bis sie bei einer Speicherdauer von 90 Tagen schlussendlich 68 % des Anteils am Wärmepreis erreichen.

### Der Einfluss der Transportdistanz auf die Wirtschaftlichkeit

Der Einsatzbereich der thermochemischen Wärmespeicherung hängt in nicht unwesentlicher Weise von der Transportdistanz des TCSM ab. Im gewählten Fall sind die Transportdistanzen relativ gering (siehe Abschnitt 6.2.1). Um den Einfluss des Transportweges zu quantifizieren wird die Transportdistanz fiktiv um

- 100% „NWP - +100%“

- 300% „NWP - +300%“
- 700% „NWP - +700%“

erhöht. Die Abbildung 6.22 zeigt, dass eine Erhöhung der Transportdistanz den erforderlichen Wärmepreis steigert. Jedoch nicht in einem so hohen Ausmaß als, dass die Distanz einen limitierenden Faktor für die Wirtschaftlichkeit des vorliegenden TCS-Systems darstellen würde.

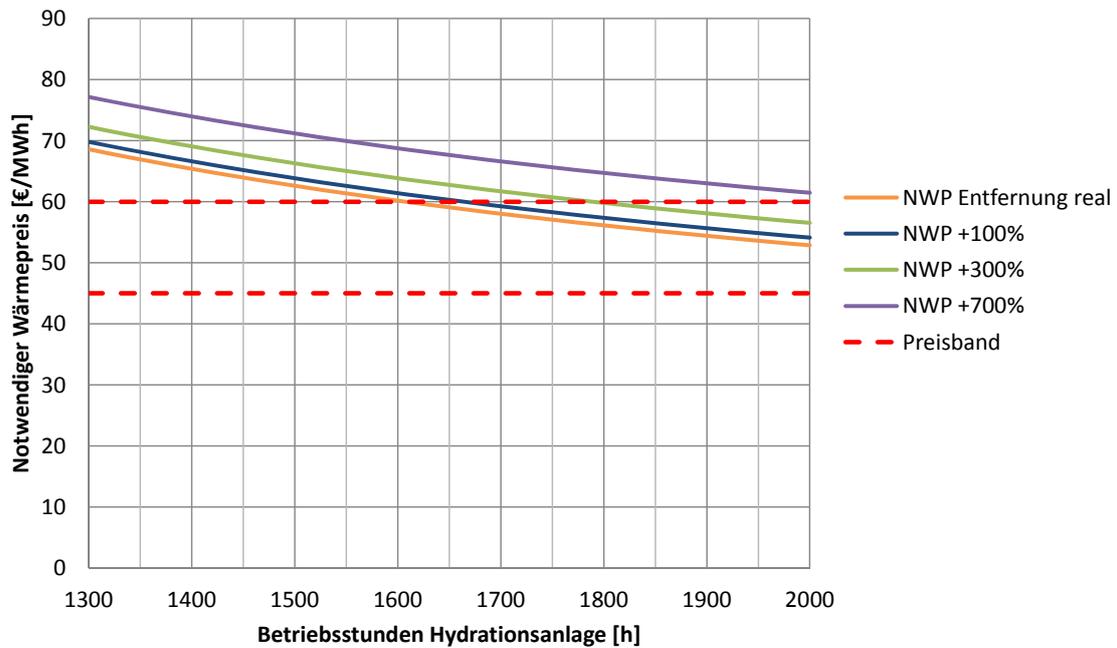


Abbildung 6.22: Einfluss des Transportweges auf den Wärmepreis

Die Zusammensetzung des Wärmepreises wird bei 1620 Betriebsstunden für alle 4 Transportentfernungen in Abbildung 6.23 dargestellt.

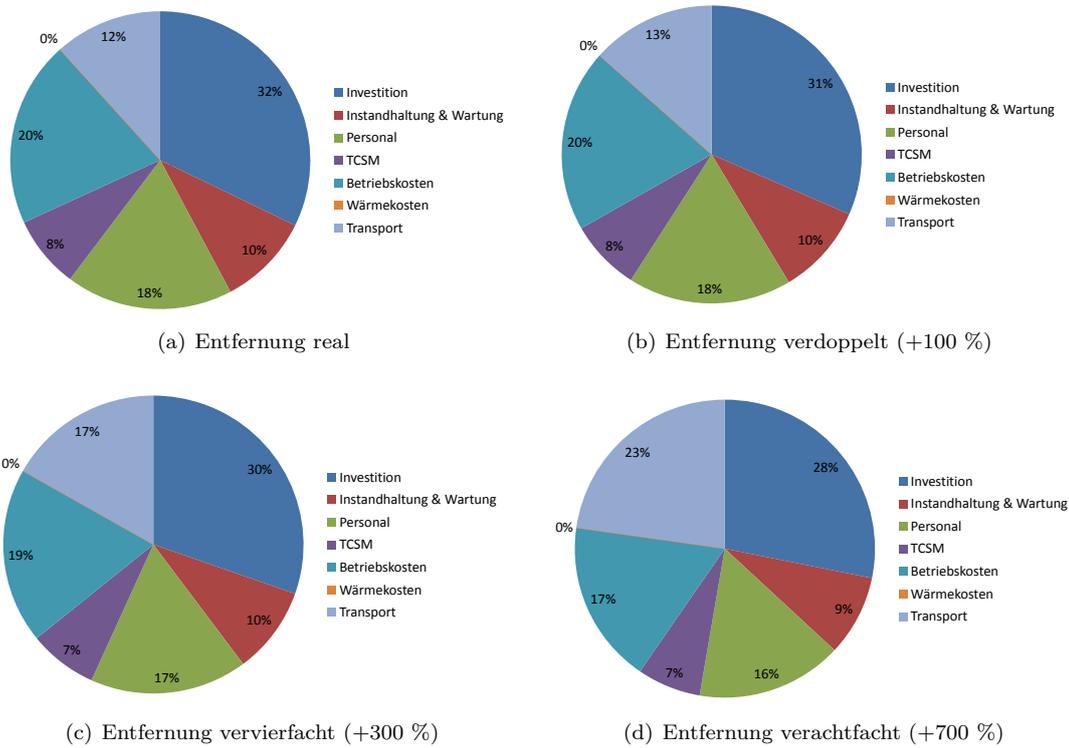


Abbildung 6.23: Kostenstruktur des Wärmepreises bei 1620 Betriebsstunden

Bei Transportdistanzen aus Tabelle 6.1 zeigt sich, dass der Anteil am Wärmepreis mit 12 % relativ gesehen gering ist (siehe Abbildung 6.23). Bei einer großen Steigerung der Transportdistanz um 700 % (in Schörfling von 4 km auf 32 km) steigt der Anteil am Wärmepreis auf 23 %. Diese Analyse beweist, dass bei der TCS nicht wie bei vielen anderen Systemen die Transportkosten im Vordergrund stehen sondern bedingt durch die komplexere Anlagentechnik die Investitionskosten eine entscheidende Rolle spielen. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass bei dieser Wirtschaftlichkeitsanalyse die Wärmeauskopplung aus dem Kondensator beim Prozess der Wärmespeicherung nicht betrachtet wird. Solch eine Wärmeauskopplung würde die ökonomischen Kennzahlen der TCS deutlich verbessern. Jedoch müssen dafür die örtlichen Rahmenbedingungen gegeben sein, was sehr selten der Fall ist. Daher wird auf diese optimistische Betrachtungsweise verzichtet.

# Kapitel 7

## Diskussion der Ergebnisse

### Auswahl des thermochemischen Speichermaterials

Durch eine fundierte Literaturrecherche und durch eine Gegenüberstellung der Reaktionsenthalpie und der Gleichgewichtstemperatur werden vielversprechende Kandidaten für die thermochemische Speicherung von Wärmeenergie identifiziert. Aufgrund der günstigen Lage der Gleichgewichtstemperatur und der hohen Reaktionsenthalpie wird für weitere Betrachtungen in dieser Dissertation die heterogene Gas-Feststoffreaktion mit Magnesiumoxid/Magnesiumhydroxid für die industrielle Abwärmenutzung gewählt.

### Reaktordesign

Im Zuge dieser Dissertation werden 3 Reaktorkonzepte für heterogene Gas-Feststoffreaktionen zur TCS betrachtet:

- Festbett
- Förderschnecke
- Wirbelschicht

Es kann gezeigt werden, dass die Wirbelschichttechnologie trotz komplexerer Bau,- und Betriebsweise, des höheren Energiebedarfs, welcher sich durch hohe Druckverluste ergibt, und des größten Volumenbedarfs entscheidende Vorteile gegenüber den anderen Reaktorsystemen für die TCS im großindustriellen Maßstab aufweist.

Die ausschlaggebenden Argumente für die Wirbelschichttechnologie sind einerseits der hohe Wärmedurchgangskoeffizient, der verglichen mit den beiden anderen Reaktortechnologien um den Faktor 30 höher ist, und andererseits die homogene Durchmischung im Reaktor. Aufgrund dessen ist der Wirbelschichtreaktor bestens für die TCS mit  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  geeignet.

### Prozessdesign

Nach der Auswahl des Wirbelschichtreaktors für die Reaktion  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  ist die Wahl des geeignetsten Prozesssystems in Hinblick auf die Prozessführung und deren Parameter der nächste Schritt. Es zeigt sich, dass die Wirkungsgrade stark durch die jeweiligen Prozesskonfigurationen und Betriebsbedingungen beeinflusst werden. Eine Betrachtung der gesamten Prozesskette ist nötig, um das geeignetste System zu finden. Durch eine Energie,- und Exergieanalyse werden effektive Methoden erläutert, um die Schwächen eines Systems zu detektieren.

#### a) Offenes Prozesssystem:

Mit der Nutzung dieses Systems geht die Verwendung von Luft als Trägergas einher. Kein anderes Trägergas kann aufgrund der hohen Kosten genutzt werden. Da die Wirkung von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft auf  $\text{MgO}$  noch nicht ausreichend geklärt ist kann zum heutigen Zeitpunkt eine Nutzung des offenen Systems für die TCS nicht empfohlen werden.

Ein weiteres entscheidendes Hemmnis für den Einsatz eines offenen Prozesssystems sind die niedrigen Wirkungsgrade verglichen mit einem geschlossenen Prozesssystem.

#### b) Geschlossenes Prozesssystem:

Es kann gezeigt werden, dass sich dieses System am besten für die thermochemische Speicherung mit  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  eignet. Mit Stickstoff als Trägergas sind relativ hohe Wirkungsgrade erzielbar. Den Vorteil den Stickstoff gegenüber den anderen Trägergasen wie z. B. Helium und Neon bietet ist, dass obwohl es bei einer gesamtheitlichen Betrachtung technisch schlechter abschneidet es jedoch gut verfügbar und kostengünstig ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass sich Stickstoff aus technischer Sicht ähnlich wie Luft verhält und somit bereits etablierte Wirbelschichtanlagen zum Einsatz kommen können, was bedeutet, dass keine zusätzlichen Entwicklungsarbeiten benötigt werden. Aus diesen Gründen wird das geschlossene Prozesssystem mit dem Trägergas Stickstoff einer gesonderten Überprüfung durch ein realitätsnahes System technisch und ökonomisch zugeführt.

### TCS unter realen Rahmenbedingungen

Um die technische Anwendung der TCS bei einem realen System zu zeigen wird die Möglichkeit untersucht mittels industrieller Abwärme eine Wärmeversorgung aufzubauen, die auf der Wärmeversorgung von Haushalten in einem Nah-/Fernwärmesystem beruht. Dieses System besteht aus einer Abwärmequelle, die drei Wärmeverbraucher im Umkreis von ca. 4 km versorgt. Die Ergebnisse der Simulationen mittels „IpsePro“ und eine anschließende ökonomische Analyse zeigen, dass die thermochemische Speicherung das Potential besitzt günstige Wärme zu liefern.

Durch die TCS wird die Wärmeversorgung und die Wärmespeicherung in einer Technologie vereint und lässt sich auch wirtschaftlich darstellen. Die Einbindung der thermochemischen Wärmespeicherung kann die industrielle Abwärmenutzung nachhaltig beeinflussen. Sie bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten, um die Nutzung von sonst nicht genutzter Energie voranzutreiben. Erst durch diese große Zahl an Methoden und Anwendungstechnologien kann jene Kreativität freigesetzt werden, die uns für die Zukunft rüstet.

# Nomenklatur

## Abkürzungen

0	leer Rohr
b	Bett / Bypass
D	Düsenboden
DF	Durchströmte Fläche
EL	Entladen
f	Film
fl	Flüssig
FS	Förderschnecke
g	Fluidisierungsgas
i	Innen
K	Kugel / Kreis
komp	Komponente
L	Laden / Lockerungsgeschwindigkeit
lam	laminar
N	Neigung
NWP	Notwendiger Wärme Preis
O	Oberfläche
p	Partikel
pt	Paket
R	Rohr
rad	Strahlung
RI	Rohr Innen
S	Fest / Schwebegeschwindigkeit / Schüttung
s	Sand
sauter	Sauterdurchmesser
seg	Segment

t	Totvolumen
TCSM	Thermochemisches Speicher Material
Tg	Trägergas
turb	turbulent
u	Umgebung
v	Dampf
W	Wand
wp	Partikel zu Wand
WQ	Wärmequelle
ws	Schüttung zu Wand
WT	Wärmetauscher
WV	Wärmeversorgung

## Symbole

sign	description	unit
$\alpha$	Der Wärmeübergangskoeffizient.	$\frac{W}{K \cdot m^2}$
$\alpha_R$	Faktor für das Volumen im Reaktor im dem keine Reaktion abläuft.	-
$\beta_R$	Faktor für den Bypassvolumenstrom.	-
$\beta$	Winkel	°
$\delta$	Oberflächenrauigkeit der Partikeln (z.B.: $\delta = 2,5 \mu m$ für Partikeln aus Aluminiumsilikat)	m
$\Delta_H$	Reaktionsenthalpie	kJ/kg
$\epsilon$	Relativer Druck Verlust / Emissionskoeffizient / Reibungsfaktor	-
$\eta$	Dynamische Viskosität / Isentropenwirkungsgrad / energetischer Wirkungsgrad	Pas / -
$\gamma$	Akkommodationskoeffizient	-
$\kappa$	Isentropenexponent $\kappa = c_p/c_v$	-
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit / Rohrwidestandszahl / Beiwert für den Reibwert	$\frac{W}{m \cdot K}$ / -
$\mu$	chemisches Potential	-
$\nu$	kinematische Viskosität	$\frac{m^2}{s}$
$\varphi$	Ein beliebiger Winkel / Porosität / Flächenbedeckungsgrad ( $\varphi \approx 0,8$ für monodisperse Kugelschüttungen)	deg / - / -
$\phi$	Formfaktor	-
$\pi$	Die Kreiszahl.	-
$\pi_v$	Druckverhältnis.	-
$\psi$	Exergetischer Wirkungsgrad / Abflachungskoeffizient	- / -
$\rho$	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$
$\sigma$	Boltzmann Konstante ( $5,67 \cdot 10^{-8}$ )	$\frac{W}{m^2 \cdot K^4}$
$\tau$	Verweilzeit / mittlere Kontaktzeit	s / s
$\zeta$	Koeffizient für den Druckverlust, Geschwindigkeitsbeiwert nach Leonhard	-
$A$	Fläche oder Strömungsquerschnitt eines Rohres	$m^2$
$A_0$	Aktivierungsenergie	$\frac{kJ}{mol}$
$Ar$	Archimedeszahl	-

sign	description	unit
$c_p$	spezifische isobare Wärmekapazität	$\frac{kJ}{kg \cdot K}$
$C_W$	Widerstandsbeiwert der Einzelkugel	-
$D$	Durchmesser	m
$d$	Eine beliebige Zahl, mit der der nachfolgende Ausdruck multipliziert wird / Durchmesser	m
$D_0$	Diffusionskoeffizient, Diffusionskonstante oder Diffusivität ist ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen in einem Medium.	$\frac{m^2}{s}$
$E$	Exergie.	kJ
$e$	spezifische Exergie.	kJ/kg
$Eu$	Eulerzahl für die Druckverlustberechnungen durch Schüttungen	-
$F$	Füllgrad, Füllungsfaktor	-
$G$	freie Energie	kJ
$g$	Erdbeschleunigung	$m/s^2$
$H$	Enthalpie	kJ
$h$	spezifische Enthalpie	kJ/kg
$k$	Geschwindigkeitskonstante / bezogene Wärmeleitfähigkeit ( $k = \lambda/\lambda_f$ ) / äquivalente Sandrauhigkeitshöhe	$s^{-1} / - / -$
$k_0$	Stoßfaktor	$s^{-1}$
$L$	Weglänge	m
$l$	modifizierte mittlere freie Weglänge	m
$M$	molare Masse	g/mol
$m$	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	$\frac{kg}{s}$
$N$	Anzahl	-
$n$	Molzahl	mol
$N_{mix}$	Mischgütekennzahl	-
$N_{therm}$	Mit diesem Parameter werden alle nicht mechanischen Eigenschaften des Systems zusammengefasst	-
$Nu$	Nusselt-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl aus der Ähnlichkeitstheorie der Wärmeübertragung, die zur Beschreibung des konvektiven Wärmeübergangs zwischen einer festen Oberfläche und einem Fluid dient.	-
$P$	Leistung	kW
$p$	Druck	Pa
$Pr$	Die Prandtl-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl von Fluiden, die das Verhältnis von kinematischer Viskosität und Temperaturleitfähigkeit ausdrückt.	-
$Q$	Wärme	kJ
$R$	Gaskonstante	$\frac{kJ}{kg \cdot K} / \frac{J}{mol \cdot K}$
$r$	eine beliebige Zahl, mit der der nachfolgende Ausdruck multipliziert wird	m
$Re$	Die Reynolds-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl aus der Strömungslehre, die das Verhältnis von Trägheits-, zu Zähigkeitskräften ausdrückt.	-
$S$	Entropie / Steigung	kJ/K
$s$	Die spezifische Entropie, ist ein Maß für die Unordnung (Unumkehrbarkeit von irreversiblen Prozessen) in einem System und wird aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik entwickelt.	kJ/(kg·K)

<b>sign</b>	<b>description</b>	<b>unit</b>
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$U$	innere Energie	U
$u$	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\frac{m^3}{s}$
$w$	Geschwindigkeit	$\frac{m}{s}$
$X$	Umsatz oder Wasserbeladung	-
$x$	Dampfziffer / Massenanteil	kg/kg
$Y$	Faktor für die Abweichung von der Zweiphasentheorie	-
$y$	Molanteil des Elements	$\frac{mol}{mol}$

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung des Strompreises in €/MWh <sub>el</sub> von November 2015 bis Februar 2016 am EPEXSPOT-Markt [3] . . . . .	2
1.2	Zusammensetzung des Energiebedarfs in Deutschland 2014 nach Anwendungsgebieten. Gesamtwert 8648 PJ [21] . . . . .	3
1.3	Verteilung des Abwärmepotentials auf die verschiedenen Sektoren [49] . . . . .	4
2.1	Adsorptionssysteme mit festen Adsorbens [7] . . . . .	9
2.2	Schematisches Diagramm eines NaOH Wärmespeichers [140] . . . . .	10
2.3	Überblick über verschiedene Sorptionsspeichermaterialien und deren Speicherdichte [93] . . . . .	11
2.4	Speicherdichte von verschiedenen thermochemischen Speichermaterialien [71][120][99][68] 14	
2.5	Massezunahme über die Reaktionszeit [79] . . . . .	15
2.6	Darstellung des Hess'schen Satzes für die Reaktion $C + O \rightarrow CO_2$ . . . . .	17
2.7	Darstellung der Kirchhoff'schen Regel für die Enthalpie . . . . .	17
2.8	Molare Standard-Exergien und molare Standard-Gibbs-Funktionen der 17 häufigsten Elemente der Erde für die von Ch. Diederichsen unter Berücksichtigung von 971 Verbindungen berechnete Gleichgewichtsumgebung [55] . . . . .	20
3.1	Reaktortypen für Fluid - Feststoffsysteme, eingeteilt nach dem Bewegungszustand des Feststoffes [131] . . . . .	23
3.2	Wärmeübergang Heizfläche-Schüttung in einem Festbettreaktor [135] . . . . .	26
3.3	Zustandsformen von Wirbelschichten: a - homogen, b - klassierend, c - blasenbildend, d - stoßend, e - kanalbildend, f - Übergang pneumatischer Transport [28] . .	30
3.4	Klassifikation nach Geldart [58] . . . . .	30
3.5	Druckverlust über die Wirbelschicht [131] . . . . .	32
3.6	Kräftegleichgewicht um ein Einzelpartikel [58] . . . . .	33
3.7	Typischer Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten [131] . . . . .	35
3.8	Diagramm zur Abschätzung der effektiven Wärmeleitfähigkeit im Partikelagglomerat $\lambda_L$ . . . . .	37
3.9	Einfluss der Partikelgröße, des Drucks und der Temperatur auf den maximalen Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Wirbelschicht und Wand [58] . . . . .	38
3.10	Anteil der Strahlung am gesamten Wärmeübergang in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur (Bettemperatur 850 °C) [58] . . . . .	39
3.11	Darstellung eines Schneckenreaktors in der horizontalen Stellung . . . . .	40
3.12	Darstellung eines Schneckenreaktors in einer geneigten Stellung . . . . .	40
3.13	Darstellung eines Schneckenreaktors in vertikaler Stellung . . . . .	41
3.14	Schematische Darstellung des Auslegungsprozesses einer Förderschnecke horizontal, stark geneigt und vertikal [62][64][63] . . . . .	42
3.15	Darstellung eines thermochemischen Reaktors beim Laden . . . . .	49
3.16	Darstellung eines thermochemischen Reaktors beim Entladen . . . . .	50
3.17	Druckverluste beim Ladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur . . . .	52
3.18	Reaktorvolumen beim Ladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur . . .	53

3.19	Wärmedurchgangskoeffizient beim Ladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur $T_{Ref} = 330\text{ °C}$ und des Partikeldurchmessers $d_{p-Ref} = 0,5\text{ mm}$ . . . . .	54
3.20	Druckverluste beim Entladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur $T_{Ref} = 80\text{ °C}$ , des Durchmessers der Partikel $d_{p-Ref} = 0,5\text{ mm}$ und des Wassergehalts im Trägergas $y_{H_2O-Ref} = 30\text{ Vol\%}$ . . . . .	57
3.21	Reaktorvolumen beim Entladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur $T_{Ref} = 80\text{ °C}$ , des Partikeldurchmessers $d_{p-Ref} = 0,5\text{ mm}$ und des Wassergehalts im Trägergas $y_{H_2O-Ref} = 30\text{ Vol\%}$ . . . . .	58
3.22	Wärmedurchgangskoeffizient beim Entladeprozess über die Variation der Reaktortemperatur $T_{Ref} = 80\text{ °C}$ , des Partikeldurchmessers $d_{p-Ref} = 0,5\text{ mm}$ und des Wassergehalts im Trägergas $y_{H_2O-Ref} = 30\text{ Vol\%}$ . . . . .	59
4.1	Darstellung der Bilanzgrenzen für die Ermittlung des energetischen und exergetischen Wirkungsgrads . . . . .	62
4.2	Untersuchte Prozesskonfigurationen für die Wärmespeicherung bei geschlossener Prozessführung . . . . .	63
4.3	Effizienz der Wärmespeicherung über die Variation der Reaktortemperatur $T_{Reaktor}$ , des Anteils an MgO am TCSM Eintrittsstrom und des Verhältnisses Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit $u_0/u_L$ . . . . .	65
4.4	Untersuchte geschlossene Prozessführungen für die Versorgung eines Wärmeverbrauchers . . . . .	66
4.5	Effizienz der Wärmefreisetzung über die Variation der Reaktortemperatur $T_{Reaktor}$ , des Anteils an MgO am TCSM-Eintrittsstrom und dem Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit $u_0/u_L$ . . . . .	68
4.6	Untersuchte offene Prozessführungen. Links: Speichern von Wärme; rechts: Versorgung eines Wärmeverbrauchers . . . . .	69
4.7	Wirkungsgrad über die Variation der Reaktortemperatur $T_{Reaktor}$ , des Anteils an MgO am TCSM-Eintrittsstrom, des Verhältnisses Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit $u_0/u_L$ , des Volumenanteils an $H_2O$ im Trägergas beim Reaktoreintritt $H_2O\text{ Vol\%}$ und des Drucks des Trägergases nach dem Gebläse $p_{Gebläse}$ . . . . .	71
4.8	Effizienz von vier verschiedenen Prozessketten über die Variation des Anteils an nicht reagiertem TCSM am Eintritt des Reaktors . . . . .	72
4.9	Energieflussdiagramm des Prozesses „Hyd02“ im Referenzpunkt . . . . .	74
4.10	Energieflussdiagramm des Prozesses „Hyd-offen“ im Referenzpunkt . . . . .	74
4.11	Exergieflussdiagramm des Prozesses „Hyd02“ im Referenzpunkt . . . . .	75
4.12	Exergieflussdiagramm des Prozesses „Hyd-offen“ im Referenzpunkt . . . . .	76
4.13	Trägergaskreislauf beim Laden / Entladen . . . . .	77
4.14	Darstellung der Zustandsänderung für den Prozess des Ladens im p, v- und T, s-Diagramm . . . . .	77
4.15	Darstellung der Zustandsänderung für den Prozess des Entladens im p, v- und T, s-Diagramm . . . . .	78
4.16	Vergleich der Verdichteraustrittstemperatur und benötigten Verdichterarbeit über das Druckverhältnis (1bara auf der Saugseite) bei verschiedenen Trägergasen . . . . .	80
4.17	Vergleich der verschiedenen Druckverluste über die Temperatur bei konstantem Vordruck von 1,2 bar und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s . . . . .	81
4.18	Vergleich der verschiedenen absoluten Druckverluste über die Temperatur bei konstantem Druck von 1,2 bar und einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s . . . . .	84
4.19	Vergleich der verschiedenen Trägergase . . . . .	86
5.1	Ladestation und LKW zum Transport von Wärme mittels Zeolith [2] . . . . .	88
5.2	Darstellung eines Anlagenkonzepts zur Wärmeversorgung mit TCSM in einem Festbettreaktor mit einer Leistung von 1 MW [72] . . . . .	89

5.3	Struktur und Einteilung der Wirtschaftlichkeitsberechnung für die Ermittlung des notwendigen Wärmepreises zur Nutzung der TCS Technologie [71] . . . . .	90
5.4	Entwicklung des $CO_2$ -Zertifikatspreises in €/t $CO_2$ vom 01.01.2013 bis zum 31.12.2015 [1] . . . . .	91
6.1	Darstellung der betrachteten Region mit Wärmequellen (dunkle Dreiecke) und Fernwärmenetzen (türkise Kreise) [65] . . . . .	93
6.2	Darstellung der betrachteten TCS-Prozesse in Lenzing: links: Wärmespeicherung (Dehydration „Dehyd“), rechts: Nutzung der Wärme (Hydratation „Hyd-a“) . . . . .	95
6.3	Darstellung des verwendeten Prozesses zur Nutzung der Wärme (Hydratation) in entfernteren Anwendungsgebieten. Prozessvarianten: links = „Hyd-b“ / rechts = „Hyd-c“ . . . . .	95
6.4	Wirkungsgrad über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmespeicherung (Dehydration - „Dehyd“) . . . . .	97
6.5	Verweilzeit über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmespeicherung (Dehydration - „Dehyd“) . . . . .	97
6.6	Wirkungsgrad über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydratation - „Hyd-a“) . . . . .	98
6.7	Verweilzeit über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydratation „Hyd-a“) . . . . .	99
6.8	Wirkungsgrad über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydratation „Hyd-b1“) . . . . .	99
6.9	Verweilzeit über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydratation „Hyd-b1“) . . . . .	100
6.10	Prozesskette des Gesamtprozesses für die Modellregion Lenzing . . . . .	102
6.11	Energiefluss dargestellt in kJ/kg für die Dehydrationsanlage („Dehyd“) in Lenzing . . . . .	102
6.12	Energiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 1 in Lenzing . . . . .	103
6.13	Energiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 2 in Schörfing . . . . .	104
6.14	Energiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 3 in Schörfing . . . . .	105
6.15	Exergiefluss dargestellt in kJ/kg für die Dehydrationsanlage in Lenzing . . . . .	107
6.16	Exergiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 1 in Lenzing . . . . .	108
6.17	Exergiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 2 in Schörfing . . . . .	109
6.18	Exergiefluss dargestellt in kJ/kg für die Hydrationsanlage von Prozesskette 3 in Schörfing . . . . .	110
6.19	Temperaturmonatsmittel Linz-Stadt für 2015 [57] . . . . .	112
6.20	Einfluss der Speichergöße auf den Wärmepreis . . . . .	113
6.21	Kostenstruktur des Wärmepreises bei 1620 Betriebsstunden . . . . .	114
6.22	Einfluss des Transportweges auf den Wärmepreis . . . . .	115
6.23	Kostenstruktur des Wärmepreises bei 1620 Betriebsstunden . . . . .	116
A.1	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$ über die Reaktionstemperatur. . . . .	136
C.1	Abweichung von der Zweiphasentheorie in Abhängigkeit von der Archimedeszahl [58] . . . . .	139
D.1	Schüttgutbeiwert und Gleitreibwert für ausgewählte Schüttgüter [64] . . . . .	140
D.2	Horizontaler Schüttgutbeiwert und Geschwindigkeitsbeiwert [62] . . . . .	141
D.3	Verschiebewiderstandsbeiwert verschiedener Schüttgüter $\lambda_{DIN}$ [37] . . . . .	141

E.1	Energiefluss der Hydrationsanlage in Seewalchen dargestellt in kJ/kg . . . . .	142
E.2	Energiefluss der Hydrationsanlage in Timelkam dargestellt in kJ/kg . . . . .	143
E.3	Darstellung des Wirkungsgrades über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydration / Hyd-c1) . . . . .	144
E.4	Darstellung der Verweilzeit über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydration / Hyd-c1) . . . . .	145
E.5	Exergiefluss der Hydrationsanlage in Seewalchen dargestellt in kJ/kg . . . . .	146
E.6	Exergiefluss der Hydrationsanlage in Timelkam dargestellt in kJ/kg . . . . .	147
E.7	Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Dehydrationsanlage in Lenzing . . . . .	148
E.8	Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Lenzing . . . . .	148
E.9	Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Schörfling . . . . .	149
E.10	Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Seewalchen . . . . .	149
E.11	Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Timelkam . . . . .	150
E.12	Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Schörfling . . . . .	150
E.13	Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Seewalchen . . . . .	151
E.14	Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Timelkam . . . . .	151

# Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Parameter für den Arrheniusansatz . . . . .	16
2.2	Gegenüberstellung von Energie und Exergie [60] . . . . .	18
3.1	Referenzwerte der Simulation zum Vergleich der verschiedenen Reaktoren während der Dehydration . . . . .	51
3.2	Referenzwerte der Simulation zum Vergleich der verschiedenen Reaktoren während der Hydratation . . . . .	56
4.1	Referenzwerte der Simulation zum Vergleich der verschiedenen Prozesskonfigurationen während der Dehydration . . . . .	64
4.2	Referenzwerte der Simulation zum Vergleich der untersuchten Prozesskonfigurationen für die Versorgung eines Wärmeverbrauchers (* Wert wird über das Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Lockerungsgeschwindigkeit berechnet) . . . . .	67
4.3	Referenzwerte der Simulation der untersuchten offenen Prozesskonfigurationen . . . . .	69
4.4	Vergleich der Wirkungsgrade von verschiedenen thermischen Speichertypen . . . . .	73
4.5	Physikalische Gasdaten von verschiedenen Trägergasen [135][89] . . . . .	78
4.6	Vergleich der spez. isobaren Wärmekapazitäten von verschiedenen Trägergasen [135][89] . . . . .	79
4.7	Vergleich der notwendigen Strömungsquerschnitte eines Rohres unter Verwendung verschiedener Trägergase . . . . .	82
4.8	Vergleich der Diffusionskoeffizienten bei der Eigendiffusion von unterschiedlichen Trägergasen . . . . .	85
4.9	Darstellung der Kosten der verschiedenen Trägergase [70][96]. . . . .	85
6.1	Daten der Fernwärmenetze aus Abbildung 6.1. [65][56][9] . . . . .	94
6.2	Auflistung der Eingangparameter. Die Werte in der Tabelle geben den Referenzpunkt wieder. . . . .	96
6.3	Auflistung der Ergebnisse und Einstellungen am Referenzpunkt . . . . .	101
6.4	Auflistung der Ergebnisse der Exergieanalyse . . . . .	111
6.5	Parameterauflistung der wirtschaftlichen Analyse . . . . .	112
B.1	Parameter für Enthalpie Polynome 7 Grades nach Nist [27] . . . . .	137
B.2	Parameter für Enthalpie Polynome 7 Grades nach Burcat[12] . . . . .	138

# Literaturverzeichnis

- [1] Eex european energy exchange: Eu emission allowances | primary market auction, 01.12.2015.
- [2] Heiße luft mobil gemacht, 06.02.2016.
- [3] Epexspot spot marked: Day-ahead-auktion, 12.2.2016.
- [4] *Abwärmenutzung mit mobilen Sorptionsspeichern*. PhD thesis, Bayrisches Zentrum für angewandte Energieforschung, 2009.
- [5] Energieverbrauch für eu 27. In *IEA Database*. 2009.
- [6] A. Hauer. Sorption storage for solar thermal energy - possibilities and limits. *Proc. of the Eurosun 2008*, 2008.
- [7] E. Lävemann A. Hauer. Möglichkeiten offener sorptionsspeicher zum heizen: Klimatisieren und entfeuchten. In *Block 4 - Thermochemische Speicher*, volume Thermochemische Speicher, pages 249–257.
- [8] E. Lävemann A. Hauer. Möglichkeiten offener sorptionsspeicher zum heizen, klimatisieren und entfeuchten. In *Block 4 - Thermochemische Speicherung*, volume Thermochemische Speicherung, pages 249–257.
- [9] A. Voß. *Dokumentation Heizkostenvergleich*. PhD thesis, Universität Stuttgart, Stuttgart, 08/2012.
- [10] A. Abhat. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials. *Solar Energy*, 30(4):313–332, 1983.
- [11] Alex Schubert. *Transport & Verkehr: Aktualisiertes Medienpaket Sachinformationen & didaktische Anregungen*. PhD thesis, AWS Arbeitsgemeinschaft Wirtschaft und Schule., 2008.
- [12] Alexander Burcat's. Table 4 - extended third millennium thermodynamic database for combustion and air-pollution use with updates from active thermochemical tables: Burcat.thr, 1974.
- [13] Ali Haji Abedin and Marc A. Rosen. Energy and exergy analyses of an open energy and exergy analyses of an open thermochemical energy storage system: Methodology and illustrative application. *The open renewable energy journal*, 2012(5):41–48, 2012.
- [14] Andreas Hauer. *Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen*. PhD thesis, Technischen Universität Berlin, Berlin, 2002.
- [15] Andreas Hauer. Thermal energy storage with zeolite for heating and cooling applications, Oktober 1-2, 2002.
- [16] Thomas Prawits Andreas Oberhammer. Fernwärmespeicher: Bauarten, auslegung und beispiele, 22.03.2012.

- [17] Martin Becker Andreas Scheunemann. *Kennziffernkatalog: Investitionsvorbereitung in der Energiewirtschaft*. Neuenhagen/Berlin, 2004.
- [18] Phillip C. Badger and Peter Fransham. Use of mobile fast pyrolysis plants to densify biomass and reduce biomass handling costs—a preliminary assessment. *Proceedings of the third annual workshop of Task 31 'Sustainable production systems for bioenergy: Impacts on forest resources and utilization of wood for energy' October 2003, Flagstaff, Arizona, USA*, 30(4):321–325, 2006.
- [19] Harald Druck Barbara Mette, Henner Kerskes. Process and reactor design for thermochemical energy stores: Ises solar world congress 2011, 28 august - 2 september 2011, kassel, germany.
- [20] A.P. Baskakov, B.V. Berg, O.K. Vitt, N.F. Filippovsky, V.A. Kirakosyan, J.M. Goldobin, and V.K. Maskaev. Heat transfer to objects immersed in fluidized beds. *Powder Technology*, 8(5):273 – 282, 1973.
- [21] BMWi. Energiedaten: Gesamtausgabe: Stand: Januar 2016, 2016.
- [22] Bonar Marbun. *Kinetik der Hydratation von CaO und MgO*. PhD thesis, Technische Universität Clausthal, Clausthal, 10.05.2006.
- [23] Forschung und Wirtschaft Bundesministerium für Wissenschaft. Temperaturmonatsmittel für 2015.
- [24] D. Schmidt C. Keller. The helium gas turbine for nuclear power plants.
- [25] D. Schmidt C. Keller. Industrial closed-cycle gas turbine for conventional and nuclear fuel. 1968.
- [26] C. W. Chan, J. Ling-Chin, and A. P. Roskilly. A review of chemical heat pumps, thermodynamic cycles and thermal energy storage technologies for low grade heat utilisation. *Applied Thermal Engineering*, 50(1):1257–1273, 2013.
- [27] Chase. Data from nist standard reference database 69: Nist chemistry webbook, 1998.
- [28] Daniel S. Christen. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik - Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2010.
- [29] Christian Diederichsen. *Referenzumgebungen zur Berechnung der chemischen Exergien*, volume 50 of *Wärmetechnik / Kältetechnik*. VDI, Düsseldorf, 1991.
- [30] Norbert Schmidt Christian Kille. *Wirtschaftliche Rahmenbedingungen im Güterverkehr: Studie zum Vergleich der Verkehrsträger im Rahmen des Logistikprozesses in Deutschland*. PhD thesis, Frauenhofer, Nürnberg, 2008.
- [31] Christoph Rathgeber. Economical limits: Experts meeting 10, 2-4 Oktober 2013.
- [32] Jonathan M. Cullen and Julian M. Allwood. Theoretical efficiency limits for energy conversion devices. *Energy*, 35(5):2059–2069, 2010.
- [33] M. Breitbach D. Bathen. *Adsorptionstechnik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [34] Daniel Zech. Heizkostenvergleich, 2013.
- [35] DIN. Schneckenförderer - anschlussmaße, Februar 1986.
- [36] DIN. Schneckenförderer - schneckenblatt, Februar 1986.
- [37] DIN. Schneckenförderer - berechnungsansätze, Jänner 1983.

- [38] Ibrahim Dincer. Thermodynamics, exergy and environmental impact. *Energy Sources*, 22(8):723–732, 2000.
- [39] Ibrahim Dincer and Yunus A. Cengel. Energy, entropy and exergy concepts and their roles in thermal engineering. *Entropy*, 3(3):116, 2001.
- [40] E-Control. Co2 zertifikateshandelssystem, 12.2.2016.
- [41] T. El Rhafiki, T. Kousksou, A. Jamil, S. Jegadheeswaran, S. D. Pohekar, and Y. Zeraouli. Crystallization of pcms inside an emulsion: Supercooling phenomenon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(9):2588–2597, 2011.
- [42] Europäische Kommission. Das emissionshandelssystem der eu: Eu ets.
- [43] B. Mette S. Asenbeck H. Kerkes H. Müller-Steinhagen F. Bertsch. Thermische solarenergie.
- [44] B. Mette S. Asenbeck H. Kerkes H. Müller-Steinhagen F. Bertsch. Thermal energy storage, Juni 2009.
- [45] Fastigheten Nils Holgerssons. Underbara resa genom sverige, 2010.
- [46] FDBR, editor. *FDBR Handbuch: Wärme- und Strömungstechnik*. FDBR, 2007.
- [47] D. Fernandes, F. Pitié, G. Cáceres, and J. Baeyens. Thermal energy storage: “how previous findings determine current research priorities”. *Sustainable Energy and Environmental Protection 2010*, 39(1):246–257, 2012.
- [48] A. I. Fernandez, M. Martínez, M. Segarra, I. Martorell, and L. F. Cabeza. Selection of materials with potential in sensible thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10):1723–1729, 2010.
- [49] Clemens Forman, Ibrahim Kolawole Muritala, Robert Pardemann, and Bernd Meyer. Estimating the global waste heat potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57:1568–1579, 2016.
- [50] Galwey A. K. and Brown M. E. *Thermal Decomposition of Ionic Solids*. Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [51] Gnielinski V. *Forsch. im Ing.-Wes.*, volume 9 of *Forsch. im Ing.-Wes.*
- [52] Blomeyer Rong Günthner. *Entwicklung von praxistauglichen Auslegungsverfahren für Schüttgut- Hochleistungs-Schneckenförderer*. Technische Universität München, München, 2006.
- [53] A. Hepbasli I. Dincer H. Caliskan. Exergy analysis and sustainability assessment of a solar-ground based heat pump with thermal energy storage. In *Journal of Solar Energy Engineering*, volume 133, pages 1–8. 2011.
- [54] I. Halikia, P. Neou-Syngouna, and D. Kolitsa. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of magnesium hydroxide using thermogravimetric data. *Thermochimica Acta*, 320(1–2):75–88, 1998.
- [55] Hans Dieter Baehr, Stephan Kabelac. *Thermodynamik*. Springer, Heidelberg, 14 edition, 2009.
- [56] Hans Fiby. Routenplaner anachb, 2015.
- [57] Heidi Krischan. Klimatabelle, 09.04.2010.
- [58] Hermann Hofbauer. *Wirbelschichttechnik*. TU-Wien, Wien, 2012.

- [59] H. Ibrahim, A. Ilinca, and J. Perron. Energy storage systems—characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(5):1221–1250, 2008.
- [60] Marc A. Rosen Ibrahim Dincer. *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*. WILEY-VCH Verlag, 2010.
- [61] Verein Deutscher Ingenieure. *Schneckenförderer für Schüttgut, Allgemeine Beschreibung*. VDI, 2013, Sep.
- [62] Verein Deutscher Ingenieure. *Schneckenförderer für Schüttgut, Auslegung von horizontalen und leicht geneigten Schneckenförderern*. VDI, 2013, Sep.
- [63] Verein Deutscher Ingenieure. *Schneckenförderer für Schüttgut, Auslegung von stark geneigten Schneckenförderern*. VDI, 2013, Sep.
- [64] Verein Deutscher Ingenieure. *Schneckenförderer für Schüttgut, Auslegung von vertikalen Schneckenförderern*. VDI, 2013, Sep.
- [65] Energy Economics Group (EEG) Institut für Energiesysteme und Elektrische Antriebe. Austrian heat map: Fernwärme und kraft-wärme-kopplung in österreich, 2015.
- [66] Hirokazu Ishitobi, Keirei Uruma, Junichi Ryu, and Y. Kato. Durability of lithium chloride-modified magnesium hydroxide on cyclic operation for chemical heat pump. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 45(1):58–63, 2012.
- [67] Hirokazu Ishitobi, Keirei Uruma, Masato Takeuchi, Junichi Ryu, and Yukitaka Kato. Dehydration and hydration behavior of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps. *Combined Special Issues: ECP 2011 and IMPRES 2010*, 50(2):1639–1644, 2013.
- [68] J. A. Simmons. Sharing sun. (8):219–225, 1976.
- [69] J. C. Hadorn. Advanced storage concepts for solar and low energy buildings: Proc. of ecostock. *IEA solar heating and cooling program*, 2006(Task 32), 2006.
- [70] J. Campbell D.E Wright JR. J. C. Lee. Closed-cycle gas turbine working fluids. *Journal of Engineering for Power*, (103):220–228, 1981.
- [71] J. Widhalm. Thermochemical energy storage as a way to increase the sustainability of energy generation. In *Official Conference Proceedings / ISSN: 2186-2311*, volume The Asian Conference on Sustainability, Energy and the Environment 2015. 2015.
- [72] J. Widhalm. Poster: Solidheat - materials, reactors and process integration for thermochemical energy storage, 4-6. Juni 2013.
- [73] Jens Hagen. *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*. Wiley, Weinheim, 1 edition, 2004.
- [74] C. Stroch J.Georg. *Materialwissenschaftliche Untersuchungen an zeolithischen Adsorbentien für den Einsatz in offenen Sorptionssystemen*. PhD thesis, TU München, München, 2009.
- [75] B. Unger A. Brandt K. Schuman. *Zeolithe als Sorptionsmittel*. Chemie Ingenieur Technik. 2010.
- [76] M. Schmitt D. Hbecker T. Bergmann K. Stephan. Dynamics of a heat transformer working with the mixture naoh-h<sub>2</sub>o. In *Int J Refrig*, volume 20, pages 483–495. 2009.
- [77] J.B.J Veldhuis K. Visscher. Comparison of candidate materials for seasonal storage of solar heat through dynamic simulation of building and renewable energy system. *The Ninth Internatiopnal Building Performance Simulation Association*, 2006, 2006.
- [78] S. Karellas, A.-D Leontaritis, G. Panousis, E. Bellos, and E. Kakaras. Energetic and exergetic analysis of waste heat recovery systems in the cement industry. *Energy*, 58:147–156, 2013.

- [79] Y. Kato, J. Nakahata, and Y. Yoshizawa. Durability characteristics of the hydration of magnesium oxide under repetitive reaction. *Journal of Materials Science*, 34(3):475–480, 1999.
- [80] Yukitaka Kato, Kei Kobayashi, and Yoshio Yoshizawa. Durability to repetitive reaction of magnesium oxide/water reaction system for a heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 18(3-4):85–92, /3.
- [81] Yukitaka Kato, Atsushi Minakami, Guangzhe Li, and Yoshio Yoshizawa. Operability of a thermally driven magnesium oxide/water chemical heat pump. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 79(4):536–541, 2001.
- [82] Yukitaka Kato, Rui Takahashi, Toshiya Sekiguchi, and Junichi Ryu. Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides: Progress in sorptive cooling systems. *International Journal of Refrigeration*, 32(4):661–666, 2009.
- [83] Yukitaka Kato, Norimichi Yamashita, Kei Kobayashi, and Yoshio Yoshizawa. Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 16(11):853–862, 1996.
- [84] D. Kearney, B. Kelly, U. Herrmann, R. Cable, J. Pacheco, R. Mahoney, H. Price, D. Blake, P. Nava, and N. Potrovitza. Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field. *SolarPACES 2002*, 29(5–6):861–870, 2004.
- [85] Henner Kerskes, Florian Bertsch, Barbara Mette, Antje Wörner, and Franziska Schaub. Thermochemische energiespeicher: Thermochemical energy storage. *Chemie Ingenieur Technik*, 83(11):2014–2026, 2011.
- [86] Lothar Martnes Klaus Herwig. *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 1 edition, 2007.
- [87] Klaus Wagner. Wärme auf rädern. In *Wissenschaft & Technik*, volume Sonne Wind & Wärme. 2010.
- [88] Koca A., Oztop H., Koyun T., and Varol Y. Energy and exergy analysis of a latent heat storage system with phase change material for a solar collector. In *Renewable Energy*, volume 33 (4), pages 567–574. 2008.
- [89] Kolbitsch Philipp. Bertsch - steam table and processes, 04/2009.
- [90] T. Kousksou, P. Bruel, A. Jamil, T. El Rhafiki, and Y. Zeraoui. Energy storage: Applications and challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120:59–80, 2014.
- [91] T. Kousksou, F. Strub, J. Castaing Lasvignottes, A. Jamil, and J. P. Bédécarrats. Second law analysis of latent thermal storage for solar system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14):1275–1281, 2007.
- [92] Doerte Laing, Carsten Bahl, Thomas Bauer, Dorothea Lehmann, and Wolf-Dieter Steinmann. Thermal energy storage for direct steam generation. *SolarPACES 2009*, 85(4):627–633, 2011.
- [93] Lena Schnabel. *Experimentelle und numerische Untersuchung der Adsorptionskinetik von Wasser an Adsorbens-Metallverbundstrukturen*. PhD thesis, TU Berlin, Berlin, 2009.
- [94] Daizo Kunii/Octave Levenspiel, editor. *Fluidization Engineering (Second Edition)*. Butterworth-Heinemann, Boston, 1991.

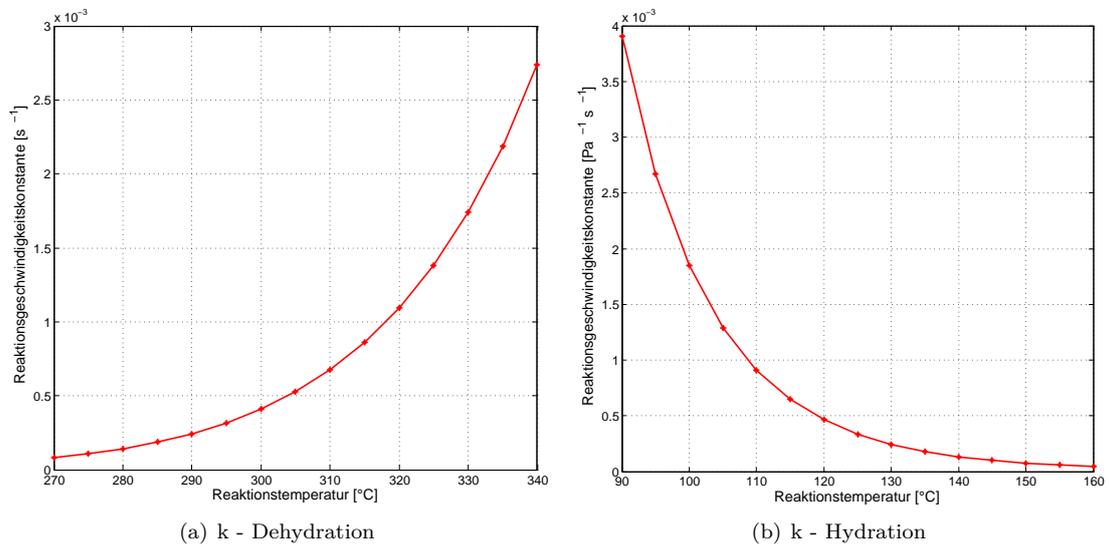
- [95] Hailong Li, Weilong Wang, Jinyue Yan, and Erik Dahlquist. Economic assessment of the mobilized thermal energy storage (m-tes) system for distributed heat supply. *Applied Energy*, 104(0):178–186, 2013.
- [96] Linde Österreich. Kosten und liefermengen sowie lieferformen von technischen gasen: telefonisch, 04.03.2015.
- [97] B. Liu, P. S. Thomas, A. S. Ray, and J. P. Guerbois. A tg analysis of the effect of calcination conditions on the properties of reactive magnesia. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(1):145–149, 2007.
- [98] Ming Liu, Wasim Saman, and Frank Bruno. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4):2118–2132, 2012.
- [99] M. Kubota et al. *J. chem. eng. jpn.* (33 (5)):797–800, 2000.
- [100] Q. Ma, L. Luo, R. Z. Wang, and G. Sauce. A review on transportation of heat energy over long distance: Exploratory development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(6–7):1532–1540, 2009.
- [101] Matthias Schmidt Christian Roßkopf Antje Wörner Marc Linder. Development of a thermochemical heat storage based on  $\text{CaO}/\text{Ca(OH)}_2$ . 2013.
- [102] Markus Haider. *Angewandte Thermodynamik*. Technische Universität Wien, 2010.
- [103] Y. Matsumura and K. Yoshida. Improvement of heat transfer in a packed-bed reactor for a chemical heat pump using sodium carbonate decahydrate dehydration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36(6):2421–2426, 1997.
- [104] S. Mauran, H. Lahmidi, and V. Goetz. Solar heating and cooling by a thermochemical process. first experiments of a prototype storing  $60\text{ kWh}$  by a solid/gas reaction. *Solar Energy*, 82(7):623–636, 2008.
- [105] M.J. van den Hil. Screw heat exchangers: Thermal process by mean of screw conveyors.
- [106] Erwin Müller-Erlwein. *Chemischen Reaktionstechnik: Chemische Reaktionstechnik*. Teubner, Wiesbaden, 2 edition, 2007.
- [107] Odtsetseg Myagmarjav, Junichi Ryu, and Yukitaka Kato. Lithium bromide-mediated reaction performance enhancement of a chemical heat-storage material for magnesium oxide/water chemical heat pumps. *Applied Thermal Engineering*, 63(1):170–176, 2014.
- [108] Odtsetseg Myagmarjav, Massimiliano Zamengo, Junichi Ryu, and Yukitaka Kato. Energy density enhancement of chemical heat storage material for magnesium oxide/water chemical heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 91:377–386, 2015.
- [109] B. Nassauer, A. Hess, and M. Kuna. Numerical and experimental investigations of micro-mechanical processes during wire sawing. *International Journal of Solids and Structures*, 51(14):2656–2665, 2014.
- [110] Thomas Nuytten, Bert Claessens, Kristof Paredis, Johan van Bael, and Daan Six. Flexibility of a combined heat and power system with thermal energy storage for district heating. *Applied Energy*, 104:583–591, 2013.
- [111] Österreichs Energie. Strom-szenarien der zukunft - ausblick 2030.
- [112] E.-U Schlünder P. Zehner. *Einfluss der Wärmestrahlung und des Druckes auf den Wärmetransport in nicht durchströmten Schüttungen*. PhD thesis, 1972.

- [113] P. Pardo, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, P. Cognet, and M. Cabassud. Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage. *Solar Energy*, 107(0):605–616, 2014.
- [114] R. Bauer. *Effektive radiale Wärmeleitfähigkeit gasdurchströmter Schüttungen mit Partikeln unterschiedlicher Form und Größenverteilung*, volume 582 of *VDI-Forschungsheft*. VDI, Düsseldorf, 1977.
- [115] E.-U. Schlünder and R. Bauer. *Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow. Part II: Thermal conductivity of the packing fraction without gas flow*. *Int. Chem. Eng.* 18, 1978.
- [116] Garfias Rivero. Standard chemical exergy of elements updated. *Integration and Energy System Engineering, European Symposium on Computer-Aided Process Engineering 2011*, 1(1):3310–3326, 2006.
- [117] Röhrich R. *Grundlagen der Investitionsrechnung: Eine Darstellung anhand einer Fallstudie*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München and Wien, 2007.
- [118] Marc A. Rosen. Second-law analysis of aquifer thermal energy storage systems. In *Energy*, volume 24 (2), pages 167–182. 1999.
- [119] C. Roßkopf, M. Haas, A. Faik, M. Linder, and A. Wörner. Improving powder bed properties for thermochemical storage by adding nanoparticles. *Energy Conversion and Management*, 86:93–98, 2014.
- [120] S. Fujimoto et al. *Energy convers. manage.* 2002(43 (7)):947–960.
- [121] Nihal Sarier and Emel Onder. Organic phase change materials and their textile applications: An overview. *Thermochimica Acta*, 540:7–60, 2012.
- [122] F. Schaube, A. Kohzer, J. Schütz, A. Wörner, and H. Müller-Steinhagen. De- and rehydration of Ca(OH)<sub>2</sub> in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. part a: Experimental results.
- [123] Mario Schmidt. The sankey diagram in energy and material flow management. *Journal of Industrial Ecology*, 12(1):82–94, 2008.
- [124] Sebastian Parzer. *Wirtschaftliche Parameterstudie der thermochemischen Speicherung*. PhD thesis, Technische Universität Wien, Wien, 2015.
- [125] Somsak Sirijanusorn, Keartisak Sriprateep, and Adisak Pattiya. Pyrolysis of cassava rhizome in a counter-rotating twin screw reactor unit. *Bioresource Technology*, 139:343–348, 2013.
- [126] Stefan Rakitsch. *Dimensionierung und Auslegung stark geneigter Schneckenförderer*. Technische Universität München, München, 2012.
- [127] Driss Stitou, Nathalie Mazet, and Sylvain Mauran. Experimental investigation of a solid/gas thermochemical storage process for solar air-conditioning. *23rd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS 2010*, 41(1):261–270, 2012.
- [128] Xiaojia Tang, Lin Guo, Chen Chen, Quan Liu, Tie Li, and Yimin Zhu. The analysis of magnesium oxide hydration in three-phase reaction system. *Journal of Solid State Chemistry*, 213:32–37, 2014.
- [129] Daniela A. Torres-Rodríguez and Heriberto Pfeiffer. Thermokinetic analysis of the MgO surface carbonation process in the presence of water vapor. *Thermochimica Acta*, 516(1–2):74–78, 2011.

- [130] U. Pape. *Grundlagen der Finanzierung und Investition : mit Fallbeispielen und Übungen*. München : Oldenbourg, 2 edition, 2011.
- [131] Ulbricht Mathias. Chemische reaktionstechnik ii: Kapitel 4 klassifizierung chemischer reaktoren: Uni duisburg - essen. *Skriptum*, 2011.
- [132] U.S. Department of Energy. *Manufacturing Energy footprints*. 2009.
- [133] P. Vasseur, T. Hung Nguyen, L. Robillard, and V. K. Tong Thi. Natural convection between horizontal concentric cylinders filled with a porous layer with internal heat generation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 27(3):337–349, 1984.
- [134] R. Velraj, R. V. Seeniraj, B. Hafner, C. Faber, and K. Schwarzer. Experimental analysis and numerical modelling of inward solidification on a finned vertical tube for a latent heat storage unit. *Solar Energy*, 60(5):281–290, 1997.
- [135] Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen GVC, editor. *VDI-Wärmeatlas*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [136] Walter Wagner. *Wärmeaustauscher: Grundlagen, Aufbau und Funktion thermischer Apparate*. Vogel, Regensburg, 1 edition, 1993.
- [137] Hu Y. Yan J. Nyström J. Dahlquist E. Wang W. Combined heat and power plant integrated with mobilized thermal energy storage (m-tes) system. In *Front Energy Power Eng China*, volume 4, pages 469–474. 2010.
- [138] Wien Energie. Geschäftsbericht wien energie, 2012.
- [139] Niels Blomeyer Willibald A. Günthner. Auslegung von vertikalen schneckenförderern: Zuverlässiges berechnungsverfahren für die praxis. *Wissensportal baumaschine.de*, 2008.
- [140] T. Yan, R. Z. Wang, T. X. Li, L. W. Wang, and Ishugah T. Fred. A review of promising candidate reactions for chemical heat storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43(0):13–31, 2015.
- [141] Yuji Nakahara Hideki Morita Kunuo Yoshida Yukihiro Matsumura. A chemical heat pump using hydration of mgo particles in a three-phase reactor. *International Journal of Energy Research*, 1995(19):263–273, 1995.
- [142] Verena Zipf, Anton Neuhäuser, Daniel Willert, Peter Nitz, Stefan Gschwander, and Werner Platzer. High temperature latent heat storage with a screw heat exchanger: Design of prototype. *Applied Energy*, 109:462–469, 2013.
- [143] H. A. Zondag, R. Schuitema, L. P. J. Bleijendaal, J. Cot Gores, V. M. van Essen, W. G. J. van Helden, and M. Bakker. R&d of thermochemical reactor concepts to enable seasonal heat storage of solar energy in residential houses. *ASME Conference Proceedings*, 2009(48906):831–837, 2009.
- [144] Herbert Zondag, Benjamin Kikkert, Simon Smeding, Robert de Boer, and Marco Bakker. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Applied Energy*, (0).
- [145] Herbert Zondag, Benjamin Kikkert, Simon Smeding, Robert de Boer, and Marco Bakker. Prototype thermochemical heat storage with open reactor system. *Applied Energy*, (0).

# Anhang A

## Kinetik



**Abbildung A.1:** Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion  $MgO + H_2O = Mg(OH)_2$  über die Reaktionstemperatur.

# Anhang B

## Enthalpie

### B.1 Polynome für die Reaktionsenthalpien nach NIST

Shamato Gleichungen nach NIST für  $MgO + H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2$ . Gültig von 298 - 3105 K.

$$h_{MgO} - h_{MgO_f-298,15} = A \cdot \frac{T}{1000} + B \cdot \frac{\left(\frac{T}{1000}\right)^2}{2} + C \cdot \frac{\left(\frac{T}{1000}\right)^3}{3} + D \cdot \frac{\left(\frac{T}{1000}\right)^4}{4} - \frac{E}{\frac{T}{1000}} + F - H \quad (\text{B.1})$$

	MgO	$Mg(OH)_2$	$H_2O$ (gas)	$H_2O$ (flüssig)
	298 - 3105 K	298 - 1000 K	500 - 1700 K	298 - 500 K
A	47,25995	84,90340	30,09200	-203,6060
B	5,681621	74,44005	6,832514	1523,290
C	-0,872665	-68,92805	6,793435	-3196,413
D	0,104300	26,63242	-2,534480	2474,455
E	-1,053955	-2,174907	0,082139	3,855326
F	-619,1316	-960,0439	-250,8810	-256,5478
G	76,46176	134,3269	223,3967	-488,7163
H	-601,2408	-924,6640	-241,8264	-285,8304

**Tabelle B.1:** Parameter für Enthalpie Polynome 7 Grades nach Nist [27]

## B.2 Polynome für die Reaktionsenthalpien nach BURCAT

Die totale Enthalpie (in kJ/kmol) kann durch die Parameter nach BURCAT berechnet werden.

$$h_{MgO} = A1 \cdot R \cdot T + A2 \cdot R \cdot \frac{T^2}{2} + A3 \cdot R \cdot \frac{T^3}{3} + A4 \cdot R \cdot \frac{T^4}{4} + A5 \cdot R \cdot \frac{T^5}{5} + A6 \cdot R \quad (\text{B.2})$$

	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (gas)	H <sub>2</sub> O (flüssig)
	200 - 1000 K	200 - 1000 K	200 - 1000 K	200 - 1000 K
A1	-0,45403953	-8,50685741	4,1986352	72,5575005
A2	0,027873269	0,149247689	-0,20364017 · 10 <sup>-2</sup>	-0,662445402
A3	-4,9062247 · 10 <sup>-5</sup>	-5,29952183 · 10 <sup>-4</sup>	0,65203416 · 10 <sup>-5</sup>	2,56198746 · 10 <sup>-3</sup>
A4	4,04741510 · 10 <sup>-8</sup>	9,80751264 · 10 <sup>-7</sup>	-0,54879269 · 10 <sup>-8</sup>	-4,36591923 · 10 <sup>-6</sup>
A5	-1,2670344 · 10 <sup>-11</sup>	-7,08832417 · 10 <sup>-10</sup>	0,1771968 · 10 <sup>-11</sup>	2,78178981 · 10 <sup>-9</sup>
A6	-7,3057948 · 10 <sup>4</sup>	-1,12191975 · 10 <sup>5</sup>	-0,30293726 · 10 <sup>5</sup>	-4,18865499 · 10 <sup>4</sup>
A7	-6,355202 · 10 <sup>-1</sup>	27,8596747	-0,84900901	-288,280137
HR	-7,23554365 · 10 <sup>4</sup>	-1,11173118 · 10 <sup>5</sup>	-0,29084817 · 10 <sup>5</sup>	-3,43772513 · 10 <sup>4</sup>

**Tabelle B.2:** Parameter für Enthalpie Polynome 7 Grades nach Burcat[12]

## Anhang C

# Wirbelschichtreaktor

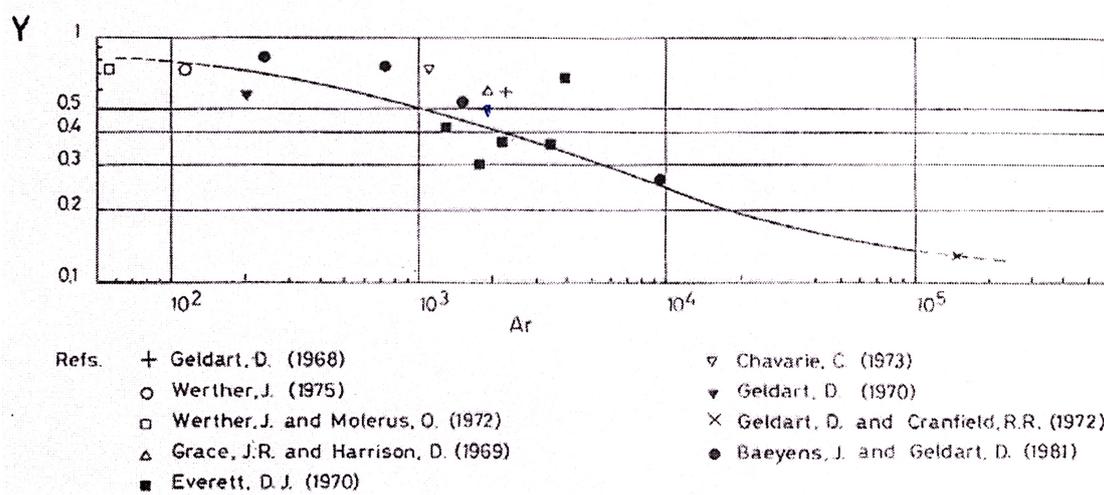


Abbildung C.1: Abweichung von der Zweiphasentheorie in Abhängigkeit von der Archimedeszahl [58]

## Anhang D

# Schneckenreaktor

### D.1 Tabellen für die vertikale Schnecke

Schüttgut	Vertikaler Schüttgutbeiwert $\lambda_{s,v}$	Gleitreibungsbeiwert zu unlegiertem Baustahl $\mu$
Futterkalk	2,4	0,58
Gerste	1,7	0,47
Hafer	1,4	0,45
Kohle	1,4	0,53
Kunstdünger	2,3	0,42
Mais	1,9	0,38
Kunststoffrecyclat (PET)	1,6	0,49
Raps	2,1	0,40
Sand	2,1	0,51
Soja-Schrot	1,5	0,51
Weizen	1,7	0,40

Abbildung D.1: Schüttgutbeiwert und Gleitreibwert für ausgewählte Schüttgüter [64]

## D.2 Tabellen für die horizontale Schnecke

$S/D$	$\lambda_{s,h}$	$A$ in $s^2$	$B$ in s	$C$
1,2	$0,7 \cdot \lambda_{DIN}$	0,108	-0,366	1,32
1,1	$0,73 \cdot \lambda_{DIN}$	0,072	-0,240	1,12
1	$0,75 \cdot \lambda_{DIN}$	0,072	-0,234	1,13
0,9	$0,8 \cdot \lambda_{DIN}$	0,072	-0,336	1,39
0,8	$0,85 \cdot \lambda_{DIN}$	0,072	-0,324	1,45
0,7	$0,9 \cdot \lambda_{DIN}$	0,036	-0,252	1,34
0,6	$0,95 \cdot \lambda_{DIN}$	0,036	-0,192	1,24

Abbildung D.2: Horizontaler Schüttgutbeiwert und Geschwindigkeitsbeiwert [62]

Schüttgut	$\lambda_{DIN}$
Gerste	1,9
Hafer	1,9
Kies	3
Kohle, stückig	2,2
Mais	1,9
Mehl	1,9
PET-Recyclat	2,2
Raps	1,9
Reis	1,9
Roggen	1,9
Sand, trocken	3
Weizen	1,9
Zement	1,9

Abbildung D.3: Verschiebewiderstandsbeiwert verschiedener Schüttgüter  $\lambda_{DIN}$  [37]

# Anhang E

## Ergebnisse Lenzing

### E.1 Ergebnisse der Energieanalyse Lenzing

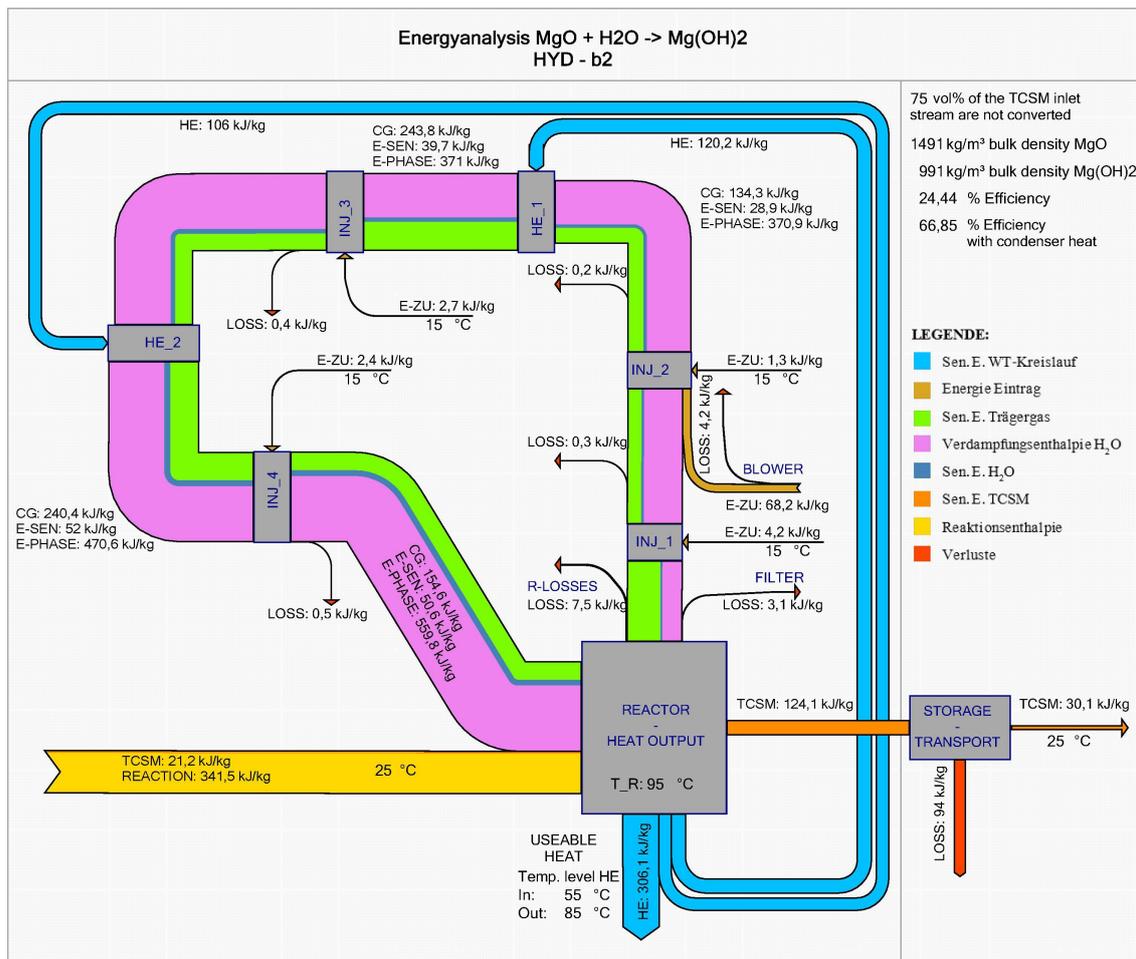


Abbildung E.1: Energiefluss der Hydrationsanlage in Seewalchen dargestellt in kJ/kg

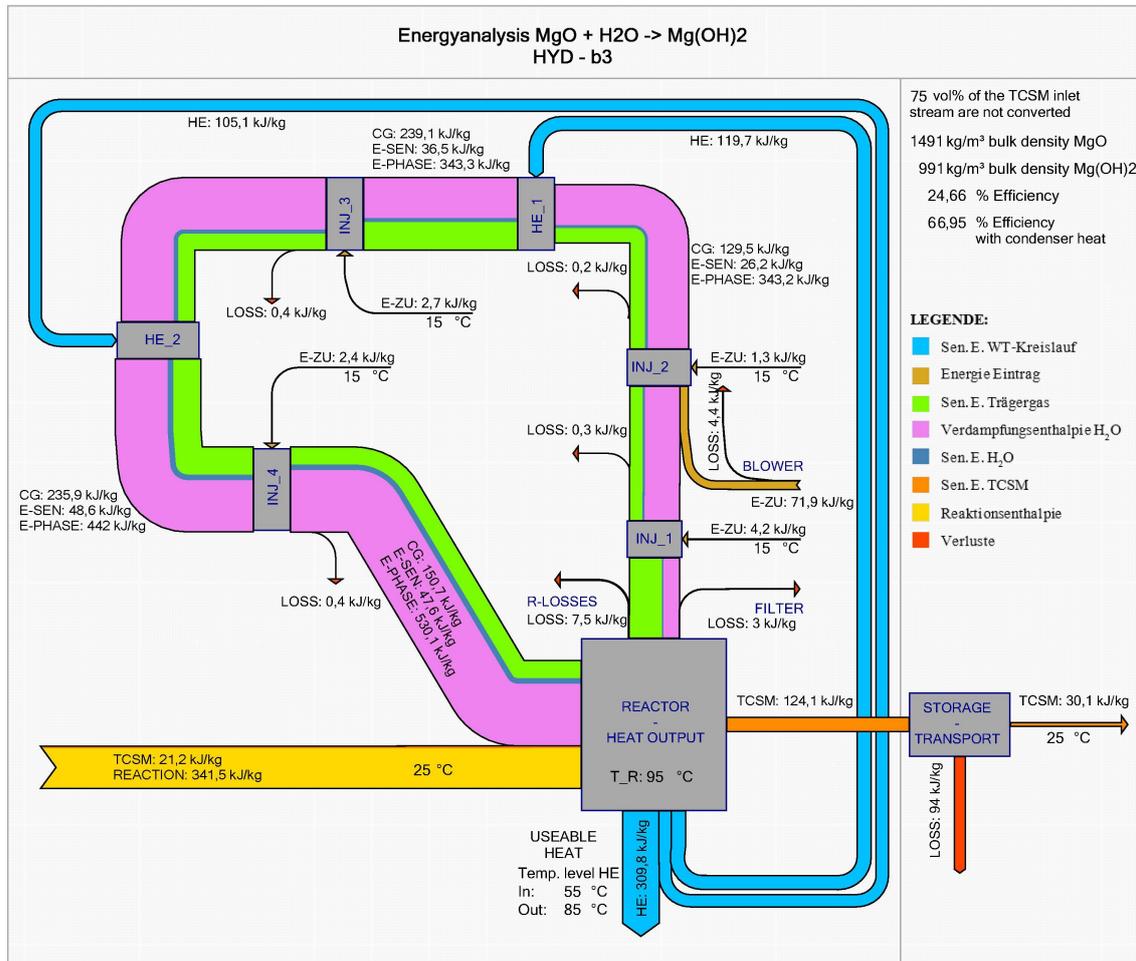
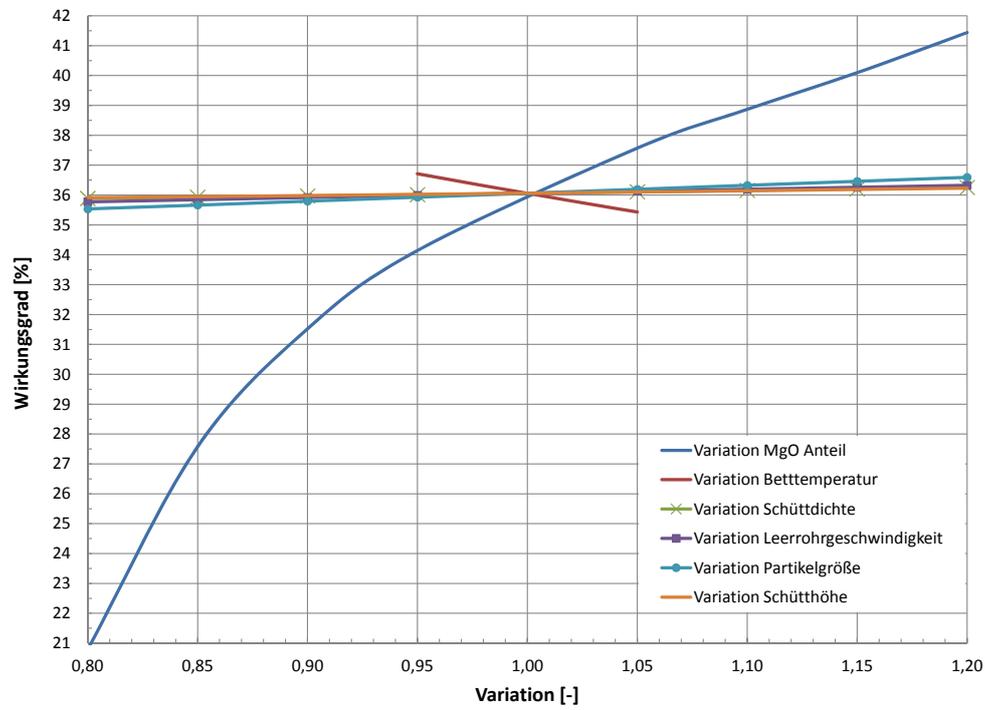
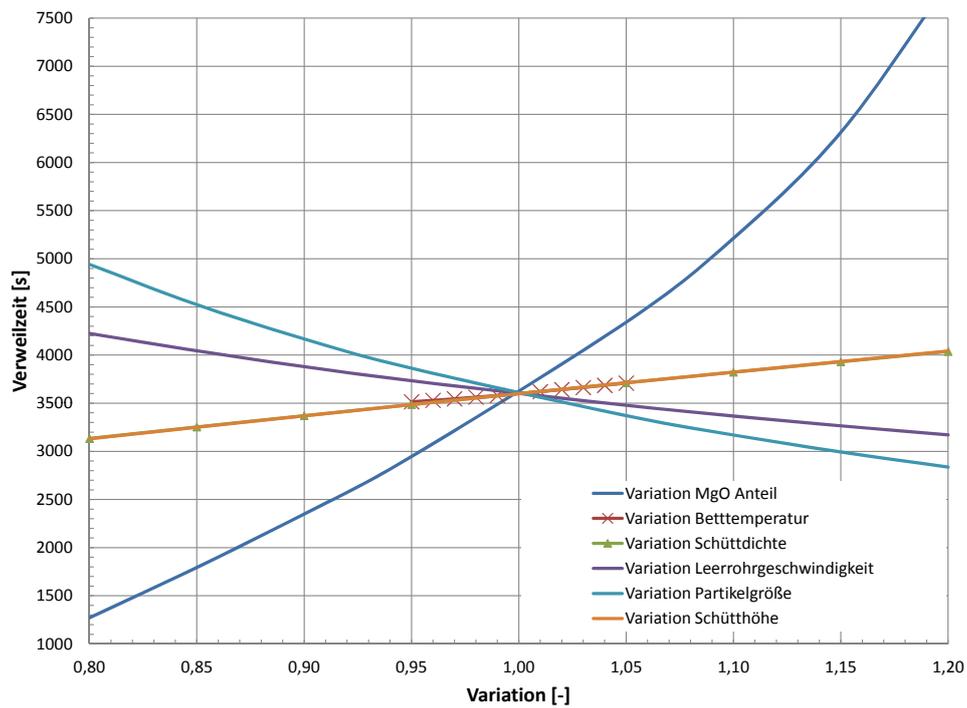


Abbildung E.2: Energiefluss der Hydrationsanlage in Timelkam dargestellt in kJ/kg

## E.2 Sensitivitätsanalyse des Anwendungsbeispiels Lenzing



**Abbildung E.3:** Darstellung des Wirkungsgrades über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydration / Hyd-c1)



**Abbildung E.4:** Darstellung der Verweilzeit über die Variation von verschiedenen Parametern für die Anwendung der Wärmefreisetzung (Hydratation / Hyd-c1)

### E.3 Ergebnisse der Exergieanalyse Lenzing

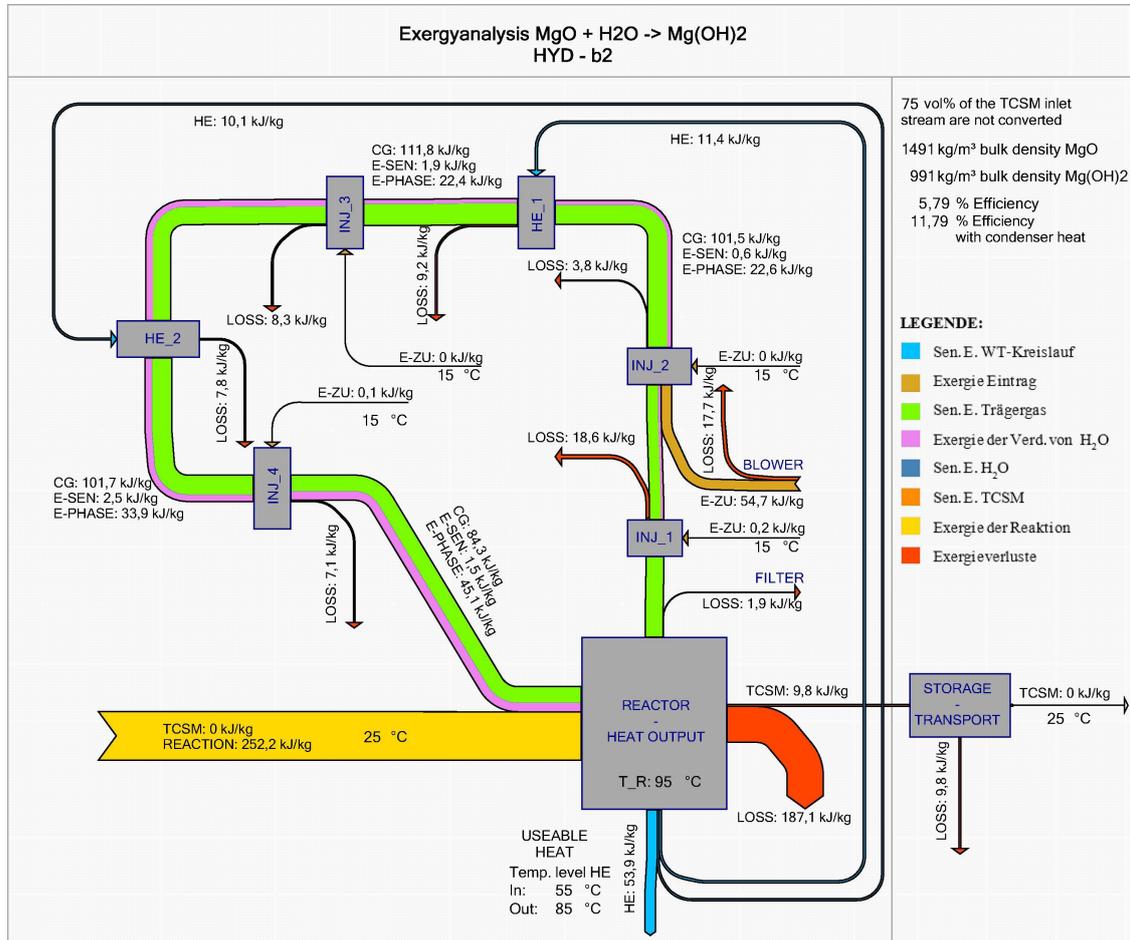


Abbildung E.5: Exergiefluss der Hydrationsanlage in Seewalchen dargestellt in kJ/kg

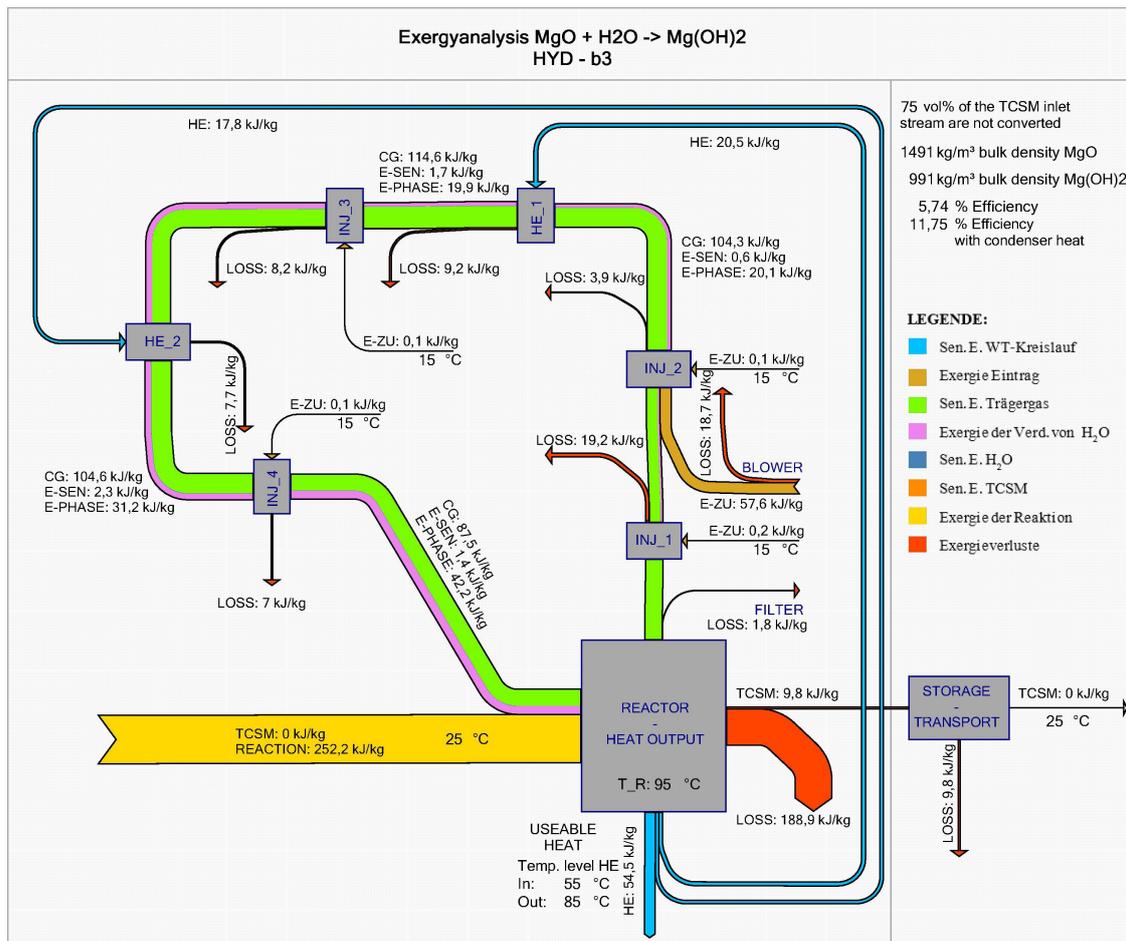


Abbildung E.6: Exergiestrom der Hydrationsanlage in Timelkam dargestellt in kJ/kg

### E.4 Einstellungen zur Simulation der Modellregion Lenzing

PS Link Area				
Area Name: ProjectArea3		Project Name: FBR_Dehyd_MgO_03_V10 - Lenzing		
Project Location: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitso		Dataset Id: 2		
Library: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitsordner AP8\PGP_Lib_WJ\PGP_Lib_mod\W_V10.IML		1000kW		
		Date:	09.27.15	
		Start Time:	3:37:22 AM	
		End Time:	3:37:23 AM	
1		Status: Converged		
<b>PS Control</b>				
	Damping		No	
	Damping Decrease Factor			0.1
	Minimum Damping Factor			0.02
	X Tolerance			0.001
	Y Tolerance			0.001
	Extended Protocol		No	
<b>PS Control End</b>				
Variables				
Object	Item	UOM	Description	Value
<b>PS Inputs</b>				
G_monitor_R_in	H2O	vol%	Volume part of gaseous water in the gas mixture	1.50
FBR_DEHYD	T_b	°C	Betttemperatur	310
FBR_DEHYD	d_p	mm	Partikeldurchmesser in mm	0.45
FBR_DEHYD	H_L	m	Schütthöhe	1.00
FBR_DEHYD	D_in	m	inside diameter	0.04
FBR_DEHYD	s_pipe	m	Wandstärke der Wärmetauscher Rohre	0.00
FBR_DEHYD	L_pipe	m	Length of one pipe	10.00
FBR_DEHYD	n_pipes	-	number of pipes	60.00
FBR_DEHYD	n_bend	-	number of bends	4.00
FBR_DEHYD	u0_zu_uL	-	Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Leerrohrgeschwindigkeit	5.00
TCSM_IN	t	°C	Temperature	25
TCSM_IN_M	MgO	vol%	Mole fraction of MgO in the mixture	25
TCSM_IN	rho_bulk_MgO	kg/m³	Bulk density of MgO	1491
TCSM_IN	rho_bulk_MgO2H2	kg/m³	Bulk density of MgO2H2	991
HE_SOURCE	Q_trans	kW	Transferred heat	1000.00
Gasstream_blower_in	p	bar	Pressure	1.00
TCSM_IN_REFERENZ	t	°C	Temperature	25
TCSM_OUT_REFERENZ	t	°C	Temperature	25
<b>PS Inputs End</b>				

Abbildung E.7: Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Dehydrationsanlage in Lenzing

PS Link Area				
Area Name: ProjectArea2		Project Name: FBR_Hyd_MgO_03a_V10_Lenzing		
Project Location: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitso		Dataset Id: 2		
Library: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitsordner AP8\PGP_Lib_WJ\PGP_Lib_mod\W_V10.IML		Lenzing_V1		
		Date:	09.28.15	
		Start Time:	11:55:45 AM	
		End Time:	11:55:45 AM	
0		Status: Converged		
<b>PS Control</b>				
	Damping		Yes	
	Damping Decrease Factor			0.5
	Minimum Damping Factor			0.1
	X Tolerance			0.01
	Y Tolerance			0.01
	Extended Protocol		No	
<b>PS Control End</b>				
Variables				
Object	Item	UOM	Description	Value
<b>PS Inputs</b>				
FBR_HYD	T_b	°C	Betttemperatur	95.00
FBR_HYD	d_p	mm	Partikeldurchmesser in mm	0.45
FBR_HYD	H_L	m	Schütthöhe	1.00
FBR_HYD	D_in	m	inside diameter	0.04
FBR_HYD	s_pipe	m	Wandstärke der Wärmetauscher Rohre	0.00
FBR_HYD	L_pipe	m	Length of one pipe	25.00
FBR_HYD	n_pipes	-	number of pipes	40.00
FBR_HYD	n_bend	-	number of bends	9.00
FBR_HYD	u0_zu_uL	-	Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu	6.50
TCSM_IN_M	MgO	vol%	Mole fraction of MgO in the mixture	75.00
TCSM_Loss_Sen	t_out	°C	Temperature	25.00
TCSM_IN	t	°C	Temperature	25.00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO	kg/m³	Bulk density of MgO	1491.00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO2H2	kg/m³	Bulk density of MgO2H2	991.00
HE_Consumer	Q_trans	kW	Transferred heat	2200.00
Gasstream_blower_in	p	bar	Pressure	1.00
TCSM_IN_REFERENZ	t	°C	Temperature	25.00
TCSM_OUT_REFERENZ	t	°C	Temperature	25.00
<b>PS Inputs End</b>				

Abbildung E.8: Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Lenzing

Object		Item	UOM	Description	Value
<b>PS Link Area</b>					
Area Name: ProjectArea4			Project Name: FBR_Hyd_MgO_03b_V10_Lenzing		
Project Location: C:\Users\widhal\m\Desktop\Lokaler Arbeitso			Dataset Id: 2		
Library: C:\Users\widhal\m\Desktop\Lokaler Arbeitsordner AP8\PGP_Lib_W\PGP_Lib_mod\JW_V10.IML			Schoerfling		
			Date: 09.28.15		
			Start Time: 12:29:56 PM		
			End Time: 12:29:57 PM		
			Status: Converged		
<b>PS Control</b>					
			Damping	Yes	
			Damping Decrease Factor		0,5
			Minimum Damping Factor		0,02
			X Tolerance		0,001
			Y Tolerance		0,001
			Extended Protocol	No	
<b>PS Control End</b>					
Object		Item	UOM	Description	Value
<b>PS Inputs</b>					
FBR_HYD	T_b		°C	Betttemperatur	95,00
FBR_HYD	d_p		mm	Partikeldurchmesser in mm	0,45
FBR_HYD	H_L		m	Schütthöhe	0,90
FBR_HYD	D_in		m	inside diameter	0,04
FBR_HYD	s_pipe		m	Wandstärke der Wärmetauscher Rohre	0,00
FBR_HYD	L_pipe		m	Length of one pipe	13,00
FBR_HYD	n_pipes		-	number of pipes	45,00
FBR_HYD	n_bend		-	number of bends	9,00
FBR_HYD	w0_zu_uL		-	Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu	8,00
TCSM_IN_M	MgO		vol%	Mole fraction of MgO in the mixture	75,00
TCSM_Loss_Sen	t_out		°C		25,00
TCSM_IN	t		°C	Temperature	25,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO		kg/m³	Bulk density of MgO	1491,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO2H2		kg/m³	Bulk density of MgO2H2	991,00
HE_Consumer	Q_trans		kW	Transferred heat	90,00
Gasstream_blower_in	p		bar	Pressure	1,00
TCSM_IN_REFERENZ	t		°C	Temperature	25,00
TCSM_OUT_REFERENZ	t		°C	Temperature	25,00
<b>PS Inputs End</b>					

Abbildung E.9: Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Schörfling

Object		Item	UOM	Description	Value
<b>PS Link Area</b>					
Area Name: ProjectArea5			Project Name: FBR_Hyd_MgO_03b_V10_Lenzing		
Project Location: C:\Users\widhal\m\Desktop\Lokaler Arbeitso			Dataset Id: 3		
Library: C:\Users\widhal\m\Desktop\Lokaler Arbeitsordner AP8\PGP_Lib_W\PGP_Lib_mod\JW_V10.IML			Seewalchen		
			Date: 09.28.15		
			Start Time: 1:51:36 AM		
			End Time: 1:51:37 AM		
			Status: Converged		
<b>PS Control</b>					
			Damping	Yes	
			Damping Decrease Factor		0,5
			Minimum Damping Factor		0,02
			X Tolerance		0,001
			Y Tolerance		0,001
			Extended Protocol	No	
<b>PS Control End</b>					
Object		Item	UOM	Description	Value
<b>PS Inputs</b>					
FBR_HYD	T_b		°C	Betttemperatur	95,00
FBR_HYD	d_p		mm	Partikeldurchmesser in mm	0,45
FBR_HYD	H_L		m	Schütthöhe	1,00
FBR_HYD	D_in		m	inside diameter	0,04
FBR_HYD	s_pipe		m	Wandstärke der Wärmetauscher Rohre	0,00
FBR_HYD	L_pipe		m	Length of one pipe	16,00
FBR_HYD	n_pipes		-	number of pipes	110,00
FBR_HYD	n_bend		-	number of bends	9,00
FBR_HYD	w0_zu_uL		-	Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Leerrohrgeschwindigkeit	8,00
TCSM_IN_M	MgO		vol%	Mole fraction of MgO in the mixture	75,00
TCSM_Loss_Sen	t_out		°C		25,00
TCSM_IN	t		°C	Temperature	25,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO		kg/m³	Bulk density of MgO	1491,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO2H2		kg/m³	Bulk density of MgO2H2	991,00
HE_Consumer	Q_trans		kW	Transferred heat	300,00
Gasstream_blower_in	p		bar	Pressure	1,00
TCSM_IN_REFERENZ	t		°C	Temperature	25,00
TCSM_OUT_REFERENZ	t		°C	Temperature	25,00
<b>PS Inputs End</b>					

Abbildung E.10: Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Seewalchen

Object		Item	UOM	Description	Value
<b>PS Link Area</b>					
Area Name: ProjectArea6			Project Name: FBR_Hyd_MgO_03b_V10_Lenzing		
Project Location: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitso			Dataset Id: 4		
Library: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitsordner AP8\PGP_Lib_W\PGP_Lib_mod\JW_V10.IML			Timelkam		
			Date: 09.28.15		
			Start Time: 2:32:03 AM		
			End Time: 2:32:04 AM		
			Status: Converged		
<b>PS Control</b>					
			Damping	Yes	
			Damping Decrease Factor		0,5
			Minimum Damping Factor		0,02
			X Tolerance		0,001
			Y Tolerance		0,001
			Extended Protocol	No	
<b>PS Control End</b>					
<b>Variables</b>					
<b>PS Inputs</b>					
FBR_HYD	T_b	°C	Betttemperatur		95,00
FBR_HYD	d_p	mm	Partikeldurchmesser in mm		0,45
FBR_HYD	H_L	m	Schütthöhe		1,10
FBR_HYD	D_in	m	inside diameter		0,04
FBR_HYD	s_pipe	m	Wandstärke der Wärmetauscher Rohre		0,00
FBR_HYD	L_pipe	m	Length of one pipe		29,00
FBR_HYD	n_pipes	-	number of pipes		200,00
FBR_HYD	n_bend	-	number of bends		9,00
FBR_HYD	u0_zu_uL	-	Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Leerrohrgeschwindigkeit		8,00
TCSM_IN_M	MgO	vol%	Mole fraction of MgO in the mixture		75,00
TCSM_Loss_Sen	t_out	°C	Temperature		25,00
TCSM_IN	t	°C	Temperature		25,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO	kg/m³	Bulk density of MgO		1491,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO2H2	kg/m³	Bulk density of MgO2H2		991,00
HE_Consumer	Q_trans	kW	Transferred heat		1050,00
Gasstream_blower_in	p	bar	Pressure		1,00
TCSM_IN_REFERENZ	t	°C	Temperature		25,00
TCSM_OUT_REFERENZ	t	°C	Temperature		25,00
<b>PS Inputs End</b>					

Abbildung E.11: Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Timelkam

Object		Item	UOM	Description	Value
<b>PS Link Area</b>					
Area Name: ProjectArea7			Project Name: FBR_Hyd_MgO_03b_V10_Lenzing_1		
Project Location: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitso			Dataset Id: 2		
Library: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitsordner AP8\PGP_Lib_W\PGP_Lib_mod\JW_V10.IML			Schoerfling		
			Date: 09.28.15		
			Start Time: 2:41:28 AM		
			End Time: 2:41:29 AM		
			Status: Converged		
<b>PS Control</b>					
			Damping	Yes	
			Damping Decrease Factor		0,5
			Minimum Damping Factor		0,02
			X Tolerance		0,001
			Y Tolerance		0,001
			Extended Protocol	No	
<b>PS Control End</b>					
<b>Variables</b>					
<b>PS Inputs</b>					
FBR_HYD	T_b	°C	Betttemperatur		95,00
FBR_HYD	d_p	mm	Partikeldurchmesser in mm		0,45
FBR_HYD	H_L	m	Schütthöhe		0,85
FBR_HYD	D_in	m	inside diameter		0,04
FBR_HYD	s_pipe	m	Wandstärke der Wärmetauscher Rohre		0,00
FBR_HYD	L_pipe	m	Length of one pipe		9,00
FBR_HYD	n_pipes	-	number of pipes		75,00
FBR_HYD	n_bend	-	number of bends		9,00
FBR_HYD	u0_zu_uL	-	Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Leerrohrgeschwindigkeit		8,00
TCSM_Loss_Sen	t_out	°C	Temperature		25,00
TCSM_IN_M	MgO	vol%	Mole fraction of MgO in the mixture		75,00
TCSM_IN	t	°C	Temperature		25,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO	kg/m³	Bulk density of MgO		1491,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO2H2	kg/m³	Bulk density of MgO2H2		991,00
HE_Consumer	Q_trans	kW	Transferred heat		90,00
Gasstream_blower_in	p	bar	Pressure		1,00
TCSM_IN_REFERENZ	t	°C	Temperature		25,00
TCSM_OUT_REFERENZ	t	°C	Temperature		25,00
<b>PS Inputs End</b>					

Abbildung E.12: Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Schörfling

Object		Item	UOM	Description	Value
<b>PS Link Area</b>					
Area Name: ProjectArea8			Project Name: FBR_Hyd_MgO_03b_V10_Lenzing_1		
Project Location: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitso			Dataset Id: 3		
Library: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitsordner AP8\PGP_Lib_JW\PGP_Lib_modJW_V10.IML			Seewalchen		
			Date: 09.21.15		
			Start Time: 5:59:28 AM		
			End Time: 5:59:28 AM		
			Status: Converged		
<b>PS Control</b>					
Damping				Yes	
Damping Decrease Factor					0,5
Minimum Damping Factor					0,02
X Tolerance					0,001
Y Tolerance					0,001
Extended Protocol				No	
<b>PS Control End</b>					
<b>Variables</b>					
<b>PS Inputs</b>					
FBR_HYD	T_b	°C	Betttemperatur		95,00
FBR_HYD	d_p	mm	Partikeldurchmesser in mm		0,45
FBR_HYD	H_L	m	Schütthöhe		0,90
FBR_HYD	D_in	m	inside diameter		0,04
FBR_HYD	s_pipe	m	Wandstärke der Wärmetauscher Rohre		0,00
FBR_HYD	L_pipe	m	Length of one pipe		16,00
FBR_HYD	n_pipes	-	number of pipes		70,00
FBR_HYD	n_bend	-	number of bends		9,00
FBR_HYD	u0_zu_uL	-	Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Leerrohrgeschwindigkeit		8,00
TCSM_Loss_Sen	t_out	°C			25,00
TCSM_IN_M	MgO	vol%	Mole fraction of MgO in the mixture		75,00
TCSM_IN	t	°C	Temperature		25,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO	kg/m³	Bulk density of MgO		1491,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO2H2	kg/m³	Bulk density of MgO2H2		991,00
HE_Consumer	Q_trans	kW	Transferred heat		300,00
Gasstream_blower_in	p	bar	Pressure		1,00
TCSM_IN_REFERENZ	t	°C	Temperature		25,00
TCSM_OUT_REFERENZ	t	°C	Temperature		25,00
<b>PS Inputs End</b>					

Abbildung E.13: Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Seewalchen

Object		Item	UOM	Description	Value
<b>PS Link Area</b>					
Area Name: ProjectArea9			Project Name: FBR_Hyd_MgO_03b_V10_Lenzing_1		
Project Location: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitso			Dataset Id: 4		
Library: C:\Users\jwidhalm\Desktop\Lokaler Arbeitsordner AP8\PGP_Lib_JW\PGP_Lib_modJW_V10.IML			Timelkam		
			Date: 09.21.15		
			Start Time: 6:00:55 AM		
			End Time: 6:00:56 AM		
			Status: Converged		
<b>PS Control</b>					
Damping				Yes	
Damping Decrease Factor					0,5
Minimum Damping Factor					0,02
X Tolerance					0,001
Y Tolerance					0,001
Extended Protocol				No	
<b>PS Control End</b>					
<b>Variables</b>					
<b>PS Inputs</b>					
FBR_HYD	T_b	°C	Betttemperatur		95,00
FBR_HYD	d_p	mm	Partikeldurchmesser in mm		0,45
FBR_HYD	H_L	m	Schütthöhe		1,10
FBR_HYD	D_in	m	inside diameter		0,04
FBR_HYD	s_pipe	m	Wandstärke der Wärmetauscher Rohre		0,00
FBR_HYD	L_pipe	m	Length of one pipe		16,00
FBR_HYD	n_pipes	-	number of pipes		70,00
FBR_HYD	n_bend	-	number of bends		9,00
FBR_HYD	u0_zu_uL	-	Verhältnis Leerrohrgeschwindigkeit zu Leerrohrgeschwindigkeit		8,00
TCSM_Loss_Sen	t_out	°C			25,00
TCSM_IN_M	MgO	vol%	Mole fraction of MgO in the mixture		75,00
TCSM_IN	t	°C	Temperature		25,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO	kg/m³	Bulk density of MgO		1491,00
TCSM_IN	rho_bulk_MgO2H2	kg/m³	Bulk density of MgO2H2		991,00
HE_Consumer	Q_trans	kW	Transferred heat		1050,00
Gasstream_blower_in	p	bar	Pressure		1,00
TCSM_IN_REFERENZ	t	°C	Temperature		25,00
TCSM_OUT_REFERENZ	t	°C	Temperature		25,00
<b>PS Inputs End</b>					

Abbildung E.14: Darstellung der wichtigsten Einstellungen am Referenzpunkt der Hydrationsanlage in Timelkam

# Anhang F

## IpsePro

### F.1 Implementierung der Stoffdaten für ein Gasgemisch

#### F.1.1 Enthalpie des Gasgemisches

Die Enthalpie kann über Polynome aus dem FDBR-Handbuch Wärme- und Strömungstechnik [46] bestimmt werden. Um die spezifische Entropie zu bestimmen wird die Zustandsgleichung für ein ideales Gas verwendet:

$$h^{ig} = \left( a_1 + \frac{a_2}{2} \cdot T + \frac{a_3}{3} \cdot T^2 + \frac{a_4}{4} \cdot T^3 + \frac{a_5}{5} \cdot T^4 + \frac{a_8}{T} \right) \cdot \frac{R}{M} \cdot T \quad (\text{F.1})$$

$$h_g^{ig} = \sum x_i \cdot h_i^{ig} \quad (\text{F.2})$$

#### F.1.2 Entropie des Gasgemisches

Die Entropie kann durch Nist Polynome [27] bestimmt werden.

$$s_p^{ig} = \left( a_1 \cdot \ln(T) + a_2 \cdot T + \frac{a_3}{2} \cdot T^2 + \frac{a_4}{5} \cdot T^3 + \frac{a_5}{4} \cdot T^4 + a_7 - \ln\left(\frac{p}{p_n}\right) \right) \frac{R}{M} \quad (\text{F.3})$$

$$s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - R \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (\text{F.4})$$

#### F.1.3 Spezifische Wärmekapazität des Gasgemisches

Die spezifische Wärmekapazität kann über Polynome aus dem FDBR-Handbuch Wärme- und Strömungstechnik [46] bestimmt werden.

$$c_p = \left( A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + \frac{E}{T^2} \right) \cdot y_{komp} \quad (\text{F.5})$$

$$\frac{dc_p}{dy_{komp}} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + \frac{E}{T^2} \quad (\text{F.6})$$

$$\frac{dc_p}{dT} = \left( B + 2 \cdot C \cdot T + 3 \cdot D \cdot T^2 - 2 \cdot \frac{E}{T^3} \right) \cdot y_{komp} \quad (\text{F.7})$$

## F.2 Implementierung der Stoffdaten für das thermochemische Speichermaterials

Als Basis für die Polynome wird die Shomate Gleichung verwendet. Die dazu nötigen Parameter A, B, C, D, E, F, G und H werden der NIST Datenbank entnommen [27].

### F.2.1 Enthalpie

Als Basis wird die Gleichung B.1 verwendet und nach der Zeit sowie den unterschiedlichen Komponenten der Stoffmischungen abgeleitet.

$$\frac{dh}{dT} = \left( \frac{A}{1 \cdot 10^3} + \frac{B \cdot T}{1 \cdot 10^6} + \frac{C \cdot T^2}{1 \cdot 10^9} + \frac{D \cdot T^3}{1 \cdot 10^{12}} + \frac{E \cdot 1000}{T^2} \right) \cdot y_{Komp} \quad (\text{F.8})$$

$$\frac{dh}{dy_{Komp}} = \left( \frac{A \cdot T}{1 \cdot 10^3} + \frac{B \cdot T^2}{2 \cdot 10^6} + \frac{C \cdot T^3}{3 \cdot 10^9} + \frac{D \cdot T^4}{4 \cdot 10^{12}} - \frac{E \cdot 1000}{T} + F - H \right) \quad (\text{F.9})$$

### F.2.2 Entropie

$$s = \left( A \cdot \ln \left( \frac{T}{1000} \right) + B \cdot \frac{T}{1000} + C \cdot \frac{T^2}{2 \cdot 10^6} + D \cdot \frac{T^3}{3 \cdot 10^9} - E \cdot \frac{1 \cdot 10^6}{2 \cdot T^2} + G \right) \cdot y_{Komp} \quad (\text{F.10})$$

$$\frac{ds}{dT} = \left( A \cdot \frac{1}{T} + B \cot \frac{1}{1000} + C \cdot \frac{T}{1 \cdot 10^6} + D \cdot \frac{T^2}{1 \cdot 10^9} + E \cdot \frac{1 \cdot 10^6}{4 \cdot T^3} \right) \cdot y_{Komp} \quad (\text{F.11})$$

$$\frac{ds}{dy_{Komp}} = \left( A \cdot \ln \left( \frac{T}{1000} \right) + B \cdot \frac{T}{1000} + C \cdot \frac{T^2}{2 \cdot 10^6} + D \cdot \frac{T^3}{3 \cdot 10^9} - E \cdot \frac{1 \cdot 10^6}{2 \cdot T^2} + G \right) \quad (\text{F.12})$$

### F.2.3 Spezifische Wärmekapazität des TCSM

$$c_p = \left( A + B \cdot \frac{T}{1000} + C \cdot \frac{T^2}{1 \cdot 10^6} + D \cdot \frac{T^3}{1 \cdot 10^9} + E \cdot \frac{1 \cdot 10^6}{T^2} \right) \cdot y_{komp} \quad (\text{F.13})$$

$$\frac{dc_p}{dT} = \left( B \cdot \frac{1}{1000} + C \cdot \frac{2 \cdot T}{1 \cdot 10^6} + D \cdot \frac{3 \cdot T^2}{1 \cdot 10^9} - E \cdot \frac{1 \cdot 10^6}{2 \cdot T^3} \right) \cdot y_{komp} \quad (\text{F.14})$$

$$\frac{dc_p}{dy_{komp}} = \left( A + B \cdot \frac{T}{1000} + C \cdot \frac{T^2}{1 \cdot 10^6} + D \cdot \frac{T^3}{1 \cdot 10^9} + E \cdot \frac{1 \cdot 10^6}{T^2} \right) \quad (\text{F.15})$$

# Johannes **Widhalm**

*Lebenslauf, April 2016*

Redlham 44  
4846 Redlham  
☎ +43 676 377 5937  
✉ j.widhalm@gmx.at



---

## Persönliche Informationen

Geburtsdatum 31. Mai 1982, Zwettl  
Staatsbürgerschaft Österreich

---

## Akademische Ausbildung

Doktoratsstudium des Naturwissenschaften Maschinenbau  
04/2012–09/2016 Technische Universität Wien, Institut für Energietechnik und Thermodynamik (Österreich)  
09/2016 Dissertation  
Titel *Die thermochemische Energiespeicherung bezogen auf realitätsnahe Anwendungsfälle*  
Betreuer Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas Werner  
Co-Betreuer Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Winter  
Auszeichnung DECHEMA Best Poster Award 2013

Diplom-Ingenieur im Maschinenbau  
10/2006–05/2012 Technische Universität Wien, Fakultät Maschinenbau  
08/2011–05/2012 Diplomarbeit (in Englisch)  
Titel *Numerical investigation of a cooling stack based on dynamic simulations*  
Betreuer Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Markus HAIDER  
Auszeichnung TUtheTOP High Potential Programm der TU-Wien 2011/12

## Schulische Ausbildung

1996–2001 Höhere Technische Lehranstalt für Wirtschaftsingenieurwesen Hollabrunn  
Matura Wirtschaftsingenieurwesen

---

## Berufserfahrung

- 11/2015–jetzt **Projektmanager Sulfat Technologie**, *Lenzing Technik GmbH, Zellstoff*, Lenzing.  
Diese Tätigkeit umfasst das:
- Engineering von Kochereien mit dem CBC- und VISCBC-Verfahren
  - Engineering von Bleicherei Linien
- 04/2012–10/2015 **Projektassistent**, *TU-Wien, Institut für Energietechnik und Thermodynamik*, Wien.  
Diese Tätigkeit umfasste die:
- Forschungstätigkeit im Bereich der thermischen Energiespeicherung (sensible & thermochemische)
  - Lehretätigkeit im Bereich Wärmetechnische Anlagen
  - Wärmetechnische Nachrechnung von Industrieprozessen (Biomassefeuerungen und Spaltöfen)
- 12/2003–08/2006 **Projektassistent**, *Leobersdorfer Maschinenfabrik GmbH & Co.KG*, Leobersdorf.
- 04/2002–11/2003 **Konstrukteur**, *Glimberger Kunststoffe GmbH*, Vösendorf.

---

## Sprachen

- Deutsch **Muttersprache**  
Englisch **Fließend**

---

## Fähigkeiten

### Computer Fähigkeiten

- Souverän Power Plant Simulator and Designer (KED), IpsePro (SimTech)  
Ausgezeichnet Microsoft Office  
Fortgeschritten Catia V5, Autocad 2011, Matlab, Barracuda (CPFD), APROS

### Sonstige Fähigkeiten

- Führerschein Klasse B (Auto)