

Nico Ramm

Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes mit bewegtem Reaktionsbett zur thermochemischen Energiespeicherung

Das Reaktionssystem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ als
Hochtemperaturwärmespeicher

Diplomarbeit

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 2013 Diplom.de
ISBN: 9783956364921

Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes mit bewegtem Reaktionsbett zur thermochemischen Energiespeicherung

Das Reaktionssystem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Hochtemperaturwärmespeicher

**Ramm, Nico: Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes mit bewegtem Reaktionsbett zur thermochemischen Energiespeicherung.
Das Reaktionssystem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Hochtemperaturwärmespeicher,
Hamburg, Diplomica Verlag GmbH 2015**

PDF-eBook-ISBN: 978-3-95636-492-1

Herstellung: Diplomica Verlag GmbH, Hamburg, 2015

Zugl. Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, Diplomarbeit, 2015

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Bearbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden und die Diplomica Verlag GmbH, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Alle Rechte vorbehalten

© *Diplom.de*, Imprint der Diplomica Verlag GmbH
Hermannstal 119k, 22119 Hamburg
<http://www.diplom.de>, Hamburg 2015
Printed in Germany

KURZFASSUNG

Für den ökonomischen Erfolg konzentrierender Solarkraftwerke und für die Effizienzsteigerung der Industrie durch Weiterverwendung von Abwärme sind skalierbare Hochtemperatur-Wärmespeicher zu vertretbaren Kosten unabdingbar. Bisher sind für dieses Anwendungsgebiet nur sensible Speicher kommerziell verfügbar. Denen gegenüber besitzen chemische Speicher zahlreiche Vorteile. Sie bieten höhere Speicherdichten, geringere Wärmeverluste, die Möglichkeit zur Wärmetransformation durch Variation des Reaktionsdrucks und eine Vielzahl von Reaktionssystemen für eine optimale Prozessintegration. Jedoch befinden sie sich noch in der Entwicklungsphase.

Die reversible Gas-/Feststoffreaktion von Calciumoxid und Wasserdampf zu Calciumhydroxid geschieht bei Temperaturen von 400 – 600 °C und ist damit optimal für solarthermische Anwendungen geeignet. Für die Entwicklung eines Speichers ist neben der thermochemischen Charakterisierung des Speichermaterials ein effizientes, skalierbares Reaktorkonzept nötig. Ein Reaktor mit bewegtem Reaktionsbett ermöglicht die Trennung der zwei charakteristischen Speichergrößen Leistung und Kapazität und stellt damit einen wirtschaftlichen Speicher in Aussicht.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Aufbau und Inbetriebnahme eines neuen Teststandes, in welchem ein innovatives Reaktordesign erprobt werden soll. Sie beschreibt die Auslegung einer planaren Reaktorgeometrie, die einen Schwerkraftfluss des Bettes und die Modularisierung für größere Anlagen gewährleistet. Bei Vorversuchen stellt sich die homogene Bewegung des Reaktionsbettes aufgrund dessen Kompressibilität als schwierig heraus. Der angestrebte homogene Massenfluss des Reaktionsmaterials kann durch die ursprünglich eingesetzten Feindosiereinheiten nicht erzielt werden. Sie zeigen sich jedoch für die Temperierung des Speichermediums und die Gasdichtheit des Reaktionsraumes als geeignet.

Das homogene Ausfließen wird einer separaten Austragshilfe zugeteilt, welche konstruiert und umgesetzt wird. Experimente mit einem Schaureaktor identifizieren eine Zahnwelle als beste Option. Für einen kommerziellen Speicher wird ein Schlitzschieber empfohlen. Ebenso erfolgen Auslegung und Errichtung der peripheren Anlagenteile, wie z.B. die Fertigung eines Druckhalters zur Steuerung der Reaktionstemperatur. Am Teststand werden somit alle Vorbereitungen abgeschlossen, um Heißversuche bei Reaktionstemperatur durchzuführen.

INHALTSVERZEICHNIS

Nomenklatur	VII
Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Theorie thermischer Energiespeicher	3
2.1 Beschreibung von Wärmespeichern	3
2.2 Sensible Wärmespeicher	4
2.3 Latente Wärmespeicher.....	9
2.4 Sorptive Wärmespeicher	12
2.5 Chemische Wärmespeicher.....	14
3 Spezifikation des thermochemischen Speichersystems.....	17
3.1 Thermochemische Grundlagen	17
3.2 Motivation der Aufgabenstellung	20
3.3 Charakterisierung des Reaktionssystems	21
4 Systembeschreibung des Speicherkonzepts	26
4.1 Kurzdarstellung der Ausgangssituation	26
4.2 Weiterentwicklung zum bewegten Reaktionsbett.....	27
4.2.1 Theorie des bewegten Reaktionsbettes.....	27
4.2.2 Konstruktion des Reaktors.....	28
4.2.3 Förderung des Speichermaterials.....	31
4.3 Periphere Anlagenteile	33
4.3.1 Anlagenschema.....	33
4.3.2 Entwurf des Druckhalters	35

4.3.3	Ausführung der Elektro- und Messtechnik.....	37
5	Experimentelle Untersuchungen.....	39
5.1	Versuchsdurchführung	39
5.2	Betrieb der Fördereinheiten	40
5.3	Optimierung der Fördereinheiten.....	44
5.3.1	Inaktive Mischpaddel	44
5.3.2	Modifizierte Mischpaddel.....	47
5.4	Erkenntnisse	49
6	Finales Konzept des Versuchsstandes	50
6.1	Lösungsansätze für den Massenfluss	50
6.2	Gestaltung der Austragshilfe.....	54
7	Zusammenfassung und Ausblick	57
	Literatur- und Quellenverzeichnis	60
	Anlagen.....	63
A.1.	Parametrierung des Temperaturwächters (Kapitel 4.3.3).....	63
A.2.	Inhalt des beigelegten Datenträgers (Einband)	63
A.3.	Berechnung der Aufheizstrecke des Stickstoffstroms (Kapitel 4.3.1)	64
A.4.	Konstruktionszeichnung des Druckhalters (Kapitel 4.3.2)	65
A.5.	Dampf tafel: Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf (Kapitel 4.3.2)	66
A.6.	Stromlaufpläne und Baugruppenliste des Teststandes (Kapitel 4.3.3).....	67
A.7.	Ermittlung der Kabelquerschnitte für Stromlaufplan (Kapitel 4.3.3)	73
A.8.	Parametrierung der Frequenzumrichter (Kapitel 5.1)	74
A.9.	Ergebnisse der Kalibriermessungen (Kapitel 5.2).....	75
A.10.	Berechnungen zur Dynamik des Schlitzschiebers (Kapitel 6.1)	76
A.11.	Konstruktionszeichnungen der Austragshilfe (Kapitel 6.2).....	77

NOMENKLATUR

Formelzeichen	Bedeutung	SI-Einheit
A, B, C, D	Atome bzw. Verbindungen der Reaktionsstoffe	-
a	Beschleunigung	m/s^2
c	Spezifische Wärmekapazität	$\text{J}/(\text{kgK})$
d	Durchmesser	m
H_R	Molare Reaktionsenthalpie	J/mol
H_R^0	Molare Standardreaktionsenthalpie	J/mol
i	Molare Gleichgewichtskonzentration	mol/l
K	Gleichgewichtskonstante	-
K_P	Permeabilität	m^2
l	Länge, Abmaß	m
M	Drehmoment	Nm
m	Masse	kg
m_p	Masseprozent	$\text{Gew.}\%$
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
n	Drehzahl	s^{-1}
p	Druck	Pa
$p_{\text{H}_2\text{O}}$	Wasserdampfpartialdruck	Pa
p_i	Partialdruck des Stoffes i	Pa
p_0	Gleichgewichtsdruck	Pa
R	Universelle Gaskonstante	$\text{J}/(\text{molK})$
S_R	Reaktionsentropie	J/K
S_R^0	Standardreaktionsentropie	J/K
T	Absolute Temperatur	K
T_R	Reaktionstemperatur	K
t	Zeit, Zeitspanne, Dauer	s
V	Volumen	m^3
$\dot{V}$	Volumenstrom	m^3/s
v	Geschwindigkeit	m/s

Formelzeichen	Bedeutung	SI-Einheit
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}
ε	Porosität	-
Θ_{eb}	Wandneigung beim keilförmigen Trichter	°
ϑ	Temperatur	°C
λ	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
μ	Chemisches Potential	J/mol
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i	-
ρ	Dichte	kg/m ³
ρ_E	Energiespeicherdichte	kWh _{th} /m ³
$\rho_{schütt}$	Schüttdichte	kg/m ³

Indizierung	Bedeutung
1, 2, 3, 4	Phasen des thermochemischen Reaktionsverlaufes
g	gasförmig
l	flüssig
s	fest

Abkürzung	Bedeutung
ANDASOL	Erste Parabolrinnenkraftwerke Europas in der südspanischen Provinz Andalusien (Andalucía Sol)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
MFC	Massestromregler (Mass Flow Control)
PCM	Phasenwechselmaterial (Phase Change Material)
SEGS	Neun Parabolrinnenkraftwerke in der Mojave-Wüste, USA (Solar Electric Generating Systems)
WTF	Wärmeträgerfluid

ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

Abbildung 2-1:	Prozessbild des Parabolrinnenkraftwerkes ‘ANDASOL 1’ mit Zwei-Tank-Flüssigsalzspeicher	6
Abbildung 2-2:	Flüssigsalzspeicher des ‘ANDASOL 1’-Kraftwerkes mit je über 14 Mio. Liter Fassungsvermögen	7
Abbildung 2-3:	20 m ³ - Testmodul eines Hochtemperatur-Betonwärmespeichers mit eingegossenem Rohrregister ohne Wärmedämmung	8
Abbildung 2-4:	Temperatur-Wärme-Diagramm für latente Speichermaterialien	10
Abbildung 2-5:	Integration eines dreiteiligen Wärmespeichers für direktverdampfende Solarkraftwerke	11
Abbildung 2-6:	Reaktionsprozess im Innern eines thermochemischen Energiespeichers	14
Abbildung 3-1:	Prinzip der chemischen Wärmetransformation.....	19
Abbildung 3-2:	Technischer Kalkkreislauf	21
Abbildung 3-3:	Gleichgewichtskurve in Arrheniusdarstellung mit 4-Phasen-Beschriftung	24
Abbildung 4-1:	3D-Zeichnung des 10 kW-Festbett-Reaktors mit Thermoblechregister	26
Abbildung 4-2:	Konzeptdarstellung der Entkopplung von Leistung und Kapazität	27
Abbildung 4-3:	Konzeptdarstellung des Reaktors mit bewegtem Reaktionsbett.....	29
Abbildung 4-4:	Fotografie einer Stegplatte mit Kissenstruktur und WTF-Anschlüssen	29
Abbildung 4-5:	3D-Entwurf des Reaktors.....	30
Abbildung 4-6:	Zuführende Feindosiereinheit mit eingesetztem Schaureaktor.....	32
Abbildung 4-7:	Schneckentrog der abführenden Feindosiereinheit mit Auflockerungspaddeln.....	32
Abbildung 4-8:	Anlagenschema mit Temperatur- und Drucksensoren.....	33
Abbildung 4-9:	3D-Darstellung des Teststandes.....	34
Abbildung 4-10:	Druckhalter mit Füllstanzeiger, Isolierung und Regeltechnik	36
Abbildung 5-1:	Fotografie des transparenten Modellreaktors für Fließversuche	39
Abbildung 5-2:	Kalibriermessungen der Feindosiereinheiten	40
Abbildung 5-3:	Versuchsergebnis bei unveränderter Feindosiereinheit (Mischpaddel aktiv, Reaktor orthogonal)	41
Abbildung 5-4:	Problematik der konstanten Förderkapazität bei Schneckenförderern ...	42
Abbildung 5-5:	Versuchsergebnisse bei unveränderter Fördereinheit (Mischpaddel aktiv, Reaktor parallel)	43
Abbildung 5-6:	Ausführung von Schneckenförderern für steigende Förderkapazität	44

Abbildung 5-7:	Verjüngender Einbau im Schneckentrog mit Minimalneigung	45
Abbildung 5-8:	Versuchsergebnisse mit verjüngendem Einbau (Mischpaddel inaktiv, Reaktor orthogonal)	46
Abbildung 5-9:	Modifizierung der Rührwerke durch zusätzliche Einbauten	47
Abbildung 5-10:	Versuchsergebnis mit modifizierten Mischpaddeln (Mischpaddel aktiv, Reaktor parallel)	48
Abbildung 6-1:	Austragshilfen der Silotechnik: (a) Rotationsklappe, (b) Schlitzschieber, (c) Zellenradschleuse.....	50
Abbildung 6-2:	Versuchsmodell eines Schlitzschiebers als Austragshilfe	51
Abbildung 6-3:	Anordnung einer glatten welle mit erhöhter Oberflächenrauigkeit unter dem Reaktorspalt	52
Abbildung 6-4:	Positionierung einer zweizelligen Kammerwelle unter dem Reaktorspalt	53
Abbildung 6-5:	Querschnitt und Einbaulage der sechszelligen Zahnwelle im Reaktorspalt	53
Abbildung 6-6:	Spaltverlängerung am Reaktorboden und Anbaurahmen für die Austragswelle	54
Abbildung 6-7:	Explosionsdarstellung der dreiteiligen Zahnwelle mit optionaler Kammerwelle	54
Abbildung 6-8:	Fotografie der gefertigten Austragshilfe.....	56
Tabelle 2-1:	Vergleichende Auflistung von Flüssigsalzen für den Einsatz in solarkonzentrierenden Anlagen	5
Tabelle 2-2:	Charakteristische Eigenschaften sensibler Speichermaterialien für Solarkraftwerke	9
Tabelle 2-3:	Latente Speichermaterialien über 120 °C für solare Stromgenerierung	12
Tabelle 2-4:	Anwendungsnahe sorptive Speichersysteme	13
Tabelle 2-5:	Thermochemische Speichersysteme mit Reaktionstemperatur und Forschungsstand.....	16
Tabelle 3-1:	Auswahl charakteristischer Materialeigenschaften des Speichermaterials	22
Tabelle 6-1:	Drehzahlauslegung des Wellenantriebs der Austragshilfe	56

1 EINLEITUNG

Der globale Stromverbrauch von derzeit 20.000 TWh (2009) wird sich bis 2050 mehr als verdoppeln. Um die Erderwärmung im gleichen Zeitraum auf 2 °C zu begrenzen, bedarf es einer Halbierung des weltweiten CO₂-Ausstoßes [14]. Diese Entwicklung erfordert ein Umdenken beim Umgang mit Energie. Der Verbrauch endlicher, fossiler Energieträger muss eingedämmt und die Deckung des Energiebedarfs auf nachhaltige Quellen umgestellt werden. Erklärtes Ziel der Europäischen Union ist es, bis 2020 ein Fünftel ihres Energiebedarfes aus erneuerbaren Quellen zu decken [6]. Um deren Zukunftsfähigkeit zu garantieren, müssen die Quellen „grünen Stroms“ flexibler und ihr Betrieb wirtschaftlicher werden. Dazu erfordert es neuer Technologien, bei denen Speichertechniken einen wesentlichen Beitrag leisten können.

Eine tragende Rolle sollen hierbei thermische Speicher übernehmen. Deren energie-wirtschaftlich relevante Anwendungen sind die solare Wärmebereitstellung in Haushalten sowie die Effizienzverbesserung industrieller Prozesse durch Wärmemanagement und Abwärmenutzung. Im Bereich der Kraftwerkstechnik verstärken thermische Speicher den Beitrag solarthermischer Stromerzeugung, erhöhen die Flexibilität fossiler Kraftwerke und ermöglichen die Realisierung von adiabaten Druckspeicherkraftwerken mit integriertem Hochtemperaturspeicher [22]. In der solaren Kraftwerkstechnologie sind Wärmespeicher ein Schlüsselfaktor zur Grundlastfähigkeit. Könnten Turbinen auch nach Sonnenuntergang elektrischen Strom generieren, bedeutet dies steigende Erlöse für die umweltfreundlichen Kraftwerke und damit die benötigte Konkurrenzkraft für deren zukunftsweisenden Durchbruch.

Im Fundus regenerativer Energiequellen birgt die Nutzung von Solarenergie eines der größten Potentiale. Als Grundlage zahlreicher Energieträger, wie Wind- und Wasserkraft, ist sie nahezu unerschöpflich. Jährlich schickt die Sonne über 1 Milliarde Terawattstunden Energie zur Erde. Rechnerisch reichen 3 Flächenprozent der Sahara aus, um mit Solarkraftwerken den Energiebedarf des Planeten zu decken [38]. Zur großtechnischen Umwandlung solarer Strahlungsenergie in elektrische Energie etablierten sich neben Photovoltaikanlagen unterschiedliche Typen von Solarkraftwerken, wie Fresnel-Systeme, Solarturmkraftwerke und Solar-Dish-Anlagen. Parabolrinnenkraftwerke stellen die derzeit wirtschaftlichste Form der solarthermischen Energiegewinnung dar. Hauptmärkte für Kraftwerke dieser Art sind Spanien und die USA. Auch in Indien, Südafrika, UEA, Marokko und Jordanien sind Entwicklungen zu beobachten [44]. Der größte Vorteil von Solarkraftwerken unter den regenerativen Energietechniken ist deren Möglichkeit zur

Bereitstellung regelbarer Elektroenergie. Bei Windkraft und Photovoltaik wären dafür kostenintensive Elektro-Großspeicher nötig, um flexibel und kontinuierlich Energie zu generieren. Diese Elektrospeicher befinden sich noch in der Entwicklung. Bei Solarkraftwerken hingegen genügen kostengünstigere Wärmespeicher zur Kompensation der zeitlichen Diskontinuität. Europäische Solarkraftwerke vom Typ „ANDASOL“ werden mit Hochtemperaturspeichern auf Basis von Flüssigsalz betrieben. In den USA erwies sich dieser Ansatz als unwirtschaftlich, weshalb aktuelle Solarkraftwerke dort zumeist keinerlei Speichertechnik besitzen. Nicht selten dienen konventionelle Kraftwerke der Problemlösung, welche durch Verbrennung fossiler Energieträger die Diskrepanz zwischen Energieerzeugung und -verbrauch ausgleichen.

Bisher ist der entscheidende Durchbruch für ökonomisch tragbare Großspeicher nicht gelungen. Um das zu ändern, betreibt das INSTITUT FÜR TECHNISCHE THERMODYNAMIK des DEUTSCHE ZENTRUMS FÜR LUFT- UND RAUMFAHRT E.V. auf dem Gebiet der Wärmespeicher Grundlagen- und anwendungsbezogene Forschung. Latentspeicher bieten nach sensiblen Speichern attraktive Speicherdichten und konnten bereits im Pilotmaßstab umgesetzt werden [20]. Ein deutlich größeres Potential bieten chemische Wärmespeicher auf Basis reversibler Gas-Feststoff-Reaktionen. Deren Technisierung steht noch aus. In den vergangenen Jahren konnten vielversprechende Reaktionssysteme identifiziert und charakterisiert werden. Erste Anlagen im Labor- und Technikumsmaßstab gingen bereits in Betrieb [10, 42]. Auf dem Weg zum kommerziellen thermochemischen Energiespeicher für Kraftwerke und Industrieanlagen wird die vorliegende Arbeit Aufbau und Inbetriebnahme eines neuartigen Hochtemperaturspeichers mit bewegtem Reaktionsbett schildern.

2 THEORIE THERMISCHER ENERGIESPEICHER

2.1 Beschreibung von Wärmespeichern

(Energie-) Speicher dienen dem Ausgleich der zeitlichen Diskrepanz zwischen Angebot und Nachfrage. Sie reduzieren damit den Primärenergieeinsatz und erhöhen die Wirtschaftlichkeit energetischer Systeme. Insbesondere thermische Speicher ermöglichen neben der Dämpfung von Bedarfsschwankungen die flexible Nutzung von Abwärme, die andernfalls verloren gegangen wäre. Zusätzlich verhelfen Wärmespeicher regenerativen Energien zur Grundlastfähigkeit. Die Speicherung von Wärme ist also überall dort sinnvoll, wo sie entweder als Primärenergie (bspw. in Solarkraftwerken) oder als Nebenprodukt (Prozessabwärme) anfällt.

Zur Beschreibung und Bewertung von Wärmespeichern eignet sich eine Vielzahl von Parametern, welche zusätzlich eine Kategorisierung ermöglichen [7, 17, 31]:

- Anwendungstemperatur (Nieder- oder Hochtemperaturspeicher)
- Physikalisches Speicherprinzip (sensibel, latent, sorptiv, chemisch)
- Wärmespeicher- und Wärmeträgermedium
- Lade- und Entladeleistung
- Speicherkapazität
- Dauer eines Speicherzyklus (Kurzzeit-/Pufferspeicher oder Langzeit-/Saisonspeicher)
- Prinzip der Wärmeein- und Wärmeauskopplung (direkt oder indirekt) sowie Art der Wärmeübertragung (direkt oder indirekt)
- Thermodynamische Bewertung (bspw. volumetrische/gravimetrische Energiedichte, Wirkungsgrad, Nutzungsgrad, Verluste und Hilfsenergien)
- Betriebswirtschaftliche Kennwerte (spezifische Speicherkosten in €/kWh bzw. €/kW)

Die Notwendigkeit thermischer Speicher wurde bereits unterstrichen, weshalb im Folgenden deren physikalische Wirkprinzipien und die Anwendung hinsichtlich eines Hochtemperaureinsatzes in Solarkraftwerken oder der Prozessindustrie erläutert werden.

2.2 Sensible Wärmespeicher

Liegt die Temperatur eines beliebigen Stoffes über dem absoluten Nullpunkt von 0 Kelvin, wohnt diesem Stoff sensible Energie ΔQ_{sens} inne. Diese fühl- und messbare Energie liegt in kinetischer Bewegungsenergie der Moleküle verborgen und wird nur über eine Temperaturdifferenz ΔT nutzbar, welche den energietransportierenden Wärmestrom ermöglicht. Mithilfe der Speichermasse m und der isobaren, materialspezifischen Wärmekapazität c_p lässt sich die sensible Wärmemenge über Gleichung (1) ausdrücken.

$$\Delta Q_{\text{sens}} = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (1)$$

Da prinzipiell jeder Stoff sensible Wärme speichern kann, stellt dieses Wirkprinzip die am weitest entwickelte Wärmespeichertechnik dar. Für fast jeden Einsatzbereich lässt sich ein geeignetes Speichermaterial finden und deren Anwendungen sind technisch weitgehend ausgereift. Dabei werden vor allem eine hohe massen- oder volumenbezogene Wärmekapazität, eine gute Wärmeleitfähigkeit für die Begünstigung des Wärmeein- und Wärmearausstrags sowie geringe Materialkosten, leichte Handhabung und Umweltverträglichkeit gefordert. Im Niedertemperaturbereich unterhalb von 100 °C dominiert Wasser als Speichermedium, was sich durch die höchste massespezifische Wärmekapazität auszeichnet und in nahezu jeder Gebäudeinstallation zu finden ist. Wasser benötigt bei Umgebungsdruck oberhalb von 100 °C kostenintensive Druckspeicher, was den Einsatz von Thermoölen begünstigt. Für Temperaturen über 300 °C bieten Salz- und Metallschmelzen oder Feststoffe geeignete Alternativen. Gase erweisen sich aufgrund ihrer großen Volumenausdehnung bei Temperaturanstieg und geringen Dichte als ungeeignet.

Bis heute stellen sensible Speicher die übliche Art der thermischen Energiespeicherung dar, was den geringen Anlagen- und Betriebskosten und dem hohen Entwicklungsstand zuzuschreiben ist. Für den Hochtemperatureinsatz in Solarkraftwerken besteht jedoch weiterhin Forschungsbedarf. Stellvertretend werden im Folgenden zwei aktuelle Ansätze näher betrachtet.

Flüssigsalzspeicher

Fluidspeicher nutzen ein flüssiges Medium zur Speicherung sensibler Wärme, was sich gegenüber Feststoffen durch üblicherweise höhere Wärmekapazitäten auszeichnet. Voraussetzung ist, dass der Siedepunkt des Speichermediums oberhalb der maximalen Betriebstemperatur liegt. Von Vorteil sind die leichte Transportfähigkeit, einfache Prozessintegration mit klassischen Wärmeübertragern und schnelle Be- und Entladungszyklen. Außerdem kann z.B. bei Solarkollektoren das Arbeitsmedium direkt als Speichermedium genutzt werden [22].

Die ersten kommerziellen Hochtemperatur-Fluidspeicher für Solaranwendungen wurden in den Kraftwerken ‘SEGS I’¹ und ‘Solar Two’² realisiert. Anfangs kam Mineralöl, mit steigenden Temperaturniveaus synthetisches Öl zum Einsatz. Preis, thermische Beständigkeit und Brandlast verwehrt jedoch letztendlich den effizienten Einsatz als Speichermaterial. Deshalb wurde bei den späteren SEGS-Kraftwerken ganz auf Speicher verzichtet [13].

Für Anwendungen über 300 °C traten danach Flüssigsalze in den Fokus. Neben zahlreichen Vorteilen, bedürfen sie allerdings einer stetigen Wärmezufuhr, um nicht zu kristallisieren. Daher werden Salze mit niedrigem Schmelzpunkt bei gleichzeitig hoher thermischer Beständigkeit und geringer Korrosionswirkung gesucht. Am DLR wird dafür eine Anlage zur Erprobung neuartiger Flüssigsalze entwickelt [4]. Tabelle 2-1 gibt eine Übersicht für geeignet Flüssigsalze in Solarkraftwerken [5].

Tabelle 2-1: Vergleichende Auflistung von Flüssigsalzen für den Einsatz in solarkonzentrierende Anlagen [5]

Klassifikation	Beispielreaktion	minimale Schmelztemperatur
<i>Stand der Technik</i>		
Einfache Salzverbindung	NaNO ₃	306 °C
	KNO ₃	334 °C
Zweifache Salzverbindung	KNO ₃ -NaNO ₃ („Solar Salt“)	222 °C
Dreifache Salzverbindung	Ca(NO ₃) ₂ -KNO ₃ -NaNO ₃ („HitecXL“)	~130 °C
	K, Na // NO ₂ , NO ₃ („HITEC“)	142 °C
<i>Neuartige Salzmischung</i>		
Vierfache Salzverbindung	Ca(NO ₃) ₂ -KNO ₃ -LiNO ₃ -NaNO ₃	~105 °C
	Li, Na, K // NO ₂ , NO ₃	~80 °C

¹ Parabolrinnenkraftwerk mit einer Leistung von 13,8 MW und einer Speicherkapazität von 120 MWh_{th}

² Solares Turmkraftwerk mit einer Leistung von 10 MW und einer Speicherkapazität von 105 MWh_{th}

Der bekannteste, kommerzielle Vertreter ist „Solar Salt“, eine binäre Mischung aus 60 % Natriumnitrat (NaNO_3) und 40 % Kaliumnitrat (KNO_3). Beim ersten europäischen Parabolrinnenkraftwerk ‘ANDASOL 1’³ (Abbildung 2-1) ermöglichen 28.500 t dieses Flüssigsalzes in den Sommermonaten eine Rund-um-die-Uhr-Versorgung des Netzes mit regelbarer Elektroenergie. Das Salz befindet sich in zwei Tanks von jeweils 14 m Höhe und 36 m Durchmesser (Abbildung 2-2). Bei Sonneneinstrahlung wird die Salzschnmelze von 290 °C auf 390 °C erwärmt und in den „heißen Tank“ gepumpt. Nach Sonnenuntergang entzieht ein Wärmeübertrager dem Salz die gespeicherte Wärme von bis zu 1.010 MWh_{th} wieder. Dadurch kann die Turbine weiterhin mit Dampf versorgt und der Generatorbetrieb für weitere 7 ½ Volllaststunden aufrechterhalten werden. Das abgekühlte Salz befindet sich danach im „kalten Tank“ [38].

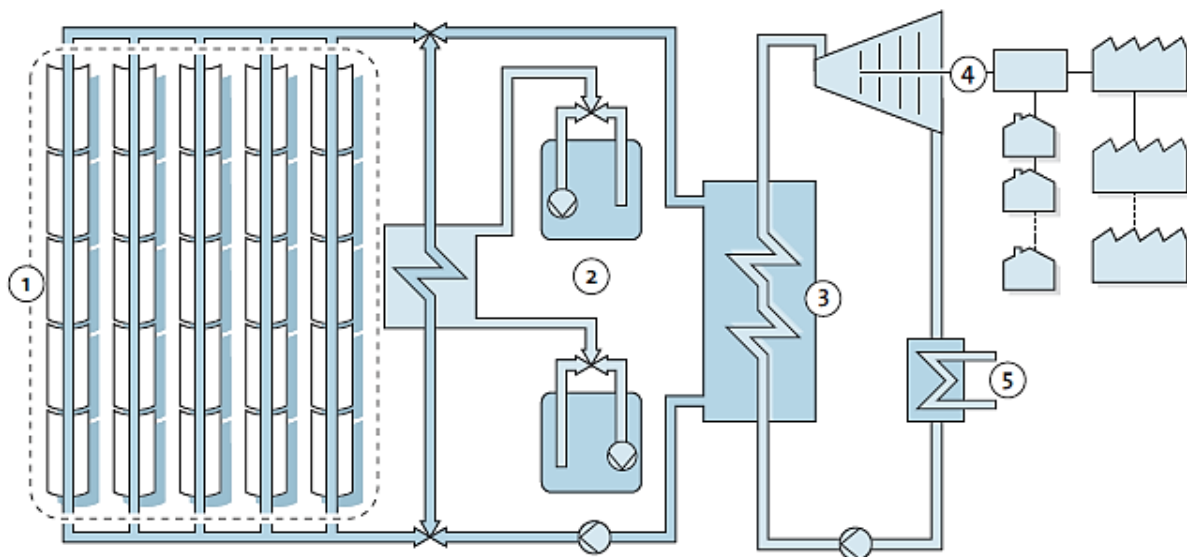


Abbildung 2-1: Prozessbild des Parabolrinnenkraftwerkes ‘ANDASOL 1’ mit Zwei-Tank-Flüssigsalzspeicher [38]: 1. Solarfeld, 2. Speicher, 3. Wärmeübertrager, 4. Dampfturbine und Stromgenerator, 5. Kondensator

Wie erwähnt, bedarf es der stetigen Beheizung aller Rohrleitungen des Salzes. Auf den Einsatz von Elektroenergie könne nach Aussage von KEARNEY aber verzichtet werden, da die Wärmemenge des Kaltspeichers zur Überbrückung etwaiger Stillstandzeiten ausreiche [16]. Nachteilig wirken sich bei Flüssigspeichern in jedem Fall der begrenzte Einsatzbereich aufgrund von Schmelz- und Siedetemperatur sowie die hohen Beschaffungskosten aus.

³ Parabolrinnenkraftwerk mit einer Leistung von 49,9 MW und einer Speicherkapazität von 1010 MWh_{th}



Abbildung 2-2: Flüssigsalzspeicher des 'ANDASOL 1'-Kraftwerkes mit je über 14 Mio. Liter Fassungsvermögen [38]

Betonwärmespeicher

Gängige Flüssigsalzspeicher belasten die Solar-Kraftwerksbetreiber mit hohen Anlagenkosten von 20 – 30 % der Gesamtinvestitionskosten und begrenztem Einsatzbereich [11]. Bei Flüssigsalzspeichern bestimmt allein das Speichermaterial 50 % der gesamten Speicherkosten, weshalb Feststoffe mit Preisen kleiner einem Zehntel derer erhebliche Einsparungen versprechen. Zudem sind die Temperaturbandbreiten weiter. Im Rahmen des von E.On geförderten Projektes 'CellFlux' untersucht das DLR kostengünstige Feststoffe zur Verwendung als Wärmespeicher, wie beispielweise Naturstein oder Beton [9].

Bei Feststoffspeichern wird Wärme zwischen dem Arbeitsmedium der Kollektoren und einem festen Speichermedium übertragen. Damit die Be- und Entladung ausreichend schnell erfolgen, muss die Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials möglichst hoch sein. Hier scheint sich in Konkurrenz zu metallischen und keramischen Festmaterialien temperaturbeständiger Beton — auch in Hinblick auf Fertigungsaspekte — besonders zu eignen. Er ermöglicht die einfache Integration des Wärmeübertragers und ist weltweit in großen Mengen kostengünstig verfügbar. Außerdem zeichnet er sich durch seine unbedenklichen Bestandteile und eine hohe spezifische Wärmekapazität aus [22]. Aufgrund dieser Vorteile entstand am DLR in Zusammenarbeit mit der Ed. Züblin AG der Hochtemperatur-Betonwärmespeicher 'WANDA' (Abbildung 2-3).



Abbildung 2-3: 20 m³ - Testmodul eines Hochtemperatur-Betonwärmespeichers mit eingegossenem Rohrregister ohne Wärmedämmung (Abmessung: L 8,37 m x B 1,30 m x H 1,70 m) [8]

Die Testanlage bestätigte die thermische Beständigkeit des Hochtemperaturbetons in mehr als 370 Zyklen über 23 Monate bei Temperaturen von 200 – 400 °C. Wollte man den derzeit bei 'ANDASOL 1' verwendeten Flüssigsalzspeicher gegen einen Betonspeicher austauschen, würden etwa 50.000 m³ Beton gebraucht. Dies entspräche der Verschaltung von 252 Modulen und umfasse ein Investitionsvolumen von rund 38 Mio. Euro. Der Jahresausstoß an elektrischer Energie könne durch die Vor- und Überhitzung des Wärmeträgerfluids (WTF) mit Speicherwärme um etwa 2,5 % erhöht werden, wobei ca. 30 % der 3500 Volllaststunden vom Speicher gedeckt würden. Daraus resultierend wird die Wärmespeicherung in Beton als attraktive Option zur Steigerung des Ertrages von Solarkraftwerken bewertet, weshalb anknüpfend bereits ein Pilotprojekt im MWh-Maßstab in Planung ist [18].

Zusammenfassung

Es wurde deutlich, dass alle Arten sensibler Speicher den Nachteil geringer Speicherdichten besitzen, deren Maximum bei 80 kWh/m³ liegt. Zur Steigerung dieser bedarf es großer Temperaturdifferenzen, was mit wachsenden Verlusten bzw. kostenintensiven Dämmmaßnahmen einhergeht. Sensible Speicher allein werden daher kaum die Lösung für Solarkraftwerke darstellen können. Tabelle 2-2 stellt eine abschließende Übersicht der Materialien für sensible Hochtemperatur-Wärmespeicher in Solarkraftwerken zur Verfügung.

Tabelle 2-2: Charakteristische Eigenschaften sensibler Speichermaterialien für Solarkraftwerke [42]

Eigenschaft	Solar Salz	HITEC	HITEC XL	Hochtemperaturbeton	Therminol VP-1
Dichte bei 300 °C [kg/m ³]	1899	1640	1992	2250	815
Spez. Wärmekapazität bei 300 °C [J/(kgK)]	1495	1560	1447	1100	2319
Max. Temperatur	600	535	500	500	400
Schmelzpunkt [°C]	222	142	120	-	13
Vol. Energiespeicherdichte (ΔT=100K) [kWh/m ³]	80	70	80	70	52
Kosten [US\$/kg]	0,50	0,93	1,19	k. A.	2,2

2.3 Latente Wärmespeicher

Wird Wasser sensible Wärme bis zu dessen Siedepunkt zugeführt, findet ein Wechsel des Aggregatzustandes statt. Dazu bedarf es weiterer Wärmezufuhr, die nicht zu einem Temperaturanstieg, sondern einzig zum Phasenwechsel führt. Die gleiche Wärmemenge wird beim Kondensieren wieder frei (Abbildung 2-4). Diese reversible Phasenumwandlungswärme wird als latente, also „verborgene“ Wärme ΔQ_{lat} bezeichnet und mit Gleichung (2) beschrieben. Als Formen des Aggregatwechsels sind Erstarren/Schmelzen, Verdampfen/Kondensieren und Sublimieren/Desublimieren bekannt. Jeder Stoff besitzt in Abhängigkeit der vorgenannten Umwandlungsformen charakteristische Phasenwechselenthalpien Δh_u .

$$\Delta Q_{lat} = \Delta h_u \cdot m \quad (2)$$

Die Auswahl des Phasenwechselmaterials (PCM) wird vor allem vom angestrebten Temperaturbereich beeinflusst. Zudem werden hohe Schmelzenthalpie und Wärmeleitfähigkeit, thermische Stabilität und geringe Volumenänderung gefordert. Der enorme Fortschritt der letzten Jahre hat für nahezu jeden Temperaturbereich ein passendes PCM hervorgebracht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Schmelzprozessen, welche Speicherdauern von Tag-Nacht-Zyklen bis hin zu Monatsperioden ermöglichen. Gegenüber sensiblen Speichern heben sich PCM-Speicher mit hohen Energiedichten bei weitgehend konstanter

Betriebstemperatur ab. Bei einer Temperaturänderung von 10 K sind die Speicherdichten bis zu 20-mal höher als bei konventioneller Speicherung [22]. Auch sind die Verluste aufgrund geringerer Temperaturdifferenzen zur Umgebung vergleichsweise gering.

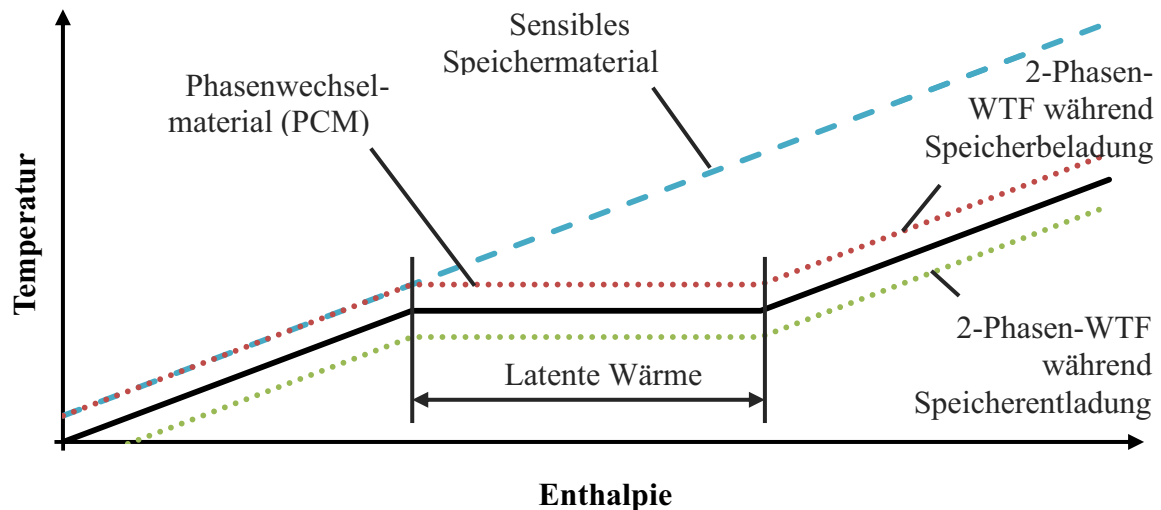


Abbildung 2-4: Temperatur-Wärme-Diagramm für latente Speichermaterialien

Erste Produkte fanden sich im Niedertemperaturbereich. Hier konnten Eisspeicher kommerziell Fuß fassen, die in der Gebäudetechnik das Erstarren und Schmelzen von Wasser bzw. Eis zur Wärmespeicherung ausnutzen [32]. Folgender Vergleich veranschaulicht das Potential. Das Schmelzen von 0 °C kaltem Eis zu 0 °C kaltem Wasser setzt die gleiche Wärmemenge frei, die Wasser zum Erhitzen von 0 °C auf 80 °C zugeführt werden müsse. Neben Wasser kommen auch Salzhydrate und organische Materialien wie Paraffine und Fettsäuren zum Einsatz. Diese werden in neuartige PCM-Putze und Klimaanlage eingebracht und mindern den Energieeinsatz bei der Gebäudeklimatisierung [37].

Für den Hochtemperaturbereich gestaltet sich die Technisierung schwieriger. Als potentielle Materialien werden Alkali- und Erdalkalisalzsysteme gehandelt. Zum Erreichen einer Effizienzsteigerung ist es eine grundlegende Anforderung an Wärmespeicher, die Temperaturdifferenz zwischen Arbeitsmedium und Speichermedium zu senken. Hier liegt der bereits erwähnte größte Vorteil latenter Wärmespeicher, die mit ihrer konstanten Betriebstemperatur eine isotherme Prozessführung ermöglichen. Diese Eigenschaft begünstigt den Einsatz zur solaren Direktverdampfung und kann weiter optimiert werden, wenn das Wärmeträgermedium selbst einen Phasenwechsel durchläuft [43]. Die Direktverdampfung stellt Kostenreduzierung und Effizienzsteigerung von Solarkraftwerken in Aussicht, bedarf

allerdings angepasster Speicher⁴. Im Rahmen des ITES-Projektes stellte sich das DLR dieser Herausforderung und errichtete einen 1 MWh_{th} - Speicher an einem direktverdampfenden Solarkraftwerk in Spanien (Abbildung 2-5). Da zur Bereitstellung der geforderten Dampfparameter⁵ etwa 70 % der nötigen Energie auf die Verdampfung entfallen, besitzt der Kernspeicher dementsprechend eine Kapazität von 700 kWh_{th}, was durch 14 t Natriumnitrat⁶ erzielt wird. Zur Vor- und Überhitzung des Wasserdampfes kommen Betonwärmespeicher zum Einsatz (siehe 2.2) [19].

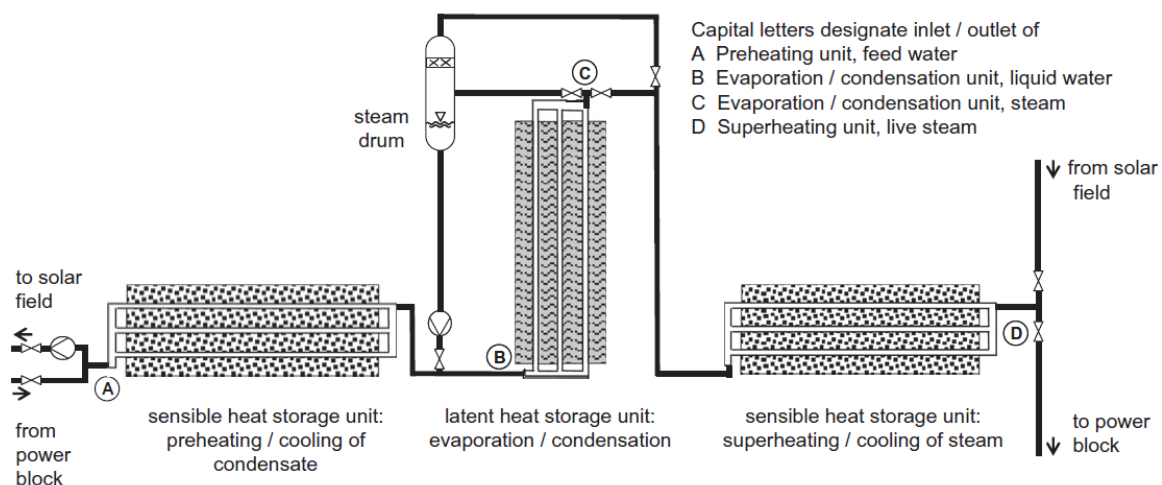


Abbildung 2-5: Integration eines dreiteiligen Wärmespeichers für direktverdampfende Solarkraftwerke [19]

Alle PCMs verfügen, besonders in der festen Phase, über schlechte Wärmeleitfähigkeiten von 0,5 bis 1 W/(mK) [22]. Um die nötigen Lade- wie Entladeleistung zu erreichen, sind zusätzliche Einbauten erforderlich, wie beispielweise Rohrregister. Da die Speicherkosten entscheidend von der Anzahl dieser eingebetteten Komponenten bestimmt werden, entwickelt das DLR auch neuartige Wärmeträgerstrukturen. Hierzu werden unter anderem expandiertes Graphit und die Makroverkapselung des PCM verfolgt [43]. In Spanien kommen extrudierte Aluminiumprofile zum Einsatz, die die Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Speichers auf 5 – 20 W/(mK) steigern [22]. Mit der errichteten Anlage konnten hohe Entladeraten und Zyklusstabilität nachgewiesen werden, weshalb nun ein Speicher in vorkommerzieller Größenordnung (20 - 30 MWh_{th}) entwickelt wird [21].

⁴ Die einzig kommerziell verfügbaren Dampf-Speicher, sogenannte Ruths- bzw. Gleitdruckspeicher, erweisen sich für solch große Dampfmengen als nicht wirtschaftlich [40].

⁵ Dampfparameter: 110 bar, 400 °C

⁶ Eigenschaften des Natriumnitrats (NaNO₃): Schmelzpunkt 305 °C, latente Wärmekapazität 178 J/g, Wärmeleitfähigkeit im festen Zustand 0,6 W/(m K), Dichte rund 2000 kg/m³ [20].

MARTIN verfolgt einen ebenso interessanten Ansatz, nämlich die Kombination sensibler und latenter Speicheranteile im PCM selbst. In ihren experimentellen Untersuchungen betrachtete sie eine binäre, nicht-eutektische Salzmischung aus 30 Gew.-% Kaliumnitrat (KNO_3) und 70 Gew.-% Natriumnitrat (NaNO_3). Statt an einem Schmelzpunkt wandelt sich dieses PCM in einem Schmelzbereich von 220 – 260 °C um. Verglichen mit der rein sensiblen Wärmekapazität erhöht sich die des kombiniertes System auf das Dreifache, nämlich 4,5 kJ/(kgK) [27].

Die aktuelle Forschung zielt auf einen Speicherbetrieb mit flexibler Leistung und entkoppelter Kapazität bei gleichzeitiger Kostenreduzierung ab. Dazu wird ein bewegter, an Wärmeübertragern entlanggeführter PCM-Speicher entwickelt [29]. Es sei festgehalten, dass latente Wärmespeicher größere Speicherdichten als sensible ermöglichen bzw. bei gleicher Speicherdichte verringerte Wärmeverluste aufgrund verminderter Temperaturgradienten erzielen (Tabelle 2-3). Die kommerzielle Umsetzung im großtechnischen Hochtemperaturbereich steht weiterhin aus.

Tabelle 2-3: Latente Speichermaterialien über 120 °C für solare Stromgenerierung [42]

Material	Schmelztemperatur [°C]	Dichte [kg/m ³]	Energiespeicherdichte [kWh/m ³]	Preis [US\$/kg]
NaNO_3	306	2260	125	0,20
KNO_3	333	2110	156	0,30
KOH	380	2044	85	1,00
Salz-Keramik ⁷	500 - 850	2600	300	2,00
NaCl	802	2160	280	0,15
Na_2CO_3	854	2533	194	0,20
K_2CO_3	897	2290	150	0,60

2.4 Sorptive Wärmespeicher

Sorption beinhaltet die beiden Wirkprinzipien chemische Absorption und physikalische Adsorption. Ersteres bezeichnet die Aufnahme eines Stoffes, eines Sorptives, in das freie Volumen einer Flüssigkeit (Sorbens). Am häufigsten werden dafür Gase in Flüssigkeiten oder Flüssigkeiten in Flüssigkeiten gelöst. Erfolgt hingegen die Anlagerung eines Gases oder einer

⁷ NaCO_3 - BaCO_3 /MgO

Flüssigkeit an die Oberfläche eines Feststoffes, so spricht man von Adsorption. Beide Effekte führen zu einer Enthalpiedifferenz. Obwohl sie in der Literatur häufig bei den thermochemischen Speichern aufgeführt werden, beschreiben Sorptivspeicher keine stoffumwandelnden Reaktionen.

Tabelle 2-4: Anwendungsnahe sorptive Speichersysteme [28], [31]

Reaktionstyp	Beispielreaktion	Temperaturbereich	Stand der Forschung
Dehydratation von Zeolithen	$\text{Zeolith}/\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zeolith} + \text{H}_2\text{O}$	100 – 150 °C	Demonstrationsprojekt in Münchener Schule (200 kW)
Dehydratation von Salzhydraten	$\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	80 – 200 °C	Laborentwicklung

Sorptive Wärmespeicher eignen sich aufgrund ihrer geringen Wärmeverluste besonders für die saisonale Langzeitspeicherung [24]. Unter den Adsorptionssystemen werden vor allem Zeolithe und Silikagele erforscht. Sie weisen durch ihre ausgeprägte Porosität eine große innere Oberfläche auf, was ein hohes Anlagerungsvermögen von Wasser ermöglicht. Die theoretischen Wärmekapazitäten liegen bei 150 – 200 kWh/m³, realisiert wurden bisher 80 – 130 kWh/m³ [17]. Größte Nachteile sind die thermische Zersetzung oberhalb von 200 °C und die Abhängigkeit der Kinetik vom Beladungszustand, was einen Einsatz als Hochtemperaturspeicher noch verhindert [23]. Stand der Technik sind vereinzelte Versuchsanlagen im Labormaßstab [17, 46].

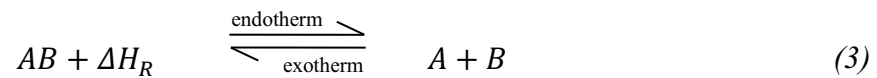
Unter den Absorptionssystemen findet sich vor allem das Lösen von Wasserdampf, beispielweise in Lithiumchlorid, Natriumsulfid oder Natronlauge. WEBER untersuchte experimentell die Eignung von Natronlauge für den Niedertemperaturbereich und konnte eine drei- bis sechsfache volumetrische Speicherdichte⁸ gegenüber der konventionellen Wärmespeicherung mit Wasser erzielen. Zur Beladung ist ein Temperaturniveau von 150 °C ausreichend, was die Anwendung in der solaren Gebäudetechnik ermöglicht [46].

Primär für solare Kühlanwendungen entwickelte BALES einen sorptiven Akkumulator mit dreiphasiger Absorptionswärmepumpe und integriertem Wärmespeicher. Auf Basis von Lithiumchlorid wurde diese Technik bereits kommerzialisiert, scheidet aufgrund der Materialkosten von 9 €/kg für die großtechnische Wärmespeicherung allerdings aus [2].

⁸ Speicherdichte in Abhängigkeit des Temperaturniveaus: 3-fach bei 65 - 70 °C, 6-fach bei 40 °C.

2.5 Chemische Wärmespeicher

Chemische Wärmespeicher basieren auf der Nutzung der Reaktionsenthalpie ΔH_R umkehrbarer chemischer Reaktionen. Solch ein reversibles Reaktionssystem wird wie folgt dargestellt:



Damit wird ausgedrückt, dass eine Verbindung vom Typ AB unter Wärmaufnahme reversibel in die Komponenten A und B zu dissoziieren vermag. Abbildung 2-6 verdeutlicht die drei Hauptphasen der chemischen Wärmespeicherung für geschlossene Systeme.

- (1) **Beladung:** Wärmeenergie wird dem energiearmen Speichermaterial zugeführt, wodurch dieses in einer endothermen Reaktion in die zwei Materialien A und B dissoziiert. Dies geschieht beispielsweise tagsüber in einem Solarkraftwerk oder in einem gewöhnlichen Kraftwerk bei Wärmeüberschuss.
- (2) **Speicherung:** Die Stoffe A und B werden beliebig lang getrennt voneinander gelagert. Unter Ausschluss möglicher Reaktionspartner verharren die Stoffe unverändert.
- (3) **Entladung:** Die Materialien werden zusammengebracht und reagieren exotherm zur Ausgangsverbindung AB , wodurch die zuvor eingebrachte Energie wieder freigesetzt wird. Ein Solarkraftwerk kann dann auch nach Sonnenuntergang noch Strom liefern oder die Lastspitzen eines fossilen Kraftwerkes können minimiert werden.

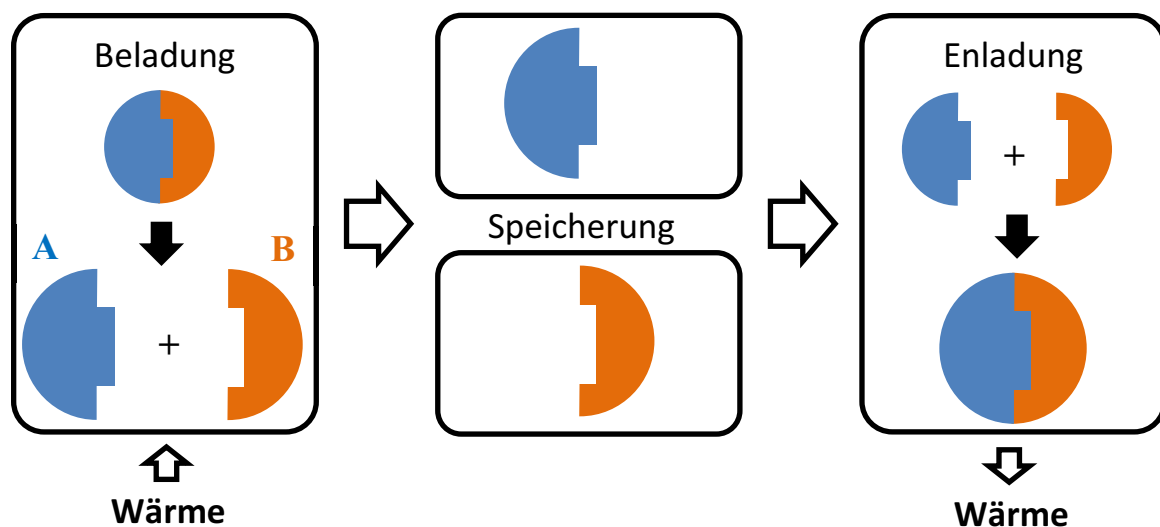


Abbildung 2-6: Reaktionsprozess im Inneren eines thermochemischen Energiespeichers

Durch die getrennte Lagerung der Stoffe A und B scheint eine zeitlich unbegrenzte, nur umwandlungsverlustbehaftete Langzeitspeicherung (saisonaler Speicher), aber auch der leistungsstarke Einsatz zur Kurzzeitspeicherung (Tag-Nacht-Zyklus) möglich. Diesbezüglich erweisen sich Gas-Feststoffreaktionen als besonders geeignet, da die Trennung der Reaktionsprodukte vergleichsweise einfach ist. Auch die Lagerung der Stoffe ist simpel, da sie bei Umgebungstemperatur erfolgt und keiner kostenintensiven Dämmung bedarf. Es ist zu beachten, dass nach einer Langzeitlagerung bei Umgebungstemperatur das Speichermaterial vor Reaktionsbeginn vorgeheizt und der benötigte Wasserdampf verdampft werden muss.

Bei Betrachtung der Vielzahl an Reaktionssystemen wird deutlich, dass für nahezu jedes Temperaturniveau ein passendes System für die aus dem Anwendungsprozess resultierenden Betriebsparameter zu finden ist. So können unterschiedliche Energiequellen für den Wärmebezug bei der Speicherbeladung genutzt werden. Nicht zuletzt bieten chemische Wärmespeicher den besonderen Effekt einer Aufwertung niederkalorischer Abwärme mittels Wärmetransformation (siehe Abschnitt 3.1).

Bei der Auswahl geeigneter Reaktionen zur Wärmespeicherung sind neben den in 2.1 genannten Aspekten folgende Kriterien bestimmend [31]:

- Große Reaktionsenthalpie, um hohe Energiespeicherdichten zu erzielen
- Möglichst hohe Reversibilität ohne Zwischen- und Nebenprodukte über eine große Anzahl von Zyklen
- Gleichgewichtslage im erforderlichen Druck- und Temperaturbereich für einen technisch und wirtschaftlich sinnvollen Prozess
- Ausreichende Reaktionskinetik für hohe Lade- und Entladeleistung
- Leichte verfahrenstechnische Trennung der Produkte vor der Speicherphase
- Geringe Sicherheitsrisiken beim Umgang
- Kommerzielle Verfügbarkeit zu geringen Kosten

Den energetischen Gesamtwirkungsgrad eines thermochemischen Energiespeichers beziffert ABEDIN auf 69 % und liegt damit im Bereich bestehender Energiespeicher⁹ [1]. Die Verluste thermochemischer Speicher liegen in dem nötigen Wärmeeintrag zur Materialvorheizung und Wasserverdampfung sowie dem Energiebedarf der Peripherie begründet. Allerdings bieten thermochemische Speicher durch ihre Kompaktheit von allen Speichertypen die theoretisch höchst möglichen Speicherdichten. Nach LAING ET AL. sind theoretisch

⁹ Gesamtwirkungsgrade zum Vergleich: Pumpspeicherkraftwerk 80 %, Batterie 90 %, Power to Gas 25 % [12]

Speicherichten von über 700 kWh/m³ möglich [21], was REBHAN auf einen praktisch realisierbaren Wert von 150 bis 400 kWh/m³ abmindert [31].

Bereits 1982 wurde erkannt, dass die volumetrischen Energiedichten durchschnittlich um den Faktor 1,5 bis 2 über denen von temperaturähnlichen Latentspeichern liegen können. Thermochemischen Speichern wurden damals allerdings keine ernsthaften Zukunftschancen für den Einsatz in der Kraftwerkstechnik zugerechnet [39]. Die Euphorie der Atomtechnik, die große Verfügbarkeit fossiler Energiequellen und deren niedrige Preise sorgten dafür, dass thermochemische Speicher lange Zeit unerforscht blieben.

Heute hat sich die Einstellung grundlegend geändert. Trotz zahlreicher Vorteile steht die Technisierung thermochemischer Speicher noch immer aus, was der komplizierten Prozessführung und ungelöster Probleme beim Wärme- und Stofftransport zuzuschreiben ist. Der geringe Entwicklungsstand führte bisher nur zu vereinzelten Pilotanlagen, was die folgende Auflistung möglicher thermochemischer Reaktionssysteme verdeutlichen soll.

Tabelle 2-5: Thermochemische Speichersysteme mit Reaktionstemperatur und Forschungsstand [31]

Reaktionstyp	Beispielreaktion	Temperatur	Stand der Forschung
Dehydraisierung von Metallhydroxiden	$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	250 – 300 °C	Grundlagenforschung
	$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	450 – 550 °C	Laborentwicklung
	$\text{Ba(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	700 – 800 °C	Studien
Dehydrierung von Metallhydriden	$\text{MgH}_2 \rightleftharpoons \text{Mg} + \text{H}_2$	200 – 400 °C	Technikumsmaßstab (100 kW)
	$\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}_2\text{Ni} + 2\text{H}_2$	150 – 300 °C	Laborentwicklung
Decarboxilierung von Metallcarbonaten	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$	350 – 450 °C	Studien, Grundlagenforschung
	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$	850 – 950 °C	Laboruntersuchungen (erzielte Speicherichte 800 - 900 kJ/kg [15])
Reformingprozesse			
Dampfpreformierung	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	700 – 1000 °C	Pilotanlagen (5 - 10 MW)
CO ₂ -Reformierung	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	700 – 1000 °C	Laborentwicklung (100 - 500 kW)
Katalytisch aktivierte Gasdissoziation	$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	400 – 500 °C	Laborentwicklung
	$2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	500 – 900 °C	Reaktorentwicklung (10 kW)
Desoxigenerierung von Metalloxiden	$\text{BaO}_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	750 – 850 °C	Studien, Grundlagenforschung
	$2\text{KO}_2 \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	600 – 800 °C	Studien, Grundlagenforschung

Insofern die technischen Schwierigkeiten überwunden werden, erreichen thermochemische Speicher die höchsten Energie- und Leistungsdichten aller Speicherarten. Gegenüber sensiblen und latenten Wärmespeichern bieten sie geringe Verluste, Langzeitspeichervermögen und die einzigartige Möglichkeit, Wärme bis zu hohen Temperaturen über Variation des Reaktionsdruckes aufzuwerten.

3 SPEZIFIKATION DES THERMOCHEMISCHEN SPEICHERSYSTEMS

3.1 Thermochemische Grundlagen

Der Leser soll zunächst einen Einblick in die chemische Thermodynamik erhalten, um im Anschluss die Charakterisierung des Reaktionssystems sowie die Konzeption des Teststandes leichter nachvollziehen zu können. Eine chemische Reaktion bezeichnet allgemein die Verschiebung von Molmengen im Inneren eines Systems, die zur Umwandlung einer oder mehrerer chemischer Verbindungen in andere führt.

Zum Verständnis eines thermochemischen Speichers ist die Kenntnis des Gleichgewichtsprozesses unabdingbar. Er bildet die thermodynamische Berechnungsgrundlage für spontane Naturprozesse. Befindet sich ein System im Gleichgewicht, so bedeutet dies allgemein¹⁰:

- Das Erliegen aller spontanen Prozesse
- Das Erreichen maximaler Entropie gemäß der potentialabbauenden Neigung natürlicher Prozesse entsprechend des zweiten Hauptsatzes
- Das Verharren im Zustand minimaler Energie

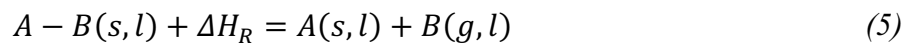
Chemisch betrachtet sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion in diesem Zustand identisch. Nach Außen ändert sich der Systemzustand somit scheinbar nicht¹¹. Man könnte ebenso sagen, dass die chemischen Potentiale der Edukte und Produkte gerade gleich sind: $\mu_{i,\text{Edukte}} = \mu_{i,\text{Produkte}}$. Die chemische Potentialdifferenz ergibt damit gerade null, was als allgemeinste Bedingung für das isobar-isochore Gleichgewicht chemisch reagierender Systeme gehandelt wird: $\sum \mu_k \nu_k = 0$. Über die Reduzierung des totalen Differentials der GIBBSSchen Fundamentalgleichung lässt sich die Reaktionsenthalpie ermitteln:

$$\Delta H_R = T_R \cdot \Delta S_R \quad (4)$$

¹⁰ Die Auflistung gilt für chemische als auch thermische, mechanische und stoffliche Gleichgewichte.

¹¹ Das bedeutet nicht, dass auf mikrochemischer Ebene keine sich stetig ausgleichenden Hin- und Rückreaktionen stattfinden.

Gleichung (4) verdeutlicht, dass die Reaktionsenthalpie umso höher ausfällt, je höher die Reaktionstemperatur ist. REBHAN gibt zu bedenken, dass Reaktionstemperaturen von über 1000 °C derzeit aufgrund der Schwierigkeiten mit Speicher- und Dämmmaterialien als technisch nicht realisierbar erscheinen. Eine hohe Reaktionsenthalpie bei moderater Temperatur ist somit nur durch eine große Entropiedifferenz erreichbar. Hierbei erweisen sich heterogene¹² Verdampfungsreaktionen vom folgenden Typ als gut geeignet, bei denen der verfahrenstechnische Vorteil der leichten Separation der Produkte hinzukommt [31].



Es stellt sich nun die Frage nach der Lage des Gleichgewichtes. Die Kenntnis darüber ermöglicht Aussagen zum maximal möglichen Reaktionsumsatz bei bestimmter Temperatur, Reaktionsdruck und Zusammensetzung (Stoffmengen n). Daraus ergibt sich der theoretische Arbeitsbereich des Speichers. Die aus dem Massewirkungsgesetz abgeleitete Gleichgewichtskonstante K erweist sich diesbezüglich als hilfreich. In verschiedenen Schreibweisen verdeutlicht sie die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von den zuvor genannten Parametern.

Temperaturabhängigkeit [30]
(Gleichung von VAN'T HOFF)

$$\ln K = -\frac{\Delta H_R^0(p_0, T)}{RT} + \frac{\Delta S_R^0(p_0, T)}{R} \quad (6)$$

Druckabhängigkeit [25]

$$K = \prod_{i=1}^n \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{v_i} = \frac{p_{H_2O}}{p_0} \quad (7)$$

*Abhängigkeit von
Stoffmengenanteilen [7]*

$$K = \frac{i^c(C) \cdot i^d(D)}{i^a(A) \cdot i^b(B)} \quad (8)$$

Die Gleichgewichtskonstante K gibt darüber Auskunft, welche Seite der Reaktion begünstigt ist. Es stellt das Verhältnis von Hinreaktions- zu Rückreaktionsrate dar. Im Fall von $K > 1$ wird demnach die Hinreaktion, also die Bildung von Produkten begünstigt. Somit liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte. Bei $K < 1$ dominiert hingegen die edukt-bildende Rückreaktion. Ändert sich eine der Einflussgrößen — Temperatur, Druck oder

¹² Heterogene Reaktionen zeichnen sich durch ungleiche Aggregatzustände der Reaktionsprodukte aus.

Stoffzusammensetzung —, so verschiebt sich das Gleichgewicht entsprechend des *Prinzips des kleinsten Zwanges*¹³ von LeChatelier-Braun.

Eine steigende Temperatur fördert beispielweise die endotherme Dehydratisierung (Speicherbeladung), wohingegen eine Temperatursenkung die exotherme Hydratisierung (Speicherentladung) bevorzugt. Ganz ähnlich verschiebt eine Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der volumenmindernden Reaktion. Umgekehrt erhöht Druckreduktion das Volumen entsprechend. Ist die Stoffzusammensetzung festgelegt, ergibt sich dementsprechend für jede Temperatur ein gleichgewichtstypischer Druck bzw. bei Druckvariation eine charakteristische Reaktionstemperatur. Diese Abhängigkeit ist als „chemische Wärmepumpe“ nutzbar. Das $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Reaktionssystem (Abschnitt 3.3) ermöglicht beispielweise die in Abbildung 3-1 dargestellte Wärmetransformation. Der Speicher wird bei niedrigem Wasserdampfpartialdruck von 0,1 bar beladen, was einer Temperatur von 410 °C entspricht. Anschließend ist eine Speicherentladung bei hohem Reaktionsdruck von 1 bar möglich, was die Wärme auf eine Temperatur von 505 °C „aufwertet“. Kein anderes Speichersystem besitzt diese Eigenschaft. Nur bei thermochemischen Speichern kann die gespeicherte Wärme höher temperiert entnommen werden, als sie zuvor eingebracht wurde. Bei der Wärmetransformation mechanischer Wärmepumpen zeigt sich schnell ihre Einsatzgrenze von 150 °C. Daraus ergibt sich für thermochemische Speicher ein ökonomisch sehr interessantes Einsatzfeld.

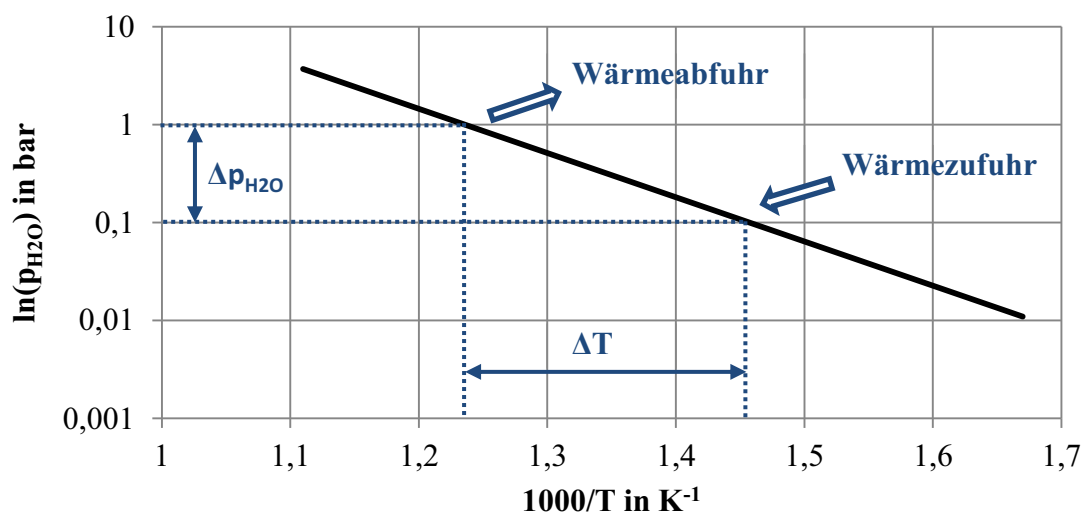
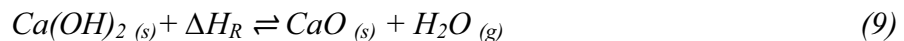


Abbildung 3-1: Prinzip der chemischen Wärmetransformation (Gleichgewichtsgerade)

¹³ „Ändert man eine der das Gleichgewicht beeinflussenden Größen, so verschiebt es sich in solcher Weise, dass dadurch die Wirkung der Änderung verkleinert wird.“ [41]

3.2 Motivation der Aufgabenstellung

Ausgehend von ihrer Notwendigkeit wurde in den vorhergehenden Kapiteln die Bedeutung chemischer Wärmespeicher beleuchtet. Nach Klärung der Funktion eines thermochemischen Speichers in der Theorie und der notwendigen Anforderungen, erschließt sich die Auswahl des Reaktionssystems. Für den Temperaturbereich von 400 - 600 °C verfolgt das DLR die reversible, heterogene Umwandlung von Calciumhydroxid zu Calciumoxid und Wasserdampf.



Dieses System besticht besonders durch die kostengünstige Verfügbarkeit seiner Ausgangsstoffe. Weitere Vorteile sind der gefahrlose Umgang, hohe Reaktionsenthalpie, nachgewiesene Zyklenstabilität und ein prozessoptimaler Temperaturbereich für Dampfkreisläufe in Kraftwerken bei beherrschbaren Drücken. Es eignet sich damit besonders für den Einsatz in Solarkraftwerken.

Aufbauend auf der bisher erfolgten Forschung am DLR ist es Ziel dieser Arbeit, einen neuen Reaktortyp für Laborversuche auszulegen, zu errichten und in Betrieb zu nehmen. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei der Trennung von Leistung und Kapazität geschenkt, welche eine wirtschaftliche Reaktorauslegung für Pilotprojekte verspricht. Eine Bewegung des Speichermaterials wird dabei unumgänglich sein, was Untersuchungen auf Ebene der Schüttguttechnik erforderlich macht. Der Vorteil der kostengünstigen Verfügbarkeit des Speichermaterials wird durch die hohen Kosten eines Reaktors mit ruhendem Reaktionsbett amortisiert, was den Einsatz eines bewegten Reaktorkonzepts erforderlich macht. Hierbei treten komplexe Fragestellungen aus den Materialwissenschaften, der chemischen Reaktionstechnik und der Anlagentechnik auf, welche im Folgenden näher erläutert werden.

3.3 Charakterisierung des Reaktionssystems

Der Technische Kalkkreislauf

Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid sind in industriellen Anwendungen und besonders in der Bauindustrie weit verbreitet¹⁴. Sie dienen als mineralische Dünger, Füllstoff in der Papierindustrie und Zuschlagstoff in der Stahlindustrie, sind vor allem aber Bestandteil von Putzen, (Kalk-) Mörteln und Streichfarben. Da natürlich vorkommendes Calciumhydroxid, sogenanntes Portlandit, äußerst selten ist, erfolgt die großtechnische Herstellung aus Calciumcarbonat. Als Hauptbestandteil von Kalkstein, Dolomit, Marmor und Kreide stellt es eines der häufigsten Mineralien der Erde dar und wird großtechnisch in Steinbrüchen gewonnen. Die chemische Reaktion des künftigen Energiespeichers ist Bestandteil des technischen Kalkkreislaufes, welcher die geschlossene und vor- wie rückwärts durchführbare Umwandlungsfolge von Calciumcarbonat über Calciumoxid zu Calciumhydroxid bezeichnet (Abbildung 3-2).

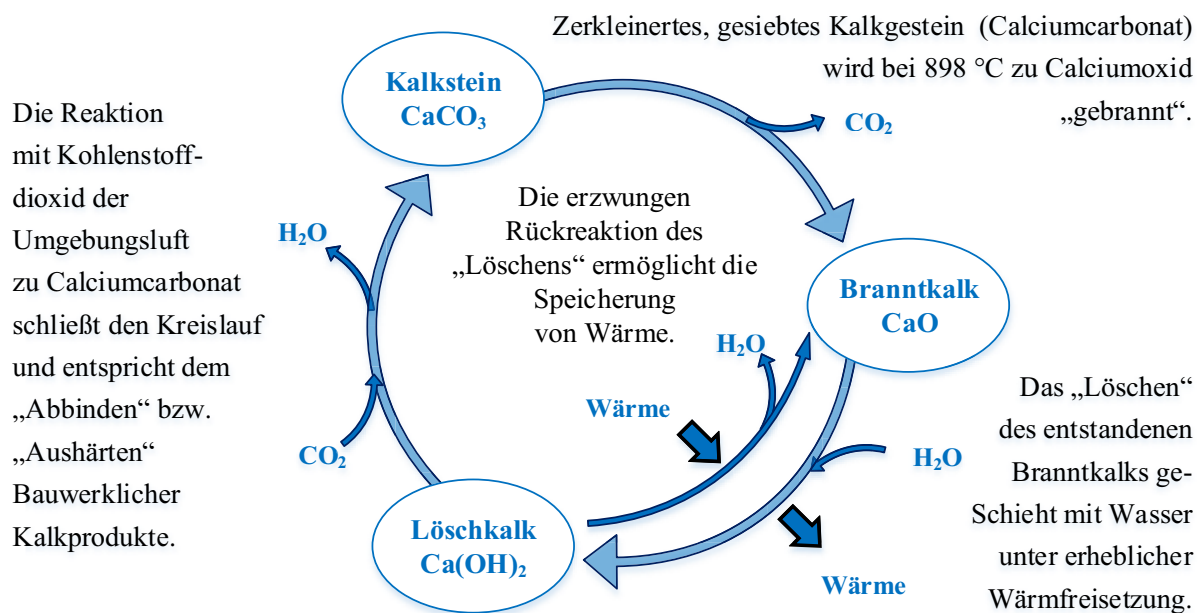


Abbildung 3-2: Technischer Kalkkreislauf

Bei Laborversuchen kommt Weißkalkhydrat „ip 500“ der Fa. HeidelbergCement zur Verwendung. Da sich das Bettmaterial während der Reaktion ändert, sind auch viele Stoffwerte veränderlich, weshalb sich DIETERICH in einer vorangegangenen Arbeit mit deren

¹⁴ Die weltweite Kalkproduktion lag im Jahr 2006 bei etwa 137 Mio. Tonnen [45].

rechnerischen Bestimmung befasst [7]. Eine Auswahl charakteristischer Stoffwerte ist in Tabelle 3-1 zusammengestellt.

Tabelle 3-1: Auswahl charakteristischer Materialeigenschaften des Speichermaterials [7, 10, 17, 42, 47]

Eigenschaft	Calciumhydroxid	Calciumoxid
Verhältnisformel	Ca(OH)_2	CaO
Handelsname bzw. Synonym	Kalkhydrat, Löschkalk	Kalk, Branntkalk, Baukalk, Ätzkalk
Reinstoffdichte	$\rho = 2200 \text{ kg/m}^3$	$\rho = 3300 \text{ kg/m}^3$
Wärmekapazität bei 100 °C	$c = 1250 \text{ J/kgK}$	$c = 800 \text{ J/kgK}$
Kurzbeschreibung	stückig oder staub- bis pulverförmig, weiß bis beige, geruchlos	
Kategorie	Anorganische Substanzen	
Aggregatzustand bei 20 °C	fest	
Gefährdung	stark basisch (ph-Wert > 12), nicht entflammbar	
Preis	< 100 €/t	

Eigenschaft	Calciumhydroxid
Einstufung der Fluidisierbarkeit nach GELDART ¹⁵	Klasse D (stark kohäsiv, nicht fluidisierbar)
Permeabilität ¹⁶	$K_p \approx 10^{-12} \text{ m}^2$
Porosität*	$\varepsilon = 0,5 - 0,8 (0,9)$
Schüttdichte* ¹⁷	$\rho_{\text{Schütt}} = (220) 440 - 1100 \text{ kg/m}^3$
Wärmeleitfähigkeit der Schüttung	$\lambda_{\text{Schütt}} = 0,09 - 0,55 \text{ W/mK}$

*Die Stoffwerte in Klammern wurden nach Zugabe von 10 % Fließhilfsmitteln ermittelt.

Es sei hervorgehoben, dass der Preis im Vergleich zu anderen Speichermaterialien mit unter 100 € je Tonne sehr gering ausfällt. Ein prozesserschwerender Nachteil ist die äußerst geringe Wärmeleitfähigkeit des Materials, die im Bereich von Dämmstoffen liegt. Auch die Porosität erweist sich als verfahrenstechnisches Problem. Außerhalb der Messungen schwankt sie durch die Handhabung des Pulvers in einem großen Bereich. Weiterhin erwähnenswert ist

¹⁵ Fluidisierbarkeit bezeichnet das Vermögen einer pulverförmigen Schüttung aus Feststoffpartikeln durch einen aufwärts gerichteten Gasstrom fluidähnliche Eigenschaften anzunehmen. Die Einteilung erfolgt in vier Klassen: A, B, C, D.

¹⁶ Permeabilität bezeichnet die Durchlässigkeit der Schüttung für das Reaktionsgas Wasserdampf.

¹⁷ Berechnungsgleichung: $\rho_{\text{Schütt}} = (1-\varepsilon) \cdot \rho$

die rechnerische Dichtezunahme des Materials während der Beladungsreaktion um ein Drittel¹⁸. Ein reaktionsstabiles Pelletieren des Pulvers zur Begünstigung der Förderung ist dadurch ausgeschlossen.

Reaktionsverlauf

Abbildung 3-3 zeigt den vierphasigen Ablauf einer thermochemischen Energiespeicherung. Die Erläuterung des Reaktionsablaufs gilt unter den vereinfachenden Annahmen der kurzzeitigen Wärmespeicherung, also der isothermen Speicher- und Wartephase, und einem isobaren Be- und Entladeverhalten.

▪ (Be-)Ladephase (1 → 2)

Am Ausgangspunkt '1' herrscht im Reaktor ein gleichgewichtsnaher Zustand niedrigen Druckes p_1 und niedriger Temperatur T_1 . Zur Beladung erfolgt der Wärmeeintrag durch einen höher temperierten Wärmeträgerstrom $T_2 > T_1$. Dieser bewirkt den in 3.1 beschriebenen „äußeren Zwang“, wodurch die Dehydratisierung einsetzt. Durch kontinuierliche Wasserdampfabfuhr bleibt der Reaktionsdruck p_{12} konstant. Ebenso verharrt die Speichertemperatur bei ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit zunächst auf T_1 . Erst am Ende der Beladung, wenn das gesamte Speichermaterial die Reaktion durchlaufen hat, steigt die Speichertemperatur durch sensible Wärmeaufnahme auf T_2 an.

▪ Speicherphase (2 → 3)

Bei einer Kurzzeitspeicherung bleibt die Speichertemperatur annähernd konstant, bei längeren Speicherzeiten sinkt sie durch Verluste entsprechend auf Umgebungstemperatur. Wärmeein- und -auskopplung können bei gleichen Temperaturen erfolgen, wobei immer eine Temperaturdifferenz ΔT zwischen Speicher und Wärmeträgermedium erforderlich ist. Die Stärke thermochemischer Speicher besteht in der Wärmetransformation, wodurch die Wärmeauskopplung auf höherem Niveau als die vorherige Einkopplung geschehen kann. Dazu erfolgt eine Druckerhöhung auf p_{34} , wodurch sich das System im stabilen Gleichgewichtszustand '3' befindet.

▪ Entladephase (3 → 4)

Analog zur Beladung bleibt der Wasserdampfpartialdruck konstant. Die Entfernung vom Gleichgewicht erfolgt diesmal durch Temperatursenkung durch einen kühleren Wärmeträgerstrom $T_4 < T_3$ und erzwingt die Hydratisierung. Solange ausreichend Reaktionsmaterial zur Verfügung steht, widersetzt sich das System durch

¹⁸ In SCHAUBES praktischen Untersuchungen zeigte sich nur eine Dichtezunahme von +10 % [10].

Wärmefreisetzung dem Temperaturabfall. Erst nach vollständig umgesetzter Reaktion sinkt die Speichertemperatur auf T_4 .

■ Wartephase (4 → 1)

Analog zur Speicherphase gilt für eine kurze Zeitdauer der isotherme Zustand. Das Absenken des Wasserdampfpartialdrucks auf p_{12} ermöglicht die erneute Beladung bei niedrigem Temperaturniveau.

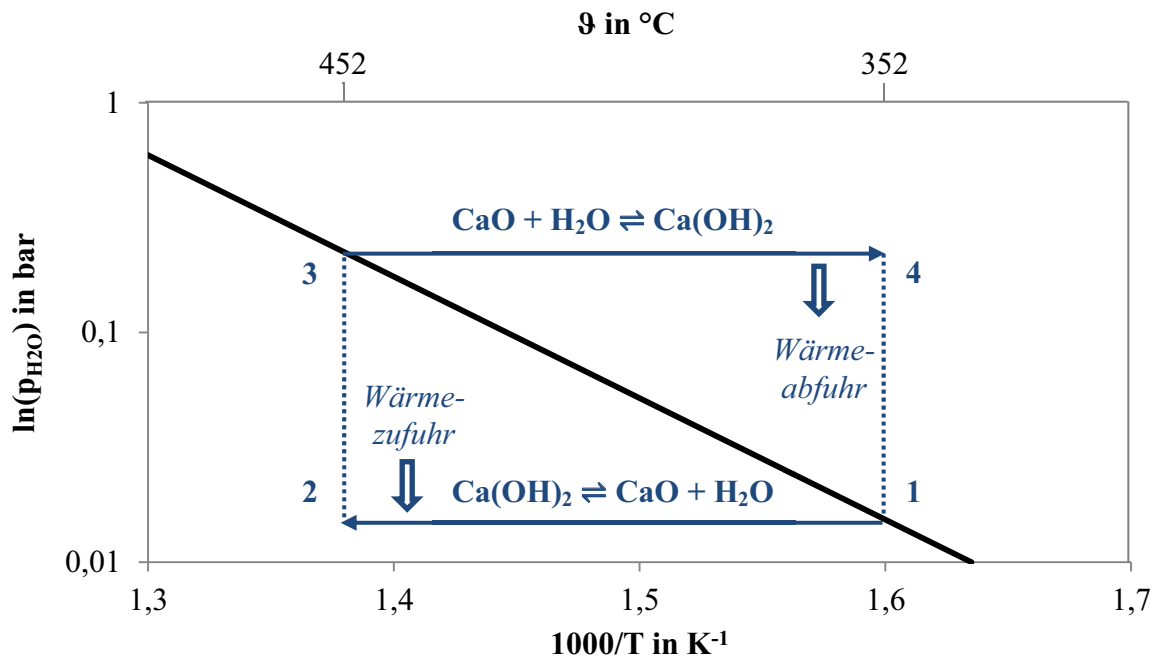


Abbildung 3-3: Gleichgewichtskurve in Arrheniusdarstellung mit 4 Phasen-Beschriftung auf Basis von [3]

Energetische und kinetische Merkmale der Reaktion

Die Reaktionsenergetik als Teil der Gleichgewichtsthermodynamik beschreibt die eindeutige Richtung einer Stoffumwandlung und den Endzustand des Systems. Sie gibt damit Auskunft über die theoretisch speicherbaren Energiemengen. Zur Anwendung der Grundgleichung (4) ist die Kenntnis der Reaktionsenthalpie erforderlich. Die Berechnung wie auch die experimentelle Bestimmung dieser waren Teil vieler vorangegangener Arbeiten. Die Standardreaktionsenthalpie¹⁹ wurde von DIETERICH und SZCZUKOWSKI übereinstimmend auf $\Delta H_R^0 = 109,17 \text{ kJ/mol}$ beziffert [7, 42]. Für abweichende Temperaturen und Drücke existieren in der Literatur zahlreiche Angaben. Bei dem Partialdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ bar}$ ermittelte SCHAUBE durch ihre umfassende Recherche einen Mittelwert von $\Delta H_R = 104,4 \text{ kJ/mol}$. Daraus errechnete sie bei einem Leerraumanteil von 50 - 70% eine Speicherdichte von 223 - 430 kWh/m³.

¹⁹ Die Standardbedingungen sind $\vartheta^0 = 25 \text{ °C}$ und $p^0 = 1 \text{ bar}$.

Aus ihren experimentellen Untersuchungen stellte sie zudem folgende Berechnungsgleichung für die Gleichgewichtstemperatur auf [10].

$$\ln\left(\frac{p_{H_2O}}{[bar]}\right) = -\frac{12845}{T[K]} + 16,508 \quad (10)$$

Im Gegensatz zur Energetik liefert die Kinetik Antworten bezüglich des zeitlichen Ablaufs von Reaktionen und formuliert funktionale Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und den beeinflussenden Faktoren. Sie lässt damit Aussagen zur Leistung des Speichers zu. Die Reaktionskinetik der vorliegenden Gas-Feststoffreaktion wurde hinreichend von SCHAUBE untersucht, woraus folgende Auszüge stammen [10].

- Aufgrund der Heterogenität läuft die Dehydratisierung (Speicherbeladung) schnell ab. Je niedriger der Wasserdampfpartialdruck, desto schneller erfolgt die Reaktion. Als limitierende Faktoren werden Diffusionsvorgänge des Wasserdampfes und die Ausbildung der für die Reaktion zur Verfügung stehenden Grenzflächen identifiziert.
- Kleinere Partikelgröße bedeutet höhere Reaktionsgeschwindigkeit, da die Reaktionsoberfläche größer ist. Je höher der Wasserdampfpartialdruck, desto schneller geht die Hydratisierung von stattem.
- Je weiter die Reaktionstemperatur von der Gleichgewichtstemperatur entfernt liegt, desto schneller laufen Hin- und Rückreaktion ab.
- Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich durch einen Zusammenhang von Temperatur (Arrhenius-Term), Druck (Druck-Term) und Abstand zum Gleichgewicht beschreiben.

Die Steuerung der Leistung eines thermochemischen Speichers kann also prinzipiell durch die Entfernung vom Reaktionsgleichgewicht erfolgen. Verfahrenstechnisch eignen sich dazu der Reaktionsdruck oder der Massestrom bzw. die Temperatur des WTF. Von ebenso elementarer Bedeutung für den Betrieb eines großtechnischen Energiespeichers ist dessen Zyklenbeständigkeit²⁰. SCHAUBE konnte in über 100 Zyklen im Milligramm-Maßstab die chemische Stabilität des Materials nachweisen und beobachtete keine negative Tendenz der Reaktionskinetik. Das Reaktionssystem ist bezüglich dessen Kinetik also gut für die Energiespeicherung geeignet.

²⁰ Zyklenbeständigkeit bezeichnet die Reversibilität und Langzeitstabilität des Reaktionsmaterials. Allgemein ist die Reversibilität gegeben, wenn ein gesamter Reaktionszyklus ohne Entropiezugewinn abläuft, was in der Realität nie zu 100% umsetzbar ist (2. Hauptsatz).

4 SYSTEMBESCHREIBUNG DES SPEICHERKONZEPTS

4.1 Kurzdarstellung der Ausgangssituation

Vorangegangene Arbeiten behandelten bereits die Umsetzung eines thermochemischen Speichers mit benanntem Reaktionssystem. Am DLR-Standort Köln entstand ein 10 kW-Reaktor im Technikumsmaßstab mit 25 kg Inhalt, welcher auf einem indirekten Wärmeübertragungsprinzip basiert. Der Wärmeträger gelangt dabei in keinen stofflichen Kontakt mit dem Speichermaterial, wodurch der Druckverlust zu Lasten des Wärmeübergangs abnimmt und die Prozessführung vereinfacht wird. Der Reaktionspartner Wasserdampf strömt auf separatem Wege in den bzw. aus dem Reaktor.

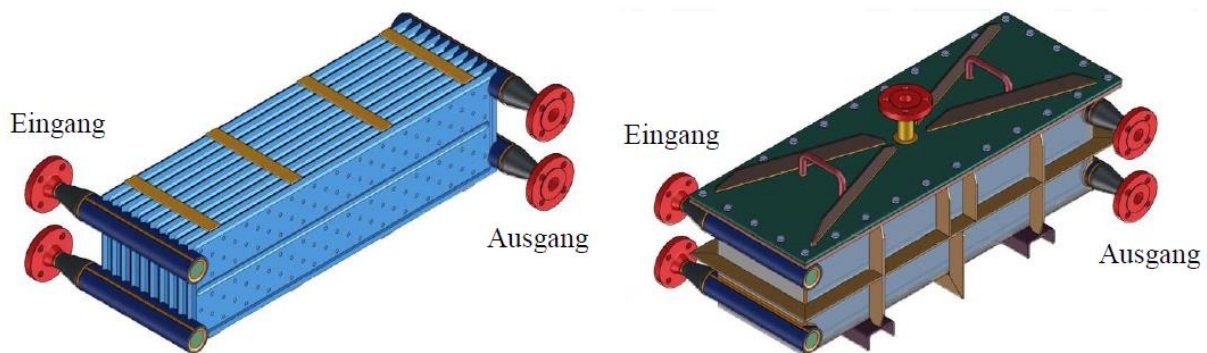


Abbildung 4-1: 3D-Zeichnung des 10 kW-Festbett-Reaktors mit Thermoblechregister [42]

DIETERICH beschäftigte sich mit der Simulation und Dimensionierung dieses Reaktors [7], welcher nach Realisierung experimentell von SZCZUKOWSKI untersucht wurde [42]. Es zeigt sich, dass die geringe Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials die limitierende Größe der Be- und Entladungszeit darstellt. Zudem führt die geringe Permeabilität der Schüttung zu großen Druckverlusten des Wasserdampfes auf dessen Weg durch das Reaktionsbett, was einen ungewollten Temperaturgradienten zur Folge hat [26]. Aufgrund der Porosität liegt die erzielte Speicherdichte mit $77 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$ deutlich unter der theoretischen ($175 \text{ kWh}_{\text{th}}/\text{m}^3$). Nichts desto trotz erweist sich das Reaktionssystem als gut regelbar, zyklisch vollständig reversibel und ausreichend schnell.

4.2 Weiterentwicklung zum bewegten Reaktionsbett

4.2.1 Theorie des bewegten Reaktionsbettes

Beim bisherigen Konzept wird das Speichermaterial in die Zwischenräume der luftdurchströmten Wärmeübertragerplatten gefüllt und verbleibt dort während der Reaktion. Das Reaktionsbett ist demnach ruhend. Bauart und Baugröße des Reaktors bestimmen die Leistung als auch die Kapazität des Wärmespeichers. Damit besteht ein festes Verhältnis von Leistung zu Kapazität in Abhängigkeit vom Verhältnis „Länge Reaktionszone zu Länge Reaktor“ (Proportionalität) [10]. Für den wirtschaftlichen Einsatz mit großen Kapazitäten — bspw. in Solarkraftwerken — ist allerdings die Trennung von Leistung und Kapazität wünschenswert, um den kostenintensiven Reaktor kompakt und leistungsorientiert gestalten zu können.

Der Leser stelle sich daher einen Speicher mit räumlicher Trennung von Reaktionszone und Materialbevorratung vor (Abbildung 4-2). Calciumoxid befindet sich in einem gewöhnlichen Speichertank, wo es bei Umgebungsbedingungen gelagert werden kann. Zur Wärmefreisetzung gelangt das Pulver in den Reaktor, wo es durch Wasserdampffzufuhr exotherm reagiert. Das entstandene Calciumhydroxid wird ausgetragen und in einem zweiten Tank gelagert. Die Umkehr der Förderrichtung ermöglicht die Speicherbeladung.

Die Kapazität eines solchen Speichers würde allein von der Größe der Aufbewahrungstanks bestimmt und ist kostengünstig zu skalieren. Reaktorkonstruktion und Massendurchsatz des Speichermaterials beeinflussen hingegen die Leistung des Speichers und ermöglichen den leistungsvariablen Betrieb bei niedrigen Betriebs- und Investitionskosten.

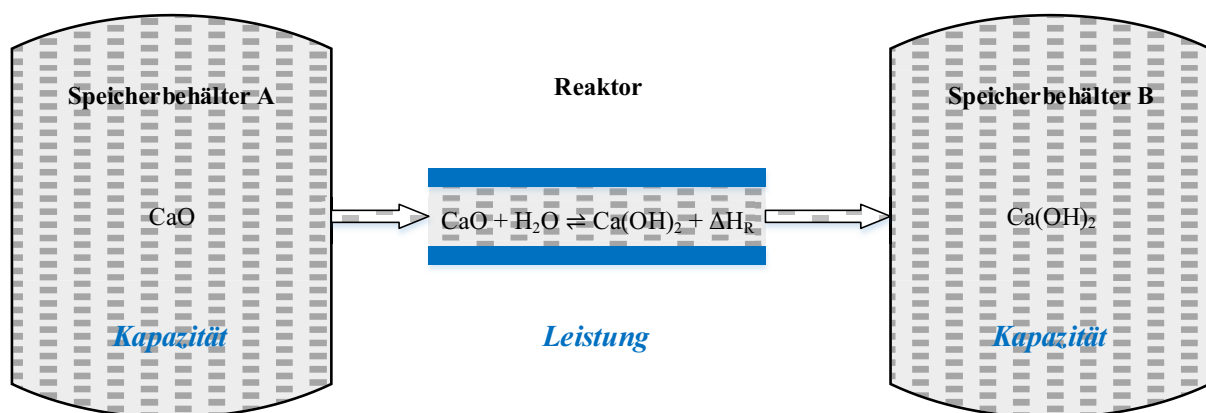


Abbildung 4-2: Konzeptdarstellung der Entkopplung von Leistung und Kapazität

Der beschriebene Ansatz erfordert die Bewegung des Speichermaterials, was zum Begriff des bewegten Reaktionsbettes führt. Hierbei findet die chemische Reaktion innerhalb eines definierten Schüttgutes statt, welches sich relativ zu den wärmeübertragenden Umschließungsflächen bewegt. ROßKOPF beleuchtet die Möglichkeiten zur Bewegung des Reaktionsbettes und identifizierte den Schwerkraftfluss als vielversprechende Option. Die Vorteile liegen hierbei in niedrigen Reaktor- und Betriebskosten, simpler Prozessführung und einfacher Skalierbarkeit des Reaktors [34].

Das verwendete und von SCHAUBE charakterisierte, stark kohäsive Speichermaterial eignet sich kaum für den Schwerkraftfluss [10]. Fließindex, Schüttwinkel als auch die Tendenz zur Agglomeration sprechen als Hauptindikatoren gegen ein selbstständiges Fließen. ROßKOPF konnte dies in experimentellen Versuchen bestätigen, beschreibt in seiner Arbeit aber auch einen Lösungsansatz durch Modifikation des Reaktionsmaterials. Durch den Einsatz von Fließhilfsmitteln kann der Schüttwinkel deutlich reduziert werden [34]. Die Konzepte dieser Arbeit als auch sämtliche Versuche basieren daher auf der Zugabe von 10 Gew.-% Fließhilfsmittel, was in Vorversuchen optimale Fließverbesserungen unter Umgebungsbedingungen zeigte. Deren Wirkung basiert auf dem Herabsetzen der adhäsiven Kräfte durch Erhöhung der Oberflächenrauigkeit. Namentlich kommen Nanopartikel vom Typ Aerosil® zum Einsatz. Eine Entkopplung von Leistung und Kapazität soll mit dem vorgestellten Konzept eines Wanderbettes in der Testanlage erstmals möglich werden.

4.2.2 Konstruktion des Reaktors

Der angestrebte Schwerkraftfluss erfordert eine vertikale Geometrie, die zur Erleichterung des Materialflusses und zur einfachen Modularisierung mehrerer Reaktoren quaderförmig gewählt wird (Abbildung 4-3). Am indirekten Wärmeübertragungsprinzip soll, wie anfangs erläutert, festgehalten werden. Für eine große Leistung werden an den zwei ausgedehntesten, gegenüberliegenden Außenflächen spezielle Stegplatten²¹ als konvektive Platten-Wärmeübertrager vorgesehen. Zur Erhöhung des Wärmeüberganges durch Turbulenz besitzen sie eine mittels Punktschweißen und Druckbeaufschlagung erzeugte Kissenstruktur (Abbildung 4-4). Auf der dem Reaktionsbett zugewandten Seite ist die Oberfläche glatt, um einen optimalen Fluss des Reaktionsmaterials im Spalt zu garantieren. Die verbleibenden zwei (schmalen) Seiten des Reaktors dienen dem Ein- und Ausströmen des Reaktionspartners Wasserdampf.

²¹ Temp-Plate® der Fa. Mueller Lichtenvoorde B.V. (NL)

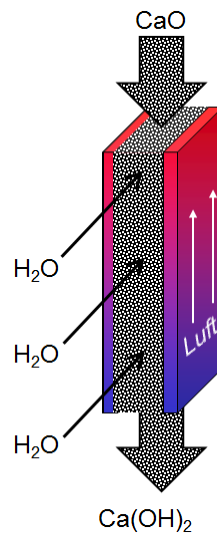


Abbildung 4-3: Konzeptdarstellung des Reaktors mit bewegtem Reaktionsbett [33]

Die Reaktion des Speichermaterials im Reaktor erfolgt nicht überall zeitgleich. In Abhängigkeit des Wärmestromes im Reaktionsbett und dem Diffusionsvermögen des Wasserdampfes ergibt sich ein charakteristischer Reaktionsbereich. Dieser wird als Reaktionsfront bezeichnet. Die Front ähnelt bei Festbettreaktoren einem vertikalen Keil [7]. Beim vorgestellten Reaktor mit bewegtem Reaktionsbett soll sich eine vertikale Reaktionsfront ausbilden. Für die Anlagenregelung muss die Lage der Reaktionsfront bekannt sein. Zu deren Bestimmung werden zwei Thermoelemente ($d = 1\text{ mm}$) in den Reaktorspalt eingebracht. Im oberen und unteren Teil des Reaktorraums ist damit die Temperatur bekannt, wodurch eine Verschiebung der Reaktionsfront aus dem Reaktor erfasst werden kann.



Abbildung 4-4: Fotografie einer Stegplatte mit Kissenstruktur und WTF-Anschlüssen

Aus den Eigenschaften des Speichermaterials (siehe Kapitel 3.3) ergibt sich das Spaltmaß. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit muss der Reaktionsspalt möglichst eng sein, um einen guten Wärmeaustrag zu ermöglichen. Diese Forderung steht allerdings in Konflikt mit der mangelhaften Fließfähigkeit des Materials, welche einen möglichst breiten Spalt erfordert,

um eine Brückenbildung und somit ein Verstopfen des Reaktorspalts zu vermeiden. Der Kompromiss aus großer Oberfläche zur Optimierung des Wärmeübergangs und ausreichend räumlicher Freiheit für ein gesichertes Fließverhalten des Speichermaterials sieht einen Reaktorspalt von 20 mm vor. Diese Festlegung erfolgt unter Zuhilfenahme der Simulation von ROßKOPF [34]. In der Längen- und Höhenausdehnung ist dieser Reaktor für spätere Anlagen anpassbar und damit leistungsbezogen skalierbar (Abbildung 4-5).

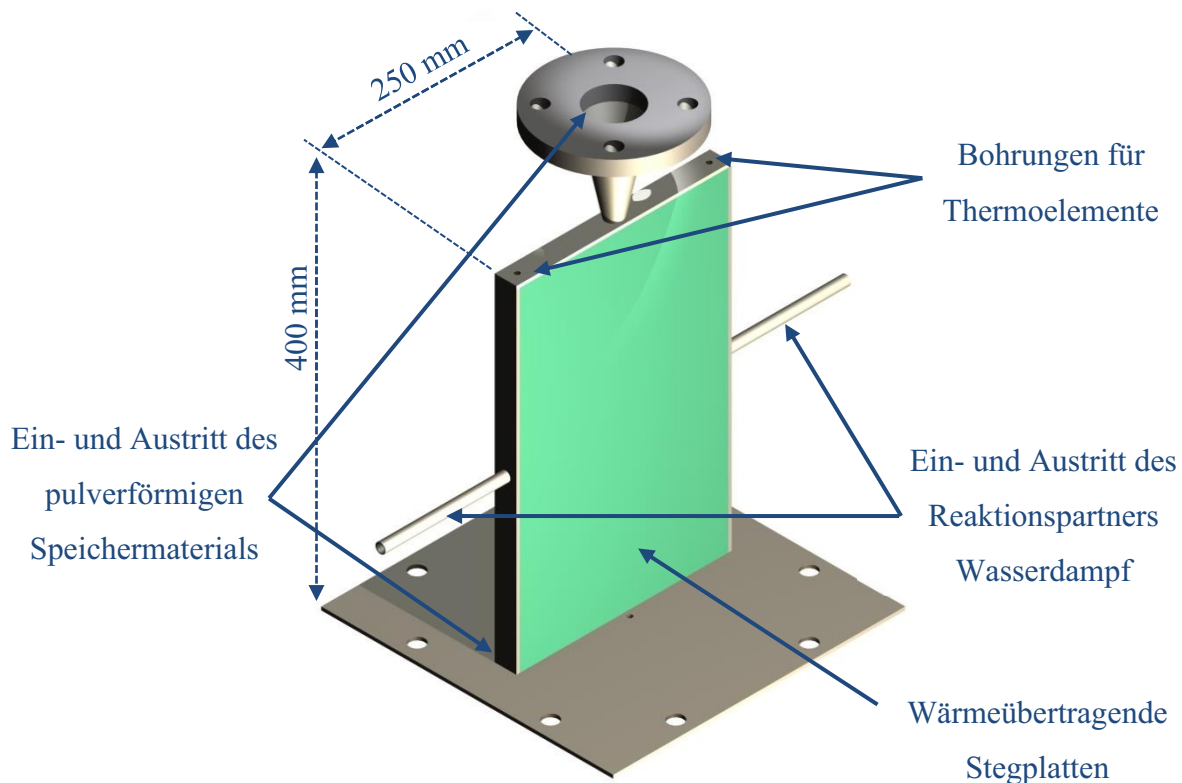


Abbildung 4-5: 3D-Entwurf des Reaktors

Die Materialauswahl erfolgt in Anlehnung an Erfahrungen mit vorhergehenden Reaktoren, bei denen auch unter Temperatureinfluss von 550 °C keine Korrosionserscheinungen zu verzeichnen waren. Entsprechend erfolgt die Fertigung des Sonderbaus aus dem austenitischen Edelstahl 1.4404 (X2CrNiMo 17-12-2).

Der Anschluss der oberen Fördereinheit erfolgt von einem DN50-PN10-Flansch über ein trichterförmiges, konisches Rohr auf die Reaktoreintrittsbohrung ($d = 20$ mm). Die Bodenplatte sitzt bündig auf dem Trograhmen der unteren Fördereinheit auf. Die Abdichtung aller planen Stöße bewerkstelligen hochtemperaturbeständige Grafitdichtungen vom Typ „Frenzelit Novaphit® SSTC TA-L XP“, deren nötige Flächenpressung von hochtemperaturfesten Spezialschrauben aufgebracht wird.

4.2.3 Förderung des Speichermaterials

Zur Realisierung des bewegten Reaktionsbettes bedarf es der gleichmäßigen Zu- und Abfuhr des Speichermaterials. Für eine regelbare Leistung muss die Fördereinrichtung einen homogenen Spaltfluss generieren, sodass jedes Partikel in Abhängigkeit des Förderstromes eine definierte Zeit in der Reaktionszone verweilt. Bei Silos der Schüttguttechnik ist dieses Fließverhalten als Massenfluss bekannt. Ein perfekter Massenfluss schließt Kernfluss und Brückenbildung zuverlässig aus [36]. Schlussfolgernd ist der Austrag des Schüttgutes unter dem Reaktor von entscheidender Bedeutung. Um die parasitäre Leistung gering zu halten, werden mechanische statt hydraulische Fördereinheiten eingesetzt. Zudem verwirklichen die Fördereinheiten

- ein Gasbarriere gegen das Eindringen von Fremdgasen²² und Entweichen von Wasserdampf und
- die gleichmäßige Vorwärmung/Abkühlung des Speichermaterials.

Zum Transport des pulverförmigen Speichermaterials in die Reaktionszone hinein und ebenso wieder heraus kommen zwei baugleiche Sonderanfertigungen der „Feindosiereinheit DN50“ der Fa. Schäffer® Verfahrenstechnik GmbH & Co. KG zum Einsatz. Sie beruhen auf dem Prinzip der archimedischen Schraube, bei der das Fördergut durch eine Welle mit schraubenförmigen Gängen inmitten eines passgenauen Rohres axial vorwärts bewegt wird. Die Förderlänge von 1000 mm bewirkt die Gasdichtheit des Reaktors und gewährleistet die Temperierung des Fördergutes auf 300 °C bis zum Reaktoreintritt (Abbildung 4-6). Um das Befüllen des metallischen Hochtemperaturreaktors einzusehen, findet temperaturbeständiges Borosilikatglas am Ende des Auslegers in Form einer Schauöffnung Verwendung. Zum gleichmäßigen Austrag des Fördergutes installiert der Hersteller je zwei vierflügelige Mischeinrichtungen in den Trögen (Abbildung 4-7). Laut Herstellerangaben sorgen diese Auflockerungspaddel über den Dosierschnecken für einen gleichmäßigen Füllungsgrad [35]. Die Einbauten stellen den Stand der Technik dar und werden bei üblichen Schüttgütern wie Getreiden oder Granulaten verwendet. Die Untersuchung der Eignung dieser Paddel für kohäsives Material ist Bestandteil der Arbeit.

²² Die Reaktion erfolgt unter Ausschluss von Kohlenstoffdioxid, da sonst die Carbonatisierung stattfindet.



Abbildung 4-6: Zuführende Feindosiereinheit mit eingesetztem Schaureaktor (rechts im Bild)

Theoretisch realisieren die niedrigen Drehzahlen der Förderschnecken von $0,64$ bis $6,4 \text{ min}^{-1}$ einen Volumenstrom von $0,5$ bis 5 l/h , welcher den gewünschten Massestrom von 200 bis 1000 g/h ermöglichen soll. In Kalibriermessungen wird dies nachfolgend untersucht werden (siehe 5.2).

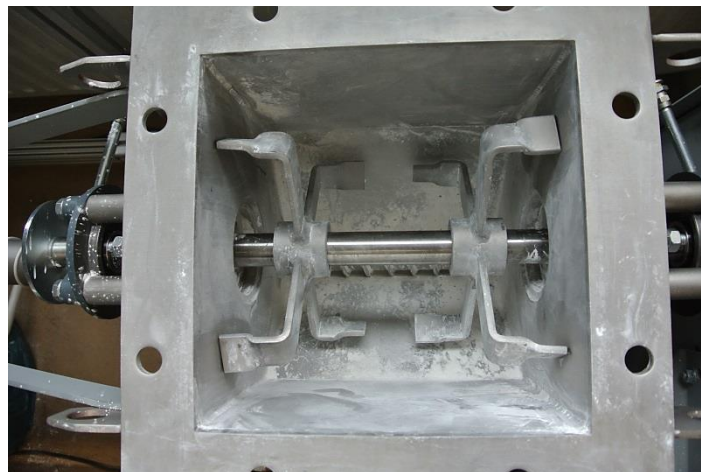


Abbildung 4-7: Schneckenrog der abführenden Feindosiereinheit mit Auflockerungspaddeln

4.3 Periphere Anlagenteile

4.3.1 Anlagenschema

Für Betrieb, Regelung und Datenerfassung bedarf es neben den beschriebenen Hauptkomponenten einer Vielzahl peripherer Bauteile, von denen die wichtigsten näher erläutert werden. Zunächst soll das Anlagenschema den Leser mit dem konzeptionellen Ansatz der Prozessführung vertraut machen (Abbildung 4-8). Es zeigt neben den Förderreinrichtungen des Speichermaterials vor allem die Medienführung auf.

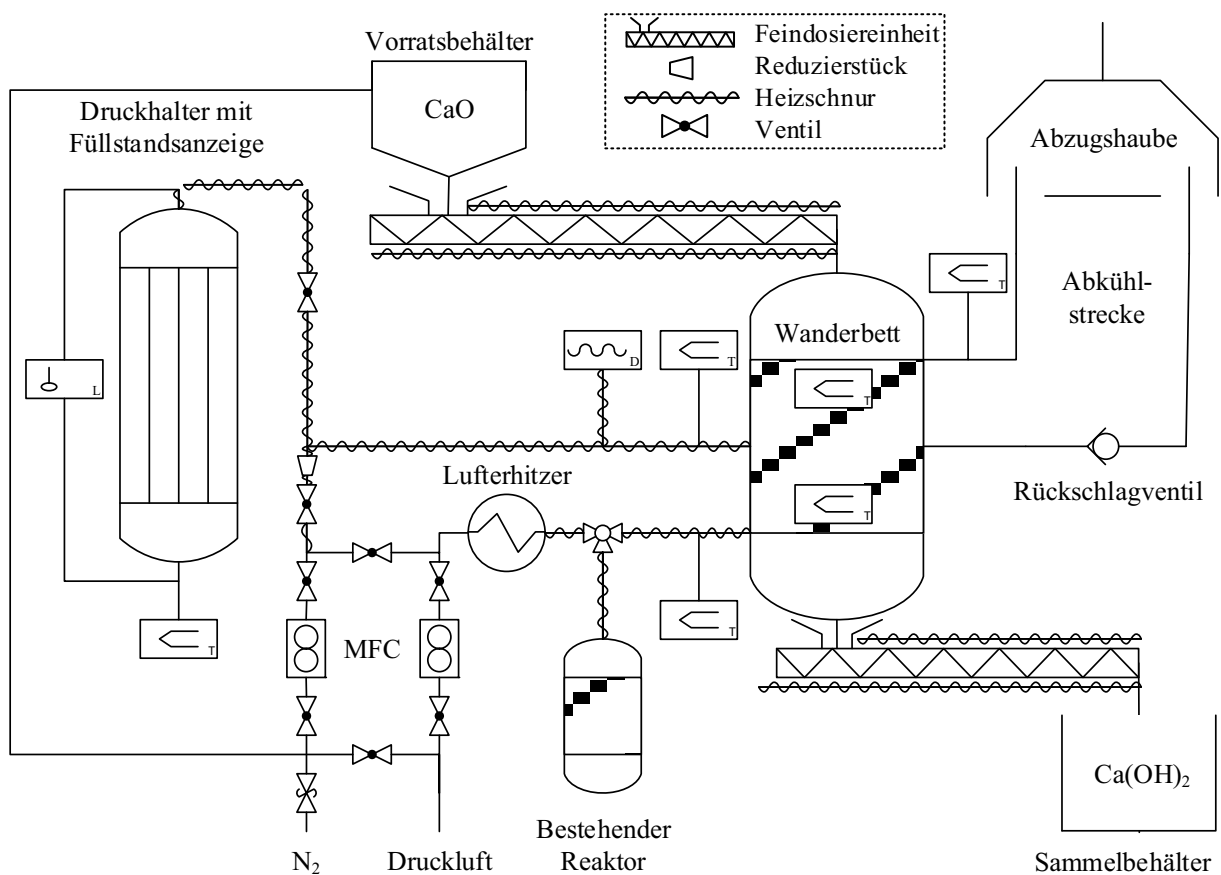


Abbildung 4-8: Anlagenschema mit Temperatur- und Drucksensoren

Zu Beginn der Entladung befindet sich Calciumoxid unter Stickstoffatmosphäre im Vorratsbehälter der oberen Fördereinheit. Über diese gelangt das Pulver in den Reaktor, wobei es auf $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgewärmt wird. Im Reaktor kommt es zur chemischen Reaktion, wonach das entstandene Calciumhydroxid abtransportiert, langsam abgekühlt und im unteren Behälter aufbewahrt wird. Der Druckhalter stellt den für die Entladung benötigten Wasserdampf zur Verfügung und sichert den konstanten Partialdruck. Bei der Rückreaktion kann

freigesetzter Wasserdampf über ein Rückschlagventil in die Abzugshaube entweichen. Das Rückschlagventil erfüllt die Funktion eines Differenzdruckreglers und verhindert zugleich den Eintritt von Fremdgasen durch die Ausströmöffnung. Der Stickstoffeintrag in die Reaktionszone dient der Vermeidung der ungewollten Carbonatbildung und dem effektiven Wasserdampfaustrag. Der Wärmeaustrag für die Entladung bzw. Wärmeeintrag für die Beladung wird von einem Luftstrom gewährleistet. Dazu wird entfeuchtete Druckluft durch einen Gasheizer temperiert, definiert durch die Stegplatten des Reaktors geleitet und nach einer Abkühlstrecke dem Abzug zugeführt.

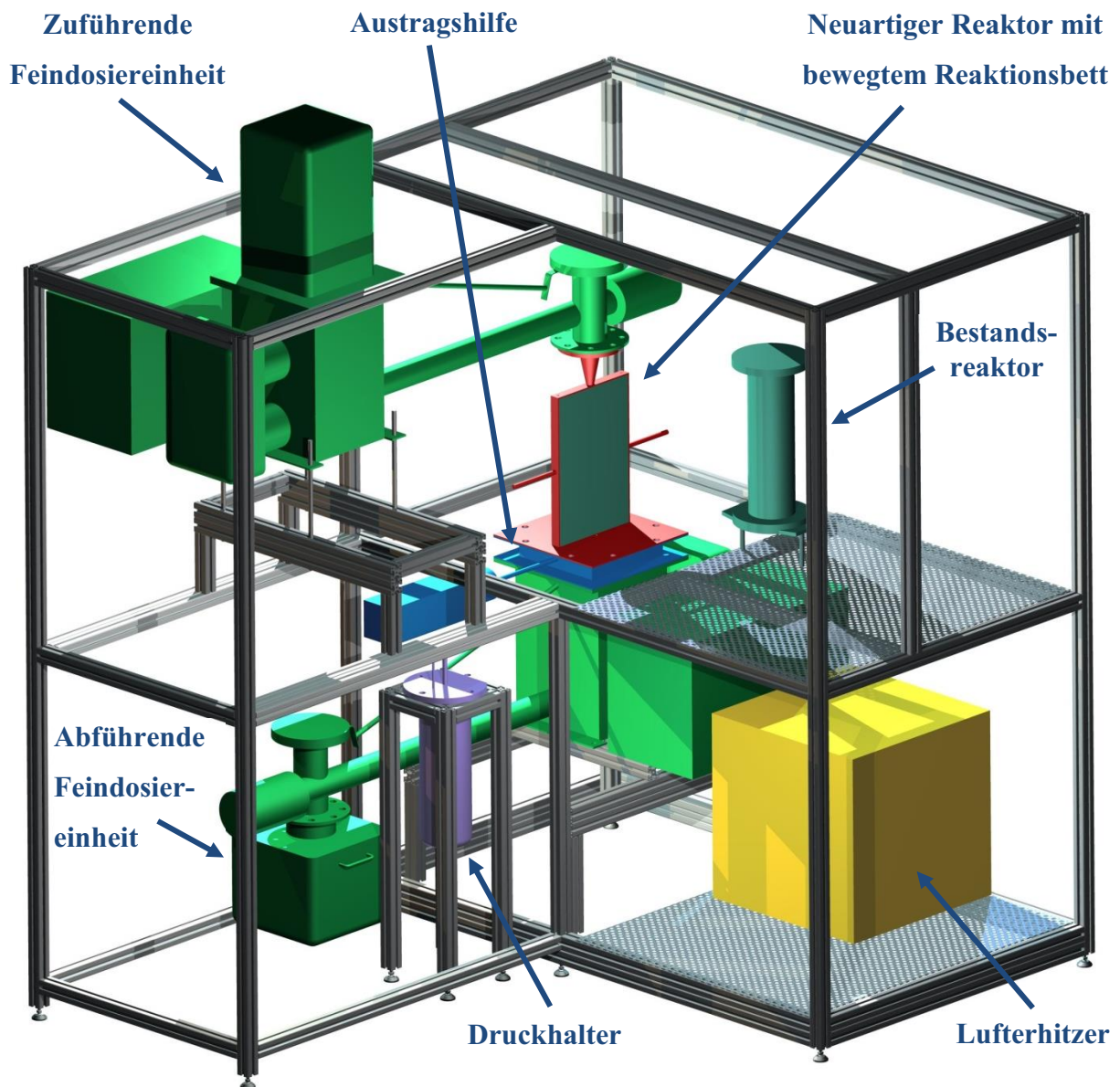


Abbildung 4-9: 3D-Darstellung des Teststandes (ohne Schaltschrank und Verrohrung)

Die Aufheizung des Reaktors auf Betriebsbedingungen und die Temperierung bestimmter Stoffströme und Anlagenteile übernehmen Heizschnüre. Der zugeführte Stickstoffstrom wird durch ein elektrisch beheiztes Rohr temperiert. Die Berechnung der Aufheizstrecke ist in Anlage A.3 aufgezeigt. Da ein bestehender Reaktor zur Untersuchung der Charakteristika chemischer Speichermaterialien eingebunden werden soll, ist für dessen Versorgung eine Kaskadenschaltung um die Massestromregler (MFC) vorgesehen. Die gesamte Teststandumgebung wird aus Aluminium-Strangpressprofilen von Item[®] errichtet und aus Sicherheits-, Wärmeschutz- und Staubschutzgründen mit 8-mm-Plexiglas[®] verglast, was zudem die gezielte Absaugung der erwärmten, möglicherweise staubigen Teststandluft ermöglicht. Aufgrund der Platzverhältnisse wird eine L-Anordnung gewählt. Damit sind die heißen Reaktoren von einer Seite zugänglich, während an der gegenüberliegenden Seite das Befüllen und Entleeren der Fördereinrichtungen vorgenommen werden kann (Abbildung 4-9).

4.3.2 Entwurf des Druckhalters

Wie bereits in 3.3 erläutert, bedarf es zur Regelung der Gleichgewichtstemperatur eines bestimmten Reaktionsdruckes. Diesen möglichst konstanten Wasserdampfdruck innerhalb des Systems soll der im Folgenden beschriebene Druckhalter sicherstellen. Da bei der Entladung des Speichers zeitgleich Wasserdampf für die exotherme Reaktion benötigt wird, fällt die Wahl einer geeigneten Druckregelstrategie auf eine indirekt wirkende Temperaturregelung.

Ein mit destilliertem Wasser²³ gefüllter, geschlossener Metallbehälter wird über außen liegende Heizschnüre definiert erhitzt, wonach sich gemäß Dampftafel (Anlage A.5) ein bestimmter Dampfdruck im System einstellt. Der Regelung wird dazu die Flüssigkeitstemperatur mittels Thermoelement übergeben. Im Reaktor wird sich ein geringfügig höherer Druck einstellen, da weitere Gase am Gesamtdruck partizipieren. Ein in die Regelung eingebundener Drucksensor am Reaktoreintritt ermöglicht die Abschätzung des Mengenanteils von Fremdgasen im System. Zu Beginn eines Versuches wird die Anlage mit Stickstoff gespült. Es verdrängt sonstige Fremdgase, welche die Reaktion behindern könnten. Stickstoff stellt damit die Hauptkontamination des Systems dar, wirkt der chemischen Reaktion gegenüber aber inert. Es ist zu beachten, dass Stickstoff den Dampfstrom behindern und damit Diffusionsproblemen bei der Hydratisierung verursachen kann.

²³ Destilliertes Wasser bezeichnet durch Verdampfung und anschließende Kondensation hergestelltes gereinigtes, demineralisiertes und entionisiertes Wasser. Die Verwendung dieses Reinwassers verhindert eine Verkalkung der Anlage, was sinkende Wärmeübergänge zur Folge hätte.

Die Konstruktion des Druckhalters genügt nachstehenden Anforderungen (Anlage A.4):

- Behälter aus rostfreiem Edelstahl mit einem Fassungsvermögen von 5 Liter
- Druckbeständigkeit von 0,5 bar bis 2 bar (absolut) bei 110 °C thermischer Belastung
- Dimensionierung der Heizleitung auf eine Verdampfungsmenge von 250 g/h
- Anschluss einer 12 mm – Wasserdampfleitung und Möglichkeit zum Einführen des Thermoelements zur Regelung
- Einrichtung zum Befüllen

Um den Füllstand im Behälter einsehen zu können, wird ein Bypassanzeiger aus transparentem, bis 250 °C temperaturbeständigem Kunststoffschlauch angebaut (Abbildung 4-10). Trotz Dämmung werden die Dampfleitungen zum Reaktor beheizt, um eine Kondensation zuverlässig zu verhindern.



Abbildung 4-10: Druckhalter mit Füllstandanzeiger, Isolierung und Regeltechnik

4.3.3 Ausführung der Elektro- und Messtechnik

Die Elektrotechnik dient als notwendige Hilfsttechnik und soll aufgrund ihrer Unabdingbarkeit kurz beleuchtet werden. Grundlage für die anknüpfende Verdrahtung des Teststandes stellt die Erstellung eines Stromlaufplanes dar (Anlage A.6). Ausgehend von den geplanten Verbrauchern erfolgt die Auslegung in Richtung der Einspeisung. Die Verbraucher werden zu Gruppen zusammengefasst und erhalten unterschiedliche Schutz-²⁴ und Steuereinrichtungen²⁵. Daraus ergibt sich die gesamte Verschaltung des Teststandes, die in einem Schaltschrank²⁶ Platz findet.

Die meisten verbauten Komponenten erzeugen Abwärme. Entsprechend ihrer Verlustleistung sind sie von unten nach oben aufsteigend angeordnet. Um die maximal zulässige Temperatur von 45 °C einzuhalten, steuert ein Wächter²⁷ den installierten Filterlüfter. Dieser bläst bodennah ein, sodass er einen Überdruck im Schaltschrank schafft. Stäube werden damit ferngehalten. Nach diagonalen Überströmung aller Bauteile verlässt die warme Abluft deckennah den Schrank.

Aufgrund der nötigen Frequenzumrichter²⁸ für die eingesetzten Motoren kommt es zu betriebsbedingten Ableitströmen zur Erde. Es ist daher erforderlich, den Teststand mit einem 300-mA-Fehlerstromschutzschalter (Brandschutz) auszurüsten und als Festanschluss auszuführen. Zur Gewährleistung der Personensicherheit überwacht ein zusätzlicher 30-mA-Fehlerstromschutzschalter²⁹ alle anderen Bauteile. Weiterhin erzeugen Frequenzumrichter elektromagnetische Störsignale, die sich im Raum ausbreiten und sensible Messtechnik beeinflussen können. Zudem wirken sie stark belastend auf das vorgeschaltete Netz. Beide Erscheinungen fallen unter den Begriff der EMV³⁰-Problematik und spiegeln sich in diversen Vorkehrungen beim Schaltschranksaufbau³¹ wider.

²⁴ Verwendung finden Notaus-Schalter, FI-Schutzschalter, Motorschutzschalter und Leitungssicherung.

²⁵ Zum Einsatz kommen elektro-mechanische Relais/Leistungsschalter und rein elektrische Halbleiterschütze.

²⁶ Kompaktschaltschrank der Fa. Rittal, Maße B1000 x H760 x T300 mm

²⁷ Die Parametrierung des Temperaturwächters ist in Anlage A.1 dargestellt.

²⁸ Bauteil zur Erzeugung einer in Amplitude und Frequenz veränderlichen Wechselspannung für die Drehzahlsteuerung von Asynchronmaschinen

²⁹ Forderung gemäß DIN VDE 0100-100

³⁰ Elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) bezeichnet die technische und rechtliche Problematik der ungewollten, gegenseitigen Beeinflussung elektronischer Bauteile durch elektromagnetische Erscheinungen. Die Einhaltung gewisser Grenzwerte ist normativ geregelt.

³¹ Umschließende Einhausung der Frequenzumrichter mittels gelochter Schirmbleche, niederimpedante Erdung, Schirmung aller Leistungskabel nach den Umrichtern, Vorschalten von Netzfiltern (Drosseln)

Die Auswahl der elektrischen Leitungen erfolgt ähnlich einer hydraulischen Rohrnetz-berechnung. Als wohl wichtigste Eigenschaft eines Leiters wird sein Querschnitt betrachtet, weshalb das Vorgehen für dessen Auswahl beispielhaft in Anlage A.7 dargestellt ist. Folgerichtig verjüngen sich die Leitungsquerschnitte in Richtung der Verbraucher allmählich. Jede dieser Verengungen erfordert einen passenden Leitungsschutzschalter. Er dient dem Schutz des fortfolgenden Leiters vor Überschreiten der maximal vorgesehenen Nennbelastung.

Der Teststand verfügt über Thermoelemente vom Typ K³², die auf der Nutzung des thermoelektrischen Effekts nach SEEBECK basieren. Die erzeugten Thermospannungen liegen im Millivolt-Bereich und müssen daher in geschirmten Leitungen geführt und möglichst nah an der Messstelle in weniger empfindliche Normsignale konditioniert werden. Die absolute Temperatur kann erst durch eine Vergleichsstelle³³ bekannter Temperatur und unter Zuhilfenahme der thermospannungsbezogenen Differenz zur Messstelle berechnet werden. Die Grundfehlergrenze nach Kalibrierung liegt bei +/- 1 K.

Zur Durchflussmessung und -regelung ist Messtechnik von Bronkhorst[®] verbaut. Zwei verschiedene MFC ermöglichen unterschiedliche Fluide und Messbereiche. Die Geräte basieren auf der thermischen (kalorimetrischen) Durchflussmessung, wobei die Kenntnis des Fluids unabdingbar ist.

Die Druckmessung übernimmt ein SKE 10.0 der ADZ Nagano GmbH. Er basiert auf dem piezoresistiven Messprinzip und findet sich durch die Halbleiterdünnschichttechnologie in der Genauigkeitsklasse 1 % wieder.

Zur Prozessvisualisierung wird eine rechnerbasierte Bedienoberfläche in 'Simatic WinCC' eingerichtet. Neben der Darstellung aller Sensorwerte, wird mit hinterlegten Logiken die Steuerung des Speicherprozesses möglich. Beispielweise werden die Heizschnüre durch PID-Regler automatisch auf die jeweils vorgegebenen Sollwerte geregelt.

³² 'Typ K' bezeichnet eine Materialpaarung von Nickelchrom und Nickel, welche durch eine annähernd lineare Kennlinie in weitem Temperaturbereich (-270 °C bis 1370 °C) überzeugt.

³³ Vergleichsstelle bezeichnet den polrichtigen Übergang üblicher Kupferkabel auf die Thermodrähte des Thermoelements (entsprechend ihres Typs). Die Temperatur der Vergleichsstelle wird üblicherweise mit einem klassischen Widerstandsthermometer bestimmt.

5 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN

5.1 Versuchsdurchführung

Nach erfolgreichem Aufbau der Fördereinrichtung und Parametrierung der zugehörigen Frequenzumrichter (Anlage A.8) beginnt die experimentelle Untersuchung des Fließverhaltens von modifiziertem Ca(OH)_2 . Um dieses optisch zu analysieren, wird ein Reaktormodell aus Acrylglas verwendet. Es weist identische Abmessungen wie der metallische Reaktor auf. Die Vorversuche geschehen bei Umgebungstemperatur. Das Verhalten bei hohen Temperaturen lässt sich über die Stoffcharakteristik abschätzen und wird als annähernd gleich angenommen. Die Untersuchung erfolgt mit Calciumhydroxid, da es weniger reaktionsfreudig als Calciumoxid ist und damit den Umgang erleichtert.



Abbildung 5-1: Fotografie des transparenten Modellreaktors für Fließversuche

Ziel der Versuche ist ein stationärer Betrieb beider Fördereinheiten, sodass sich ein beinahe gefüllter Reaktor mit gleichmäßigem Massenfluss einstellt. Indikator dafür ist beispielsweise eine horizontal wandernde Pulverschicht. Um diese sichtbar zu machen, wird bei Bedarf rot eingefärbtes Pulver zugegeben. Die Experimente sollen zum einen die Eignung des Speichermaterials für das gewählte Verfahren prüfen, zum anderen Erfahrung im Umgang mit der Anlage für die „Heißversuche“ bringen. Bei Tests mit chemischer Reaktion wird die Reaktortemperatur bis zu 550 °C betragen und eine Einsicht in den Reaktionsraum wird nur noch sehr eingeschränkt von oben über das Schauglas der Feindosiereinheit möglich sein. Daher muss das Fließverhalten innerhalb des Reaktors zuvor bekannt sein. Die „Kaltversuche“ bilden damit die Voraussetzung für die Realisierung des ersten thermochemischen Speichers mit bewegtem Reaktionsbett im Hochtemperaturbereich.

5.2 Betrieb der Fördereinheiten

Die obere Feindosiereinheit wird mit der Frequenzeinstellung $f = 50 \text{ Hz}$ betrieben. Die Zuführung des Schüttgutes erfolgt quasikontinuierlich. Aufgenommene Kalibriergeraden lassen den Massestrom in Abhängigkeit der Antriebsfrequenz bestimmen (Abbildung 5-2). Allerdings zeigt sich, dass Verweilzeit und Füllhöhe des Pulvers im Lagerbehälter Auswirkung auf dessen Schüttdichte haben. Das beeinflusst wiederum den Massenstrom. Der erste Effekt der Verweilzeit ist in der Fachliteratur als Zeitverfestigung bekannt und bezeichnet die Zunahme der Druckfestigkeit in Schüttungen bei andauernder Lagerung in Ruhe. Die Füllhöhe als zweiter Effekt beeinflusst die Verfestigungsspannung und spiegelt sich letztendlich in der Schüttgutdichte wieder. Gerade bei feinen Pulvern sind die Haftkräfte im Verhältnis zu Gewichtskräften der Partikel so groß, dass sie in Behältern stabile Schüttungen mit großer Porosität bilden können [36]. Bei der oberen Fördereinheit ist der Vorratsbehälter zumeist zur Hälfte oder geringer gefüllt. Die Mischeinrichtungen lockern das Material daher gut auf. Die untere Fördereinheit hingegen staut das Pulver über eine Höhe von bis zu 400 mm auf, was die Schüttdichte vergrößert. Das Rührwerk verdichtet das Pulver hier zumeist, anstatt es aufzulockern. Abbildung 5-2 verdeutlicht dieses Verhalten. Fazit ist, dass das Zusammenspiel der Wirkungen von Zeitverfestigung und Füllhöhe die Porosität und damit den Massestrom stark schwanken und schwer vorhersagen lässt.

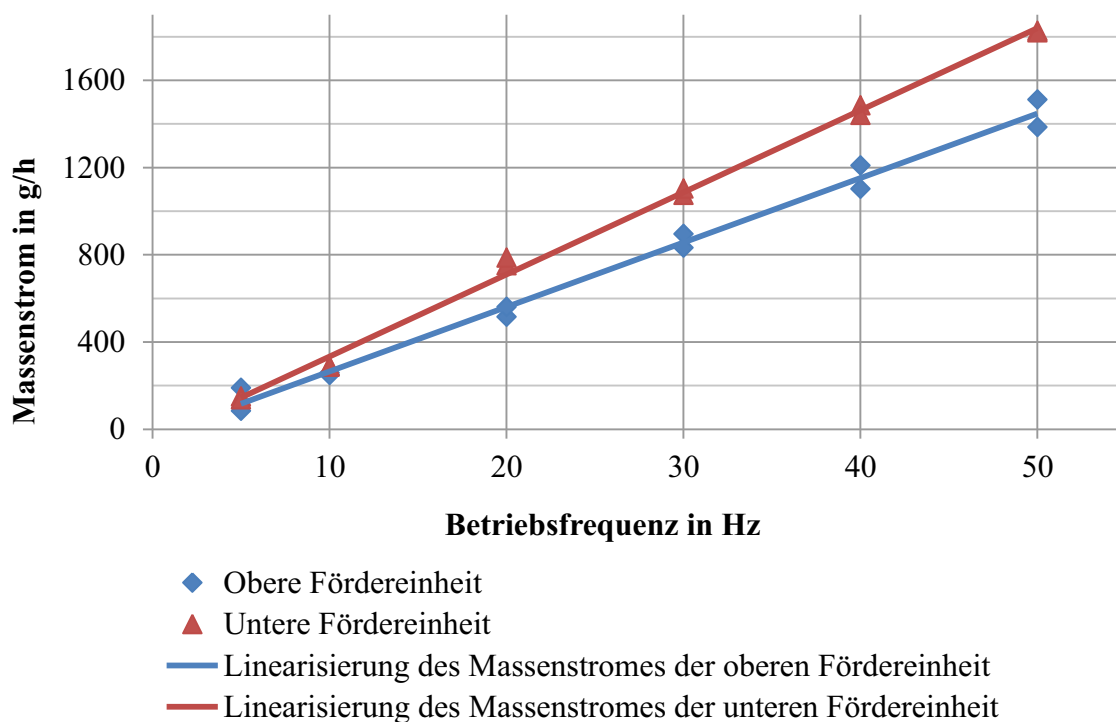


Abbildung 5-2: Kalibriermessungen der Feindosiereinheiten (Anlage A.9)

Am Ende der Förderschnecke rieselt das Schüttgut über einen Trichter mittig in den Reaktorspalt und fällt zunächst bis in den Trog der unteren Förderschnecke. Ist dieser gefüllt, bildet sich im Reaktorspalt ein erwartet flacher Schüttkegel aus. Die kinetische Energie führt zwangsweise zu einer Verdichtung im Aufprallbereich. Bei stationärem Betrieb wird der Reaktor allerdings vollgefüllt sein, was diesen Effekt aufhebt und somit nur ein Problem beim sogenannten Anfahren des Reaktors spielt.

Nach Befüllen der Anlage beginnt die Bettbewegung durch Betrieb beider Förderschnecken mit $f = 10$ Hz. Der Reaktor ist dann zu etwa zwei Drittel gefüllt, um die Bewegung der Pulverfront anfangs auch ohne Einfärbung erkennen zu können. Der Reaktorspalt ist orthogonal zur Förderrichtung angeordnet und die Mischeinrichtungen (Paddel) bewegen sich gemäß den Herstellervorgaben.



Abbildung 5-3: Versuchsergebnis bei unveränderter Fördereinheit (Mischpaddel aktiv, Reaktor orthogonal)

Beim Abtransport des Schüttgutes durch die untere Fördereinheit zeigen sich nach kurzer Zeit Probleme. Die Auflockerungspaddel verdichten das Pulver im Trog zunehmend. Es bilden sich Hohlräume und kanalartige Vertiefungen. Von oben wird stetig Pulver

nachgefördert. Der Reaktorspalt wird alternierend gefüllt und ungleichmäßig entleert. Nach etwa 30 Minuten erreicht die Verdichtung im unteren Trog ihr Maximum. Trotz identischer Einstellung fördert die untere Fördereinheit im Vergleich zur oberen einen erheblich größeren Massenstrom. Erst bei über dreifacher Geschwindigkeit sind die Massenströme in etwa gleich. Da die Paddel sich im Uhrzeigersinn drehen, wälzen sie das Schüttgut am Reaktorboden von links nach rechts um (Abbildung 5-3). Auf der linken Seite entsteht dadurch eine Vertiefung, in den von Zeit zu Zeit Spaltmaterial aus dem Reaktor nachrutscht. Die Pulverfront schrägt sich zunehmend nach links ab. Der Versuch wird zunächst unterbrochen, da das Entleerungsverhalten so nicht reproduzierbar ist.

Der dominierende Einfluss der rotierenden Paddel auf die horizontale Ausprägung der Pulverfront soll durch die Drehung des Reaktors um 90° abgeschwächt werden. Der Reaktorspalt befindet sich bei Fortsetzung des Versuches also parallel zur Förderrichtung. Ziel ist es, dass die untere Förderschnecke über die gesamte Länge des Troges gleichmäßig Pulver aufnimmt, abtransportiert und somit eine waagerechte Pulverfront im Reaktorspalt generiert. Am Schneckenende füllen sich die Gewindegänge vollständig mit Material. Die gefüllten Gewindegänge bewegen sich axial durch den Trog bis zum Eintritt in das Förderrohr. Aufgrund der gleichmäßigen Steigung der Schneckengänge kann kein weiteres Material aus dem restlichen Trograum aufgenommen werden und der Materialabtransport geschieht beinahe ausschließlich oberhalb des Schneckenendes. Es bildet sich eine Totzone ohne Materialaustrag (Abbildung 5-4). Die eingesetzten Mischpaddel sollen dieses Verhalten in der Praxis unterbinden, indem sie das Pulver innerhalb des Troges umwälzen.

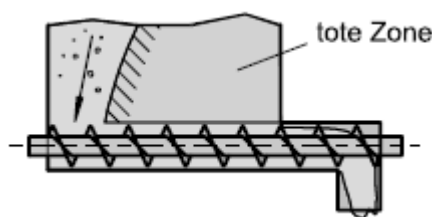


Abbildung 5-4: Problematik der konstanten Förderkapazität bei Schneckenförderern [36]

Zur besseren Sichtbarkeit wird das zufließende Pulver rötlich eingefärbt. Nach einiger Zeit bildet sich ein Kanal, in denen das rote Pulver nach unten wandert (Abbildung 5-5). Die dargestellte Kanalströmung tritt exakt im Bereich der versetzten Flügel der hinteren Mischeinrichtung auf. Dieses Phänomen wird als exzentrisches Fließen bezeichnet. In einem anderen Versuch wird gleiches Verhalten an dem in Förderrichtung weiter vorn positionierten Rührwerk beobachtet. Die Pulverfront rutscht also immer seitlich ab. Bevorzugt wird die

Seite, an der eines der rotierenden Paddel lokal zuerst Pulver abgreift. Die entstehende Vertiefung wird durch nachrutschendes Pulver aus dem Reaktorspalt verfüllt. Diese Pulverbewegung erzeugt eine nach außen gerichtete Schubspannung, die den Bereich seitlich des Kanals verfestigt. Der Kanal stabilisiert sich damit und prägt sich bis zur gezeigten Form aus.

Der Versuch wird beendet, da der herstellerbelassene Aufbau keinen homogenen Schwerkraftfluss verwirklicht. Dieser ist zwingend notwendig, um jedem Partikel die gleiche Verweilzeit im Reaktor zu garantieren. Andernfalls gelangt unreakiertes Speichermaterials in den Sammelbehälter, was im Sinne einer hohen Speicherdicht nicht Ziel der Anlage sein kann. Ein stationärer Betrieb des Hochtemperaturreaktors wird durch die jetzige Anlagenkonfiguration nicht ausreichend sichergestellt.



Abbildung 5-5: Versuchsergebnis bei unveränderter Fördereinheit (Mischpaddel aktiv, Reaktor parallel)

Das bestehende Konzept wird weiter verfolgt. Zur Erzielung des homogenen Pulverflusses wird eine Optimierung der bestehenden Förderanlage angestrebt und nachstehend beschrieben.

5.3 Optimierung der Fördereinheiten

5.3.1 Inaktive Mischpaddel

Um das Zusammenspiel von Mischpaddel und Förderschnecke besser zu verstehen, werden die Auflockerungseinbauten von der Antriebswelle entkoppelt. Sie sind damit unbewegt. Ein Ausbau aus dem Trog ist nur irreparabel durchführbar. Bei den Versuchen dieses Kapitels ist der Reaktorspalt orthogonal zur Förderschnecke positioniert, um Probleme des exzentrischen Fließens zu umgehen.

In 5.2 wurde bereits auf die theoretischen Nachteile der nicht-konischen Förderschnecke eingegangen. Dieses vermutete Verhalten kann auch im Experiment gezeigt werden. Die Schneckengänge werden am Ende der archimedischen Schraube durch Schwerkraftfluss vollgefüllt. Nur dort erfolgt der Pulverabtransport. Infolgedessen entsteht an dieser Stelle eine einseitige Entleerung im Trog, die sich in Förderrichtung ausbreitet (Abbildung 5-4). Ab einem kritischen Ausmaß übersteigt die Schubspannung die Verfestigungsspannung und das aufgestaute Pulver im Reaktorspalt rutscht instantan in den entstandenen Hohlraum. Der Reaktor ist dann nahezu leer. Für den realistischen Einsatzfall bedeute dies einen sofortigen Abfall der Leistung und Austritt von nicht vollständig reagiertem Speichermaterial. Ein zuverlässiger, regelbarer Speicher ist damit nicht zu realisieren.

Abhilfe können hier konstruktive Ansätze aus der Schüttguttechnik schaffen. Der Abzug von Schüttgut aus nur einem Teilbereich der Austragsöffnung ist dort ein bekanntes Problem von Schneckenförderern. Zur Vermeidung muss die stetige Zunahme der Förderkapazität in Austragsrichtung geschaffen werden. Folgende zwei Abhilfen stünden zur Diskussion (Abbildung 5-6): kontinuierlich zunehmende Schneckensteigung (a) und abnehmender Kerndurchmesser in Förderrichtung (b). Allerdings ist keine dieser Optimierungen in jetziger Anlage eine Option, sondern würde die Anschaffung komplett neuer Fördereinheiten bedeuten.

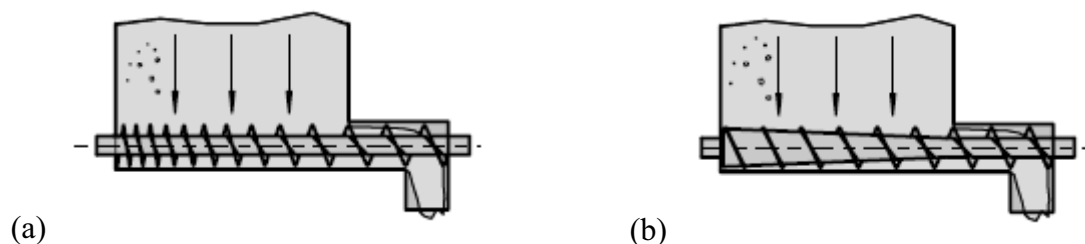


Abbildung 5-6: Ausführung von Schneckenförderern für steigende Förderkapazität [36]

Da sich das Verhalten des Schüttgutes im Trog als komplex erweist, soll das Pulvervolumen reduziert werden. Der Trog weist eine Grundfläche von 250 mm x 250 mm auf. Darauf befindet sich der Reaktor mit einem Spaltmaß von 250 mm x 20 mm. Es kann also theoretisch auf 92 % des Trogvolumens verzichtet werden. Das bietet für spätere Heißversuche auch Vorteile hinsichtlich weniger Materialeinsatz und schnellerer Anlagenvorwärmung, was zu erheblicher Zeitersparnis beim Anfahrprozess führen würde. Um das zu erzielen, wird der Schneckentrog durch einen passgenauen Einbau aus Plexiglas® verjüngt (Abbildung 5-7). Der Förderschnecke wird dadurch — in vertikaler Fortsetzung des Reaktorspaltes — nur noch in einem 20 mm breiten Bereich Material zugeführt. Damit ähnelt die Anordnung einem planaren, keilförmigen Silo, weshalb Theorien der Schüttguttechnik ableitbar sind. Auf eine Berechnung nötiger Auslaufquerschnitte und Mindestneigungen der Trogwand für einen gesicherten Massenfluss wird aufgrund fehlender Materialeigenschaften, wie z.B. Wandreibungskoeffizienten, aber verzichtet. Da der Trog wenig anpassbar ist, wird der Versuch stattdessen einmal mit Minimal- ($\Theta_{eb} = 17^\circ$) und einmal mit Maximalneigung ($\Theta_{eb} = 39^\circ$) durchgeführt. Diese Grenzen gibt die Geometrie des Troges vor.



Abbildung 5-7: Verjüngender Einbau im Schneckentrog mit Minimalneigung ($\Theta_{eb} = 17^\circ$)

Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Welle der Mischeinrichtung im Strömungsbereich befindet. Folglich bildet sich bei der Füllung des Reaktorspaltes im Strömungsschatten ein

Hohlraum, dessen Einfluss auf den Spaltfluss im Reaktor aber als vernachlässigbar eingestuft wird. Auf der Welle selbst bildet sich ein Schüttkegel.

Der Massenfluss stellt sich nicht ein und es bilden sich erneut Kanäle (Abbildung 5-8). Bei der Untersuchung stellt sich heraus, dass beide Konfigurationen der Wandneigungswinkel zu Brückenbildung neigen. Dabei kommt es zur Formung eines stabilen Gewölbes über der Auslassöffnung, was den Pulverzufluss zur Austraghilfe unterbindet. Auch durch äußeres Aufbringen von Vibrationen kann die Haftung des Schüttgutes nicht dauerhaft überwunden werden. Das dauerhafte Einbringen von Vibrationen soll aufgrund verstärkter Materialbeanspruchung, sinkender Permeabilität aufgrund steigender Schüttdichte und erhöhter parasitärer Leistung möglichst vermieden werden.



Abbildung 5-8: Versuchsergebnis mit verjüngendem Einbau (Mischpaddel inaktiv, Reaktor orthogonal)

Die erfolgte Modifikation sollte den Einfluss der Mischvorrichtung im Trog und die ungleichmäßige Materialaufnahme der Förderschnecke unterbinden und die Komplexität der Vorgänge beim Pulveraustrag minimieren. In der bestehenden Förderanlage lässt sich mit dem Ansatz einer Silonachbildung kein Massenfluss generieren.

5.3.2 Modifizierte Mischpaddel

Wie gezeigt kann die Fördereinrichtung weder hinsichtlich der Förderschnecke noch bezüglich des Schneckentrogs ausreichend konstruktiv verändert werden. Daher wird sich erneut den Austragshilfen zugewandt. Es wird an die Ergebnisse von 5.2 angeknüpft, bei denen sich der Reaktor parallel zur Förderrichtung befindet, die Mischpaddel rotieren und der Trog vollständig mit Pulver gefüllt ist.

Die abgewinkelten „Flügel“ der Auflockerungspaddel werden durch blechartige Einbauten miteinander verbunden (Abbildung 5-9). Das soll die Kanalbildung des ersten Optimierungsversuches vermeiden. Deren tangentialer Anstellwinkel wird zwischen 0° und 15° variiert, sodass sich verschiedene effektive Stauflächen hinsichtlich der tangentialen Mischwirkung einstellen. Bei Winkeln über 15° ist die verdichtende Wirkung auf die Schüttung zu stark. Zusätzlich werden weitere Stege an den „Armen“ der Auflockerungspaddel angebracht. Sie dienen einer homogenen, auch im Inneren des Troges wirksamen Auflockerung des Schüttgutes. Zuletzt erfolgen unterschiedliche Varianten einer Verdrillung der beiden Mischpaddel zueinander. Dieses Vorgehen soll den Einfluss der einseitigen Schneckenförderung kompensieren. Die Verdrillung erfolgt daher in der Weise, dass sich im Drehsinn der Paddel ein Rücktrieb des Pulvers einstellt. Der am Schneckenende entstehende Hohlraum würde dann durch Pulver aus dem gesamten Reaktorspalt verfüllt.



Abbildung 5-9: Modifizierung der Rührwerke durch zusätzliche Einbauten

Die Reproduzierbarkeit bei Fließversuchen mit Schüttgütern ist — anders als bei rheologischen Messungen mit Newtonschen Fluiden — oft schwierig, da das Fließverhalten z.B. von den Vorbeanspruchungen des Materials sowie der statistischen Lage der einzelne Partikel im gesamten Pulver anhängt. So wird teils eine homogene Reaktorströmung erreicht, teils ergibt sich Kanalbildung und/oder ein exzentrischer Ausfluss (Abbildung 5-10). Eine eindeutige Reproduzierbarkeit ist bei keiner bisher vorgestellten Variante erreicht worden. Die Fördergeschwindigkeit zeigt diesbezüglich einen entscheidenden Einfluss auf das Pulververhalten. Bei hohen Fördergeschwindigkeiten und somit schnellen Bewegungen der Mischpaddel bleibt das Pulver im Reaktorbett ständig in Bewegung und die Wirkung der Partikelmodifikation sorgt für fluidähnliches Verhalten. Sinkt dagegen die Geschwindigkeit und das Pulver im Reaktorspalt kommt zur Ruhe, tritt eine Zeitverfestigung ein und die Fließfähigkeit wird deutlich verschlechtert, was zu inhomogenem Ausfließen führt. Erkenntnis dieses Experiments ist, dass die diffuse Wirkung der Mischeinrichtungen es nahezu unmöglich macht, das Pulververhalten im Reaktorspalt zuverlässig vorherzusagen.



Abbildung 5-10: Versuchsergebnis mit modifizierten Mischpaddeln (Mischpaddel aktiv, Reaktor parallel)

5.4 Erkenntnisse

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keiner der vorgestellten Ansätze das gewünschte Pulververhalten in der Anlage realisiert. Die Zuführung und Reaktorbeschickung funktionieren zuverlässig. Für den Abtransport sind die Förderschnecken in derzeitiger Konfiguration nur bedingt geeignet. Sie generieren keine homogene Pulverströmung im Reaktorspalt. Je nach Reaktoranordnung äußert sich stets einer der beiden, sich überlagernden Effekte stärker: Einseitiger Schneckenabzug oder Verdichtung/Hohlraumbildung durch die Mischpaddel.

Besonders die Verdichtung des Pulvers im Trog ist ein Problem. Aufgrund der Porosität im Schüttgut von ca. 90 % [47] bewirken die Mischeinrichtungen schätzungsweise eine über dreifache Verdichtung. Zeitverfestigung bei Anlagenstillstand erhöht diesen Effekt. Diese Umstände können zu erheblichen Schwierigkeiten bei den Heißversuchen führen. Zentrales Problem stellen hier die Feindosiereinheiten in Kombination mit der Kompressibilität des Schüttgutes dar. Da sich diese Stoffeigenschaft nicht hinreichend beeinflussen lässt, wird ein neues Verfahren für den Pulverabtransport untersucht.

6 FINALES KONZEPT DES VERSUCHSSTANDES

6.1 Lösungsansätze für den Massenfluss

Wie zuvor gezeigt, erweist es sich gemäß der Materialeigenschaften des Speichermaterials als schwierig, die homogene Bewegung des gesamten Reaktionsbettes herzustellen. Aufgrund der Kompressibilität des Mediums wird eine Separierung von Dosierung aus dem Reaktorspalt heraus und Förderung in den Vorratsbehälter angestrebt. Der Zu- und Abtransport aus dem Reaktionsraum erfolgt weiterhin mit den vorhandenen Feindosiereinheiten. Der Massenfluss im Reaktor wird durch eine gesonderte Vorrichtung erzeugt, die im Folgenden „Austragshilfe“ genannt wird. Dieser Apparat wird sich unmittelbar unter dem Reaktorspalt und damit zwischen Reaktor und unterem Schneckentrog befinden.

Identifizierte Möglichkeiten einer Austragshilfe

In der Verpackungsindustrie sind Rotationsklappen häufig anzutreffen (Abbildung 6-1). Sie sind simpel und kommerziell verfügbar, aber übliche Lösungen besitzen zu lange Schwenkzeiten. Zudem besteht bei einseitiger Förderung durch die Schaufelwirkung die Gefahr des inhomogenen Austrages. Schlitzschieber und Zellenradschleusen ermöglichen eine sehr genaue Dosierung. Erstere arbeiten diskontinuierlich und zeitkritisch, letztere können stetig betrieben werden. Die Ansätze (b) und (c) werden genauer untersucht.

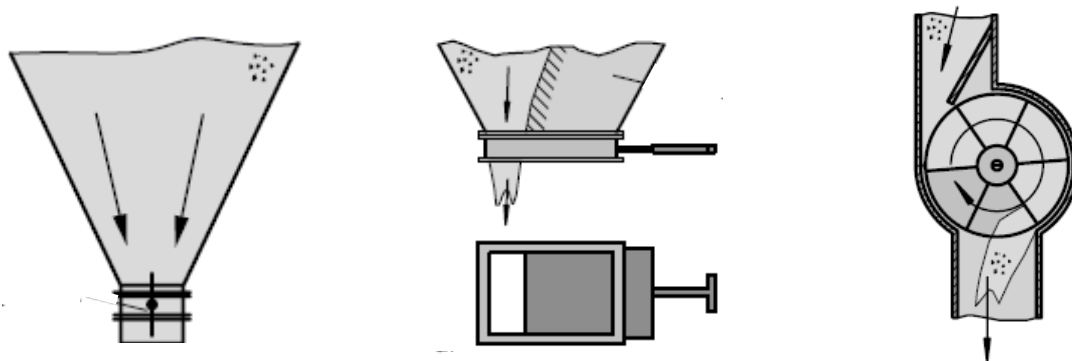


Abbildung 6-1: Austragshilfen der Silotechnik: (a) Rotationsklappe, (b) Schlitzschieber, (c) Zellenradschleuse [36]

Schlitzschieber

In einem einfachen Testversuch wird ein geschlitzter Blechstreifen zwischen Reaktor und Trog positioniert (Abbildung 6-2). Der Reaktor wird voll mit Pulver gefüllt. Ein wechselndes Entlanggleiten des 20 mm breiten Schlitzes bringt ein zufriedenstellendes Ergebnis. Mit jeder

Bewegung von einer Endposition zur anderen wird am Reaktoraustritt quasi „eine Pulverschicht abgeschnitten“. Die Bewegung des Pulverbettes ist damit horizontal hervorragend gleichverteilt aber sukzessiv. Durch die kurzen Bewegungsintervalle entsteht eine gewisse Steigerung der Schüttgutdichte.

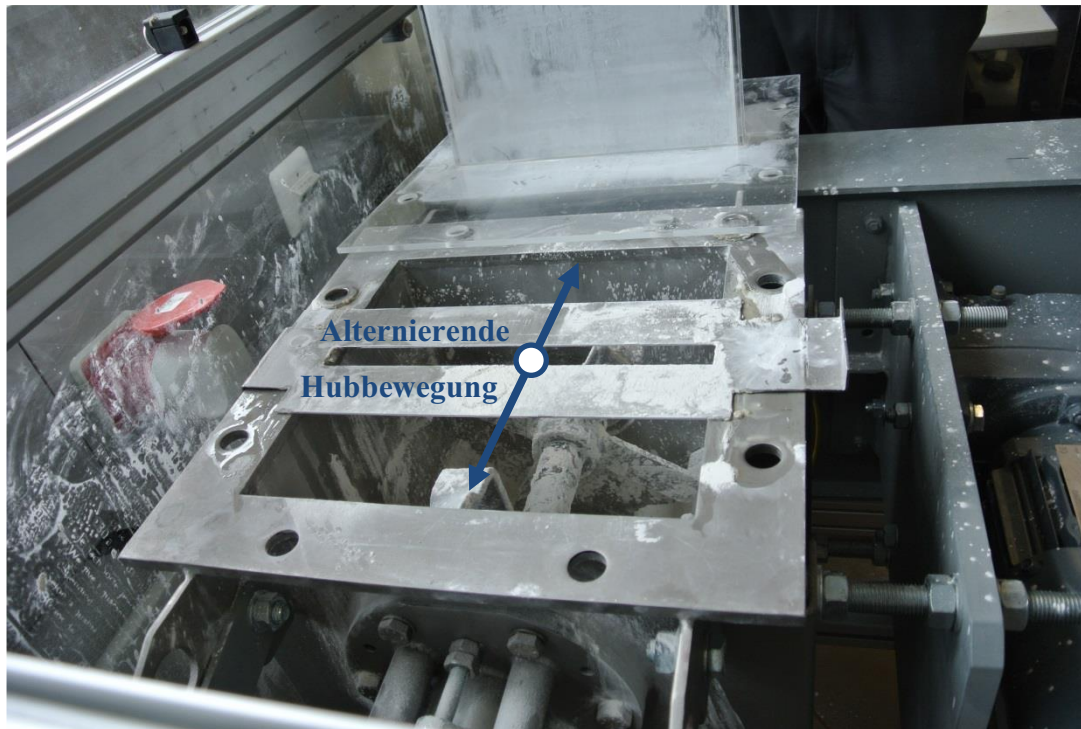


Abbildung 6-2: Versuchsmodell eines Schlitzschiebers als Austragshilfe

Die Dosiermenge pro Hub ist direkt von der Hubgeschwindigkeit des Schiebers und dessen Schlitzbreite abhängig. Der gesamte Pulverinhalt des Reaktors (ca. 2 l) soll in 40 min einmal ausgetauscht werden. Die angestellten Berechnungen (Anlage A.10) ergeben für effektive Öffnungszeiten im Bereich von 50 – 500 ms Geschwindigkeiten von 0,8 – 0,08 m/s. Aufgrund der kurzen Beschleunigungsstrecke treten hohe Beschleunigungen von bis zu 2 m/s^2 auf.

Überlegungen zur technischen Machbarkeit dieses Ansatzes zeigen einige Problemstellungen auf. Die Linearbewegung muss zwangsweise in eine Drehbewegung transformiert werden, da eine Abdichtung bei solch hoher Dynamik und Temperatur nur radial mit vertretbarem Aufwand zu verwirklichen ist. Ein Zahnstangenantrieb ist der Dynamik des Systems nur als Sonderanfertigung gewachsen. Für Laborversuche zeigt sich diese Lösung nach Recherchen und Anfragen als zu aufwendig und kostenintensiv. Für Versuche in größerem Maßstab, beispielweise einem Pilotprojekt, birgt der Ansatz die Attraktivität einer einfachen Hochskalierung. Bei größeren Reaktoren und der parallelen Anordnung mehrerer Reaktorspalte könnte der Schlitzschieber in Form einer Schlitzplatte alle Reaktorspalte

gleichzeitig und homogen dosieren. Es wäre nur ein Antrieb notwendig. Ein permanent-erregter Linearantrieb könnte die nötige Dynamik und Präzision aufbringen. Die Abdichtung der kurzen Linearbewegung kann durch Metallbälge erfolgen.

Zellenradschleuse

Eine für Laborversuche bessere Option stellt die Umsetzung einer Zellenradschleuse dar. Dort sorgt eine stetige, portionsweise Förderung für den erwünschten Massenfluss. Zunächst werden Vorversuche unternommen.

- Eine glatte Welle ($d = 41,4 \text{ mm}$) wird mit einem gewollten Spalt von $1,5 \text{ mm}$ unter dem Reaktor positioniert (Abbildung 6-3). Bei gleichförmiger Umdrehung benetzt das Pulver die Welle mit einer geschlossenen Schicht. Das von oben nachfließende Pulver dient als Schabkante und reinigt die Welle von Pulverresten, welche nicht durch die Schwerkraft abfallen. Durch eine Vergrößerung der Rauigkeit³⁴ lässt sich die Dicke der Pulverschicht steigern.



Abbildung 6-3: Anordnung einer glatten Welle mit erhöhter Oberflächenrauigkeit unter dem Reaktorspalt

- Als Nächstes wird eine Kammerwelle spaltfrei unter dem Reaktorspalt angeordnet (Abbildung 6-4). Für einen zentrischen Ausfluss wird eine wechselnde Rechts-Links-Rotation getestet. Die Pulverströmung bildet sich gleichmäßig aus. Auch eine gleichförmige Umdrehung in eine Richtung zeigt keinen einseitigen Abtransport. Die wechselnde Hin- und Herbewegung ist nicht obligatorisch.

³⁴ Durch Aufkleben von Sandpapier auf die Welle wird eine gesteigerte Rauigkeit erreicht.



Abbildung 6-4: Positionierung einer zweizelligen Kammerwelle unter dem Reaktorspalt

- In den Reaktorspalt wird eine Zahnwelle eingebracht ($d = 19,8 \text{ mm}$, Zellenzahl 6, Abbildung 6-5). Unabhängig der Drehrichtung stellt sich eine homogene Pulverströmung ein. Die kleinen trapezförmigen Kammern entleeren das Pulver gleichmäßig in den Trog.



Abbildung 6-5: Querschnitt und Einbaulage der sechszelligen Zahnwelle im Reaktorspalt

Eine glatte Welle eignet sich bedingt für die Heißversuche, da das Spaltmaß zwischen Welle und Reaktor ausschlaggebend für die Dosierung ist. Die thermische Ausdehnung bei $\Delta T > 500 \text{ K}$ erschwert die Genauigkeit einer Auslegung erheblich. Auch die Kammerwelle birgt einige Nachteile. So ist die Dosierung verhältnismäßig grob, die Abdichtung bei Wechselstellung problematisch und die Dreh- und Pulverbewegung diskontinuierlich. Zeitverfestigung und Silodruck können die Leerung der Kammern behindern. Die Zahnwelle bringt hingegen Vorteile wie präzise Dosierung in Abhängigkeit der kontinuierlichen Drehzahl und gute Abdichtung über den Umfang mit sich. Die Konstruktion der Austragshilfe wird daher auf Basis einer Zahnwelle erstellt. Es werden Vorkehrungen getroffen, in der Austragshilfe auch andere Zellenradformen einzusetzen. Ein Wechsel auf die Kammerwelle ist damit leicht durchführbar.

6.2 Gestaltung der Austragshilfe

Zur Aufnahme der Zahnwelle wird ein Rahmen gefertigt (Abbildung 6-6). Er wird zwischen Reaktor und Schneckentrog platziert und mit den bereits vorhandenen Grafitdichtungen abgedichtet. Die obere Feindosiereinheit wurde bei ihrer Installation in die Teststandsumgebung zweckmäßig auf Gewindestangen montiert, sodass die Höhenverstellung der 180 kg schweren Einheit um 60 mm möglich ist. Der Reaktorspalt wird nahtlos um 59 mm fortgesetzt. Dazu werden zwei Bleche an die Bodenplatte angeschweißt, deren Abstand entsprechend der Breite des Reaktorspalts exakt 20 mm beträgt.

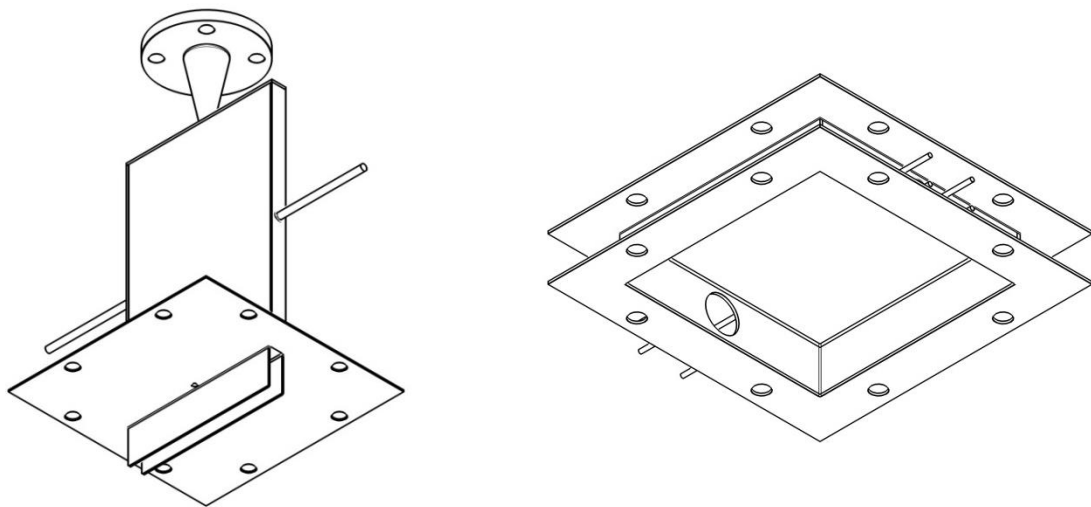


Abbildung 6-6: Spaltverlängerung am Reaktorboden und Anbaurahmen für die Austragswelle

Aus fertigungstechnischer Sicht ist eine Teilung der Welle von Vorteil. Für den möglichen Austausch des transportierenden, mittleren Wellenteils (Zahn- oder Kammerwelle) wird dies letztlich notwendig. Demnach besteht die Welle aus drei Teilen: Loslagerteil, Mittelteil und Festlager-/Antriebsteil. Die Verbindung erfolgt über eine entsprechende Passung. Die Fixierung zur Drehmomentübertragung übernehmen durchgehende Gewindestifte.



Abbildung 6-7: Explosionsdarstellung der dreiteiligen Zahnwelle mit optionaler Kammerwelle

Es ist angestrebt, nur eine Wellendurchführung als Dichtstelle zu erhalten, weshalb die Lager innerhalb des Reaktorraumes angeordnet werden. Dort herrschen derart hohe Temperaturen, dass keine Schmierung möglich ist. Die erfolgte Recherche für eine geeignete Lagerung der Zahnwelle führt zum Einsatz vollkeramischer Kugellager. Sie sind schmierfrei, besitzen ein erhöhtes Lagerspiel und keinen Käfig, was für die staubbelastete Reaktionszone von Vorteil ist. Die Abdichtung der Wellendurchführung übernimmt eine Stopfbuchspackung mit Dichtringen aus Grafit. Mehrere dieser Ringe werden mithilfe einer Brille so gepresst, dass ihre radiale Ausdehnung die Abschließung des Reaktorraums auf der Welle gewährleistet.

Die Lagerhalter werden über Gewindebolzen am Rahmen verschraubt und erzeugen damit die nötige Pressung auf deren Dichtringe. Das Lager am Ende der Welle wird als Los-, das andere als Festlager ausgeführt. Die nötige Einschränkung der axialen Freiheitsgrade erfolgt durch Sicherungsringe aus Edelstahl. Wo immer es möglich ist, wird der Reaktorwerkstoff verwendet, um eine einheitliche Temperatúrausdehnung zu erzielen. Die Paarung Keramik-Edelstahl erfordert besondere Aufmerksamkeit bei der Passungswahl. Da sich die Ausdehnungskoeffizienten³⁵ erheblich unterscheiden, muss die Welle einen deutlich kleineren Durchmesser aufweisen, als bei normaler Lagerauswahl. Andernfalls kommt es zum Klemmen oder gar Sprengen des Keramiklagers. Eine thermische Ausdehnungsanalyse³⁶ hilft bei der Passungsfindung. Die Passung Außenring-Lagerbock wird bewusst weiter gefasst, da andernfalls ein Zusammenbau mit thermischem Weiten des Lagerbocks erforderlich würde. Die geringe Drehzahl und Belastung erlauben eine Umfangslast auf dem Außenring, insofern sich dieser mit dem Innenring drehe. Die Leichtläufigkeit des Lagers in Zusammenspiel mit der erzeugten Haftreibung wird dies jedoch höchstwahrscheinlich verhindern. Sämtliche Konstruktionszeichnungen können in Anlage A.11 eingesehen werden.

Bei der Auswahl eines geeigneten Antriebs sind zunächst die benötigten dynamischen Anforderungen zu ermitteln. Tabelle 6-1 zeigt die erforderlichen Drehzahlen. Da Motoren in der Regel schnell drehen, ist ein Getriebe mit hoher Untersetzung notwendig. Die Prozesskraft kann damit ohne Probleme aufgebracht werden. Als Anhaltspunkt wird der Motor mit einem Drehmoment von 10 Nm dimensioniert. Bei der Zahnwelle läuft der Antrieb gleichförmig, bei der Kammerwelle stoppt er hingegen nach jeweils einer halben Umdrehung. Damit kommt die Anforderung einer Positionskontrolle hinzu. Aus allen Kriterien wird ein Getriebe-Servomotor der Fa. Siemens als geeignet identifiziert.

³⁵ Ausdehnungskoeffizienten: $\alpha_{\text{Edelstahl}} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Keramik}} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

³⁶ Die Analyse erfolgt mit der Software Solid Works (Anlage A.2)

Tabelle 6-1: Drehzahlauslegung des Wellenantriebs der Austragshilfe

Größe	Zahnwelle	Kammerwelle
Schüttdichte	$\rho_{\text{Schütt}} = 400 \text{ kg/m}^3$	
Massenstrom	$\dot{m}_{\text{min}} = 250 \text{ g/h} \dots \dot{m}_{\text{max}} = 1000 \text{ g/h}$	
Volumenstrom	$\dot{V}_{\text{min}} = 625 \text{ cm}^3/\text{h} \dots \dot{V}_{\text{max}} = 2500 \text{ cm}^3/\text{h}$	
Pulvervolumen je Umdrehung	$V = 15,213 \text{ cm}^3/\text{U}$	$V = 45,307 \text{ cm}^3/\text{U}$
Drehzahl	$n_{\text{min}} = 0,68 \text{ min}^{-1} \dots n_{\text{max}} = 2,74 \text{ min}^{-1}$	$n_{\text{min}} = 0,23 \text{ min}^{-1} \dots n_{\text{max}} = 0,92 \text{ min}^{-1}$

Die Verbindung von Antriebs- und Reaktorwelle erfordert eine Kupplung. Diese soll nach Möglichkeit einen großen lateralen, axialen und angularen Versatze zulassen, Wärmeleitung behindern und selbst ausreichend temperaturbeständig sein. Eine Federstegkupplung aus Edelstahl erfüllt diese Anforderungen.

Nach Fertigstellung der Austragshilfe wird der Nachweis in einem Kaltversuch erbracht (Abbildung 6-8). Zur späteren Anordnung des Antriebs befindet sich der Reaktor parallel zur Förderrichtung der Feindosiereinheiten. Die Welle wird zunächst durch einen von Hand regelbaren Übergangsmotor angetrieben. Es stellt sich ein hervorragender Massenfluss ein. Die geringe Dickenausdehnung des Spaltes von nur 20 mm verhindert die Ausprägung eines exzentrischen Pulverabzugs durch die Rotation. Die horizontale Bewegung der Pulverfront ist präzise über die Drehzahl der Zahnwelle steuerbar. Der Massenfluss des Speichermaterials im Reaktor ist damit reproduzierbar hergestellt. Dem ersten Heißversuch des Reaktormodells steht nichts mehr im Wege.

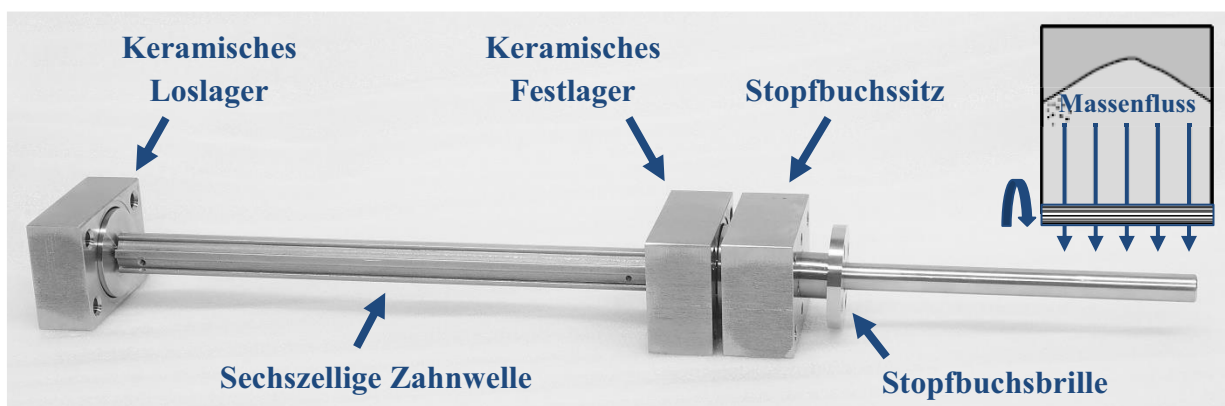


Abbildung 6-8: Fotografie der gefertigten Austragshilfe (ohne Anbaurahmen)

7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Großtechnisch wirtschaftliche Wärmespeicher sind notwendig, um den Anteil solarer Energieerzeugung an der sich wandelnden Versorgungsstruktur zu erhöhen und die Effizienz von Industrieprozessen zu steigern. Hier bestechen thermochemische Energiespeicher durch hohe Speicherdichten. Das Reaktionssystem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist mit dessen Betriebstemperatur von 400 – 600 °C für oben genanntes Einsatzfeld geeignet.

Die Machbarkeit eines direkt durchströmten Reaktors wurde bereits demonstriert. Dieses Konzept verursacht einen großen Druckverlust, weshalb es in derzeitiger Form unwirtschaftlich für größere Dimensionen ist. Ein indirekter Reaktor besitzt hingegen einen schlechten Wärmeübergang, was in der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Speichermaterials begründet liegt. Experimentelle Untersuchungen an einem Festbettreaktor mit 25 kg Speichermaterial korrespondierten mit den theoretischen Modellen und Erwartungen. Die kritische Barriere bei der Hochskalierung eines solchen Speichers ist dessen Proportionalität von Leistung und Kapazität. Ein neuer Ansatz verfolgt daher die Bewegung des Reaktionsbettes. Damit soll erstmals ein Reaktor mit entkoppelter Leistung und Kapazität geschaffen werden. Zudem sollen Nachteile des Reaktionssystems durch das neue Reaktordesign umgangen werden.

In vorliegender Arbeit wurde das neue Reaktordesign festgelegt und ein Teststand für dessen Erprobung geplant und errichtet. Die Leistung des weiterentwickelten Reaktors wird durch seine Baugröße und die damit verbundenen Wärmeübertragerflächen bestimmt und limitiert. Dahingegen ist die Kapazität von der Größe der eingesetzten Vorratsbehälter abhängig. Im Vergleich zum festen Reaktionsbett kann bei großen Kapazitäten ein Reaktor mit bewegtem Bett kleiner ausfallen, insofern die Leistungen identisch sind. Zudem ist die Nennleistung, welche kleiner oder gleich der Maximalleistung ist, durch Verringerung des Massendurchsatzes einstellbar.

Der Reaktor wurde mit planer Geometrie entworfen und mit großen wärmeübertragenden Stegplatten ausgestattet. Die Spaltweite bietet mit 20 mm ein Optimum zwischen Wärmeübergang und Fließfähigkeit. Damit sollte der Nachteil der schlechten Wärmeleitung des Reaktionsmaterials minimiert und eine hohe Leistungsdichte ermöglicht werden. Zudem wurde durch die vertikale Anordnung des Reaktorspaltes ein Schwerkraftfluss ermöglicht, was eine geringe parasitäre Leistung während des Betriebs bedeutet. Bei Prüfung der technischen Realisierbarkeit zeigte sich, dass das Speichermaterial aufgrund dessen kohäsiven Verhaltens nur durch 10 Masseprozent Fließhilfsmittel bei Umgebungstemperatur zuverlässig

zu transportieren und durch den Reaktorspalt zu befördern ist. Die Partizipation dieses Additivs an der chemischen Reaktion wird gerade eingehend untersucht.

Für die Dosierung des Reaktionsmaterials wurden spezielle Förderschnecken mit Auflockerungspaddeln verwendet. Diese Feindosiereinheiten gewährleisteten allerdings keinen gleichmäßigen Massenfluss durch den Reaktor. Trotzdem zeigten sie sich weiterhin erforderlich, für Transport und Aufheizung des Speichergutes vom Depot in die Reaktionszone und für die gasdichte Abdichtung des Reaktionsraumes gegenüber der Umgebung. Da sich die Kompressibilität des Speichermaterials als dessen kritische Materialeigenschaft erwies, wurde eine separate Austrageinheit entwickelt. Fließversuche an einem Schaureaktor identifizierten einen Schlitzschieber als erfolgsversprechend. Dessen hohe Dynamik gestaltete eine Umsetzung im Labormaßstab allerdings schwierig. Die umgesetzte Konstruktion der Austrageinheit basiert daher in abgewandelter Form auf einer Zellenradschleuse. Kernstück bildet hierbei eine Zahnwelle. Diese Unterbaueinheit ermöglicht eine präzise Steuerung des Massenflusses und trägt das Speichergut gleichmäßig aus. Damit ist es nach anfänglichen Problemen gelungen, einen steuerbaren, homogenen Schwerkraftfluss im verfolgten Reaktorkonzept zu verwirklichen. Gleichzeitig erfüllt die günstige Geometrie einen hervorragenden Wärmeübergang und kostengünstige Skalierbarkeit.

Alle Vorbereitungen sind damit abgeschlossen, um den Reaktor zeitnah bei Arbeitstemperatur zu betreiben. Der erste thermochemische Energiespeicher mit bewegtem Reaktionsbett steht damit nach Inbetriebnahme der Kaltversuche vor der Untersuchung des Materialsverhaltens im heißen Zustand. Bei Reaktionstemperatur sind die Eignungsnachweise von Reaktordesign und Austrageinheit noch zu erbringen. Außerdem erfordert die Anlage eine umfassende Untersuchung der Betriebscharakteristik, auch zur Validierung numerischer Modelle. Des Weiteren muss der Gastransport in thermochemischen Speichermaterialien besser verstanden und analytisch beschrieben werden, um einen Großspeicher zuverlässig betreiben zu können.

Aufgrund der vielversprechenden Laborversuche und dem hohen Potential des Reaktionssystems steht eine Umsetzung des Speicherkonzepts im Pilotmaßstab in Aussicht. Hierfür empfiehlt sich ein Schlitzschieber, da die hochdynamische Antriebseinheit dafür technisch umsetzbar und im Großmaßstab vermutlich kosteneffizienter als eine Kammerwelle zu verwirklichen wäre. Der thermochemische Großspeicher auf Basis von Calciumoxid/-hydroxid für die solare Kraftwerkstechnik oder industrielle Abwärmenutzung wäre durch die Entkopplung von Leistung und Kapazität deutlich wirtschaftlicher zu betreiben und eine kommerzielle Umsetzung vorstellbar.

LITERATUR- UND QUELLENVERZEICHNIS

- [1] *Abedin, A.; Haji, R.; Marc A.*: „Closed and open thermochemical energy storage: Energy- and exergy-based comparisons“, In: *Energy*, Bd. 41 (2012), Nr. 1, S. 83–92
- [2] *Bales, C.*: „Thermal Storage with the Thermo-Chemical Accumulator (TCA)“, Solar Energy Research Center SERC, Dalarna University College, Borlänge, Sweden (2006)
- [3] *Barin, I.*: „Thermochemical data of pure substances“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim [u.a.] (1993)
- [4] *Bauer, T.; Breidenbach, N.; Pfleger, N.; Laing, D.; Eck, M.*: „Overview of molten salt storage systems and material development for solar thermal power plants“, In: *World Renewable Energy Forum*, Denver, Colorado (2012)
- [5] *Bauer, T.; Laing, D.; Tamme, R.*: „Recent Progress in Alkali Nitrate/Nitrite Developments for Solar Thermal Power Applications“, In: *Molten Salts Chemistry and Technology*, MS9, Trondheim, Norway (2011)
- [6] *Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Website)*: „Europa beim Klimaschutz weiterhin Vorreiter — EU-Klimapaket vom Europäischen Parlament verabschiedet“ (2009), http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/umwelt_09_02_klimapaket.pdf (Stand: 20.11.2013)
- [7] *Dieterich, M.*: „Simulation und Dimensionierung eines thermochemischen Energiespeichers im Technikumsmaßstab“, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2012)
- [8] *DLR (Website)*: „Züblin AG und DLR entwickeln Energiespeicher für Solarkraftwerke“ (2008), http://www.dlr.de/desktopdefault.aspx/tabid-80/7422_read-13498 (Stand: 13.11.2013)
- [9] *DLR (Website)*: „DLR-Speicherkonzept für Solarkraftwerke mit E.ON-Forschungspreis ausgezeichnet“ (2010), http://www.dlr.de/desktopdefault.aspx/tabid-6224/10236_read-26786 (Stand: 13.11.2013)
- [10] *Schaube, F.*: „Untersuchungen zur Nutzung des CaO/Ca(OH)₂-Reaktionssystems für die thermochemische Wärmespeicherung“, Dissertation, Universität Stuttgart (2012)
- [11] *Feldhoff, J. F.; Schmitz, K.; Eck, M.; Laing, D.; Ortiz-Vives, F. Schnatbaum-Laumann, L.; Schulte-Fischedick, J.*: „Comparative system analysis of parabolic trough power plants with DSG and oil using integrated thermal energy storage“, In: *SolarPACES*, Granada, Spain (2011)
- [12] *Heindl, E.*: „Der Lageenergiespeicher“, In: *3. Fachkonferenz Energiespeicher für Deutschland*, Düsseldorf (2013)
- [13] *Herrmann, U.; Kelly, B.; Price, H.*: „Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants“, In: *Energy*, Bd. 29 (2004), Nr. 5–6, S. 883–893
- [14] *IEA*: „Energy Technology Perspectives — Pathways to a Clean Energy System“, International Energy Agency (2012)
- [15] *Kato, Y.; Yamada, M.; Kanie, T.; Yoshizawa, Y.*: „Calcium oxide/carbon dioxide reactivity in a packed bed reactor of a chemical heat pump for high-temperature gas reactors“, In: *Nuclear Engineering and Design*, Bd. 210 (2001), Nr. 1–3, S. 1–8

- [16] *Kearney, D.; Kelly, B.; Herrmann, U.; Cable, R.; Pacheco, J.; Mahoney, R.; Price, H.; Blake, D.; Nava, P.; u. a.:* „Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field“, In: *Energy*, Bd. 29 (2004), Nr. 5–6, S. 861–870
- [17] *Koch, L. M.:* „Experimentelle Untersuchung zu Wärme- und Stofftransportvorgängen in einem Testreaktor zur thermochemischen Wärmepeicherung“, Diplomarbeit, Fachhochschule Gießen-Friedberg (2010)
- [18] *Laing, D.; Bahl, C.; Bauer, T.; Fiss, M.; Breidenbach, N.; Hempel, M.:* „High-Temperature Solid-Media Thermal Energy Storage for Solar Thermal Power Plants“, In: *Proceedings of the IEEE, Institute of Electrical and Electronics Engineers* (2011)
- [19] *Laing, D.; Bahl, C.; Bauer, T.; Lehmann, D.; Steinmann, W.-D.:* „Thermal energy storage for direct steam generation“, In: *Solar Energy*, Bd. 85 (2011), Nr. 4, S. 627–633
- [20] *Laing, D.; Bauer, T.; Breidenbach, N.; Hachmann, B.; Johnson, M.:* „Development of high temperature phase-change-material storages“, In: *Applied Energy*, Bd. 109 (2013), S. 497–504
- [21] *Laing, D.; Eck, M.; Hempel, M.; Johnson, M.; Steinmann, W.-D.; Meyer-Grünefeldt, M.; Eickhoff, M.:* „High Temperature PCM Storage for DSG Solar Thermal Power Plants Tested in Various Operating Modes of Water/Steam Flow“, In: *SolarPACES, Marrakech, Morocco* (2012)
- [22] *Laing, D.; Tamme, R.; Steinmann, W.-D.; Maïke, J.:* „Energiespeicherung — Schlüsseltechnologie für ein zeitgemäßes Energiemanagement“, In: *IKZ Fachplaner* (2011), Nr. 03/2011, S. 12–16
- [23] *Levitskij, E. A.; Aristov, Y. I.; Tokarev, M. M.; Parmon, V. N.:* „Chemical Heat Accumulators: A new approach to accumulating low potential heat“, In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Bd. 44 (1996), Nr. 3, S. 219–235
- [24] *Li, T.; Wang, R.; Kiplagat, J. K.; Kang, Y.:* „Performance analysis of an integrated energy storage and energy upgrade thermochemical solid–gas sorption system for seasonal storage of solar thermal energy“, In: *Energy*, Bd. 50 (2013), S. 454–467
- [25] *Lucas, K.:* „Thermodynamik: Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen“, Springer-Verlag, 7. Aufl., Berlin, Heidelberg (2008)
- [26] *Haas, M.:* „Gastransport in thermochemischen Speichermaterialien“, In: *Institutskolloquium TPT des DLR, Stuttgart* (2013)
- [27] *Martin, C.; Bauer, T.; Müller-Steinhagen, H.:* „An experimental study of a non-eutectic mixture of KNO_3 and NaNO_3 with a melting range for thermal energy storage“, In: *Applied Thermal Engineering*, Bd. 56 (2013), Nr. 1–2, S. 159–166
- [28] *Molenda, M.; Stengler, J.; Linder, M.; Wörner, A.:* „Reversible hydration behavior of CaCl_2 at high H_2O partial pressures for thermochemical energy storage“, In: *Thermochimica Acta*, Bd. 560 (2013), S. 76–81
- [29] *Pointner, H.:* „Phasenwechselspeicher mit konstanter Leistungsabgabe durch Trennung von Leistung und Kapazität“, In: *Institutskolloquium TPT des DLR, Stuttgart* (2013)
- [30] *Rau, H.:* „Chemische Gleichgewichtsthermodynamik: Begriffe, Konzepte, Modelle / Lehrbuch Physikalische Chemie“, Vieweg, Braunschweig [u.a.] (1995)

- [31] *Rebhan, E.*: „Energiehandbuch: Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie ; mit 202 Tabellen“, Springer, Berlin [u.a.] (2002)
- [32] *Rohr, A.*: „Heizen und Kühlen mit dem SolarEis-Speicher“, In: IKZ Fachplaner (2008), Nr. 03/2008
- [33] *Roßkopf, C.*: „Entwicklung eines bewegten Reaktionsbetts für thermochemische Energiespeicher“, In: Institutskolloquium TPT des DLR, Stuttgart (2012)
- [34] *Roßkopf, C.*: „Entwicklung eines Reaktorkonzepts mit bewegtem Reaktionsbett“, unveröffentlichte Dissertation, Universität Stuttgart (2013)
- [35] *Schäffer Verfahrenstechnik GmbH & Co. KG (Website)*: „Produktbeschreibung der Feindosiergeräte“, <http://www.schaeffer-vt.de/index.php/de/produkte/dosieren/feindosiergeraete.html> (Stand: 15.11.2013)
- [36] *Schulze, D.*: „Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung“, Springer, Berlin [u.a.] (2006)
- [37] *Sharma, A.; Tyagi, V. V.; Chen, C. R.; Buddhi, D.*: „Review on thermal energy storage with phase change materials and applications“, In: Renewable and Sustainable Energy Reviews, Bd. 13 (2009), Nr. 2, S. 318–345
- [38] *Solar Millennium (Website)*: „Die Parabolrinnen-Kraftwerke Andasol 1 bis 3 — Die größten Solarkraftwerke der Welt“ (2011), <http://www.solarmillennium.de/deutsch/download/index.html> (Stand: 08.09.2013)
- [39] *Steiner, D. [u.a.]*: „Studie über thermische Energiespeicher für den Temperaturbereich 200 - 500 °C“, Forschungsbericht T82-105 Nichtnukleare Forschung, Bundesministerium für Forschung und Technologie (1982)
- [40] *Steinmann, W.-D.; Eck, M.*: „Buffer storage for direct steam generation“, In: Solar Energy, Bd. 80 (2006), Nr. 10, S. 1277–1282
- [41] *Stephan ; S.; Stephan ; M.*: „Thermodynamik — Band 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen“, Bd. 2, 15. Aufl., Springer, Berlin [u.a.] (2010)
- [42] *Szczukowski, C.*: „Experimentelle Untersuchung eines Reaktors zur thermochemischen Energiespeicherung für den Hochtemperatureinsatz“, Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2012)
- [43] *Tamme, R.; Bauer, T.; Buschle, J.; Laing, D.; Müller-Steinhagen, H.; Steinmann, W.-D.*: „Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation“, In: International Journal of Energy Research, Bd. 32 (2008), S. 264–271
- [44] *Trieb, F.; Müller-Steinhagen, H.; Kern, J.*: „Financing concentrating solar power in the Middle East and North Africa — Subsidy or investment?“, In: Energy Policy, Bd. 39 (2011), Nr. 1, S. 307–317
- [45] *Umweltbundesamt Österreich (Website)*: „Stand der Technik zur Kalk-, Gips- und Magnesiaherstellung — Beschreibung von Anlagen in Österreich“, Umweltbundesamt GmbH, Wien (2007), <http://www.umweltbundesamt.at> (Stand: 17.11.2013)
- [46] *Weber, R.; Dorer, V.*: „Long-term heat storage with NaOH“, In: Vacuum, Bd. 82 (2008), Nr. 7, S. 708–716
- [47] *Wessing, J.*: „Modifikation von feinkörnigen Pulvern mit Hilfe von Nanomaterialien“, Masterarbeit, Universität zu Köln (2012)

ANLAGEN

A.1. Parametrierung des Temperaturwächters (Kapitel 4.3.3)

Der Schaltschrank des Teststandes wird mithilfe eines Temperaturwächters vor Überhitzung geschützt. Der Wächter besitzt zwei schaltbare Relais (K1 und K2), denen separate Betriebsarten zugeordnet werden können. K1 dient der Ansteuerung des Filterlüfters zur aktiven Kühlung des Schaltschranks. K2 realisiert eine Alarm-Funktion und belegt eine Klemme an der CPU. Der zugehörige Temperaturfühler befindet an höchster Stelle in der Mitte des Schaltschranks. Der Wächter ist wie folgt parametriert.

Bezeichnung	Einstellung	Parameter	Parameterwert
Betriebsart K1	Kühlen	5	0
Setpoint K1	35 °C	1	35
Schaltdifferenz K1	5 K	3	5
Betriebsart K2	Alarm	6	2
Min. Alarm-Setpoint	10 °C	8	10
Max. Alarm-Setpoint	45 °C	9	45

A.2. Inhalt des beigelegten Datenträgers (Einband)

- (1) Thermische Ausdehnungsanalyse (erstellt mit Solid Works[®])
- (2) Konstruktionsdaten (erstellt mit Autodesk[®] Inventor[®])
- (3) Stromlaufpläne
- (5) Baugruppenliste zu den Stromlaufplänen
- (5) Diplomarbeit

A.3. Berechnung der Aufheizstrecke des Stickstoffstroms (Kapitel 4.3.1)

Es erfolgt eine adiabate Betrachtung. Sämtliche Stoffwerte als auch die Berechnungsformeln entstammen VDI: „VDI Wärmeatlas“, Verein Deutscher Ingenieure, Springer, Berlin [u.a.] (2006), 10. Auflage.

Formel		Ergebnis
Rohrinnendurchmesser:	d_i	0,004 m
Norm-Volumenstrom*:	$\dot{V}_N$	15 nl/min
Eintrittstemperatur des Fluids:	ϑ_E	20 °C
Austrittstemperatur des Fluids:	ϑ_A	500 °C
Wandtemperatur des Rohres**:	ϑ_W	550 °C
Mittlere Fluidtemperatur (arithmetisch):	$\vartheta_m = \frac{\vartheta_E + \vartheta_A}{2}$	260 °C
Kinematische Viskosität***:	ν	$43,19 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit***:	λ	$40,17 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Dichte***:	ρ	$0,6455 \text{ kg m}^{-3}$
Spezifische isobare Wärmekapazität***:	c_p	$1,063 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Prandtl-Zahl***:	Pr	0,7196
Exponent:	n	0,45
Ist-Volumenstrom****:	$\dot{V}_m = \dot{V}_N \cdot \frac{T_m}{T_N}$	29,28 l/min
Strömungsgeschwindigkeit:	$w = \frac{4 \cdot \dot{V}_m}{\pi \cdot d_i^2}$	38,83 m/s
Reynoldszahl:	$Re = \frac{w \cdot d_i}{\nu}$	3596,2
Intermittenzfaktor:	$\gamma = \frac{Re - 2300}{10^4 - 2300}$	0,1683
Mittlere Nußelt-Zahl:		$0,8317 \cdot Nu_{m,L,2300} + 0,1683 \cdot Nu_{m,T,10^4}$
	$Nu_m = (1 - \gamma) \cdot Nu_{m,L,2300} + \gamma \cdot Nu_{m,T,10^4}$	
	$Nu_{m,L,2300} = \left[49,371 + (Nu_{m,\vartheta,2,2300} - 0,7)^3 + (Nu_{m,\vartheta,3,2300})^3 \right]^{\frac{1}{3}}$	
	$Nu_{m,\vartheta,2,2300} = 1,615 \cdot \left(2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_i}{l} \right)^{\frac{1}{3}}$	$19,1035 \cdot \left(\frac{d_i}{l} \right)^{\frac{1}{3}}$
	$Nu_{m,\vartheta,3,2300} = \left(\frac{2}{1+22 \cdot Pr} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left(2300 \cdot Pr \cdot \frac{d_i}{l} \right)^{\frac{1}{2}}$	$28,5252 \cdot \left(\frac{d_i}{l} \right)^{\frac{1}{2}}$
	$Nu_{m,T,10^4} = \frac{0,0308/8 \cdot 10^4 \cdot Pr}{1+12,7 \cdot \sqrt{0,0308/8} \cdot \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \cdot \left[1 + \left(\frac{d_i}{l} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$	$32,7951 \cdot \left[1 + \left(\frac{d_i}{l} \right)^{\frac{2}{3}} \right]$
Nußelt Zahl:	$Nu = Nu_m \cdot \left(\frac{T_m}{T_W} \right)^n$	$0,8225 \cdot Nu_m$
Wärmeübergangskoeffizient:	$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d_i}$	$8,2600 \cdot Nu_m$
Log. Temperaturdifferenz:	$\Delta\vartheta_{ln} = \frac{(\vartheta_W - \vartheta_E) - (\vartheta_W - \vartheta_A)}{\ln \frac{\vartheta_W - \vartheta_E}{\vartheta_W - \vartheta_A}}$	203,32 K
Wärmestrom:	$\dot{Q} = \alpha \cdot \pi \cdot d_i \cdot l \cdot \Delta\vartheta_{ln}$	$21,1043 \cdot Nu_m \cdot l$
Lösungsgleichung:	$0 = \frac{4 \cdot \dot{Q}}{w \cdot \pi \cdot d_i^2 \cdot \rho \cdot c_p} + \vartheta_E - \vartheta_A$	$63,0324 \cdot Nu_m \cdot l - 480$
Gesuchte Rohrlänge	l	2,38 m

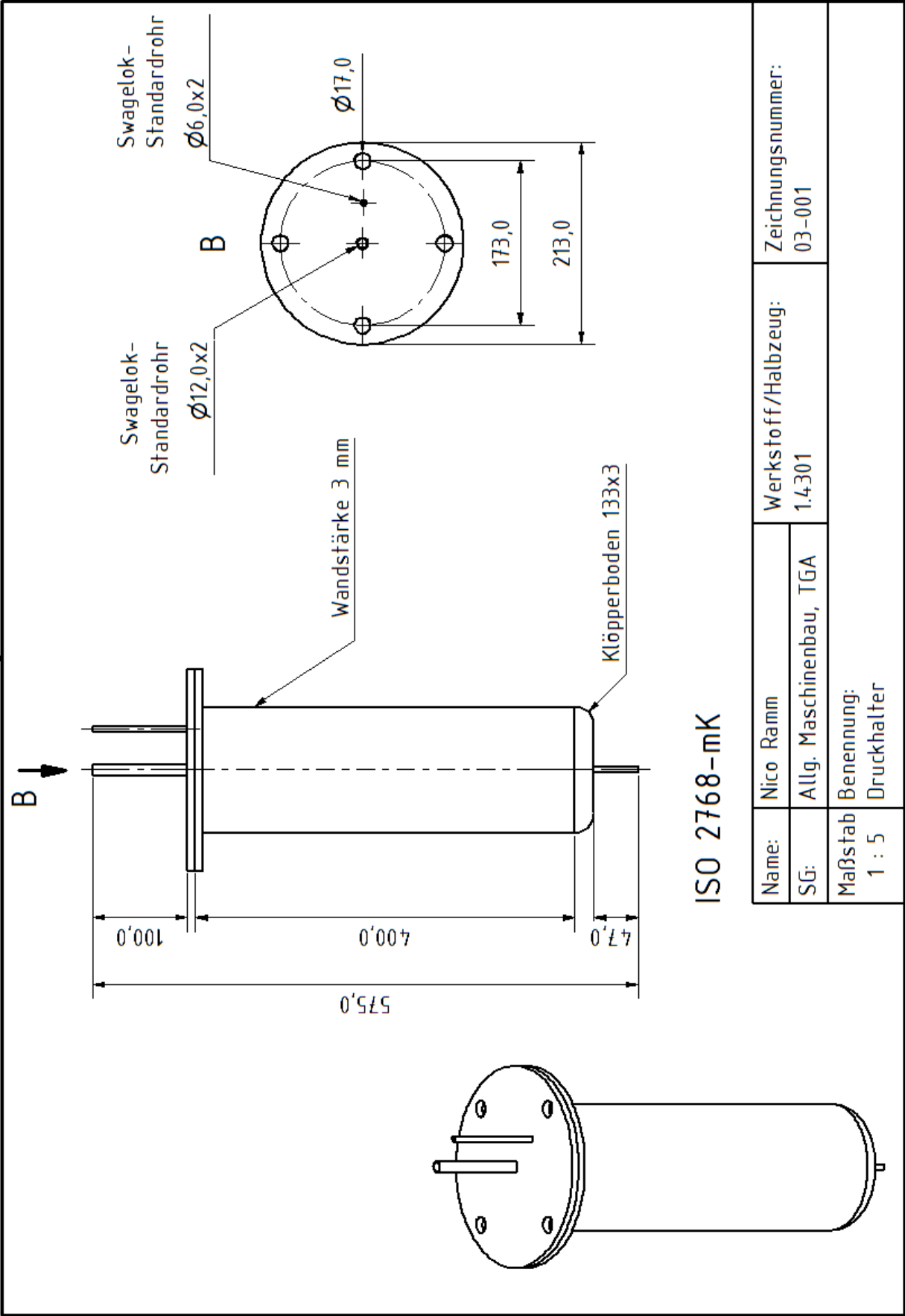
* Die Normbedingungen lauten $T_N = 273,15 \text{ K}$ und $p_N = 101325 \text{ Pa}$.

** Es erfolgt die Modellannahme einer konstanten Wandtemperatur.

*** Alle Stoffwerte beziehen sich auf Stickstoff und die mittlere Fluidtemperatur ϑ_m

**** Der Ist-Volumenstrom ergibt sich aus dem idealen Gasmodell. Der Fehler zum Realgasmodell beträgt eigenen Berechnungen zufolge weniger als 0,01 %.

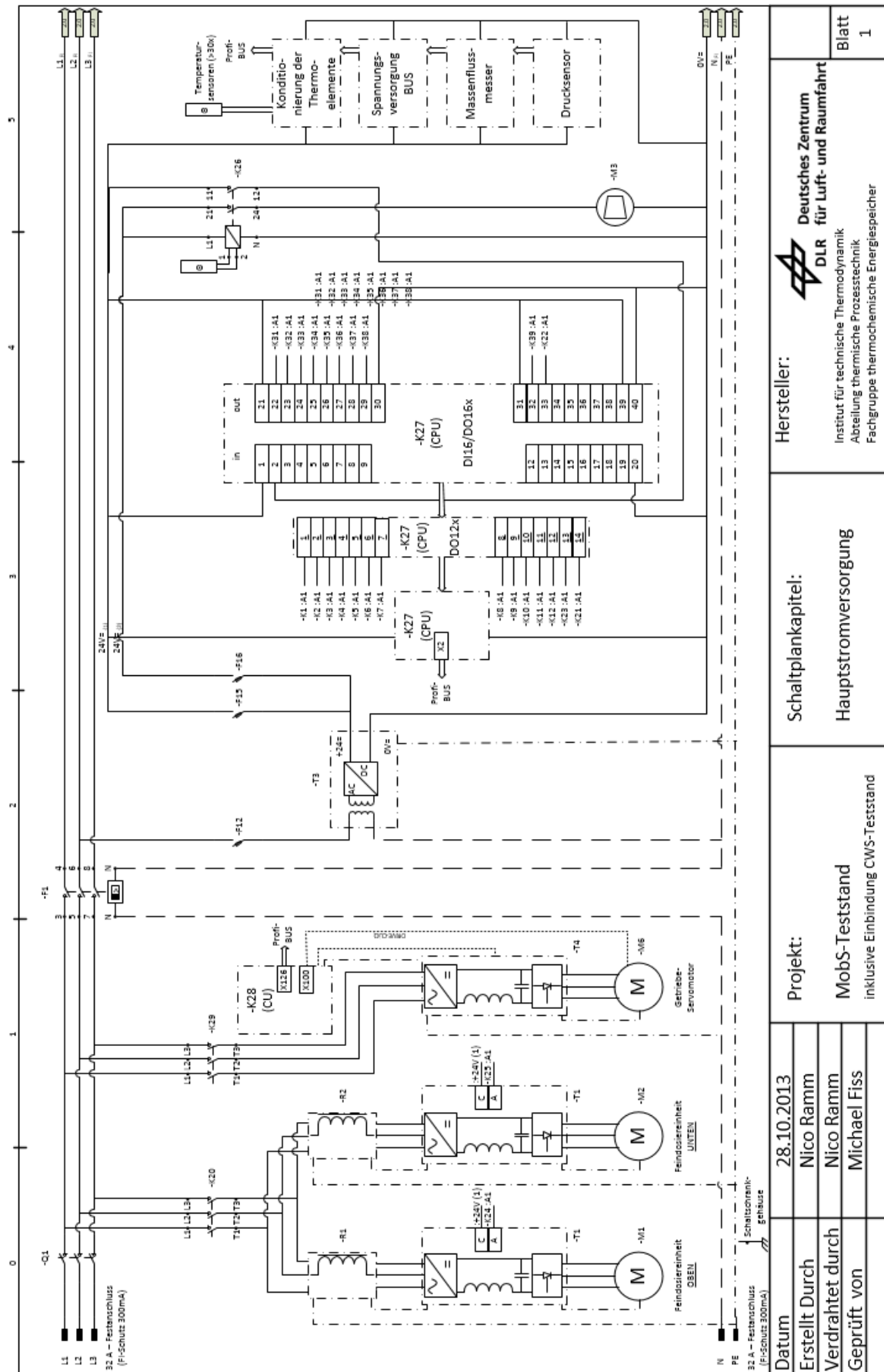
A.4. Konstruktionszeichnung des Druckhalters (Kapitel 4.3.2)

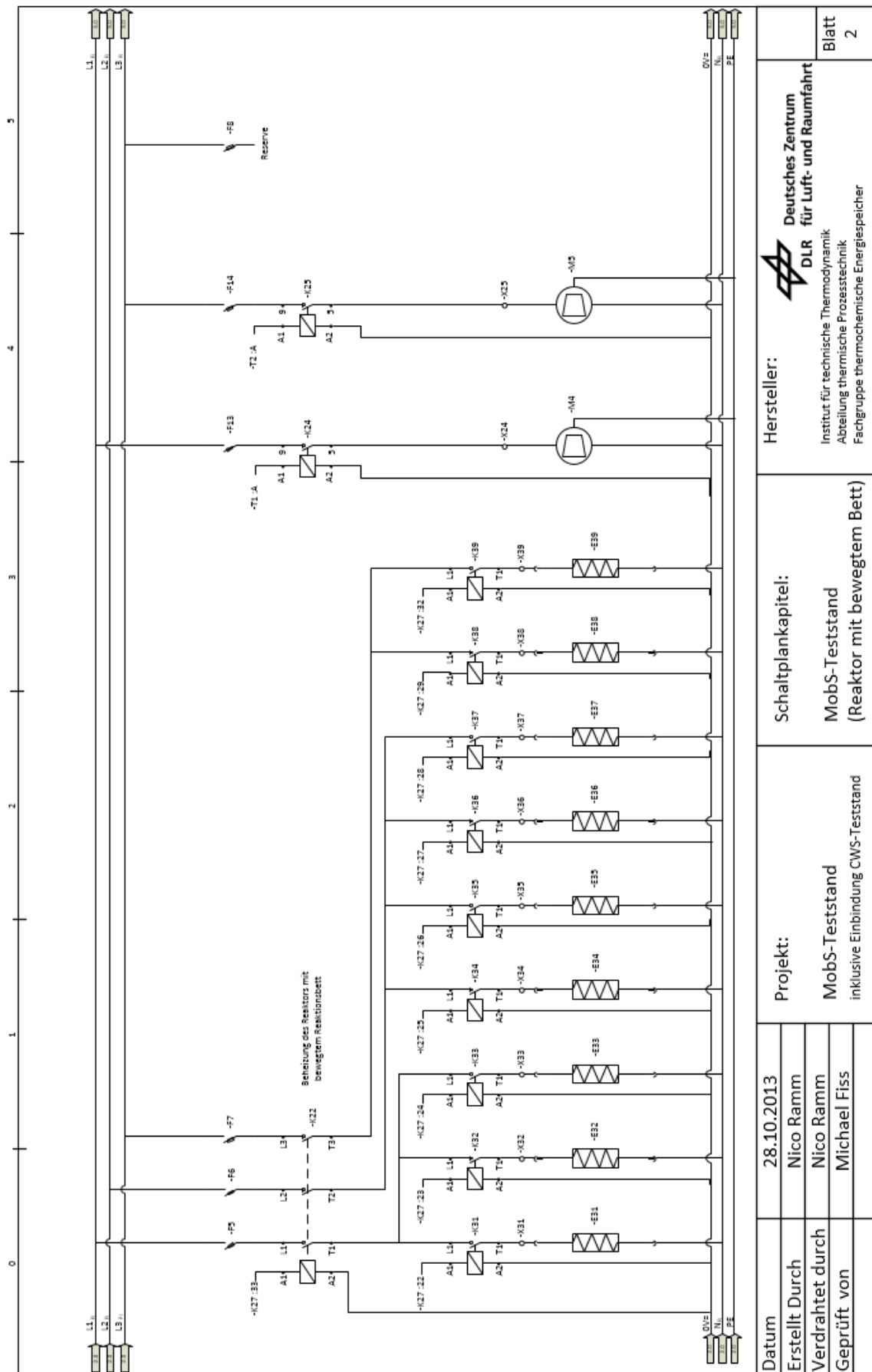


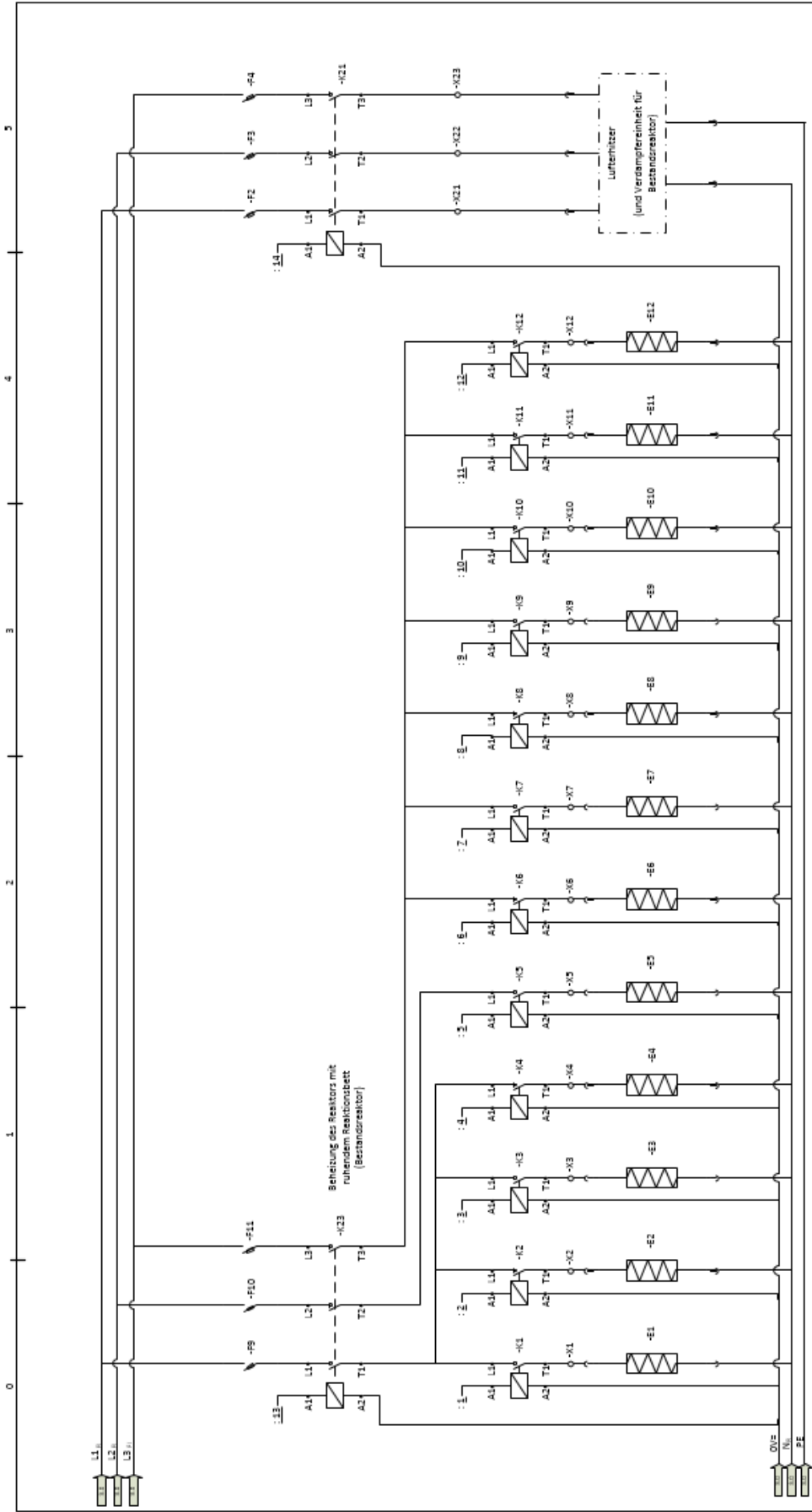
A.5. Dampftafel: Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf (Kapitel 4.3.2)

t [°C]	p_s [mbar]	t [°C]	p_s [mbar]	t [°C]	p_s [mbar]
0	6,11213	33	50,3322	67	273,4845
1	6,57069	34	53,2267	68	285,7781
2	7,05949	35	56,2645	69	298,5363
3	7,58023	36	59,4513	70	311,7731
4	8,13467	37	62,7933	71	325,5029
5	8,72469	38	66,2956	72	339,7401
6	9,35222	39	69,9675	73	354,4995
7	10,0193	40	73,8127	74	369,7963
8	10,7280	41	77,8319	75	385,6459
9	11,4806	42	82,0536	76	402,0641
10	12,2794	43	86,4633	77	419,0669
11	13,1267	44	91,0757	78	436,6708
12	14,0251	45	95,8984	79	454,8923
13	14,9772	46	100,939	80	473,7485
14	15,9856	47	106,206	81	493,2567
15	17,0532	48	111,708	82	513,4345
16	18,1829	49	117,452	83	534,3000
17	19,3778	50	123,4478	84	555,8714
18	20,6409	51	129,7042	85	578,1673
19	21,9757	52	136,2304	86	601,2068
20	23,3854	53	143,0357	87	625,0090
21	24,8737	54	150,1298	88	649,5936
22	26,4442	55	157,5226	89	674,9806
23	28,1006	56	165,2243	90	701,1904
24	29,8470	57	173,2451	91	728,2434
25	31,6874	58	181,5959	92	756,1608
26	33,6260	59	190,2874	93	784,9639
27	35,6671	60	199,3309	94	814,6743
28	37,8154	61	208,7378	95	845,3141
29	40,0754	62	218,5198	96	876,9057
30	42,4520	63	228,6888	97	909,4718
31	44,9502	64	239,2572	98	943,0355
32	47,5752	65	250,2373	99	977,6203
		66	261,6421	100	1013,2500

A.6. Stromlaufpläne und Baugruppenliste des Teststandes (Kapitel 4.3.3)







Datum	28.10.2013	Hersteller:  Deutsches Zentrum DLR für Luft- und Raumfahrt Institut für technische Thermodynamik Abteilung thermische Prozesstechnik Fachgruppe thermochemische Energiespeicher	Blatt 3
Erstellt durch	Nico Ramm		
Verdrahtet durch	Nico Ramm		
Geprüft von	Michael Fiss	Schaltplankapitel: CWS-Reaktor (Bestandsreaktor)	
Projekt: MobS-Teststand inklusive Einbindung CWS-Teststand			

Bezeichnung	Beschreibung der Baugruppe	Spezifikation	Hersteller/Produktnummer
E1	Widerstands-Heizschnur "Vorheizen"	Nicht bekannt	Horst
E2	Widerstands-Heizschnur "Flansch unten"	nicht bekannt	Horst
E3	Widerstands-Heizschnur "Rohr"	nicht bekannt	Horst
E4	Widerstands-Heizschnur "Flansch oben"	nicht bekannt	Horst
E5	Widerstands-Heizschnur "T-Abkühlen 1"	nicht bekannt	Horst
E6	Widerstands-Heizschnur "T-Abkühlen 2"	Beheizung Bestandsreaktor mit festem Reaktionsbett	Horst
E7	Widerstands-Heizschnur "T-Abkühlen 3"	nicht bekannt	Horst
E8	Widerstands-Heizschnur "Ventilheizung"	nicht bekannt	Horst
E9	Widerstands-Heizschnur "T-Bypass"	nicht bekannt	Horst
E10	Widerstands-Heizschnur "T-Sensor"	nicht bekannt	Horst
E11	Widerstands-Heizschnur "T-Ausgang 1"	nicht bekannt	Horst
E12	Widerstands-Heizschnur "T-Ausgang 2"	nicht bekannt	Horst
E31	Widerstands-Heizschnur "Reaktor oben"	700 W, 900 °C, 4 m	Horst 021004
E32	Widerstands-Heizschnur "Reaktor unten"	370 W, 900 °C, 2,1 m	Horst 021002
E33	Widerstands-Heizschnur "Dampfauslass"	100 W, 250 °C, 4m	Horst 020823
E34	Widerstands-Heizschnur "Förderschnecke OBEN"	600 W, 450 °C, 5 m	Horst 020106
E35	Widerstands-Heizschnur "Druckhalter"	250 W, 250 °C, 10m	Horst 020824
E36	Widerstands-Heizschnur "Dampfzuleitung"	100 W, 250 °C, 4m	Horst 020823
E37	Widerstands-Heizschnur "Lufterhitzer"	170 W, 900 °C, 1 m	Horst 021001
E38	Widerstands-Heizschnur "Förderschnecke UNTEN"	600 W, 450 °C, 5 m	Horst 020106
E39	Widerstands-Heizschnur "Trichter unten"	700 W, 900 °C, 4 m	Horst 021004
F1	FI-Personenschutzschalter	3ph, 230/400 V, I _N = 40 A, I _{Δn} = 30 mA, Typ A	Siemens 5SM33446
F2	Leitungsschutzschalter	C16 (16 A), 1ph, 10kA, T = 70mm	Siemens 5SY4116-7
F3	Leitungsschutzschalter Verdampfer / Lufterhitzer	C16 (16 A), 1ph, 10kA, T = 70mm	Siemens 5SY4116-7
F4	Leitungsschutzschalter	C16 (16 A), 1ph, 10kA, T = 70mm	Siemens 5SY4116-7
F5	Leitungsschutzschalter	B16 (16 A), 1ph, 10kA, T = 10mm	Siemens 5SY4116-6
F6	Leitungsschutzschalter MobS	B16 (16 A), 1ph, 10kA, T = 10mm	Siemens 5SY4116-6
F7	Leitungsschutzschalter	B16 (16 A), 1ph, 10kA, T = 10mm	Siemens 5SY4116-6

F8	Leitungsschutzschalter	Reserve	B16 (16 A), 1ph, 10kA, T = 10mm	Siemens 5SY4116-6
F9	Leitungsschutzschalter		B10 (10 A), 1ph, 10kA, T = 10mm	Siemens 5SY4110-6
F10	Leitungsschutzschalter	CWS	B10 (10 A), 1ph, 10kA, T = 10mm	Siemens 5SY4110-6
F11	Leitungsschutzschalter		B10 (10 A), 1ph, 10kA, T = 10mm	Siemens 5SY4110-6
F12	Leitungsschutzschalter	Transformator T3	B10 (10 A), 1ph, 10kA, T = 10mm	Siemens 5SY4110-6
F13	Leitungsschutzschalter	Fremdlüfter M4	B4 (4 A), 1ph, 10kA, T=70mm	Siemens 5SY4104-6
F14	Leitungsschutzschalter	Fremdlüfter M5	B4 (4 A), 1ph, 10kA, T=70mm	Siemens 5SY4104-6
F15	Feinsicherung	24 V (1)	6 A, träge	ESKA UL-Feinsicherung 5x20, T-UL52
F16	Feinsicherung	24 V (2)	6 A, träge	ESKA UL-Feinsicherung 5x20, T-UL52
K1	Halbleiterschütz	Nr. 1	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K2	Halbleiterschütz	Nr. 2	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K3	Halbleiterschütz	Nr. 3	1ph, Schaltleistung 20 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 20-1AA02
K4	Halbleiterschütz	Nr. 4	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K5	Halbleiterschütz	Nr. 5	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K6	Halbleiterschütz	Nr. 6	1ph, Schaltleistung 20 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 20-1AA02
K7	Halbleiterschütz	Nr. 7	1ph, Schaltleistung 20 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 20-1AA02
K8	Halbleiterschütz	Nr. 8	1ph, Schaltleistung 20 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 20-1AA02
K9	Halbleiterschütz	Nr. 9	1ph, Schaltleistung 20 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 20-1AA02
K10	Halbleiterschütz	Nr. 10	1ph, Schaltleistung 20 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 20-1AA02
K11	Halbleiterschütz	Nr. 11	1ph, Schaltleistung 20 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 20-1AA02
K12	Halbleiterschütz	Nr. 12	1ph, Schaltleistung 20 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 20-1AA02
K20	Motorschutzschalter	Frequenzumrichter	3ph, Nennleistungsbereich: 11...16 A	Siemens Sirius 3RV1021-4AA15
K21	Leistungsschalter	Verdampfer / Lufterhitzer	3ph, Schaltleistung 7,5 kW, Steuerspannung 24 VDC	Siemens Sirius 3T1025-1BB40
K22	Leistungsschalter	MobS	3ph, Schaltleistung 7,5 kW, Steuerspannung 24 VDC	Siemens Sirius 3T1025-1BB40
K23	Leistungsschalter	CWS	3ph, Schaltleistung 5,0 kW, Steuerspannung 24 VDC	Siemens Sirius 3RT2017-1BB41
K24	Steck-Schaltrelais	Fremdlüfter M4	4ph, 250 VAC/30 VDC - 5,0 A, Steuerspannung 24 VDC	Omnran MY4IN1-D2, 0815Y1
K25	Steck-Schaltrelais	Fremdlüfter M5	4ph, 250 VAC/30 VDC - 5,0 A, Steuerspannung 24 VDC	Omnran MY4IN1-D2, 0815Y1
K26	Temperaturregler Schaltschrank		In: 24 VDC/230 VAC; Schaltleistung 1x 6 A + 1x 10 A	Rittal SK 3114-200
K27	Prozessor (CPU)		Spannungsebene: 24 VDC	Siemens Simatic S7-300

K28	Control Unit	Servomotor	Spannungsebene: 24 VDC, mit Profibus	Siemens Sinamics S120 Control Unit CU310-2 DP, 6SL3040-1LA00-0AA0
K29	Motorschutzschalter	Servomotor	3ph, Nennleistungsbereich: 2,2...3,2 A	Siemens Sirius 3RV1021-1DA10
K31	Halbleiterschütz	Nr. 31	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K32	Halbleiterschütz	Nr. 32	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K33	Halbleiterschütz	Nr. 33	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K34	Halbleiterschütz	Nr. 34	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K35	Halbleiterschütz	Nr. 35	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K36	Halbleiterschütz	Nr. 36	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K37	Halbleiterschütz	Nr. 37	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K38	Halbleiterschütz	Nr. 38	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
K39	Halbleiterschütz	Nr. 39	1ph, Schaltleistung 10,5 A, Steuerspannung 24 VDC	Siemens 3RF23 10-1AA02
M1	Stirradgetriebemotor	"Feindosiereinheit OBEN"	400 VAC, 0,52 A, $\phi = 0,74$, Verschaltung: Y (Asynchronmotor)	SEW Eurodrive R47 DRS71S6/TF/V
M2	Stirradgetriebemotor	"Feindosiereinheit UNTEN"	400 VAC, 0,52 A, $\phi = 0,74$, Verschaltung: Y (Asynchronmotor)	SEW Eurodrive R47 DRS71S6/TF/V
M3	Filterlüfter	Schaltschrank	24 VDC, 230 m³/h, 19 W	Rittal SK 3241.124
M4	Fremdlüfter für M1	"Lüfter OBEN"	230 VAC, 0,1 A, 27 W (Asynchronmotor, Kondensatorschaltung)	SEW Eurodrive V71
M5	Fremdlüfter für M2	"Lüfter UNTEN"	230 VAC, 0,1 A, 27 W (Asynchronmotor, Kondensatorschaltung)	SEW Eurodrive V71
M6	Getriebe-Servomotor	"Servo"	0,85 Nm, 6000 U/min, 0,38 kW, Planetengetriebe I=28 (Drehstrom-Synchronmotor)	Siemens 1FK7022-5AK71-1LH5-Z
R1	Netzfilter (Drossel)	"Feindosiereinheit OBEN"	3ph, C1, 10 m	Mitsubishi FFR-CSH-036-8A-RFILL
R2	Netzfilter (Drossel)	"Feindosiereinheit UNTEN"	3ph, C1, 10 m	Mitsubishi FFR-CSH-036-8A-RFILL
Q1	Haupt- / Not-Aus-Schalter		3ph, Schaltleistung 32 A	Siemens 3LD2254-0TK53
T1	Frequenzumrichter	"Feindosiereinheit OBEN"	In: 3ph, 1,5 kVA, 400 V; Out: 3ph, 0,9 kVA, 1,2 A	Mitsubishi Electrics FR-D740-012SC-EC
T2	Frequenzumrichter	"Feindosiereinheit UNTEN"	In: 3ph, 1,5 kVA, 400 V; Out: 3ph, 0,9 kVA, 1,2 A	Mitsubishi Electrics FR-D740-012SC-EC
T3	Transformator		In: 230 VAC, Out: 24 VDC / 20 A	Siemens Sitop 6EP1336-3BA00
T4	Frequenzumrichter	"Servo"	In: 3ph, 1,7 A, 400 V; Out: 3ph, 0,37 kW, 1,3 A	Siemens Sinamics S120 Power Module PM340 6SL3210-1SE11-3UA0
X1 ... X12	Klemme	Nr. 1 ... Nr. 12	Bestandsreaktor	Phoenix Contact ST4
X21 ... X25	Klemme	Nr. 21 ... Nr. 25	Steuereinheiten	Phoenix Contact ST4
X31 ... X39	Klemme	Nr. 31 ... Nr. 39	Reaktor mit bewegtem Reaktionsbett	Phoenix Contact ST4

A.7. Ermittlung der Kabelquerschnitte für Stromlaufplan (Kapitel 4.3.3)

Die Auswahl des Kabelquerschnitts erfolgt — analog zur Rohrnetzberechnung — nach den zu versorgenden Verbrauchern, also nach dem (Strom-) Durchfluss. Zunächst wird die Leitung hinsichtlich ihrer Strombelastbarkeit überprüft. Sie hängt von zahlreichen Faktoren wie Isolierung, Verlegungsart und Umgebungstemperatur ab. Herstellertabellen ermöglichen die Auswahl. Zweites Kriterium ist der Spannungsabfall über die Leitung. Dabei wirkt der elektrische Leiter als ohmscher Widerstand. Je nach Kabellänge und Material ergibt sich daraus ein Mindestkabelquerschnitt. In der Analogie zur Hydraulik ist der maximale Druckverlust äquivalent. Um das Abschalten der Schutzeinrichtung (Leitungssicherung) im Kurzschlussfall zu gewährleisten, bedarf es eines gewissen Auslösestromes. Ist der ohmsche Widerstand der Hin- und Rückleitung des Verbrauchers zu groß, fließt ein zu geringer Auslösestrom. Daraus ergibt sich das dritte Kriterium des Kabelquerschnitts. Der zu verlegende Kabelquerschnitt entspricht der jeweils strengsten Bedingung, also dem querschnittstärksten Leiter aller drei Kriterien. Das folgende Beispiel wird für Einphasen-Wechselstrom geführt. Der ermittelte Kabelquerschnitt beträgt laut erstem Kriterium 2,5 mm².

Formel	Beispielwerte	Ergebnis	Bedeutung Formelzeichen/Bemerkung
Betriebsstrom $I_b = \frac{P}{U}$	P = 2600 W U = 230 V	$I_b = 11,3 \text{ A}$	P ... Leistung des Verbrauchers [W] U ... Netz-/Anschlussspannung [V]
Nennstrom I_N		$I_N = 16 \text{ A}$	Genormte Nennströme, aus Tabellen abzulesen, $I_N \geq I_b$
Bemessungsstrom $I_r = \frac{I_N}{f_1 \cdot f_2}$	$I_r = 17,02 \text{ A}$ Nächste Norm- klasse: $I_r = 18,5 \text{ A}$	$f_1 = 0,94$ $f_2 = 1,00$	f_1 / f_2 ... Umrechnungsfaktoren (Korrektur des Kabels unter Einsatzbedingungen); aus Tabellen zu entnehmen
Leiterquerschnitt A		$A_1 = 2,5 \text{ mm}^2$	Herstellertabellen zu entnehmen
Rel. Spannungsabfall $\Delta U_{\%} = \frac{\Delta U}{U}$	$\Delta U_{\%} \leq 3 \%$	$\Delta U \leq 6,9 \text{ V}$	
Spannungsabfall $\Delta U = \frac{2 \cdot l \cdot I_b \cdot \cos \varphi}{\kappa \cdot A}$	l = 80 m $\kappa = 565 \text{ m}/(\text{mm}^2\Omega)$ $\cos \varphi = 1$	$A_2 \geq 0,5 \text{ mm}^2$	l ... Leitungslänge [m] κ ... Leitfähigkeit Leitwerkstoff [m/(mm ² Ω)] $\cos \varphi$... Wirkleistungsfaktor [-]
Leitungswiderstand $R_L = \frac{\Delta U}{I_b}$	$\Delta U = 6,9 \text{ V}$	$R_L = 0,6106 \Omega$	
Kurzschlussstrom $I_K = \frac{U}{R_L}$		$I_K = 377 \text{ A}$	Kriterium: $I_K \geq 5 \cdot I_N$

A.8. Parametrierung der Frequenzumrichter (Kapitel 5.1)

Bezeichnung	Einstellung	Parameter	Parameterwert	Bemerkung
Betriebsart	Bedieneinheit	79	1	
Max. Ausgangsfrequenz	50 Hz	1	50	Grenzfrequenz gemäß den Herstellerangaben zu den Getriebemotoren der Dosiereinheiten
Min. Ausgangsfrequenz	5 Hz	2	5	Grenzfrequenz gemäß den Herstellerangaben zu den Getriebemotoren der Dosiereinheiten
V/f-Kennlinie (Basisfrequenz)	50 Hz	3	50	Einstellung gemäß der Motor-Typenschilder
Beschleunigungszeit	5 s	7	5	Bezogen auf die Beschleunigung von 0 - 50 Hz
Bremszeit	1 s	8	1	Bezogen auf die Abbremsung von 50 - 0 Hz
Stromeinstellung für elektronischen Motorschutz	0,52 A	9	0,52	Einstellung gemäß der Motor-Typenschilder; Schutzfunktion vor unzulässiger Erwärmung des Motors durch Überlast (Drehmoment)
Lastkennlinienwahl	lineare Kennlinie	14	0	Anpassung der V/f-Kennlinie des FUs an die entsprechende Applikation
Max. Ausgangsspannung	Netzspannung	19	9999	Keine Begrenzung der Ausgangsspannung nötig, da Basisfrequenz und Netzfrequenz identisch
Drehrichtung	Rechtsdrehung	40	0	
Motorauswahl	Fremdbelüfteter Motor von Fremdhersteller	71	13	
Schreibschutzfunktion	Scheiben von Parametern nur während Stopp	77	0	
Parameterfreigabe erweiterter Funktionsbereichs	Zugriff auf alle Parameter	160	0	
Funktion ABC-Klemmen	Schließung des Relais AC bei Motorlauf	192	0	Schaltsignal für das Relais des jeweiligen Fremdlüfters der laufenden Feindosiereinheit
Erdschlussüberwachung	Aktiviert	249	1	Prüfung auf ausgangsseitigen Erdschluss bei Betriebsstart

A.9. Ergebnisse der Kalibriermessungen (Kapitel 5.2)

Ziel der Kalibriermessungen ist es, einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Frequenzeinstellung am Frequenzumrichter und dem Massenstrom der angesteuerten Feindosiereinheit zu finden. Die Kenntnis darüber vereinfacht die spätere Versuchsführung bei Reaktionstemperatur. Die Aufnahme der Massendurchsätze erfolgt gravimetrisch mithilfe einer Feinwaage über definierte Zeitintervalle. Es wird stets Weißkalkhydrat ip500 der Fa. Heidelberg Zement mit einem Zusatz von 10 % Fließhilfsmitteln verwendet. Die Versuchsdurchführung geschieht folgendermaßen:

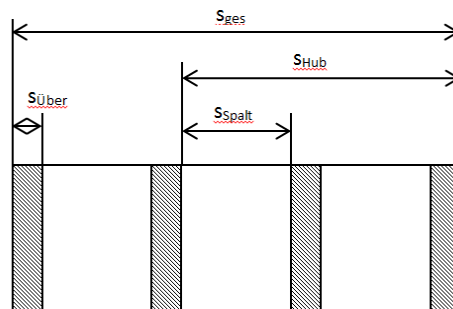
- Förderung des Pulvers bei $f = 50 \text{ Hz}$ bis dieses am Schneckenende austritt und eine Vollfüllung der Förderschnecke erreicht ist
- Einfahren der Anlage für 2:30 min, um einen stationären Zustand herzustellen
- Je Frequenzschritt erfolgen zwei direkt aufeinander folgende Messungen mit einem Zeitintervall von jeweils 90 s
- Nach jedem Frequenzschritt wird das System für 30 s in den stationären Betrieb eingefahren, wonach die nächste Messung startet

Frequenzeinstellung [Hz]	Obere Feindosiereinheit		Untere Feindosiereinheit	
	Abwaage [g]	Resultierender Massenstrom [g/h]	Abwaage [g]	Resultierender Massenstrom [g/h]
5	4,73	189,2	3,76	150,4
	2,11	84,4	3,40	136,0
10	6,44	257,6	7,17	286,8
	6,19	247,6	7,23	289,2
20	12,89	515,6	18,78	751,2
	14,00	560,0	19,67	786,8
30	20,79	831,6	26,83	1073,2
	22,37	894,8	27,58	1103,2
40	27,55	1102,0	37,11	1484,4
	30,22	1208,8	36,02	1440,8
50	37,78	1511,2	45,67	1826,8
	34,63	1385,2	45,49	1819,6

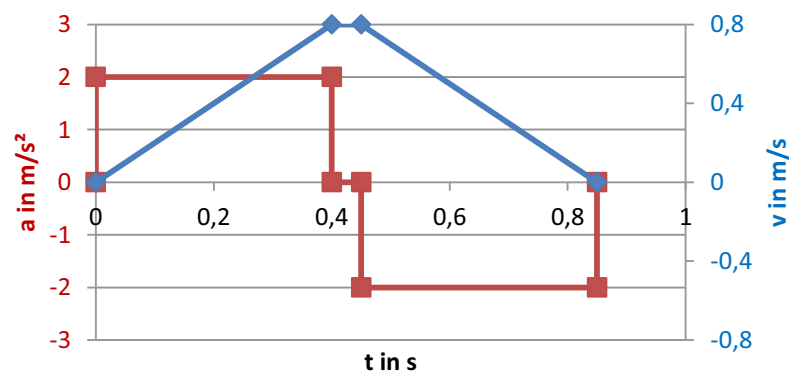
A.10. Berechnungen zur Dynamik des Schlitzschiebers (Kapitel 6.1)

Formel		Ergebnis
Gesamthub:	s_{Hub}	200 mm
Spaltbreite:	s_{Spalt}	20 mm
Überlappungslänge:	$s_{Über}$	160 mm
Schiebergesamtlänge:	s_{ges}	700 mm
Schieberöffnungszeit:	t_o	0,05 s ... 0,5 s
Bewegte Masse:	m	1,0 kg
Reibkraft*:	F_r	2,2 N
Dichtkraft*:	F_d	30 kN
Gleichmäßige Geschwindigkeit:	$v = \frac{2 \cdot s_{Spalt}}{t_o}$	0,8 m/s ... 0,08 m/s
Gleichmäßige Beschleunigung:	$a = \frac{v^2}{2 \cdot s_{Über}}$	2,0 m/s ² ... 0,02 m/s ²
Hubdauer:	$t_{ges} = 2 \cdot \frac{v}{a} + t_o$	0,85 s ... 8,5 s
Prozesskraft*:	$F_p = F_r + F_d$	30.002 N
Antriebskraft:	$F = F_p + m \cdot a$	30.004 N

* Abschätzung

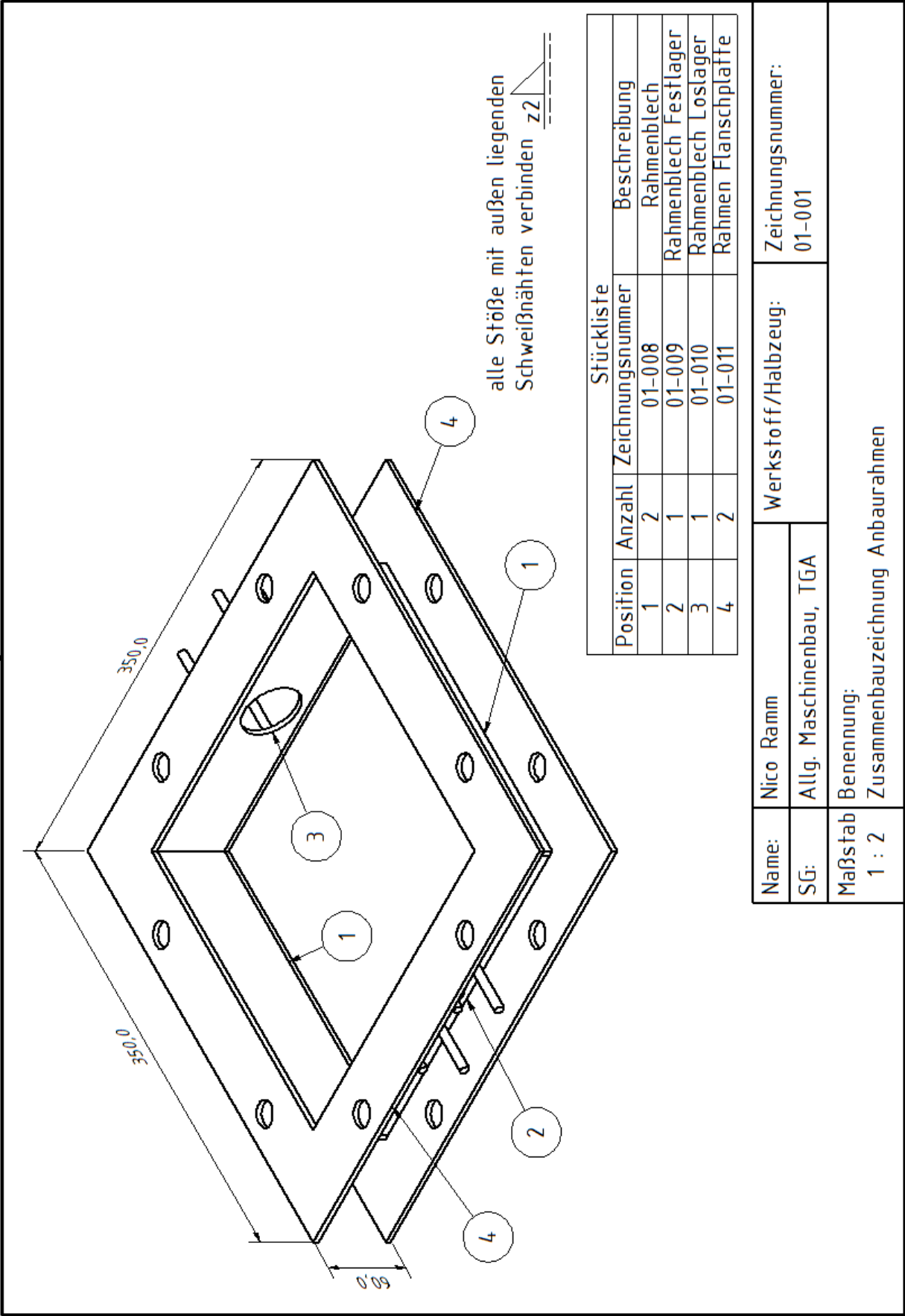


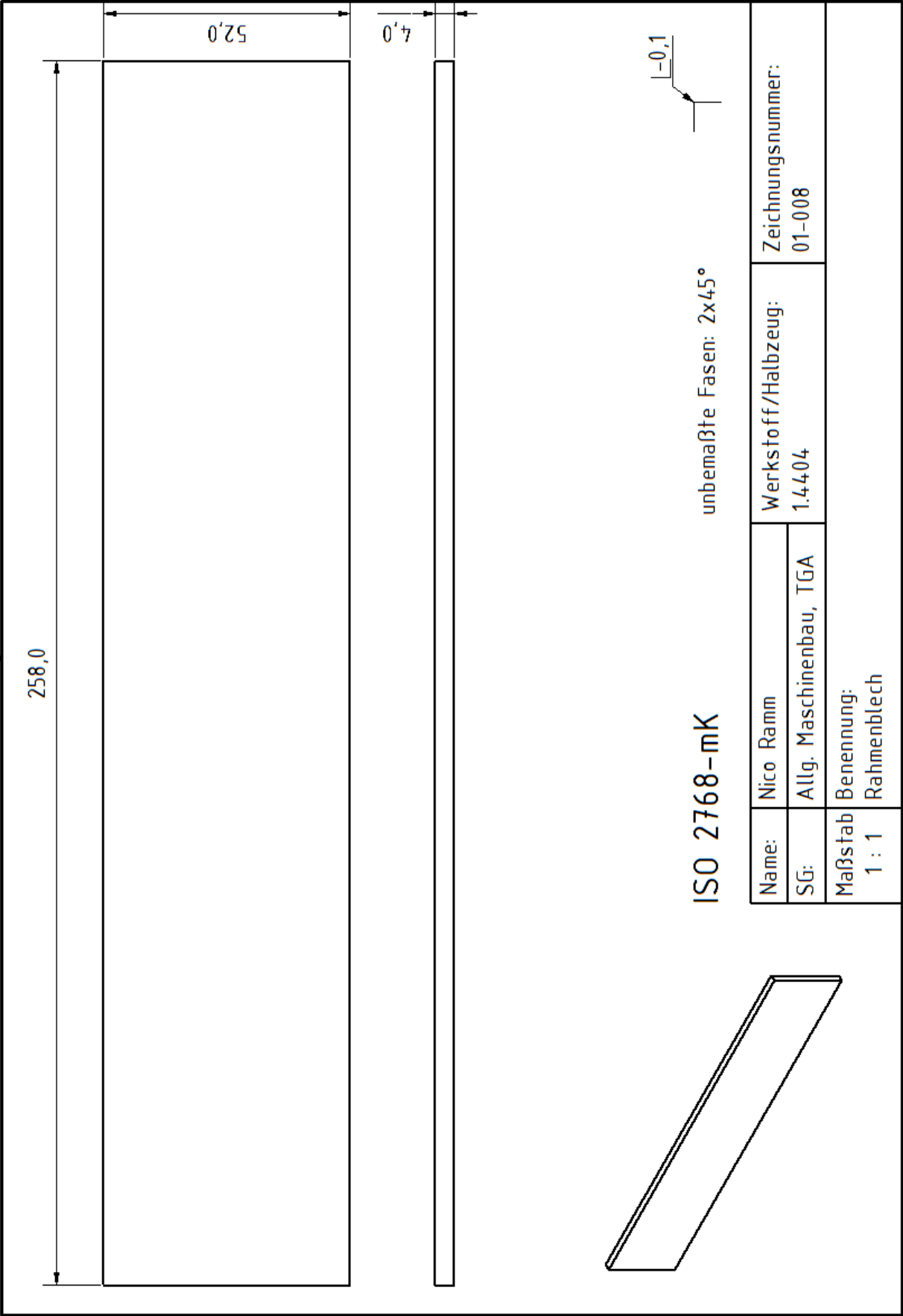
Definition der Längen: weiß = Schieber, grau = Überlappungslängen für Dichtheit

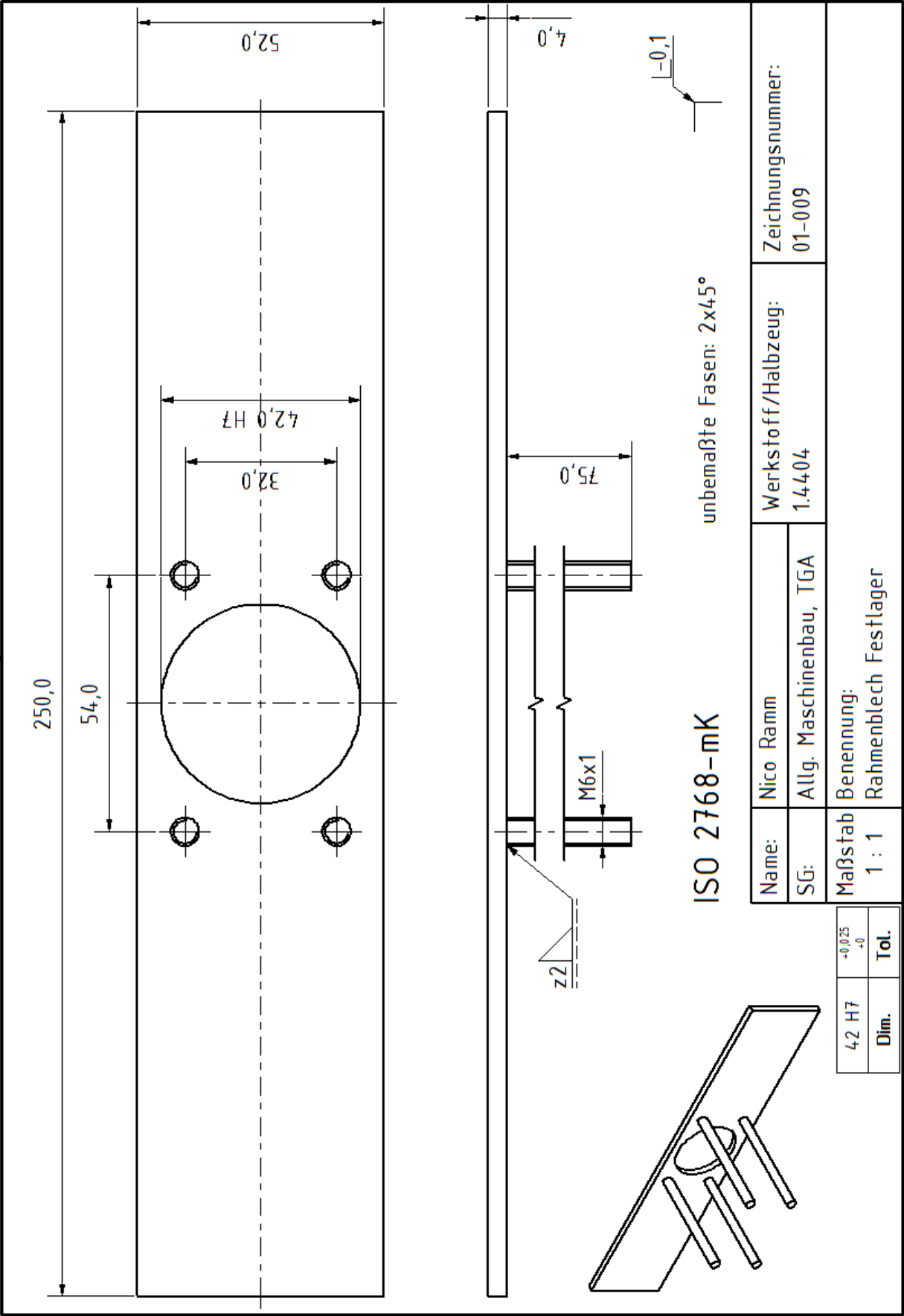


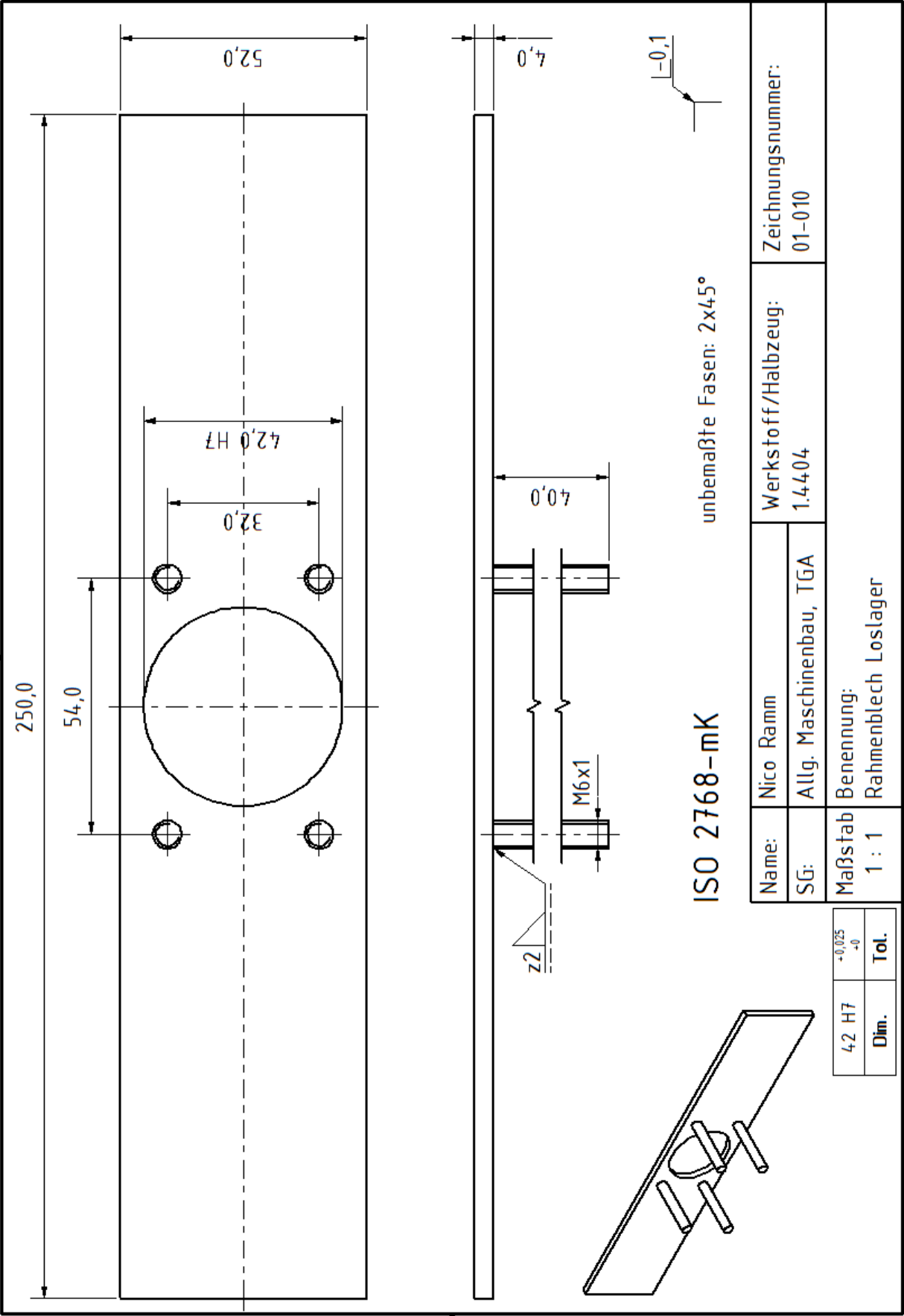
Dynamik des Schlitzschiebers bei einem Hub von 20 mm (Öffnungszeit 50 ms)

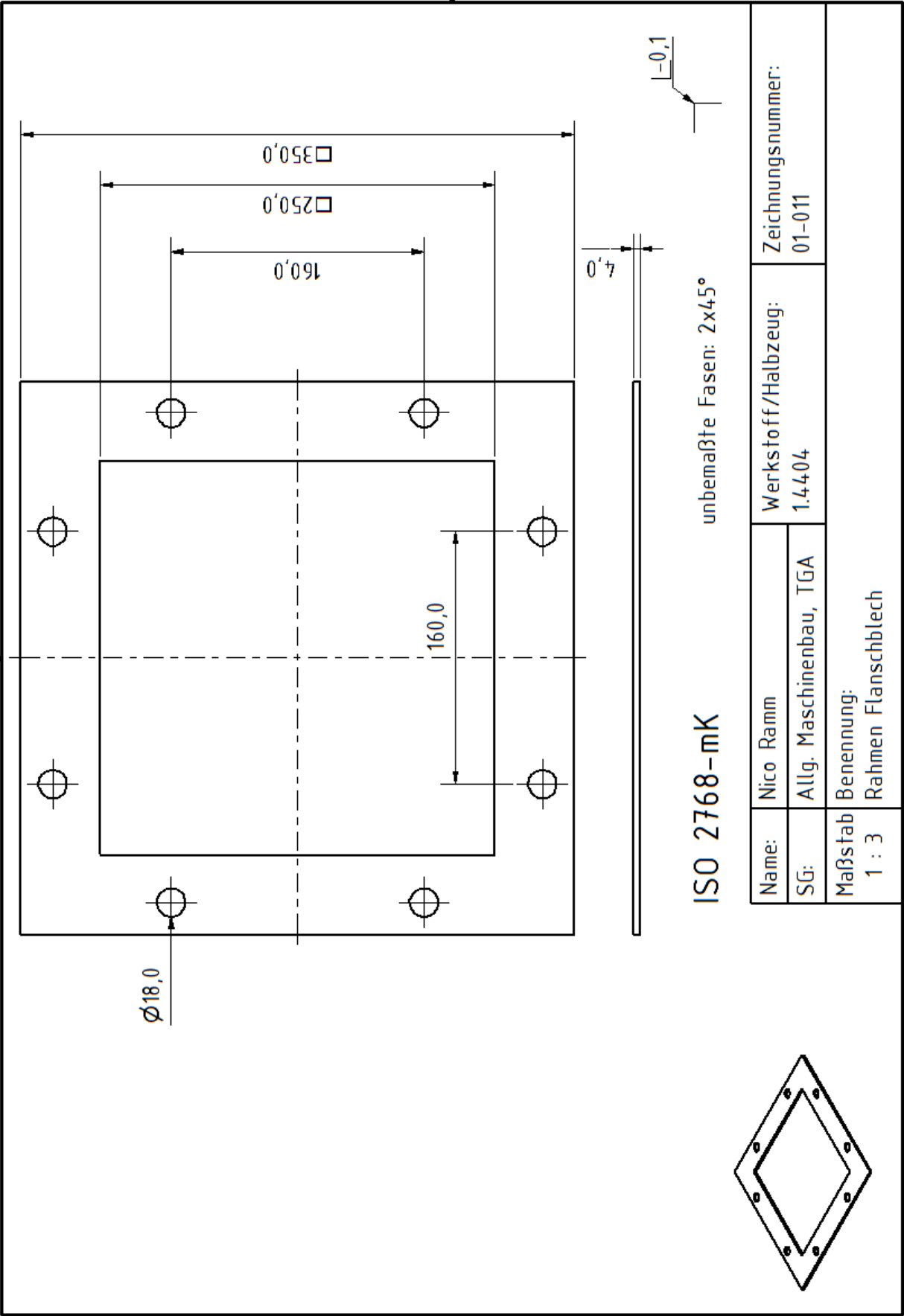
A.11. Konstruktionszeichnungen der Austraghilfe (Kapitel 6.2)

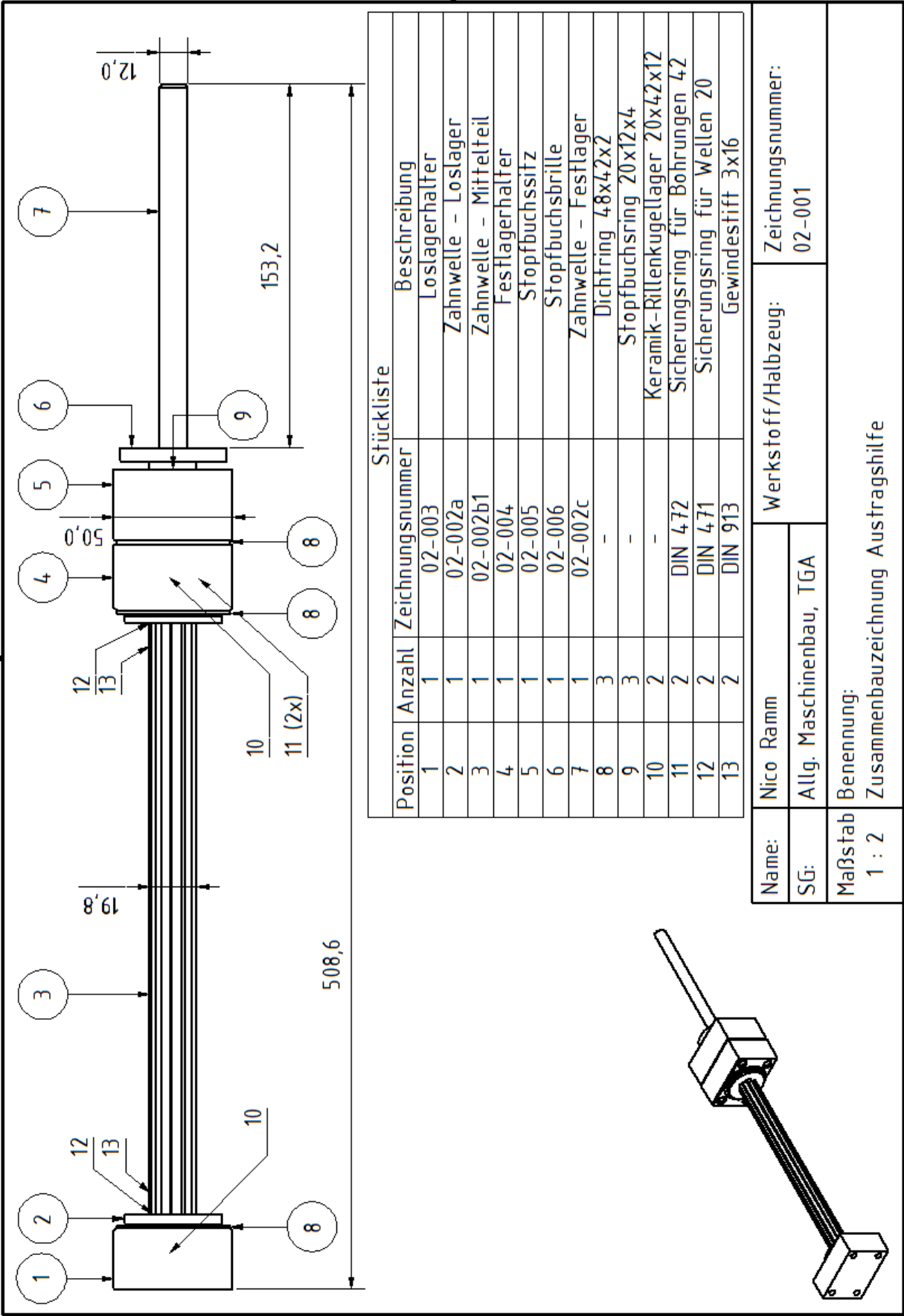


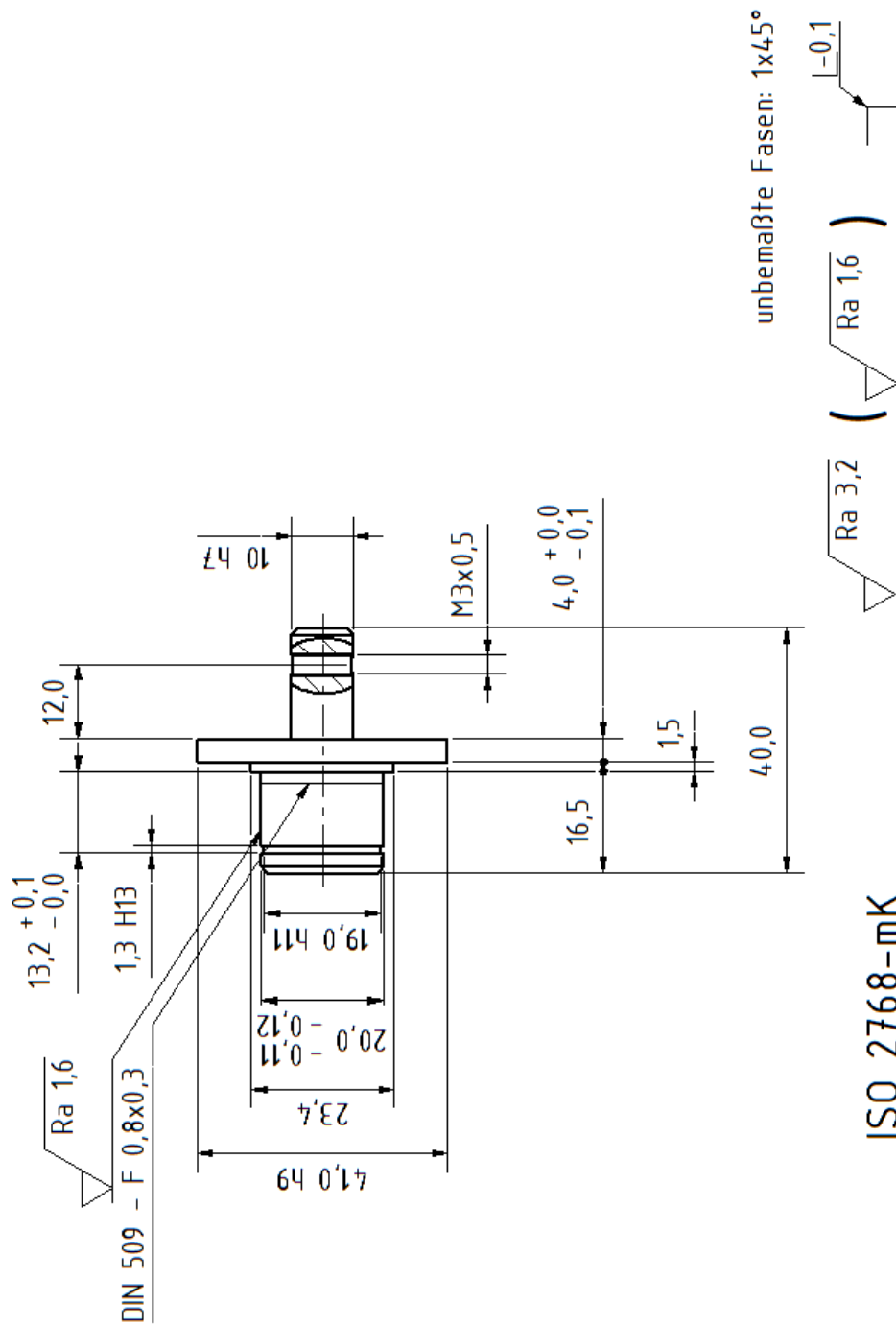








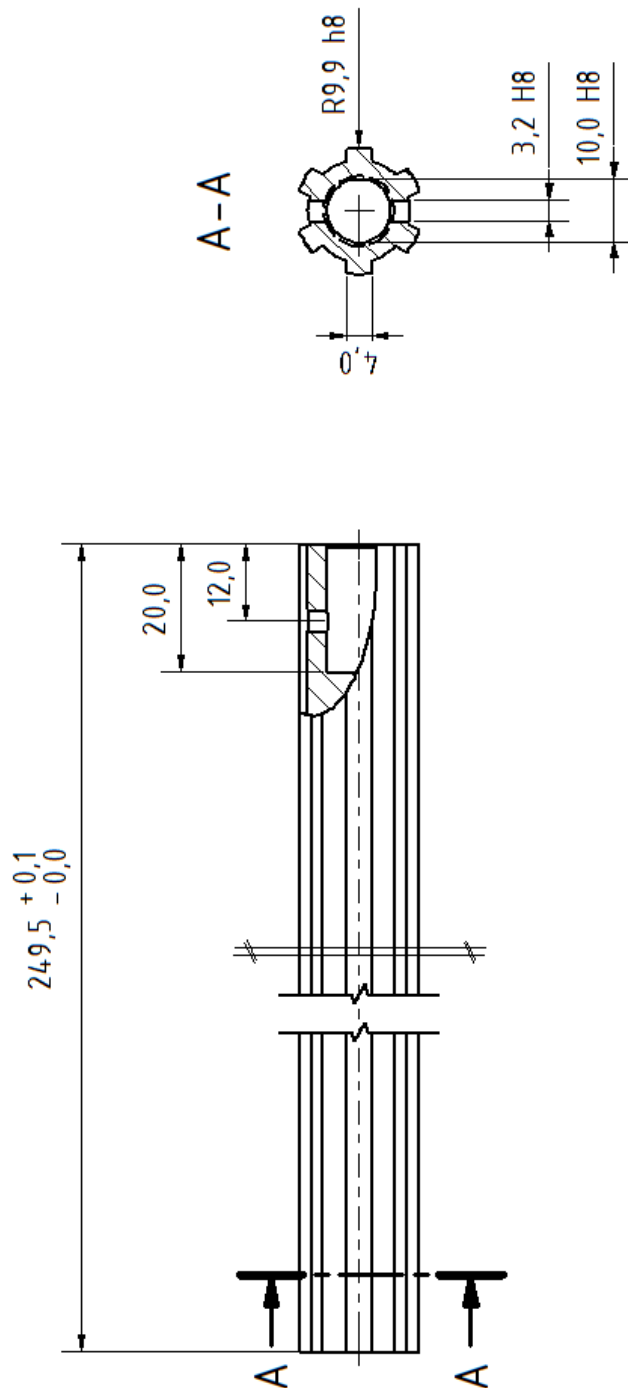




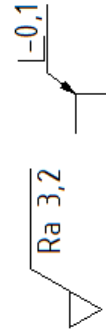
ISO 2768-mK

1,3 H13	+0,14 +0
10 h7	+0 -0,015
19 h11	+0 -0,13
41 h9	+0 -0,062
Dim.	Tol.

Name:	Nico Ramm	Werkstoff/Halbzeug: 1.4404	Zeichnungsnummer: 02-002a
SG:	Allg. Maschinenbau, TGA		
Maßstab 1 : 1	Benennung: Zahnwelle Loslager		



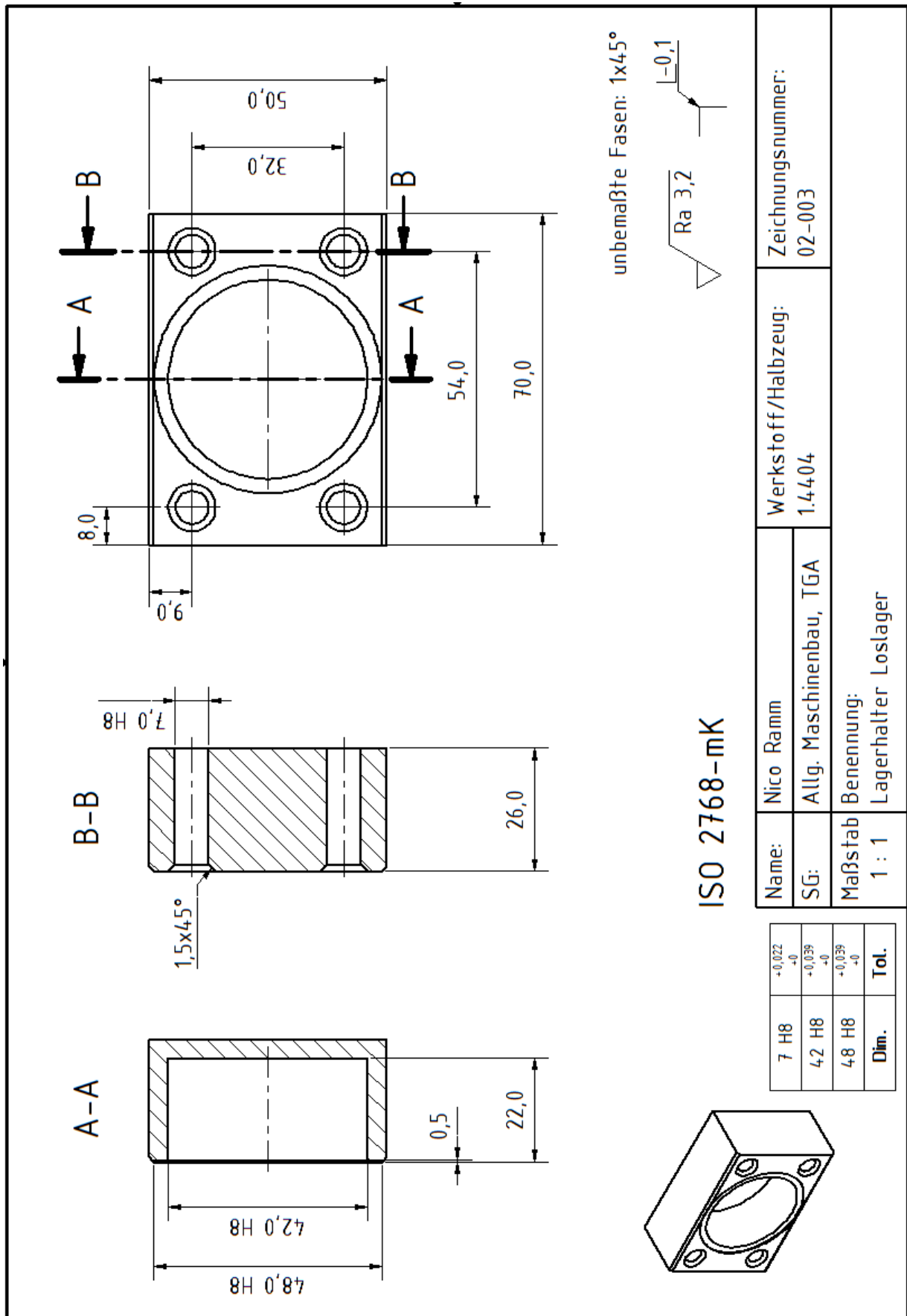
unbemaßte Fasen: $0,5 \times 45^\circ$

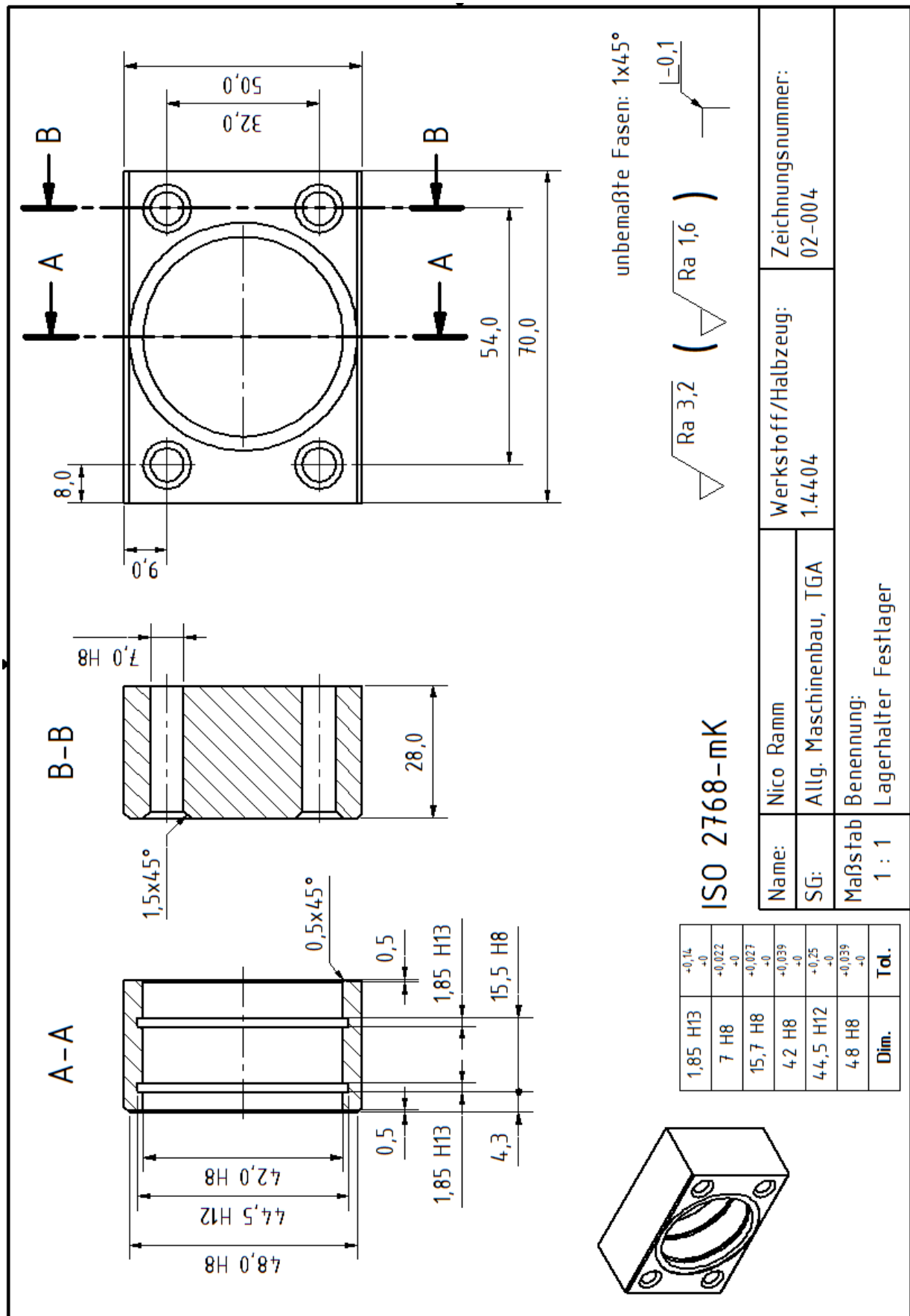


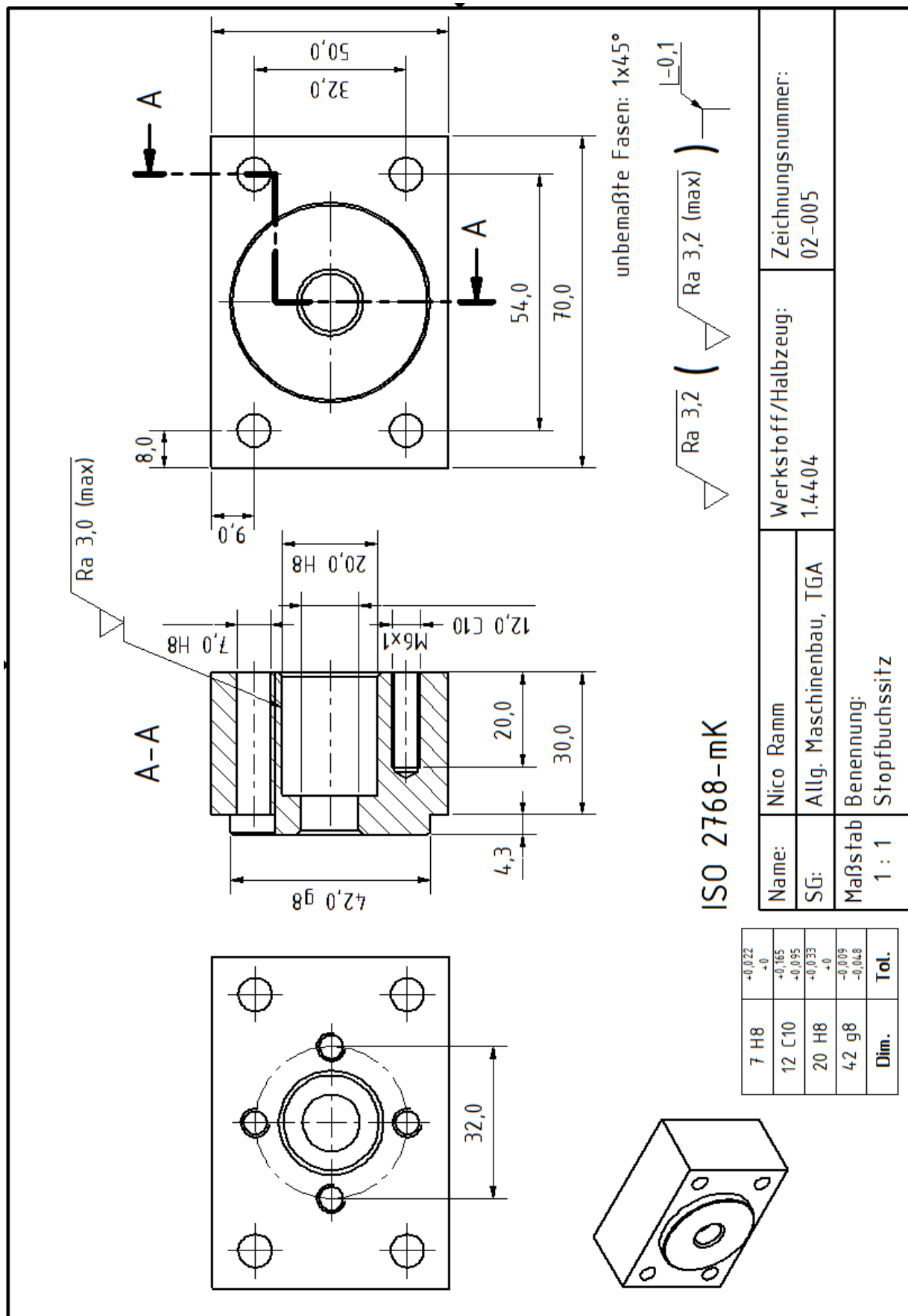
ISO 2768-mK

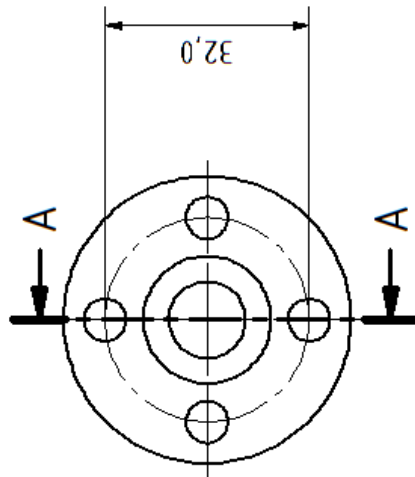
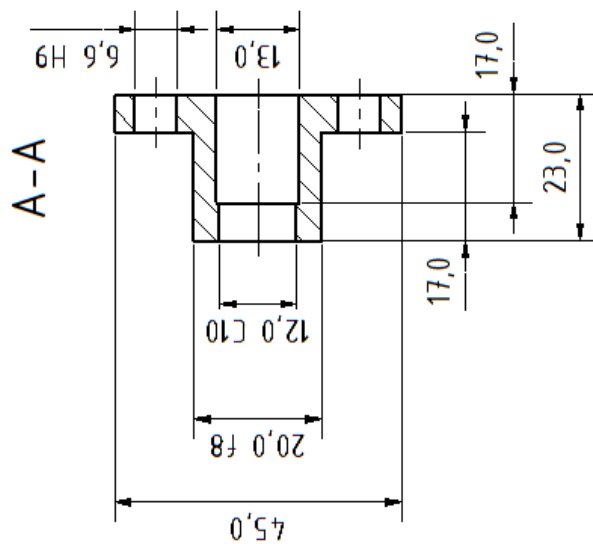
3,2 H8	+0,018 +0
9,9 h8	+0 -0,022
10 H8	+0,022 +0
Dim.	Tol.

Name:	Nico Ramm	Werkstoff/Halbzeug: 1.4404	Zeichnungsnummer: 02-002b1
SG:	Allg. Maschinenbau, TGA		
Maßstab 1 : 1	Benennung: Zahnwelle Mittelteil		









unbemaßte Fasen: $1 \times 45^\circ$



ISO 2768-mK

6,6 H9	+0,036 +0
12 C10	+0,165 +0,095
20 f8	-0,02 -0,053
Dim.	Tol.

Name:	Nico Ramm	Werkstoff/Halbzeug: 1.4404	Zeichnungsnummer: 02-006
SG:	Allg. Maschinenbau, TGA		
Maßstab 1 : 1	Benennung: Stopfbuchsbrille		

