

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (<http://www.ub.tuwien.ac.at>).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (<http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/>).



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna University of Technology

## DIPLOMARBEIT

# Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung

---

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

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

und

**Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Winter**

**Proj.Ass. Dipl.-Ing. Franz Holzleithner**

E302

Institut für Energietechnik und Thermodynamik

eingereicht an der  
Technischen Universität Wien  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

**Thomas Fellner**

**Matr.Nr. 0631305**

**Leithastraße 22/2/11**

**1200 Wien**

Wien, im März 2012

---

Thomas Fellner



# Vorwort

---

Am Ende eines Etappenziels sieht man oft die Leistung des jeweiligen Einzelnen und vergisst zu oft die der Wegbereiter, die Wegweiser, diejenigen die einen getragen haben und die einem auch die Augen für andere Wege gezeigt haben, manchmal Umwege mit vermeintlich unnötigen Strapazen. Die rückblickende Betrachtung zeigt aber den Wert der durch diese Umwege kennengelernten Gegenden des Lebens.

Ich bin dankbar für all jene die mich seit meiner Kindheit begleitet haben. Ich hatte immer das Glück, mit für mich bemerkenswerten, Personen allen Alters umgeben zu sein. Nicht immer die Gleichen, mit manchen habe ich leider den guten Kontakt von eben der besonderen Zeit verloren, nichts desto trotz, möchte ich mich für die Zeit und die Gespräche und das Gelernte bei Allen herzlichst bedanken.

Alle Begegnungen und für mich wichtiges Erlebtes, hier in Wort zufassen, ist wahrscheinlich nicht möglich, da dafür Sprache, so scheint es mir, nicht ausreicht. Um es trotzdem zu versuchen werde ich die Orte dazu nennen: Abgesehen von meiner Heimat Neukirchen / Gilgenberg und Umgebung, sind da auch Graz, Wien und seit letztem Sommer die Filzmoosalm, neben all den anderen, zu nennen.

Für die gute Betreuung und die herzliche Aufnahme am Institut danke ich Andreas, den beiden Franzs und allen Mitarbeitern des Instituts für Energietechnik und Thermodynamik.

Als ich vor der Wahl stand mich für ein Studium zu entscheiden, war ich auf der Suche nach etwas, um mich später an den Umweltproblemen der Gesellschaft konstruktiv beteiligen zu können. Nach langer Suche bin ich in der Verfahrenstechnik - durch die Breite der Lehrveranstaltungsthemen - fündig geworden. Der grundlegende Wunsch hat mich durchs Studium begleitet, wobei mir mit der Zeit immer mehr bewusst wurde, dass Gesellschaftsphänomene (-probleme) nicht mit Technologie zu lösen sein werden, möglicherweise können Transformationen unterstützt werden, doch nie initiiert, geschweige denn vollzogen werden. Dies liegt – wahrscheinlich zum Glück – einzig und alleine an der Gesellschaft - bei Allen - selbst.

Durch mein technisches Studium bin ich nicht im Stande den grundlegende Wandel einzuleiten / umzusetzen - nur zu unterstützen, jedoch kann vielleicht mit Wärmespeicher ein Wandel erleichtert werden.

Das Thema dieser Diplomarbeit ist sicher kein technisches Wunder, sondern vielmehr der Versuch mit Einfachheit das Problem der Energiespeicherung anzugehen.

Für mich spannend, abseits der gegenwärtigen Technikverliebtheit und der verbreiteten Ansicht des Selbstzwecks von neuen Entwicklungen, augenscheinlich vorgeführt im Punkt der Unterhaltungs- und Kommunikationselektronik, doch bei weitem kein Einzelfall. Vielmehr sollte wieder ein wenig mehr Wert auf einfache Technik und das Wissen darum, welche immer funktionsbereit ist, ohne hochgradige spezifische Anforderungen an Umgebung und Infrastruktur, wertgelegt werden.

Abschießend bleibt mir nur noch ein einfaches *Danke* an: Christina für unsere Träume, meiner Familie für mein Ich und die schöne Zeit und Allen oben erwähnten für die wertvollen Stunden.

Thomas Fellner

Neukirchen/Wien, im März 2012

*„Probleme kann man niemals mit derselben Denkweise lösen, durch die sie entstanden sind.“ (Zitat: Albert Einstein)*

## Kalklöschchen - vergessenes Wissen

Im Zuge meiner Recherchen und Gespräche stolperte ich über das alte Wissen des Kalklöschchens von meinem Großvater. Früher – (bis in die erste Hälfte des 20.Jhd.) wurde Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) nicht in Industrieprozessen hergestellt sondern mit einfachen Verfahren am landwirtschaftlichen Hof. Wenn es auch kein aktuell notwendiges Wissen darstellt, sollte es dennoch für die Zukunft festgehalten werden.

Das Ausgangsmaterial stellten damals, in der Kindheit meines Opas, die mitgeschwemmten Steine der Salzach aus den Alpen dar. Diese wurden aus dem, damals noch frei fließenden, Fluss gesammelt. Von Interesse waren die faustgroßen Steine, welche in unterschiedlichem Weißegrad (Qualität – „Weizerne“ und „Roggerne“) vorlagen.

Das Brennen geschah in einem gemauerten Behälter (ca. einen Meter hoch), in welchem, von oben mit Schubkarren, die Steine gefüllt wurden, als wichtiges Detail, dies geschah ohne vorheriges Mahlen. Abgedeckt wurde der Behälter mit Kalkstaub und anschließend wurden in die Schüttung Löcher gebohrt. Der Behälter wurde mehrere Tage mit Holz durch eine Öffnung unterhalb des Behälters Tag und Nacht befeuert.

Der Branntkalk ( $\text{CaO}$  Steine) wurde anschließend an die Nachbarn verkauft und von denen nach Hause transportiert. Dort angekommen wurde das Kalziumoxid mit gering dosierten Wassergaben gelöscht, dabei entstand unter heftiger Wärmefreisetzung und Spritzern (Vorsicht: Verbrennungs- und Verätzungsgefahr) das Kalziumhydroxid (Löschkalk), durch die Wärme und die Volumensänderung wurden die Steine in feines Pulver gesprengt und man erhielt Löschkalksand ganz ohne mahlen.

Gelöscht wurde in einem Mörtelkasten in geringen Mengen (Größenordnung 50kg), von da weg wurde dieser entweder sofort zum Maurern als Mörtel verwendet (→ „heiß gemauert), oder in die Kalkgrube zum lagern geleert.

Durch die Verarbeitung im noch heißen Zustand, hatte die Ziegelmauer eine höhere Festigkeit und Elastizität, man kann heute noch feststellen, dass bei alten Gemäuern, die in Kombination mit sehr harten Ziegeln („eiserne Ziegel“) gebaut wurden, die Mauer sehr mühsam zu stemmen ist.

Beim Hausbauen wurden meist zwei Mörtelkästen verwendet, einer als Entnahme für die Maurer und der andere zum Aufbereiten (löschchen) mit abwechselnde Verwendung. Der frisch gelöschte Kalk eignete sich nicht zum Verputzen, da dieser nicht haftet oder wenn nur sehr schlecht.

Für Putzkalk oder Farbe wurde er über Jahre in der Kalkgrube gelagert, denn er musste „speckig“ werden. Dazu durfte dieser nicht austrocknen, weshalb ständig Wasser in die Grube, über den Kalkpegel, nachgefüllt wurde, unter der Wasseroberfläche lagernd sollte der Löschkalk dabei stichfest bleiben.

# Zusammenfassung

---

Das Ziel dieser Arbeit sind Vorabuntersuchungen zu thermochemischen Energiespeichern, wie Materialauswahl und -spezifikation, grundlegende Experimente zur Handhabung der geeigneten Materialien, einfache Vorversuche mit Wasser in der Gas- oder in der Flüssigphase, die Auslegung eines Versuchsstandes sowie Berechnungen zur Thermodynamik, der Reaktionskinetik, des Stoffübergangs und der Wärmeübertragung.

Die Materialsondierung geschah auf eingehender Literaturrecherche und mit Softwareunterstützung durch HSC Chemistry® 7.1, die dabei entstanden Resultat repräsentieren eine Auswahl möglicher und nicht-möglicher Speicherstoffe.

In der Behandlung der Vorversuche wird ein Überblick über das Materialverhalten und notwendige Bedingungen für das Funktionieren eines Reaktors gegeben. Die Vorversuche gaben einen Aufschluss über Reaktionszeiten, Handhabung der Stoffe, über Materialverhalten (Agglomeration, Umsatzzraten bei der Reaktion),...

Einführende Berechnungen zur Thermodynamik, Reaktionstechnik und Wärmeübertragung lieferten schlussendlich die Voraussetzung für die Auslegung eines Versuchsaufbaues. Dabei wurden zu allererst die Ergebnisse von HSC Chemistry® 7.1 verifiziert und die Rechenschritte nachvollzogen, auch flossen erste Modell bezüglich Wärme- und Stoffübertragung in die Auslegungsberechnung mit ein. Weitere Punkte in der Abhandlung des Basic Engineerings waren die Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit und der Strömungsgeschwindigkeiten im System.

Diese Vorbereitungen führten schlussendlich zu den notwendigen Informationen für die Planung des Versuchsstandes. Als weitere Rahmenbedingungen galten eine Temperaturbeständigkeit bis 400°C und ein Maximaldruck von 10 bar sowie die Versuchsdruchführung wahlweise mit Wasser (flüssig, dampfförmig) und Kohlendioxid. Somit ergibt sich ein Versuchskonzept mit Reaktoren in denen Untersuchungen in der Dampf-, Gas- und Flüssigphase möglich sind.

Das Ergebnis dieser eingehenden Untersuchung resultierte in einem Testaufbau, welcher für verschiedene Anforderungen der Materialien geeignet ist.



# Abstract

---

The aim of this study are preliminary studies of thermochemical energy storage systems, such as material selection and specification, basic experiments on the use of appropriate materials, simple preliminary experiments in the gas phase and liquid phase, the design of a test rig as well as calculations of the thermodynamics, reaction kinetics, mass transfer and heat transfer.

The material exploratory is based on literature search and software support by HSC Chemistry® 7.1, and should represent a range of possible and potential materials.

The preliminary experiments of the material should characterise behavior and necessary conditions for the operation of a reactor, such as reaction- and conversion rates, agglomeration behavior and handling of materials.

Based on the basic engineering calculations, due to thermodynamics, reaction engineering and heat transfer, the test rig has been designed.

Carefully attention is being paid to a detailed consideration of thermodynamics (the chemical equilibrium) and the verification of HSC Chemistry®-Results.

These preparations are necessary informations for planning a test rig. As a result, a test stand was designed and adapted for various requirements of the materials.

Prerequisites for the experimental setup are a temperature resistance up to 400 ° C and a maximum pressure of 10 bars and the possibility to run tests with water (liquid, vapor) and carbon dioxide. Thus the final goal is an experimental concept to research reactions in which the steam, gas and liquid phases are possible.



# Inhalt

<b>VORWORT</b> .....	<b>I</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>INHALT</b> .....	<b>VII</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>X</b>
<b>NOMENKLATUR</b> .....	<b>XI</b>
<b>1. KAPITEL: EINFÜHRUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1. GRUNDLAGEN .....	1
1.2. THERMO-CHEMISCHE ENERGIESPEICHERUNG.....	2
1.3. THERMO-CHEMISCHE WÄRMEPUMPE.....	9
<b>2. KAPITEL: AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>11</b>
2.1. EINTEILUNG.....	11
<b>3. KAPITEL - MATERIALAUSWAHL</b> .....	<b>13</b>
3.1. KRITERIEN FÜR DIE QUALITÄT EINES SPEICHERSTOFFES .....	13
3.2. KRITERIEN FÜR DIE ANWENDUNG IN DER THERMO-CHEMISCHEN ENERGIESPEICHERUNG.....	15
3.3. BEEINFLUSSUNG DER GLEICHGEWICHTSTEMPERATUR.....	17
3.4. REAKTANTEN .....	21
3.5. SICHERHEITSTECHNISCHE FRAGEN .....	22
3.6. SPEICHERDICHTEN.....	23
3.7. ÜBERSICHT MATERIALIEN.....	23
3.8. VERFÜGBARKEIT .....	29
<b>4. KAPITEL – VORVERSUCHE</b> .....	<b>30</b>
4.1. GRUNDLAGEN .....	30
4.2. VORVERSUCH 1 – GAS-FEST REAKTION.....	37
4.3. VORVERSUCH 2 – FLÜSSIG-FEST REAKTION.....	43
4.4. THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE UND KALORIMETRIE .....	44
<b>5. KAPITEL - BERECHNUNGEN</b> .....	<b>53</b>
5.1. NOMENKLATUR .....	53
5.2. EINLEITUNG .....	53
5.3. AUSLEGUNG .....	53
5.4. BERECHNUNG DER LUFTFEUCHTE .....	54
5.5. GIBBS ENERGIE – FREIE ENTHALPIE, DIE GLEICHGEWICHTS-BEDINGUNG.....	54
5.6. REAKTIONSGLEICHGEWICHT .....	56
5.7. REAKTIONSENTHALPIE.....	60
5.8. STRÖMUNGSVERHÄLTNISSE UND WÄRMEÜBERGANG IN DEN ROHRLEITUNGEN .....	62
5.9. LOCKERUNGSGESCHWINDIGKEIT .....	63
<b>6. KAPITEL: VERSUCHSSTAND</b> .....	<b>65</b>
6.1. ZIELE .....	65
6.2. ANFORDERUNGEN .....	65
6.3. AUFBAU.....	65
6.4. KOMPONENTEN.....	69
6.5. MESSDATENERFASSUNG: ANFORDERUNGEN .....	72
<b>7. FAZIT</b> .....	<b>73</b>
<b>8. KAPITEL AUSBLICK</b> .....	<b>74</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>76</b>
<b>ANHANG</b> .....	<b>A-1</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1-1: thermochemischer Energiespeicher Kreislauf.....	1
Abbildung 1.1-2: Prinzip am Beispiel $MgO \leftrightarrow Mg(OH)_2$ .....	1
Abbildung 1.2-1: Prinzip thermochemischer Energiespeicherung und –freisetzung .....	2
Abbildung 1.2-2: Gleichgewicht Energiespeicherung .....	3
Abbildung 1.2-3 Speicherdichten und Temperaturniveaus von Materialien im Vergleich.....	4
Abbildung 1.2-4: Ablaufschema thermochemische Energiespeicherung .....	5
Abbildung 1.2-5: Prinzip Dehydration .....	5
Abbildung 1.2-6: Transportvarianten .....	6
Abbildung 1.2-7: Prozessschema Hydratation in Gas-Feststoff - Reaktionen .....	6
Abbildung 1.2-8: Anwendungsmöglichkeiten Hydratation .....	7
Abbildung 1.2-9: Spitzenlastabdeckung in Kraftwerken .....	7
Abbildung 1.3-1: Gleichgewicht und Betrieb Wärmepumpe .....	9
Abbildung 2.1-1: Systemmöglichkeiten der TCS und die behandelten Themen dieser Arbeit .....	11
Abbildung 3.2-1: Speicherdichte - gravimetrisch und volumetrisch im Falle der Wärmefreisetzung ..	15
Abbildung 3.2-2: Speicherdichte - gravimetrisch und volumetrisch im Falle der Wärmeeinspeicherung .....	17
Abbildung 3.3-1: Veränderung von K über die Temperatur.....	18
Abbildung 3.3-2: HSC Reaction Equations - Ausgabe.....	19
Abbildung 3.3-3: Eingabefenster HSC Equilibrium Compositions .....	19
Abbildung 3.3-4: HSC Equilibrium Compositions - K-Diagramm .....	20
Abbildung 3.3-5: Tpp-Diagramm .....	20
Abbildung 3.3-6: Legierungseinfluss auf Dehydratationstemperatur .....	21
Abbildung 3.3-7: Temperaturanpassung mit Legierung.....	21
Abbildung 3.4-1: Allgemein verfügbare Reaktanten.....	22
Abbildung 3.4-2: spezifische Reaktanten .....	22
Abbildung 3.5-1: Aspekte bezüglich Sicherheitstechnik .....	23
Abbildung 3.7-1: Konzentration der Materialauswahl - Periodensystem.....	24
Abbildung 3.7-2: Reaktionsablauf .....	25
Abbildung 3.7-3: Dampfturbinenbetrieb mit Lastvershub .....	25
Abbildung 3.7-4: Konzept EVA-ADAM.....	28
Abbildung 3.8-1: Verfügbarkeit der Materialien auf der Erde .....	29
Abbildung 4.1-1: Trocknen im Muffelofen .....	30
Abbildung 4.1-2: Verhalten von $MgO$ an Umgebungsluft.....	31
Abbildung 4.1-3: Hydratation mit Wasserdampf .....	33
Abbildung 4.1-4: Versuchsaufbau Hydratation mit Wasser in der Flüssigphase.....	35
Abbildung 4.1-5: Versuchsaufbau Carbonatnachweis mit Barytwasser .....	36
Abbildung 4.2-1: Schema Vorversuch 1 .....	37
Abbildung 4.2-2: Versuchsaufbau VV1.....	38
Abbildung 4.2-3: Luftherhitzer und SSR .....	40
Abbildung 4.2-4: T- und Massenverlauf in VV1.2.....	42
Abbildung 4.3-1: Schema Vorversuch 2 .....	43
Abbildung 4.3-2: Reaktor VV2 .....	44
Abbildung 4.4-1: Schema STA - Setaram SETSYS Evolution.....	45
Abbildung 4.4-2: STA 600°C - F(t[min]) .....	46
Abbildung 4.4-3: STA 600°C - F(T[°C]).....	47
Abbildung 4.4-4: STA 300°C - F(t[min]) .....	48
Abbildung 4.4-5: STA 300°C - F(T[°C]).....	49
Abbildung 4.4-6: Manuelle Extrapolation STA 300°C.....	49
Abbildung 4.4-7: STA 100°C - F(T[°C]) Hydratation.....	51

Abbildung 4.4-8: STA 600°C - F(T[°C]) Berechnung der Reaktionsenthalpie.....	52
Abbildung 5.6-1: Gleichgewichtspartialdruck als Funktion von T mit MgO/Mg(OH) <sub>2</sub> .....	59
Abbildung 5.6-2: Umsatzverlauf in homogenen Systemen.....	60
Abbildung 5.7-1: Totalenthalpie eines Gasphasen-Systems A+B=C.....	61
Abbildung 5.7-2: Vergleich der Ergebnisse von $\Delta G^0=0$ mit HSC-Tpp-Diagramm.....	62
Abbildung 5.7-3: Verlauf der Umsetzung als Funktion von T aus HSC.....	62
Abbildung 5.8-1: Berechnungsgrößen als Funktion des Durchflusses .....	63
Abbildung 5.9-1: Kenndaten zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Volumenstromes .....	64
Abbildung 6.3-1: Schema samt Notizen des Versuchsstandes.....	66
Abbildung 6.3-2: Konstruktion Reaktor.....	67
Abbildung 6.3-3: Konstruktion Kühlfalle mit Kondensationsgefäß (rot).....	68
Abbildung 6.4-1: Ventile.....	69
Abbildung 6.4-2: Durchflussmessung Driesen + Kern .....	69
Abbildung 6.4-3: Druchflussmessung Aalborg .....	70
Abbildung 6.4-4: Feuchtemessung Driesen + Kern .....	70
Abbildung 6.4-5: Luftherhitzer und SSR .....	70
Abbildung 6.4-6: Ultraschallpegelsonde .....	71
Abbildung 6.4-7: Badthermostat.....	71

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1-1: Speichereigenschaften Kohlenstoff.....	13
Tabelle 3.1-2: Speichereigenschaften Aluminium.....	14
Tabelle 3.1-3: Speichereigenschaften Silizium .....	14
Tabelle 3.1-4: Speichereigenschaften Wasserstoff .....	14
Tabelle 3.2-1: Speicherstoffe Auswahl .....	16
Tabelle 4.1-1: Verhalten von MgO an Umgebungsluft.....	32
Tabelle 4.1-2: Berechnung theoretischer Reaktionsumsatz .....	32
Tabelle 4.1-3: Hydratation mit Wasserdampf .....	33
Tabelle 4.1-4: Hydrationsversuch mit Wasserdampf von zugekauftem MgO .....	34
Tabelle 4.1-5: Berechnete ideale Wassererwärmung .....	34
Tabelle 4.1-6: Hydratation in Wasser .....	35
Tabelle 4.1-7: Hydratation von Calciumoxid .....	36
Tabelle 4.2-1: Strömung und Wärmeübergang.....	38
Tabelle 4.2-2: Stoffübergang Gaswaschflasche.....	39
Tabelle 4.2-3: Lockerungsgeschwindigkeit im Reaktorbett .....	39
Tabelle 4.2-4: Ergebnisse VV1.2 .....	41
Tabelle 4.4-1: Versuchscharakterisierung 600°C.....	47
Tabelle 4.4-2: Versuchscharakterisierung 300°C.....	48
Tabelle 4.4-3: STA Hydratation - Ablauf .....	50
Tabelle 4.4-4: Vergleich der Reaktionsenthalpien .....	52
Tabelle 5.3-1: Randbedingungen und Ergebnisse der Auslegung .....	53
Tabelle 5.5-1: Polynomparameter aus HSC.....	55

# Nomenklatur

KG	Konvertierungsgrad
VV1	Vorversuch 1
VV2	Vorversuch 2
slm	standard litre per minute
TGA	thermogravimetrische Analyse
DSC	Differential Scanning Calorimetry
STA	Simultane thermische Analyse (DSC-TG)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer
MS	Massenspektroskop
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor

## Formel Symbole

$\lambda$	Wärmeleitzahl .....	[W/m <sup>2</sup> .K]
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient .....	[W/m.K]
$a$	Wärmedurchgangskoeffizient .....	[W/m <sup>2</sup> .K]
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient .....	[m/s]
$\mu$	dynamische Viskosität .....	[Pa*s]
$\nu$	kinematische Viskosität .....	[m <sup>2</sup> /s]
Pr	Prandtl-Zahl .....	
Re	Reynolds-Zahl .....	
Nu	Nusselt-Zahl .....	
P	Leistung .....	[W]
A	Reaktionskinetik, Vorfaktor .....	
a	Aktivität .....	
$c_p$	Wärmekapazität bei konstantem Druck .....	[J/mol.K]
f	Fugazität .....	[bar]
$E_A$	Aktivierungsenergie .....	[J/mol]
$\Delta G$	Gibbs-Energie – freie Enthalpie .....	[J/mol]
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie .....	[J/mol]
K	Gleichgewichtskonstante .....	
k	Geschwindigkeitskonstante .....	
k	Wärmedurchgangskoeffizient .....	[W/m <sup>2</sup> .K]
R	allgemeine Gaskonstante .....	8,3144621 [J/mol.K]
$Q_{10}$	Faktor der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 10K .....	
$R_{1,2}$	Reaktionskinetik, Reaktionsgeschwindigkeit zur $T_{1,2}$ .....	
$\Delta S_R$	Reaktionsentropie .....	[J/mol.K]
$\nu_a$	stöchiometrischer Koeffizient des Reaktanten A .....	
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient .....	
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient .....	
A,B,C	Antoine-Parameter .....	



# 1. Kapitel - Einführung

## 1.1. Grundlagen

Mit thermochemischen Energiespeichern soll die Möglichkeit geschaffen werden, ungenutzte Abwärme zu speichern oder auch an einem anderen Ort wieder zu nutzen.

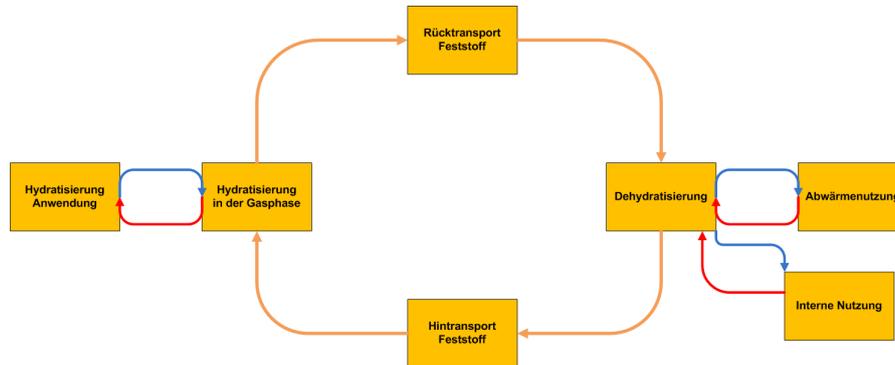


Abbildung 1.1-1: thermochemischer Energiespeicher Kreislauf

Das Hauptthema dieser Arbeit ist die Beschäftigung mit dem Materialpaar Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) und Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) als Energiespeichersystem. Der Hauptvorteil gegenüber anderen Speichermaterialien ist die Stabilität, das heißt wenn die Reaktion (Dehydratation) abgeschlossen ist, kann das Speichermaterial in diesem Fall  $\text{MgO}$  für unbegrenzte Zeit gelagert werden - ohne Verluste. Voraussetzung dafür ist, dass jeglicher Eintritt des Reaktionspartners (Wasser, Wasserdampf) verhindert wird.

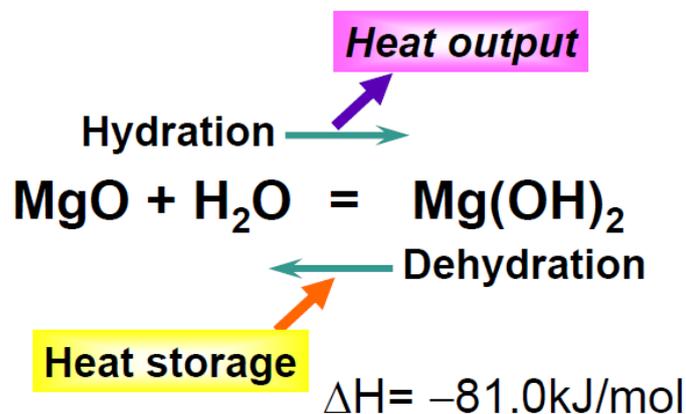


Abbildung 1.1-2: Prinzip am Beispiel  $\text{MgO} \leftrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ <sup>1</sup>

Ein weiterer Vorteil ist die hohe Speicherdichte im Gegensatz zu Wasser. Abgesehen von den Wärmeverlusten können in Wasser bei der Erwärmung von 80K, 335 MJ/m<sup>3</sup> oder 0,335 MJ/kg gespeichert werden. Hingegen können bei dem System  $\text{MgO}$  im Idealfall 3600 MJ/m<sup>3</sup> oder 2 MJ/kg bei einer Porosität von 0,5 gespeichert werden (siehe 3. Kapitel - Materialauswahl).

Bei Latentwärmespeichern können Speicherdichten im Temperaturbereich von 200-300 °C mit Paraffinen, Salzhydrate, Zucker, Nitrate und Phosphate zwischen 200 und 600 MJ/m<sup>3</sup> bzw. 200-

<sup>1</sup> Yukitaka Kato (2011)

600 MJ/kg erreicht werden.<sup>2</sup> Somit wäre bei vollständiger Reaktion der thermochemische Speicher um einen theoretischen Faktor zwischen 4 - 6 besser.

## 1.2. Thermo-chemische Energiespeicherung

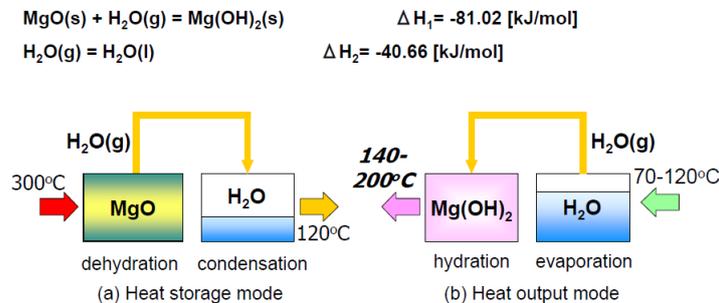


Abbildung 1.2-1: Prinzip thermochemischer Energiespeicherung und -freisetzung<sup>1</sup>

### 1.2.1. Herausforderung

Zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten treten Wärmequellen auf, die durch mangelnde Nutzungsmöglichkeiten zu dieser Zeit an diesem Ort ungenutzt bleiben und in Form reiner Energie (Kühlanlagen) an die Umgebung übergeben werden. So werden Abwärmen von Industrieprozessen oder von Kraftwerken in Kühltürmen oder in Flusskühlsystemen aus dem System ausgeschleust und sind somit für eine weitere Nutzung verloren, auch das Potential das in den Sommermonaten in den installierten Solarthermieanlagen schlummert, wird nur sehr beschränkt genutzt. Die Gründe für diese Verschwendung sind vielfältig, oft fällt der Ort oder der Zeitpunkt der Entstehung und der des Bedarfes nicht zusammen, oder die Kosten beziehungsweise der Aufwand für eine weitere Nutzung sind unverhältnismäßig groß, Dies kann bei Stromumwandlungsprozessen aus der Abwärme der Fall sein (Stirling-, ORC-Prozesse, ...). Auch können physikalische Gründe eine weitere Nutzung erschweren oder verhindern (Carnot-Wirkungsgrad, Siedetemperatur für Dampfprozesse,...).

### 1.2.2. Vision

Somit gilt es neben der bewussteren und reduzierten Verwendung von Exergieträgern, Energie zu speichern und transportabel zu machen, und die Inkohärenz zwischen Ort und Zeit der Entstehung und des Bedarfes, zu lockern. Auch wären Temperaturniveauumtransformtionen wie Wärmepumpen eine interessante Idee, um vermeintliche nicht nutzbare Energie doch noch einer Verwendung zu zuführen.

Um diese Technologie auch in einem größeren Kontext verwenden zu können, sind eine Reihe von Kriterien zu erfüllen:

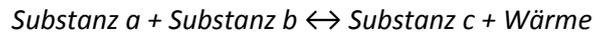
Die verwendeten Materialien müssen billig in der Herstellung sein und dürfen keine großen Auswirkungen, wo auch immer, hinterlassen. Das heißt, die Materialien müssen in einem großen Ausmaße auf dem Globus vorhanden sein, müssen in vielen Gebieten der Erde vorkommen um Ungleichheiten und Konflikte zu vermeiden, sollen möglichst umweltschonend in Abbau und Betrieb sein und müssen nach der Lebensdauer gut verwertbar (Verwendung in einem anderen Produkt) oder recyclebar (Wiederverwendung durch einen Prozess) sein. Weiters ist das Verfahren einfach zu halten, um hohe Akzeptanz bei den Anwendern zu erreichen.

Um den Anforderungen auch Genüge zu tun, wäre eine Bewertung zur Technikfolgenabschätzung, Umweltauswirkung, ökonomischer Natur unbedingt erforderlich und vor Einführung durchzuführen, gegebenenfalls die Entwicklung zu beeinflussen und in eine gute Richtung fortzuführen.

<sup>2</sup> Harald Mehling (2009)

### 1.2.3. Möglichkeiten

Eine zum derzeitigen Entwicklungsstand vielversprechende Möglichkeit den oben gestellten Anforderungen zu entsprechen, sind thermochemische Energiespeicher auf Basis geeigneter Reaktanten.



Je nach Umgebungstemperatur der Substanzen liegt das Gleichgewicht auf der linken oder rechten Seite, und durch Trennung der Speichersubstanzen a und b sind die Verluste bei hoher Speicherdauer minimal.

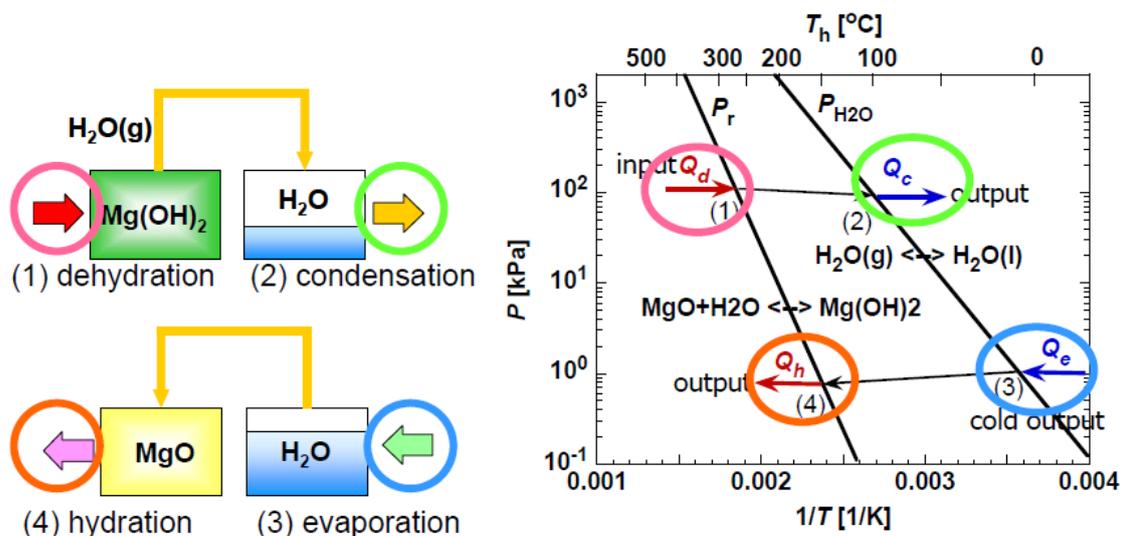


Abbildung 1.2-2: Gleichgewicht Energiespeicherung<sup>3</sup>

Durch geeignete Materialienwahl sollte Speicherung der Energie bei möglichst geringen Temperaturdifferenzen (Exergieverluste) möglich werden, und somit nicht nur Abwärmespeicher, sondern auch Energiespeicher für die Überbrückung von Schwach- und Spitzenlast-Zeiten in Kraftwerken (zum Beispiel für Fernwärmelieferanten oder auch Elektrizitätserzeuger [siehe Abbildung 1.2-9]) im Bereich der Möglichkeiten liegen.

#### Unterteilung

Aufgrund verschiedener Energiespeicherkonzepte müssen Einteilungen getroffen werden:

- Thermochemische Speicher: basierend auch der Reversibilität von chemischen Bindungen
- Thermophysikalische Speicher: Basierend auf der An- oder Einlagerung von Substanzen  
→ Sorptionsbindungen
  - Adsorption: Anlagerung von z.B.: Wasser an der Oberfläche von z.B.: Zeolithen oder Silikagel
  - Absorption: Einlagerung von z.B.: Wasser in Hydrate wie z.B.:  $\text{MgCl}_2$ -Anhydrit bis Nonhydrid

<sup>3</sup> Yunitaka Kato (2011)

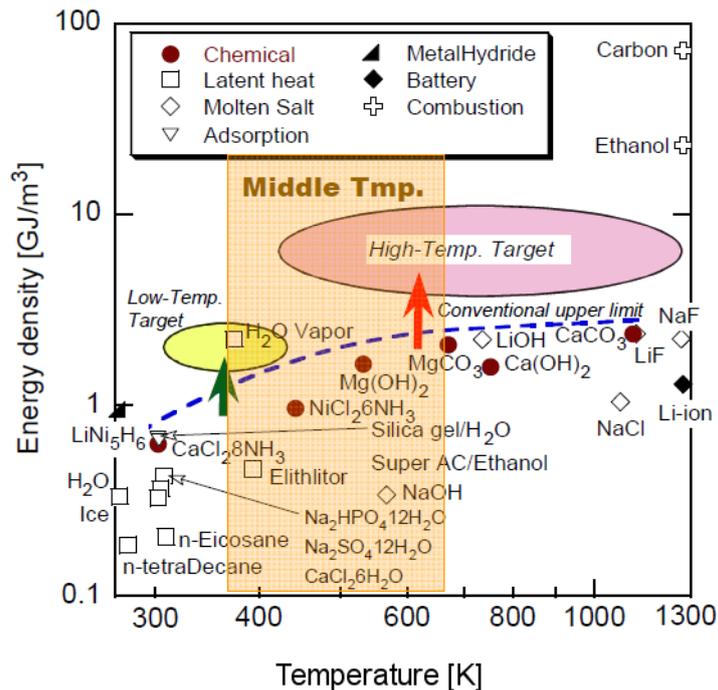


Abbildung 1.2-3 Speicherdichten und Temperaturniveaus von Materialien im Vergleich<sup>3</sup>

#### 1.2.4. Derzeitige Situation

Österreich liegt an Platz 3 der weltweit meist verbauten Fläche an Solarthermieanlagen. Dies liegt an der Förderung dieser Anlagen in den vergangenen Jahren und an dem Bewusstsein vieler Österreicher, eine möglichst lange Periode im Jahr die Brauchwasserheizung (und Zusatzheizung) mit solarer Energie zu decken. Deshalb sind diese Anlagen meist in heißen Sommertagen stark überdimensioniert und die verwendbare Energie durch die Sonne wäre weit größer als an diesen Tagen tatsächlich genutzt wird. Mit TCS, oder ähnlichen Verfahren, wäre es möglich diese Überschüsse in die Zeit des Winters mitzunehmen und auch ohne Förderung Solarthermie wirtschaftlich sinnvoll zu machen, ohne Abhängigkeiten von weiteren Energieträgern.

#### 1.2.5. Schwierigkeiten beziehungsweise Herausforderungen

Die derzeit größten Herausforderungen bestehen sicherlich im klugen Reaktordesign, Erhöhung der Zyklenfestigkeit und der erfolgreichen Markteinführung.

#### 1.2.6. Prozessidee

Hier soll noch einmal ein möglicher Ablauf der Nutzung der thermochemischen Energiespeicherung (Abbildung 1.2-4) dargestellt werden:

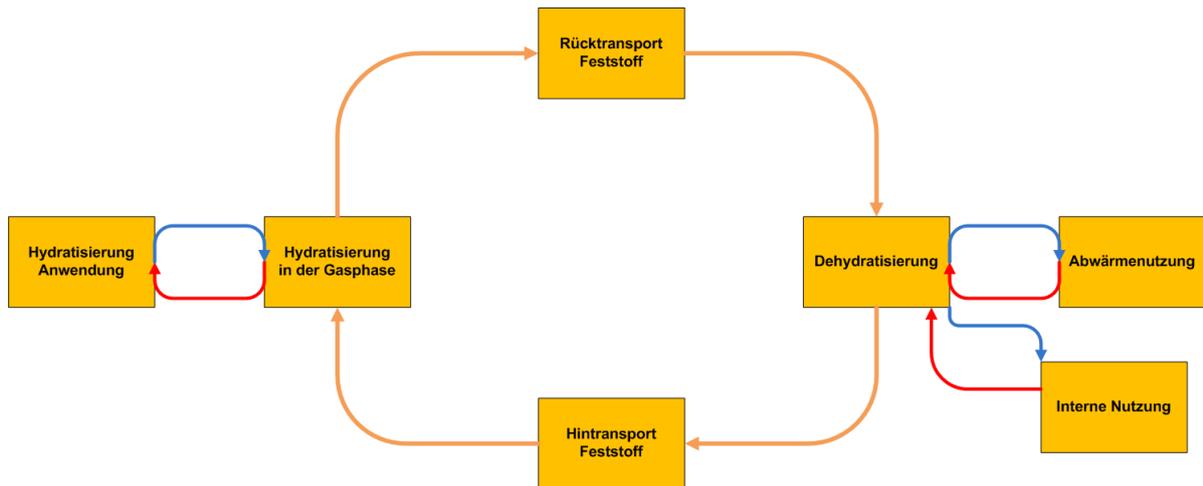


Abbildung 1.2-4: Ablaufschema thermochemische Energiespeicherung

Als mögliche Wärmelieferanten für die Dehydratation kommen Prozesse in der Industrie und solarbetriebene Dehydratation von Privaten oder Lohnunternehmer in Frage.

Dabei kann ein Reaktor in diverser Ausführung (Festbett-, Wanderbett, Wirbelschichtreaktor) von der entsprechenden Energiequelle gespeist und das zugeführte Material dehydriert werden. Abschließend wird das Produkt in einem Bunker für die weitere Verwendung gelagert (Abbildung 1.2-5).

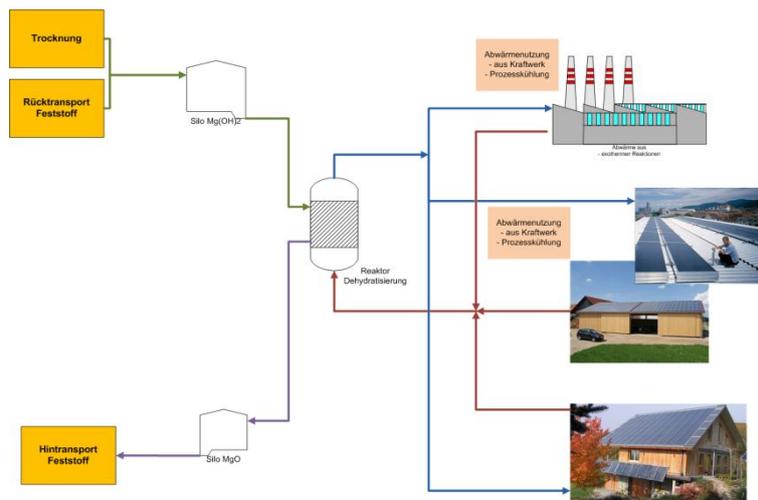


Abbildung 1.2-5: Prinzip Dehydration

Als Transportmittel stehen je nach dem Hydrationsverfahren, der Chargentransport mittels LKW, Bahn etc. oder der Pipelinetransport zur Verfügung. Letzterer nur bei einer Hydratation mit Wasser Flüssigphase (Abbildung 1.2-6) welche als Vorstufe der Dehydratation eine Trocknung erfordert. Je nach Materialcharakteristik und Anwendungsfall können Vorteile für eines der beiden Varianten bestehen.

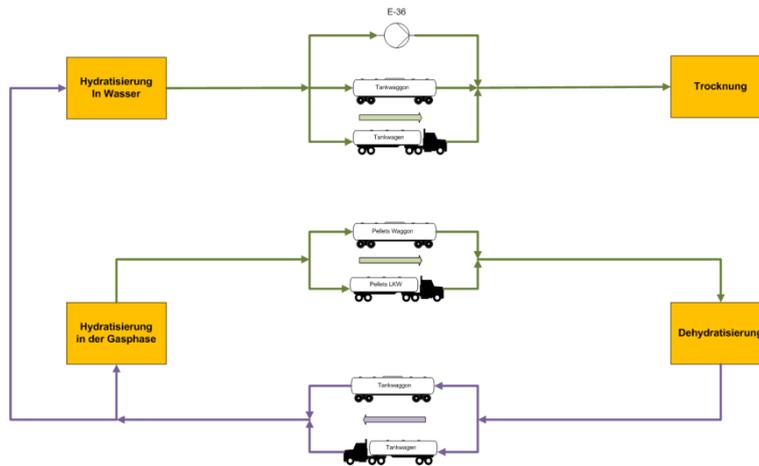


Abbildung 1.2-6: Transportvarianten

In der Gas-Feststoff-Hydratation kann die Leistung des Reaktors durch die Einbringung von Niedertemperatur vor der Befeuchtung erhöht werden, um die Wassersättigung zu erhöhen. Dieses feuchte Gas - in einem binären System - oder reiner Wasserdampf - in einem singulären System - werden in den Reaktor geleitet. Die bei der somit stattfindenden Reaktion entstehende Reaktionsenthalpie, kann entweder direkt (Wärmetauscher in der Schüttung) oder indirekt (Wärmetauscher im Abgasstrom) genutzt werden und in die Wärmebereitstellung eines Systems integriert werden.

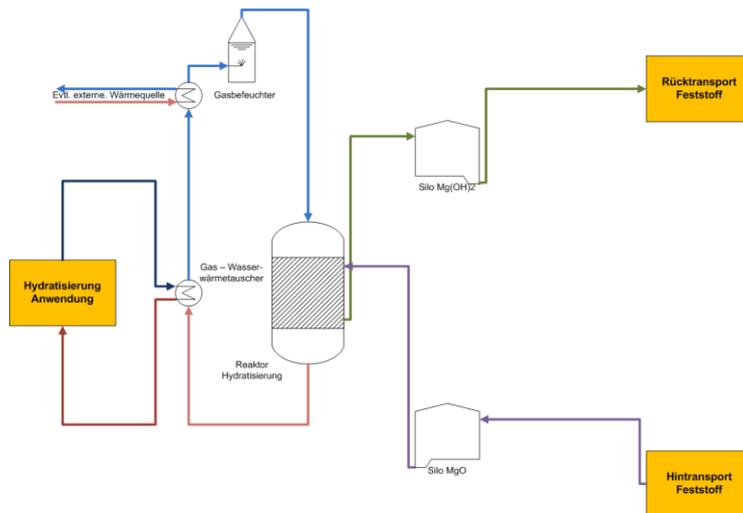


Abbildung 1.2-7: Prozessschema Hydratation in Gas-Feststoff - Reaktionen

Mögliche Systeme für die Nutzung wären Fernwärmenetze, Kraftwerke, Häuser oder wiederum Industrie/-prozesse (Abbildung 1.2-8).

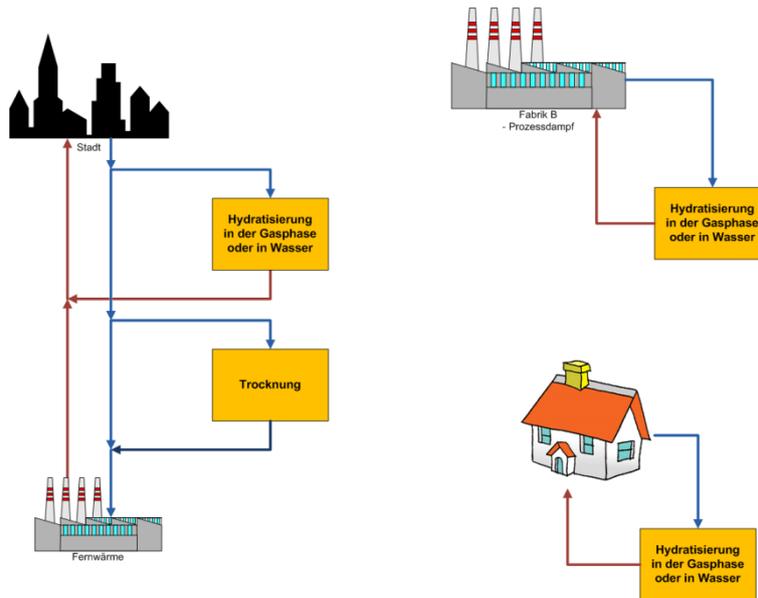


Abbildung 1.2-8: Anwendungsmöglichkeiten Hydratation

Eine Auswahl denkbarer Anwendungen wären eine dauerhafte Heizungen von Gebäuden oder Spitzenlastabdeckung in Wärme- und Elektrizitätswerken (Abbildung 1.2-9).

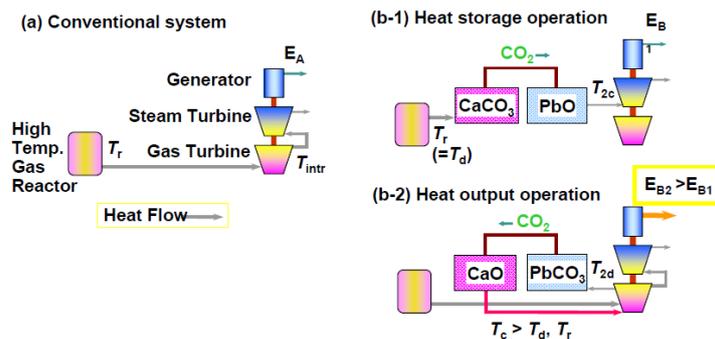


Abbildung 1.2-9: Spitzenlastabdeckung in Kraftwerken<sup>4</sup>

## 1.2.7. Anwendungsideen

### Häusliche Anwendung

Eine attraktive Idee wäre mit einer Solarthermieanlage die Dachfläche zu nutzen und die Energie für die Heizperiode im Winter schon im Sommer zu gewinnen. Somit könnte eine Verbindung zwischen Angebot und Nachfrage geschaffen werden. Zurzeit sind Passivhäuser intelligenter als Sonnenhäuser, weil die Sonnenenergie schlecht saisonal speicherbar für den Winter ist, aber dafür muss Hochtechnologie und ein erheblicher Materialaufwand (Entsorgungsfrage) in Kauf genommen werden.

Deshalb könnten der Idee, der Eigenbedarfsdeckung durch Solarthermie, durchaus Vorteile gegenüber dem Passivhaus-Gedanken entspringen, wenn die saisonale Speicherung in zumutbarem Volumen umgesetzt werden kann. Eine Voraussetzung dafür sind sorgsam ausgewählte Materialien, die tatsächlich Lösungen und echte Alternativen zur herkömmlichen Energiebereitstellung sind.

<sup>4</sup> Yukitaka Kato (2011)

## Landwirtschaft

Die Landwirtschaft in Österreich ist geprägt durch große Gebäude mit ungenutzten Dachflächen, und der ständigen Suche nach neuen Einkommensquellen der Landwirte, ist stärker geprägt, als in anderen Gewerbearten.

Daraus ergäbe sich die Möglichkeit die Dachflächen für Solarthermie zu nutzen, und Wärme für eine spätere Anwendung außerhalb des Betriebes zu speichern. Oder aber auch Solarenergie für den eigenen Bedarf zu speichern, dieser ist nicht nur auf die Beheizung des Wohnhauses beschränkt sondern könnte auch zur Beheizung von Ställen oder zur Trocknung von Feldfrüchten oder Getreide in Monaten geringer Sonnenstundenzahl (z.B.: Mais im Oktober und Heu, Kräuter, Getreide während der Erntezeit in Regenphasen,...). Dafür wird heute vorwiegend Erdgas, Flüssiggas und Heizöl verwendet.

Somit wäre auch Lohntrocknung des Reaktanten für Anwendungen in Haus und Industrie möglich, die selbst wenig Flächen für Solaranlagen haben.

## Gewerbe/Industrie

In der Industrie gibt es viele ungenützte Abwärmepotentiale (dafür wären sogenannte Abwärmekataster parallel zur Entwicklung von Speichern zu erheben), die derzeit nicht wirtschaftlich lukrativ oder durch einen zu hohen Komplexitätsgrad (komplexer werdender Gesamtprozess) nicht verwendet werden. Durch das Entwickeln einer sehr einfachen Prozessführung, die keinerlei Rückwirkungen auf die vorgeschaltete Anlage hätte (Ausfallskonzept), wären diese Potential in Zukunft verwendbar. Ein weiteres Verwendungsfeld wäre der Ausgleich von schwankenden Lasten und somit ein nur auf durchschnittliche Leistung ausgelegter Energiewandlungsapparat (Prozessdampferzeuger). Es könnte möglich werden teure Spitzenlast durch Speicherung in Schwachlastzeiten abzudecken.

Dieses Konzept wäre auch in der Stromerzeugung in sämtlichen Dampfprozessen denkbar (Gas, Kohle, Solar, AKWs....)

## Fernwärmen

Zwei Möglichkeiten bestünden für Fernwärme thermochemische Speicher erfolgreich einzusetzen:

- zuerst könnten diese, wie oben beschrieben, Spitzenlastabdeckung mit Speichern betreiben,
- oder generell auch von außen diesen „Brennstoff“ zukaufen und zum Zwecke der Wärmebereitstellung verwenden. Mögliche „Brennstoff“-Lieferanten wären wie oben beschrieben abwärmereiche Industrien (Zementwerke,...) oder „Lohndehydratoren“.

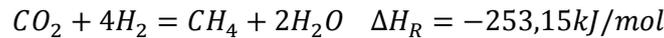
### 1.2.8. Derzeitige Anwendung

Derzeit werden Sorptionsspeicher vor allem in Geschirrspülern verwendet um Trocknungsenergie für Spülwasserheizung zu verwenden. Dabei wird eine Schüttung im Geschirrspüler auf Zeolith-Basis, beim Heizen des Waschwassers, desorbiert und für das Trocknen wird mit feuchter Umgebungsluft die Luft getrocknet und erwärmt, dadurch ist der Trocknungseffekt am Geschirr besser und es wird Energie für die Trockenluft – die ohne Zeolithschüttung nicht das gleiche Trocknungspotential hat oder eine geringere Aufnahmekapazität von Wasser besitzt. Ein weiterer Einsparungseffekt ist die Ersparnis des erneuten Aufheizens des Spülers für die Trocknung.

### 1.2.9. Alternative Konzepte

Zurzeit diskutierte Speichermöglichkeiten für Schwankungen im Elektrizitätsbedarf, ist die Verwendung von Elektrizität zur Schwachlast-Zeit zur Erzeugung von Methan (die Methanisierung). Hier wird mit Hilfe der Elektrolyse aus Wasser, Wasserstoff gewonnen und mit Kohlendioxid zu Methan synthetisiert, welches in bereits vorhandene Erdgasspeicher gelagert werden kann und zu Zeiten von Spitzenlast, über ebenfalls vorhandene Erdgasleitungen, zu den Gasturbinen transportiert

werden kann und erneut in Strom gewandelt werden kann. Gegen diese Technologie sprechen die Wirkungsgrade - und für Wärmespeicherung die Latentwärmespeicher.



Gleichung 1.2-1: Methanisierung

### 1.2.10. Folgen

In wie weit diese Technologie zur Energieeinsparung und Energieeffizienzsteigerung beitragen kann, oder ob es sich nur um mögliche wirtschaftliche Vorteile handelt, darüber kann zu diesem Zeitpunkt noch keine Aussage getroffen werden; diese Frage ist auch nicht Bestandteil dieser Arbeit. Jedoch sind diese Fragen essentiell, bevor diese Technologie verbreitet werden kann. Möglicherweise trägt sie nur zu Rebound-Effekten bei, diese wären eine Steigerung des Verbrauchs durch den vermeintlich generierten Überschuss.

Der Energieverbrauch für Raumwärme/Klimaanlagen/Warmwasser lag 2005 bei 330 PJ in Österreich das waren 20 % (1664 PJ)<sup>5</sup> des Gesamtenergieverbrauches, sollte dieser theoretisch alleine nur mit Magnesiumoxid bereit gestellt werden, so ergäbe das mit einer Reaktionsenthalpie von 81 kJ/mol und einer Molmasse von 40 g/mol für Magnesiumoxid (MgO) einen Bedarf von 163 Gt MgO oder ein Volumen von  $45 \cdot 10^9 m^3$  ohne Porosität (im Vergleich dazu: der Bodensee hat ein Volumen von  $48 km^3$  Wasser). Mag diese Zahl auch nur theoretischer Natur sein, zeigt sie wiederum dass Technologie alleine nicht zum Ziel führen wird.

## 1.3. Thermo-chemische Wärmepumpe

Weiters ist es theoretisch (thermodynamisch) möglich diese Systeme als Wärmepumpe zu betreiben:

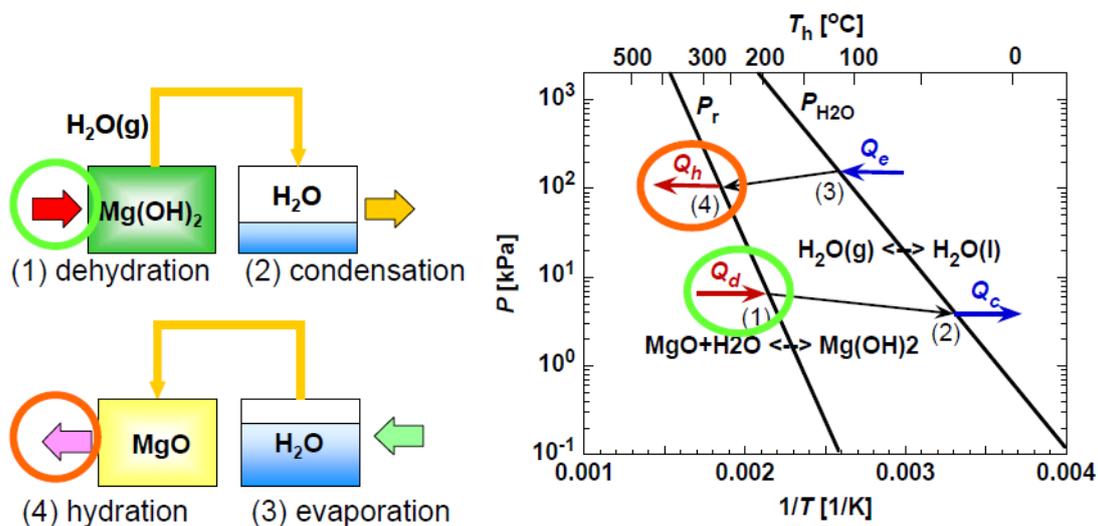


Abbildung 1.3-1: Gleichgewicht und Betrieb Wärmepumpe

Die Idee dahinter ist, dass die Richtung der Reaktion von der Temperatur und dem Partialdruck des Wasserdampfes (bzw. des freigesetzten und eingebundenen Mediums) in der umgebenden Atmosphäre abhängig ist und somit muss es möglich sein die Dehydratation bei geringen Partialdrücken des Wasser ablaufen zu lassen und dadurch verringert sich die Temperatur die notwendig ist für die Zersetzung. Jedoch zeigen TGA (thermo-gravimetrische Analysen)-Experimente eine vertretbare Reaktionsgeschwindigkeit erst ab  $280^\circ C$  - bei sehr geringen Partialdrücken von Wasser.

<sup>5</sup> Austria Energy Agency (2005)

Bei eingehender Literaturrecherche kommt man zu dem Schluss, dass vor allem jene Materialien die eine zu geringe Speicherkapazität aufweisen, reaktionstechnisch aber günstig sind, um als chemische Wärmepumpen eingesetzt zu werden.

# 2. Kapitel - Aufgabenstellung

## 2.1. Einteilung

Anhand der, in der vorab stattgefundenen Literaturrecherche, ausgewählten Materialien und Reaktorkonzepten, sollen Vorversuche mit dem Reaktionspaar Magnesiumoxid / -hydroxid und als Vergleichspaar Kalziumoxid / -hydroxid durchgeführt werden.

Primäres Ziel dabei war es, Erfahrungen mit den Materialien und deren Handhabung zu gewinnen. Die Vorversuche sollten die Dehydratation und Hydratation der Materialpaarungen mit Wasser in der Gas- und Flüssigphase behandeln. Eine weitere Idee der Versuchsdurchführung im Dreiphasengebiet konnte noch nicht umgesetzt werden.

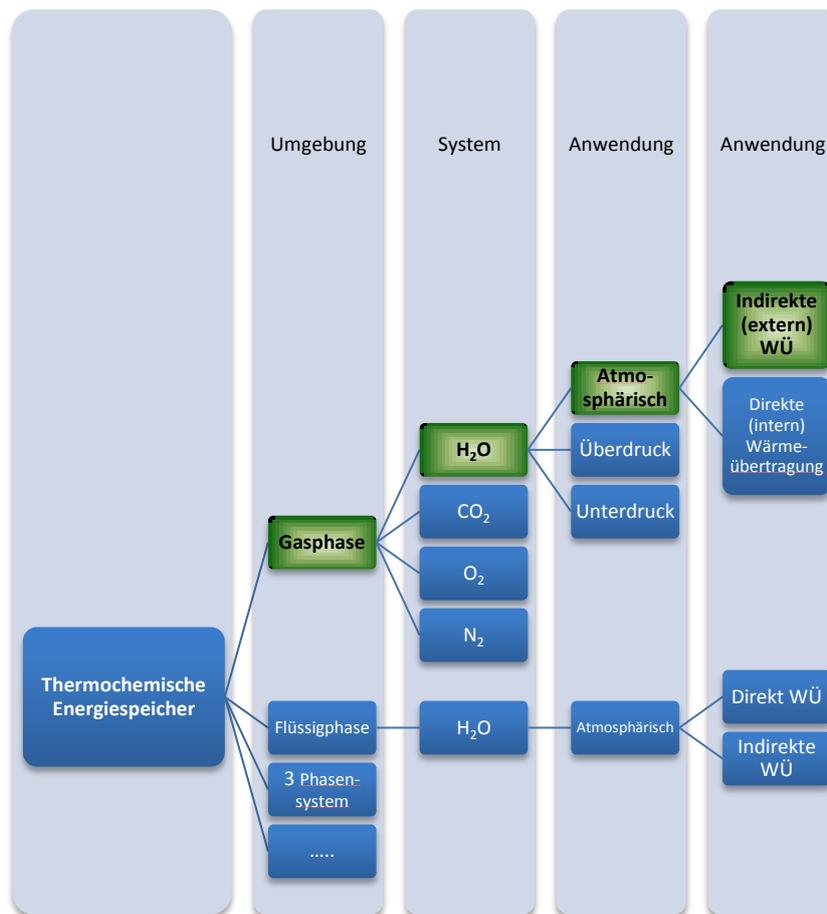


Abbildung 2.1-1: Systemmöglichkeiten der TCS und die behandelten Themen dieser Arbeit

Bei der Materialrecherche sollen eigene Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht angestellt werden, welche zum Vergleich mit den Ergebnissen einer Software für die Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes (HSC Chemistry<sup>®</sup> 7.1) herangezogen werden sollen. Dabei wurden die Materialkriterien im Vorfeld festgelegt.<sup>6</sup>

Nach den einführenden Versuchen sollten zwei Vorversuche mit unterschiedlichen Reaktoren mit flüssiges Wasser oder Wasserdampf als Reaktant durchgeführt werden, um für das eigentliche Ziel der Planung und des Aufbaus eines Versuchstandes, Erfahrung und konstruktive Ideen zu sammeln.

<sup>6</sup> Verweis auf 3. Kapitel - Materialauswahl

Mit all diesen Erkenntnissen und mit vorbereitenden Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht, zur Strömung und zum Wärme- und zum Stoffübergang sollte abschließend ein Versuchsstand für einen thermochemischen Speicher im Labormaßstab entstehen. Indem verschiedene Materialien mit Wasser, Wasserdampf und Kohlendioxid reagieren und aufgrund des beobachteten Verhaltens soll deren Eignung als Speichermaterial getestet werden. Dafür notwendige Voraussetzungen sind die Erfassung des Durchflusses, der Temperatur, des Druckes und der Feuchte sowie die Feststellung der Massenveränderung der Speichersubstanz, sowie eine redundante Erfassung des gespeicherten oder freigesetzten Reaktanten ( $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$ ). Alle im Experiment aufgenommenen Daten sollen möglichst weitgehend automatisch erfasst / ausgewertet und gespeichert (LabVIEW) werden.

Um die Zyklenfestigkeit der Materialien zu bewerten, sollte der Versuchsstand möglichst automatisiert sein, um erstens die Messdaten zu erfassen und zweitens zwischen Speicherbetrieb und Wärmelieferungsbetrieb mehrmals wechseln zu können. Dafür sollte ebenfalls LabVIEW als Versuchsstandsteuerung eingesetzt werden.

# 3. Kapitel - Materialauswahl

## 3.1. Kriterien für die Qualität eines Speicherstoffes

Die Qualität theoretisch optimaler Speicherstoffe setzen sich aus folgenden Eigenschaften zusammen:

- Hohe Reaktionsenthalpie [kJ/mol] der Reaktion bei der Energiefreisetzung
- Geringe Molmasse [g/mol]
- Hohe Dichte [kg/m<sup>3</sup>]
  - o Somit wird der Speicherstoff in der Fest- oder Flüssigphase bei Raumtemperatur vorliegen müssen.
- Der Reaktionspartner soll in Umgebung vorhanden oder ebenfalls gut speicherbar sein
  - o Mit Luftbestandteilen oder mit Wasser reagierend
- Verlustfreie Langzeitspeicherfähigkeit
  - o keine Zersetzung oder Reaktion bei der Lagerung
- Hohe Reversibilität
  - o Bei geeigneten Rahmenbedingungen zum Reaktionsablauf

### 3.1.1. Beispiele für derartige Kriterien

In der Realität gibt es einige Speicherstoffe, die aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften, in gewissen Bereichen, eine derzeit hohe Bedeutung im Alltag genießen.

#### Kohlenstoff

Zuerst wären hier die Kohlenstoffverbindungen zu erwähnen wie Kohle, Erdöl und im geringeren Maße Erdgas.

Tabelle 3.1-1: Speichereigenschaften Kohlenstoff

Heizöl EL + O <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub>	
Reaktionsenthalpie (Heizwert)	36 MJ/l = 42,6 MJ/kg
Reaktionsenthalpie:	CO <sub>2</sub> : -313 kJ/mol H <sub>2</sub> O: -288 kJ/mol
Mittlere molare Masse	---
Dichte	845 kg/m <sup>3</sup>
Reaktionspartner	Luftsauerstoff
Langzeitspeicherfähigkeit	Gegeben
Reversibilität	Keine

Der Kohlenstoff ist aufgrund seiner Eigenschaften ein idealer Speicherstoff, fällt aber durch die nicht gegebene Reversibilität, welche für thermochemische Speicherung entscheidend ist, aus dem Betrachtungsfeld.

#### Aluminium

Obwohl Aluminium mit Sauerstoff eine Schutzschicht ausbildet, könnte dieses in entsprechendem saurem Milieu umgangen werden. Nur lässt es sich auf dem einfachen Wege der Temperaturerhöhung nicht rücktransformieren. Dies funktioniert nur wie in der Aluminiumhütte angewandt, in der Elektrolyse, bei der mit Hilfe des Kohlenstoffes (Kokselektroden), welcher eine höhere Affinität zu Sauerstoff hat, das Aluminium reduziert wird.

Tabelle 3.1-2: Speichereigenschaften Aluminium

2 Al + 3/2 O <sub>2</sub> = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Reaktionsenthalpie	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : -1675kJ/mol
Molare Masse	102 g/mol
Dichte	3965 kg/m <sup>3</sup>
Reaktionspartner	Luftsauerstoff
Langzeitspeicherfähigkeit	Ja
Reversibilität	Nicht reversibel

### Silizium

Tabelle 3.1-3: Speichereigenschaften Silizium

Si + O <sub>2</sub> = SiO <sub>2</sub>	
Reaktionsenthalpie	SiO <sub>2</sub> : -910kJ/mol
Molare Masse	60 g/mol
Dichte	2600 kg/m <sup>3</sup>
Reaktionspartner	Luftsauerstoff
Langzeitspeicherfähigkeit	Ja
Reversibilität	Nicht reversibel

Wie bei Aluminium gilt auch hier, dass die Rückreaktion nur mit der reduzierenden Wirkung von Koks möglich ist, und somit für TCS unbrauchbar.

### 3.1.2. Beispiele für geringere Qualität

#### Wasserstoff

Tabelle 3.1-4: Speichereigenschaften Wasserstoff

2 H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O	
Reaktionsenthalpie	H <sub>2</sub> O: -285kJ/mol
Molare Masse	2,016 g/mol
Dichte	88 kg/m <sup>3</sup>
Reaktionspartner	Luftsauerstoff
Langzeitspeicherfähigkeit	Mit hohem technischem Aufwand
Reversibilität	Nicht reversibel

Die geringe Molmasse wäre günstig aber durch die geringe spezifische von Dichte 88 kg/m<sup>3</sup> ist die Durchsetzung dieser Technologie schwierig. Wegen der fehlenden Reversibilität ist das Verfahren für TCS uninteressant.

### 3.2. Kriterien für die Anwendung in der thermochemischen Energiespeicherung

Für die Anwendung eines Speicherstoffes spielen die Temperaturen, bei denen diese Reaktionen ablaufen, und deren Kinetik eine entscheidende Rolle. Für eine Vorabschätzung kann mittels der Gleichgewichtsberechnung mit der Gibbs-Energie (freie Enthalpie) eine Entscheidung über die Einsetzbarkeit gefällt werden. Kinetische Parameter können nur in der Praxis in einem Experiment oder bei einer thermogravimetrischen Analyse angenähert werden.

In der Aufgabestellung dieser Arbeit geht es um Materialien die zwischen 200-350°C dehydriert werden können.

Somit folgt zuerst eine tabellarische Aufstellung der Materialien mit deren Reaktionsenthalpien (deren Speicherdichte) sowohl gravimetrisch als auch volumetrisch. (siehe Tabelle 3.2-1)

#### 3.2.1. Beispiele für diese Anwendung

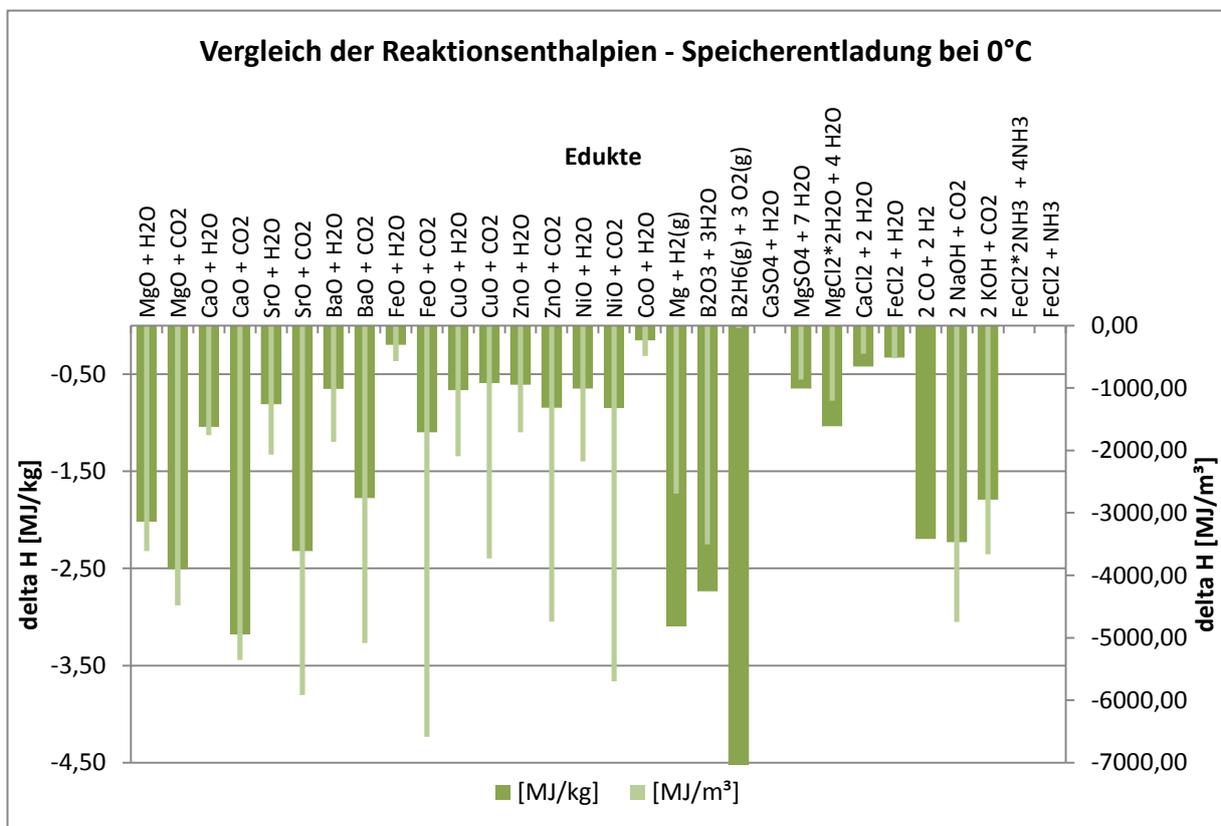


Abbildung 3.2-1: Speicherdichte - gravimetrisch und volumetrisch im Falle der Wärmefreisetzung

Vergleich der Reaktionsenthalpien bei 0 °C

Material		Porosität	Schüttdichte		ΔH	ΔH		ΔH		ΔG=0	Bemerkung		
Edukte	Produkte		Edukt	Produkte	bei 0°C	Edukte	Produkte	Edukte	Produkte	T GG			
			[kg/m³]		[kJ/mol]	[MJ/kg]		[MJ/m³]		[°C]			
MgO	H2O	Mg(OH)2	1790,00	1190,00	-81,35	-2,02	-1,39	-3613,06	-1659,99		265		
MgO	CO2	MgCO3	1790,00	1480,00	-100,92	-2,50	-1,20	-4482,21	-1771,55		310		
CaO	H2O	Ca(OH)2	1685,00	1120,00	-58,39	-1,04	-0,79	-1754,37	-882,58		535		
CaO	CO2	CaCO3	1685,00	1365,00	-178,25	-3,18	-1,78	-5355,94	-2431,00		900		
SiO	H2O	Si(OH)2	2550,00	1812,50	-83,89	-0,81	-0,69	-2064,48	-1250,06		815		
SiO	CO2	SiCO3	2550,00	1850,00	-240,44	-2,32	-1,63	-5917,06	-3013,05		780		
BaO	H2O	Ba(OH)2	2860,00	2250,00	-99,89	-0,65	-0,58	-1863,27	-1311,74		145		
BaO	CO2	BaCO3	2860,00	2216,00	-272,48	-1,78	-1,38	-5082,44	-3058,39		180		
FeO	H2O	Fe(OH)2	2875,00	1700,00	-14,18	-0,20	-0,16	-567,33	-268,21		145		
FeO	CO2	FeCO3	2875,00	3900,00	-78,90	-1,10	-0,68	-6588,90	-2655,90		180		
CuO	H2O	Cu(OH)2	3155,00	1684,00	-62,80	-0,66	-0,54	-2094,06	-911,32		185		
CuO	CO2	CuCO3	6310,00	4000,00	-46,99	-0,59	-0,38	-3727,62	-1521,31		20		
ZnO	H2O	Zn(OH)2	2803,00	1526,50	-49,61	-0,61	-0,50	-1708,65	-761,87		50		
ZnO	CO2	ZnCO3	5606,00	4398,00	-68,83	-0,85	-0,55	-4741,45	-1069,46		150		
NiO	H2O	Ni(OH)2	3360,00	2050,00	-48,37	-0,65	-0,52	-2175,60	-844,17		130		
NiO	CO2	NiCO3	6720,00	4390,00	-63,31	-0,85	-0,53	-5695,69	-2341,39		120		
CoO	H2O	Co(OH)2	3225,00	1800,00	-11,28	-0,15	-0,12	-485,63	-218,52		284		
Mg	H2(g)	MgH2	869,00	725,00	-75,27	-3,10	-2,86	-2691,23	-2073,31		284	keine Rückreaktion	
B2O3	3H2O	2H8B03	1280,00	720,00	-190,55	-2,74	-1,54	-3503,41	-109,42		125	keine Rückreaktion	
B2H6(g)	3O2(g)	B2O3	0,59	1280,00	-2038,82	-73,69	-23,29	-43,11	-37485,64		183	keine Rückreaktion	
CaSO4	H2O	CaSO4·2H2O	1480,00	1160,00	0,27	0,00	0,00	2,95	1,83		125		
MgSO4	7H2O	MgSO4·7H2O	1330,00	839,50	-78,08	-0,65	-0,32	-862,82	-265,96		340		
MgCl2·2H2O	4H2O	MgCl2·6H2O	1162,50	784,50	-98,52	-1,03	-0,48	-1202,85	-380,15		109		
CaCl2	2H2O	CaCl2·2H2O	1075,00	855,00	-46,62	-0,42	-0,21	-451,60	-181,96		165		
FeCl2	H2O	FeCl2·4H2O	1580,00	965,00	-41,78	-0,33	-0,21	-520,81	-202,80		105		
2CO	2H2	CH4	1,25	0,72	-245,93	-2,20	-1,53	-2,74	-10,97		800		
2NaOH	CO2	Na2CO3	2130,00	2532,00	-178,24	-2,23	-1,68	-4745,67	-4257,61		900	keine Rückreaktion	
2KH	CO2	K2CO3	2044,00	2290,00	-201,02	-1,79	-1,45	-3661,79	-3330,87		900		
FeCl2·2NH3	4NH3	FeCl2·6NH3										Rummlich 1976	
FeCl2	NH3	FeCl2·NH3										Rummlich 1976	
2AlCl3	3H2O	Al2Cl6	1240,00	1193,00	-70,80	-0,53	-0,27	-658,44	-318,34		230	Dichte geschätzt	
Al2O3	3H2O	Al2O3·3H2O	1982,50	1210,00	-32,32	-0,32	-0,21	-628,36	-250,65		205		
Al2(SO4)3	6H2O	Al2(SO4)3·6H2O	1355,00	1355,00	-308,17	-0,90	-0,68	-1220,49	-927,48		450		
AlCl3	6H2O	AlCl3·6H2O	1240,00	1193,00	-228,82	-1,72	-0,95	-2127,92	-1136,38		520	nicht trennbar	
Na2S	9H2O	Na2S·9H2O											
H2O	ΔT=80K	H2O				-0,3352		-335,2					
H2O	O2	CO2				-40		-36000					als Vergleich

Tabelle 3.2-1: Speicherstoffe Auswahl

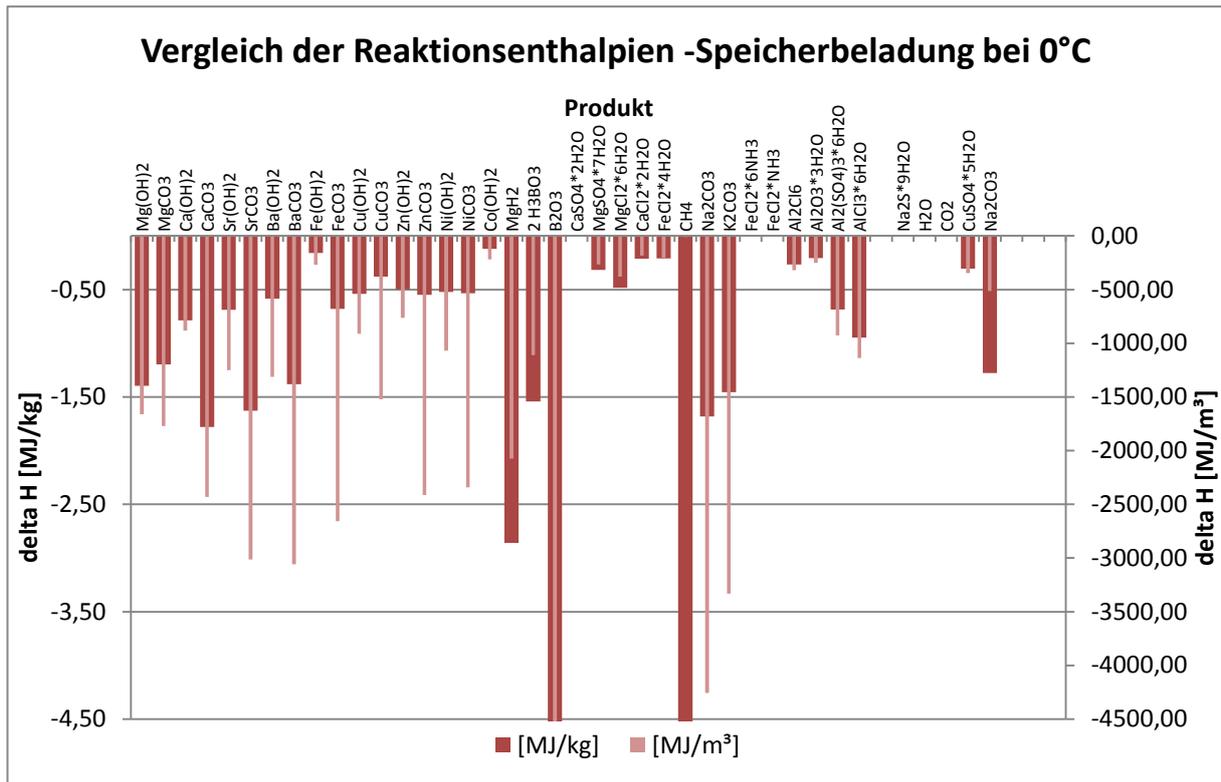


Abbildung 3.2-2: Speicherdichte - gravimetrisch und volumetrisch im Falle der Wärmeeinspeicherung

### 3.3. Beeinflussung der Gleichgewichtstemperatur

Eine Anpassung der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) an die vorhandene Abwärmequelle ist auf mehrere Arten möglich. Eine wäre mittels des Partialdruckes des Reaktanten das chemische Gleichgewicht zu verlagern. Eine weitere Möglichkeit dies zu erreichen, kann über die Verwendung von Materiallegierungen bestehen, beide Arten werden auf den kommenden Seiten näher beschrieben.

#### 3.3.1. Partialdruckabhängigkeit

Der Partialdruck bestimmt maßgeblich die Lage des chemischen Gleichgewichtes, jedoch sagt dieser nichts über die Kinetik in diesem Zustand aus, diese ist im einfachsten Falle temperaturabhängig und kann so mit dem Arrhenius-Ansatz, der aus der van't-Hoff'schen Regel entwickelt wurde, beschrieben werden. Die van't-Hoff'sche Regel besagt dass bei einem Temperaturanstieg von 10K die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 2 steigt.

$$k = A * e^{-\frac{E_a}{R*T}}$$

Gleichung 3.3-1: Arrhenius-Gleichung

$$Q_{10} = \frac{R_2 T_2 - T_1}{R_1}$$

Gleichung 3.3-2: van't-Hoff'sche Regel

## Chemisches Gleichgewicht

Das chemische Gleichgewicht ist der Zustand, abhängig von der Temperatur und dem (Partial-) Druck bei der Wechsel der Reaktionsrichtung auftritt. Dies wird durch die Gibbs-Energie (freie Enthalpie) beschrieben, welche bei diesem Wechsel den Nullpunkt durchläuft.

$$\Delta G = f(\Delta H_R, \Delta S_R)$$

Die Gibbs-Energie ist eine Funktion der Reaktionsenthalpie und der -entropie und der Temperatur.<sup>7</sup> Aus der Gibbs-Energie lässt sich einfach die Gleichgewichtskonstante K berechnen, welche eine Aussage bezüglich des Reaktionsumsatzes und der Temperatur zulässt.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta G}{RT}$$

### Gleichung 3.3-3: Gleichgewichtskonstante K

Die Gleichgewichtskonstante K ist das Ergebnis des Massenwirkungsgesetzes. Dabei werden die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte mit einem positiven Vorzeichen versehen und die der Edukte mit einem negativen. Der Term  $c_i$  stellt die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in einer Phase dar.

$$v_a * A + v_b * B \leftrightarrow v_c * C + v_d * D$$

$$K = \prod_{i=1}^n c_i^{v_i}$$

### Gleichung 3.3-4: Massenwirkungsgesetz

Im Falle heterogener Reaktionen (Reaktionen mit festen und gasförmig vorliegenden Substanzen) werden nur mehr die der Reaktanten in der Gasphase für die Berechnung berücksichtigt, und somit verändert sich die Gleichung für K zu:

$$K_p = \frac{K_f}{\varphi_{gas}}$$

### Gleichung 3.3-5: Massenwirkungsgesetz in heterogenen Systemen

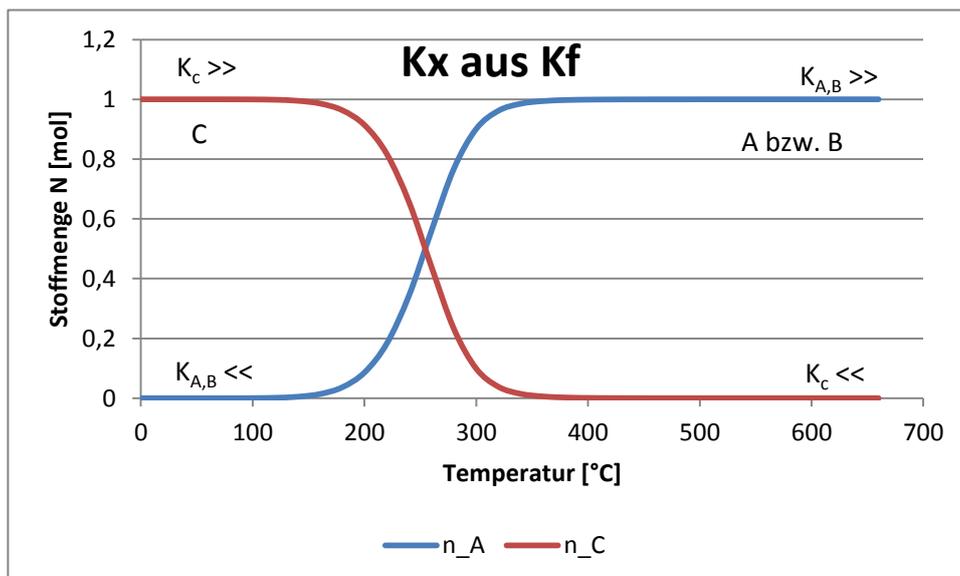


Abbildung 3.3-1: Veränderung von K über die Temperatur

<sup>7</sup> Siehe 5. Kapitel - Berechnungen

Zur softwareunterstützten Berechnung des chemischen Gleichgewichts und als Stoffdatenbank wurde HSC Chemistry<sup>®</sup> 7.1 von Outotec<sup>8</sup> verwendet.

### HSC Chemistry<sup>®</sup> 7.1

HSC Chemistry<sup>®</sup> bietet zahlreiche Berechnungsverfahren über die Grenzen der Chemie hinaus, auch die Bereiche Wärmeübergang, Mineralogie, Elektrochemie und Flow Sheet Simulation werden behandelt.

### HSC Funktion: Reaction Equations (Berechnung der Reaktionsgrößen)

Hierbei handelt es sich um ein Werkzeug zur Berechnung der Größen  $\Delta H_R$ ,  $\Delta S_R$ ,  $\Delta G$  und K in einem auswählbaren Temperaturbereich in °C. Die Ausgabe erfolgt in Form einer Tabelle (siehe Abbildung 3.3-2) bezogen auf die gesamte Stoffmenge (mol) der Reaktionsgleichung.

	T	Cp	H	S	G	Reference
1	MgO+H2O(g) = Mg(OH)2					
2	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
3	C	kJ	J/K	kJ		
4	0.000	-81.353	-153.047	-39.548	3.660E+007	7.564
5	100.000	-80.488	-150.430	-24.355	2.568E+003	3.410

Abbildung 3.3-2: HSC Reaction Equations - Ausgabe

### HSC Funktion: Equilibrium Compositions (K-Diagramm)

Diese Funktion ermöglicht eine Darstellung der Teilreaktionen, welche bei gegebenen Rahmenbedingungen (Temperatur- oder Druckbereich) mit den gewählten Substanzen auftreten können, dabei liegt es an der Eingabe des Users (Detailtiefe) wie korrekt die Ergebnisse abgebildet werden.

Dabei spielt die Auswahl der Substanzen eine entscheidende Rolle, denn durch die Beschränkung des Reaktionssystems auf die Auswahl, können zusätzlich in der Realität auftretende Nebenreaktionen in der Berechnung nicht berücksichtigt werden und führen zwangsläufig zu einem falschen Resultat. Somit ist die Auswahl eine nicht - ohne Experimente oder Literaturrecherche- quantifizierbare Fehlermöglichkeit.

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.	Acti Par.
1	PHASE 1:		1,001	100,000	0,100			
2	N2(g)	25,000	1,000	99,899			1,000	
3	H2O(g)	25,000					1,000	
4	CO2(g)	25,000	0,000	0,001			1,000	
5	CO2(g)	25,000	0,001	0,100	0,100		1,000	
6	PHASE 2:		5,000	100,000				
7	H2O	25,000	2,000	40,000			1,000	
8	CO3(-2a)	25,000					1,000	
9	C2O4(-2a)	25,000					1,000	
10	Ca(+2a)	25,000	1,000	20,000			1,000	
11	CaOH(+a)	25,000					1,000	
12	H(+a)	25,000					1,000	
13	HCO2(-a)	25,000					1,000	
14	HCO3(-a)	25,000					1,000	
15	HO2(-a)	25,000					1,000	
16	OH(-a)	25,000	2,000	40,000			1,000	
17	PHASE 3:		1,000	100,000				
18	CaCO3	25,000	1,000	100,000			1,000	
19	PHASE 4:							
20	Ca(OH)2	25,000					1,000	
21								
22								

Abbildung 3.3-3: Eingabefenster HSC Equilibrium Compositions

<sup>8</sup> www.outotec.com/hsc

In dem in Abbildung 3.3-3 und Abbildung 3.3-4 gezeigten Beispiel, handelt es sich um ein System von  $\text{Ca(OH)}_2$  in Wasser und die Interaktion mit dem Calciumcarbonat als Funktion der Temperatur. Besonders Acht ist auf die Einteilung der Phasen zugeben, diese liefern entscheidenden Einfluss auf

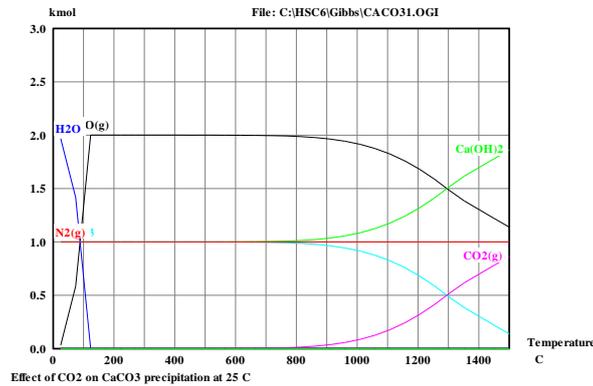


Abbildung 3.3-4: HSC Equilibrium Compositions - K-Diagramm

die Reaktion und spielt vor allem bei heterogenen Reaktion eine Rolle, wie sie auch in den thermochemischen Reaktionen vorliegen.

### HSC Funktion: Tpp - Diagramm (Temperatur - Partialdruck Diagramme)

Über  $\Delta G$  kann nach Gleichung 3.3-3  $K_F$  bestimmt werden, mittels des Fugazitätskoeffizienten wird anschließend  $K_p$  ermittelt, welche bei heterogenen Reaktionen mit nur einem Reaktanten in der fluiden Phase gleich dem Partialdruck dessen entspricht.

Anschließend wird der Partialdruck über der Temperatur aufgetragen und man erhält das Ergebnis welches in Abbildung 3.3-5 sichtbar ist.

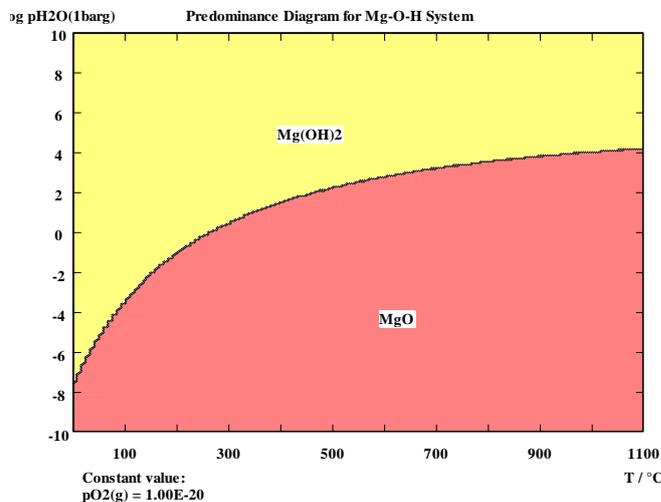
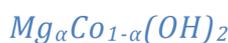


Abbildung 3.3-5: Tpp-Diagramm

### 3.3.2. Umsetztemperatur mit Legierungen<sup>9</sup> beeinflussen

Durch Legierungen mit ähnlichen Metallhydroxiden kann die Dehydratationstemperatur entscheidend beeinflusst werden. Im Falle von Magnesiumhydroxiden kann dies mit Nickel oder Kobalt geschehen.



<sup>9</sup> Junichi RYU (2007)

In Abbildung 3.3-6 kann dieser Effekt als Resultat eines TGA Versuchs entnommen werden. Wobei auf die Toxizität der Mischmetalle hingewiesen werden muss.

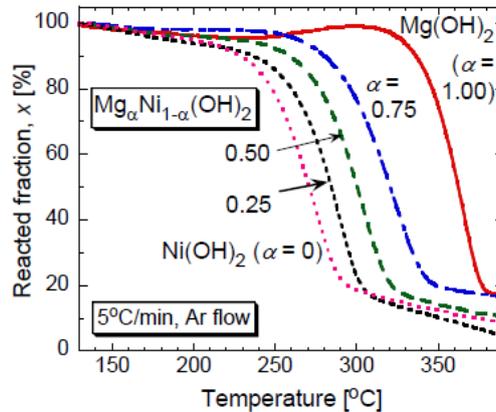


Abbildung 3.3-6: Legierungseinfluss auf Dehydratationstemperatur<sup>10</sup>

Durch diese Möglichkeit kann man über das Mischungsverhältnis die maximale Speicherdichte für einen gewählten Temperaturbereich realisieren. Dies wird am Beispiel in Abbildung 3.3-7 dargestellt, wobei darauf zu achten ist, dass keine der Einzelverbindungen das Potential der Mischhydroxide erreichen.

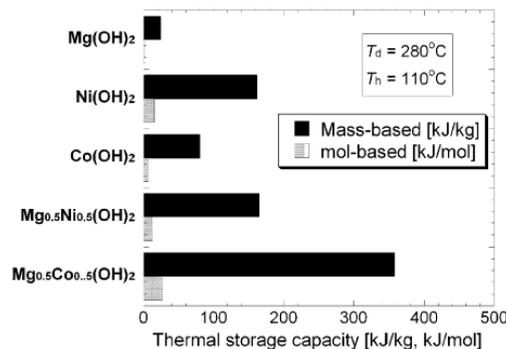


Abbildung 3.3-7: Temperaturanpassung mit Legierung<sup>10</sup>

Dieser Ansatz ist für künftige Betrachtungsweisen richtungsgebend, wobei damit auch die Langzeitstabilität positiv beeinflusst werden könnte (Trägermaterialien).

### 3.4. Reaktanten

Ein in großer Menge und leicht zu verwendender Reaktant in der Reaktion, ist die Voraussetzung für die einfache Umsetzung von thermochemischen Energiespeichern. Dabei müssen zwei Anwendungen unterschieden werden:

#### 3.4.1. Allgemeine Anwendung ohne besondere Voraussetzung

Einfache, nicht toxische oder umweltgefährdende Reaktanten sollen in diesem Fall zum Einsatz kommen. Mögliche Beispiele hierfür können sicherlich in allen Anwendungsgebieten gefunden werden, im speziellen aber sind es Haushalte, Landwirtschaften,.....

Als von außen zuführbare Edukte kommen in Frage:

<sup>10</sup> Junichi RYU (2007)

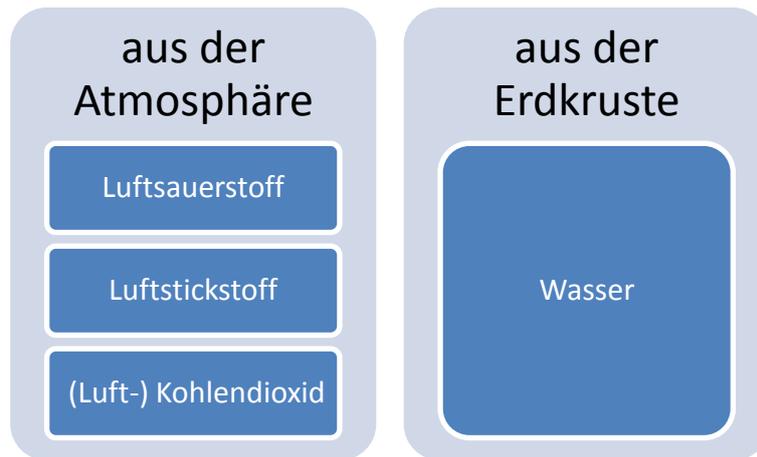


Abbildung 3.4-1: Allgemein verfügbare Reaktanten

### 3.4.2. Spezifische Anwendungen mit Infrastruktur

Hier sollen die Industrie und Energielieferanten angesprochen werden, welche durch eine hohe Nutzung, entsprechendes Investitionskapital und das nötige Know-How in puncto Gefahrenstoffe, Wartung und Bedienung, auch mit unkonventionelleren Reaktanten arbeiten können.

Für solche Zwecke gibt es vielerlei denkbare Stoffe wie:

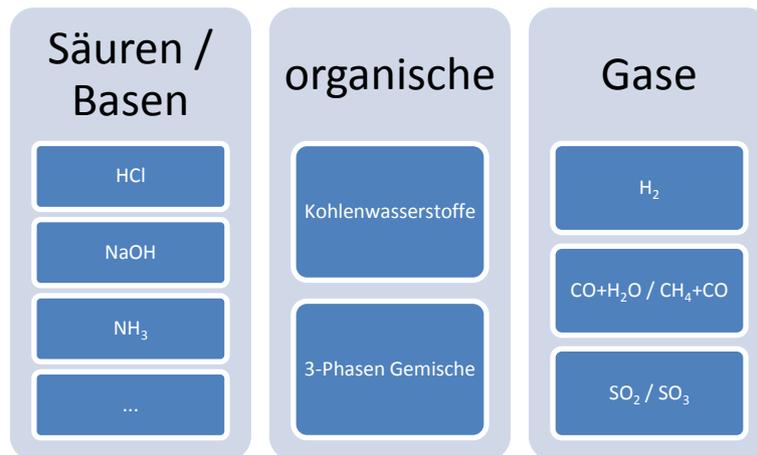


Abbildung 3.4-2: spezifische Reaktanten

## 3.5. Sicherheitstechnische Fragen

Bezüglich der Gefahrenhinweise ist im Anhang Kapitel 2 eine ausführliche Darstellung der einzelnen Stoffe abgebildet.

Die wesentlichen Aspekte bezüglich Sicherheitstechnik sind:

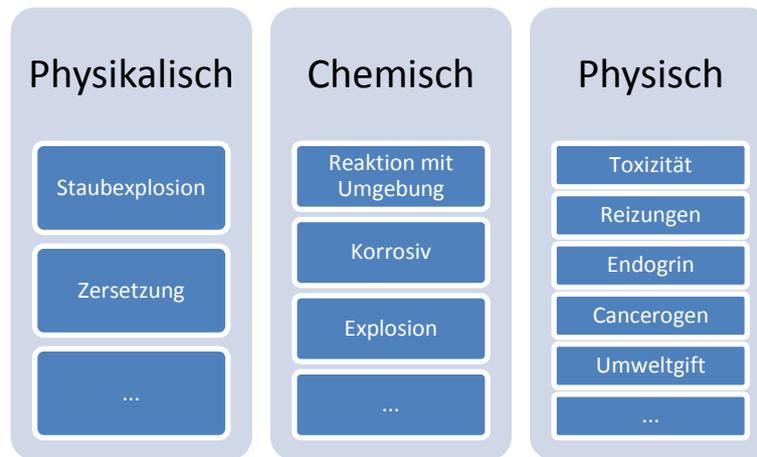
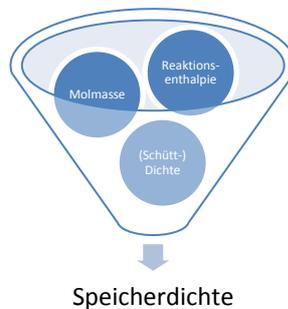


Abbildung 3.5-1: Aspekte bezüglich Sicherheitstechnik

### 3.6. Speicherdichte

Die volumetrische Speicherdichte hängt im Wesentlichen von drei Faktoren ab:



Da nur die Schüttdichte beeinflusst werden kann, führt das zu einem Zielkonflikt, je feiner gemahlen die Substanzen vorliegen, desto besser ist der Stoff- und Wärmeübergang, somit die Reaktionskinetik, doch darunter leidet die volumetrische Speicherdichte – welche für den Transport entscheidend ist – und die Langzeitstabilität (Agglomeration).

Das Verhältnis aus Zwischenkornvolumen und Gesamtvolumen nennt sich Porosität, dieses ist im Materialvergleich (Tabelle 3.2-1) bei allen mit 0,5 angenommen, um einen objektiven Vergleich der Stoffe zu ermöglichen. In der praktischen Umsetzung wird dieser Wert je nach Prozesssystem (Reaktoraufbau) und Materiallieferant variieren.

### 3.7. Übersicht Materialien

Einen kurzen Überblick und die Haupteigenschaften (Vor- und Nachteile) sollen im Folgenden erläutert werden.

In Abbildung 3.7-1 wird dargestellt auf welche Elemente sich die Suche bis jetzt konzentrierte. Der Grund dafür sind die Molmasse, die Verfügbarkeit und das Potential welches die Elemente in anderen Verbindungen an Reaktionsenthalpie freisetzen.

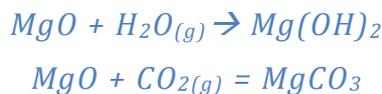
**Legende**

- Ordnungszahl: schwarz = nicht radioaktiv, gelb = radioaktiv
- Symbol: schwarz = Feststoff, rot = Gas, blau = Flüssigkeit
- Serie:
  - Alkalimetalle
  - Erdsalkalimetalle
  - Übergangsmetalle
  - Lanthanoide
  - Actinoide
  - Metalle
  - Halbmetalle
  - Nichtmetalle
  - Halogene
  - Edeleise
- durchgehend = natürliches Element, schraffiert = künstliches Element

Abbildung 3.7-1: Konzentration der Materialauswahl - Periodensystem

### 3.7.1. Magnesiumoxid (MgO)

Magnesiumoxid zeichnet sich durch einen moderaten Reaktionstemperaturbereich - für die Herstellung aus dem Hydroxid oder dem Carbonat - aus (300-400°C), und hat dabei eine relativ hohe Speicherdichte sowohl gravimetrisch (bezogen auf die Masse) als auch volumetrisch (bezogen auf das Volumen). Ein weiterer Vorteil ist, dass von diesem Material keinerlei Gefahr ausgeht, es ist weder besonders reaktiv (keine Explosionsgefahr) noch giftig oder ätzend/korrosiv. Als mögliche Reaktanten kommen H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> in Frage mit den entsprechenden Reaktionsgleichungen:



Die geringe Reaktivität von MgO in flüssigem Wasser, lässt sich darauf zurückführen, dass sich am Beginn der Reaktion eine Hydroxidschicht an der Partikeloberfläche bildet, weder MgO noch Mg(OH)<sub>2</sub> ist gut in Wasser löslich (<10<sup>-9</sup> mg/l Wasser), und somit kann Wasser nur schwer an das Innere des Partikels vordringen, da auch in Mg(OH)<sub>2</sub> fast kein freies Wasser ist. Durch diese schlechte Stoffübertragung wird die Reaktionsrate gegenüber CaO mit einem Faktor bis zu 40<sup>11</sup> gehemmt.

Auch ist die Verfügbarkeit (siehe Abbildung 3.8-1) sehr hoch, welche sich positiv auf den Preis und auf die Abbaubedingungen (Umweltbelastung) auswirkt. Mögliche Quellen sind Meerwasser – bei der Meerwasseraufbereitung fällt Mg(OH)<sub>2</sub> als Nebenprodukt der Fällung an- oder Dolomit (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (%Erdkruste)

Die Entstehung wird heute mittels schwefeloxidierenden Bakterien im Kalkschlamm erklärt.



### 3.7.2. Calciumoxid (CaO)

Ähnliches gilt für Calciumoxid, nur dass die „Decarbonation“ oder die Kalzinierung<sup>12</sup> zwischen 600 und 900°C stattfindet. Wobei Calciumoxid durch die höherer Reaktivität vor allem mit Wasser, bereits ein Stoff ist, bei dem erhöhte Aufmerksamkeit auf die Sicherheit gelegt werden muss.<sup>13</sup>

<sup>11</sup> Kato et al. (1996)

<sup>12</sup> Als Kalzinierung wird in der Prozesstechnik die Reaktion bezeichnet, welche durch Erhitzen das Material entwässert und zersetzt. Der Name stammt aus der Reaktion des Kalkbrennens (Zersetzung von CaCO<sub>3</sub> zu CaO und H<sub>2</sub>O).

<sup>13</sup> Technischer Kalkkreislauf, siehe Vorwort - Kalklöschchen - vergessenes Wissen

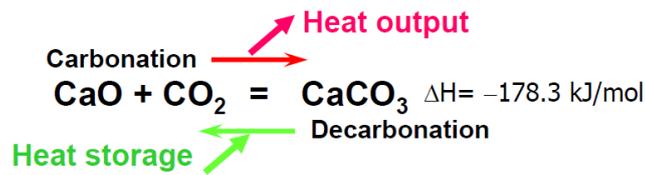
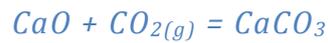
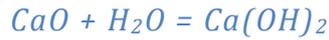


Abbildung 3.7-2: Reaktionsablauf<sup>14</sup>

Somit liegt die Eignung eher im Speicherbetrieb von Solarkraftwerken oder anderen Dampfturbinenkraftwerken, um diese länger zu betreiben bzw. Lastverschiebungen zu ermöglichen (siehe Abbildung 3.7-3).

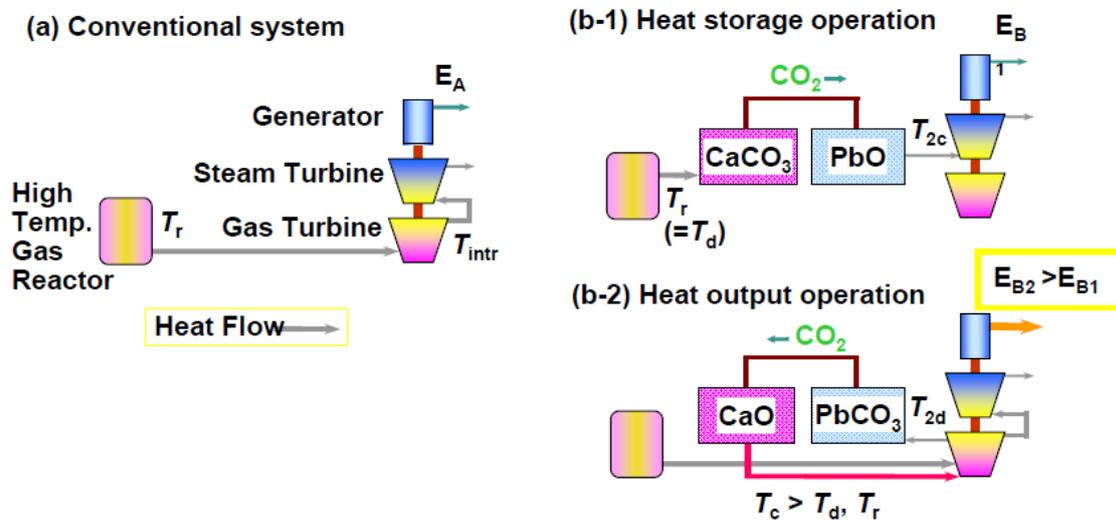
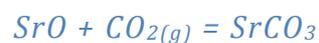
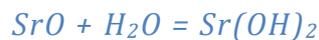


Abbildung 3.7-3: Dampfturbinenbetrieb mit Lastverschiebung<sup>14</sup>

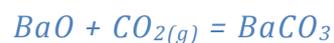
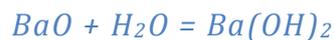
Bei Calcium ist die Verfügbarkeit noch höher als bei Magnesium, häufigstes und konzentriertestes Vorkommen ist der Kalkstein.

### 3.7.3. Weitere Erdalkalimetalle

#### Strontium



#### Barium

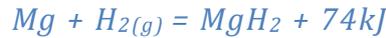


<sup>14</sup> Yukitaka Kato (2011)

### 3.7.4. Hydride

#### Hydride mit ionischer Bindung

Als interessantestes Hydrid erweist sich das Magnesiumhydrid, welches sich bei 284°C in die Elemente zu zersetzen beginnt.

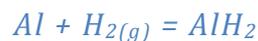
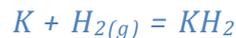
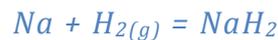
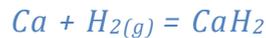


Die wesentlichen Vorteile liegen aber nicht in der Verwendung als thermochemischer Speicher, sondern als Wasserstoffspeicher. Als dessen weist es eine außerordentlich hohe H<sub>2</sub>-Speicherfähigkeit (7,66 Gew.-% oder 9000kJ/kg) auf<sup>15</sup>, im Gegensatz zu den bisher bekannten (1 – 3 Gew.-%). Jedoch muss das Material für die H<sub>2</sub>-Freisetzung auf die oben genannten 284°C erwärmt werden.

Um die H<sub>2</sub>-Ausbeute zu erhöhen kann Magnesiumhydrid auch mit Wasser in Reaktion gebracht werden (jedoch irreversibel).



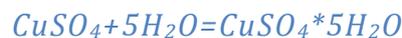
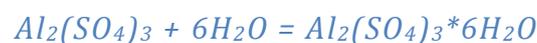
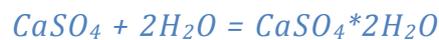
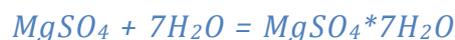
Weitere Hydride mit jedoch keinerlei Bedeutung, weil eine zu hohe Temperatur notwendig ist um das Hydrid überhaupt herzustellen und die langsame Kinetik der Reaktion ein weiterer Ausscheidungsgrund ist, sind:



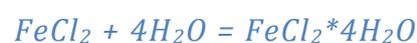
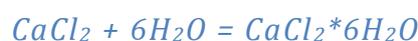
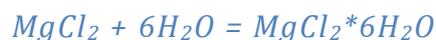
### 3.7.5. Hydrate

Hydrate sind Substanzen mit, durch Absorption, gebundenem Kristallwasser (Koordinationswasser) im Gegensatz zu adsorptiv gebundenem Wasser an z.B.: Zeolithen, Kieselgel und Aktivkohle (Strukturwasser- Bindung mittels Wasserstoffbrückenbildung).

Die Kalzinierung dieser Stoffpaare erfolgt bei meist relativ geringen Temperaturen (50-300°C), jedoch durch die Einlagerung, und nicht mittels Reaktion im chemischen Sinne. Dabei werden (geringere) Reaktionsenthalpien freigesetzt, außerdem ist ihre Molmasse höher.

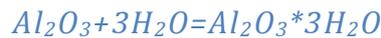
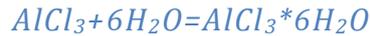


Bei Magnesiumchlorid ist auf die Temperatur zu achten, ab 135°C kann sich HCl(g) bilden, somit ist die Kalzinierung nur bis zum Monohydrat, anstatt bis zum Anhydrat, möglich<sup>16</sup>. Dieser Effekt wurde bei den anderen Chloriden noch nicht untersucht. Die Wahrscheinlichkeit für ähnliche Effekte ist dabei durchaus hoch.



<sup>15</sup> Holleman A. F, und Nils Wiberg Egon & Fischer Gerd (2012) S.1228

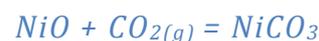
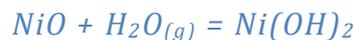
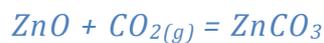
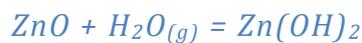
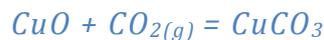
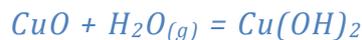
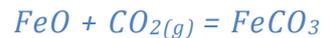
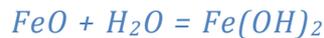
<sup>16</sup> H.A. Zondag et al. (2010)



Für alle Materialien ist die Langzeitstabilität das größte Problem, welche mittels Trägermaterialien<sup>17</sup> (Zeolithe, Kieselgel,...) verbessert werden kann.

### 3.7.6. Übergangsmetalloxide

Auch hier sind die Effekte der Hydratation und Karbonisation möglich doch erreichen sie nicht diese Speicherdichte wie die Erdalkalimetalle.



Der überwiegende Nachteil ist die hohe Toxizität<sup>18</sup> mancher Substanzen und die im Vergleich zu Calcium und Magnesium viel geringere Verfügbarkeit und somit auch die Kosten.

### 3.7.7. Aluminiumverbindungen

Aufgrund der hohen Bildungsenthalpien der Aluminiumverbindungen sind diese durchaus interessant für die thermochemische Speicherung, jedoch liegen in den bisher gefunden Materialien die Gleichgewichtstemperaturen nicht am Temperaturniveau betrachteter Abwärmequellen.

### 3.7.8. Alkalimetallverbindungen

Wenn man die Probleme mit der Korrosivität von Alkalimetalllaugen außer Acht lässt, könnte man in diese (z. B. Natriumhydrogencarbonat (Backpulver)) großer Erwartungen setzen. Bei der Erhitzung von Natriumhydrogencarbonat entsteht unter der Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, Natriumcarbonat, welches wiederum in Wasser löslich ist. Genauere Untersuchungen sind derzeit in Planung.



### 3.7.9. Borverbindungen

#### Diboran

Aufgrund der hohen Reaktionsenthalpie ist für Diboran der Einsatz als Raketentreibstoff möglich, für die thermochemische Energiespeicherung wäre die Speicherdichte interessant, jedoch ist dieser Vorgang irreversibel und somit scheidet er aus der Betrachtung aus.



<sup>17</sup> 686. DECHAMA-Kolloquium am 1. Dezember 2011, Frankfurt am Main

<sup>18</sup> 3.5. Sicherheitstechnische Fragen

### 3.7.10. ADAM-EVA<sup>19</sup>

Ein frühes Konzept zur thermochemischen Energiespeicherung und Transport stammt aus der Nuklearforschung, durch Hochtemperaturreaktoren (800-1200°C) soll Methan und Wasser zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff gespalten werden, diese beiden Gase können über weite Strecken mittels Pipeline transportiert und anschließend beim Verbraucher wieder verbrannt. Der Prozess ist auch aus der Petrochemie unter dem Begriff Steamreforming bekannt.

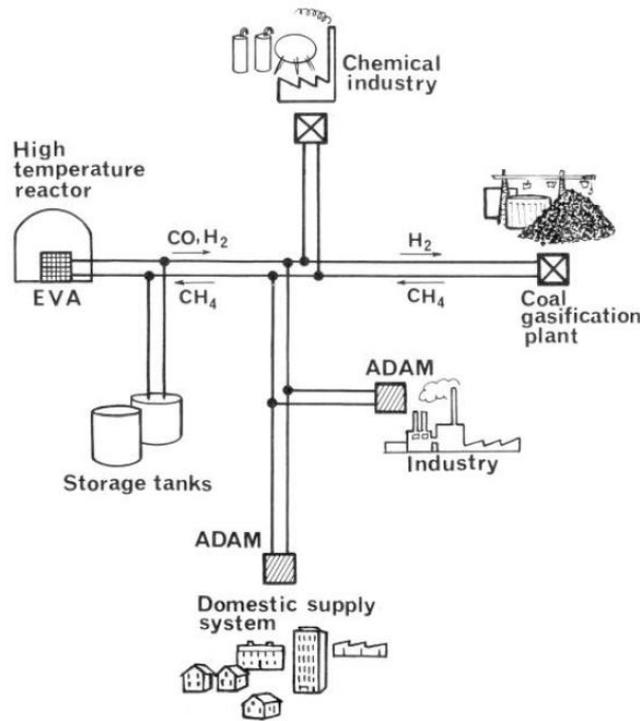


Abbildung 3.7-4: Konzept EVA-ADAM<sup>20</sup>

### 3.7.11. Noch nicht betrachtete Verbindungen aus der Literatur

	Reaktion	P [bar]	T [°C]	ΔH
Eisenchlorid	$FeCl_2 * 2NH_3 + 4NH_3 = FeCl_2 * 6NH_3$ <sup>21</sup>	1	100	52,3kJ/molNH3
	$FeCl_2 + NH_3 = FeCl_2 * NH_3$ <sup>21</sup>	1	300	106,3kJ/mol NH3
Sulfat	$SO_3 = SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ <sup>20</sup>	1	520-960	-1235 kJ/kg
Ammonium-hydrogensulfat	$NH_4HSO_4 = NH_3 + H_2O + SO_3$ <sup>22</sup>	1	427-927	2011 kJ/kg
Calciumchlorid	$CaCl_2 * 4NH_3 + 4NH_3 = CaCl_2 * 8NH_3$ <sup>23</sup>	1	32-47	-745 kJ/kg
Aluminiumhydrid	$Al + H_{2(g)} = AlH_2$	1	100	
Aluminiumnitrat	$Al(NO_3)_3 + 9H_2O = Al(NO_3)_3 * 9H_2O$	1	150	

<sup>19</sup> Forschungszentrum Jülich GmbH

<sup>20</sup> G. Beghi (1982)

<sup>21</sup> Erich Rummich (1978)

<sup>22</sup> G. Beghi (1982)

<sup>23</sup> Beckmann – Thermal Energy Storage S.57

### 3.8. Verfügbarkeit

Zu diesem Zwecke werden in Abbildung 3.8-1 alle verwendeten Materialien in zwei unterschiedlichen Darstellungen (zwei verschiedenen Auflösungen in der y-Achse) hinsichtlich ihres Vorkommens in der Erdkruste und im Meer gesondert betrachtet. Das Ziel der oben genannten Darstellung ist eine Vorabschätzung der Materialien bezüglich Ressourcenpolitik, welche am ehesten für eine praktische Umsetzung von thermochemischen Energiespeichern – in dieser Materialauswahl - zu verwenden wären.

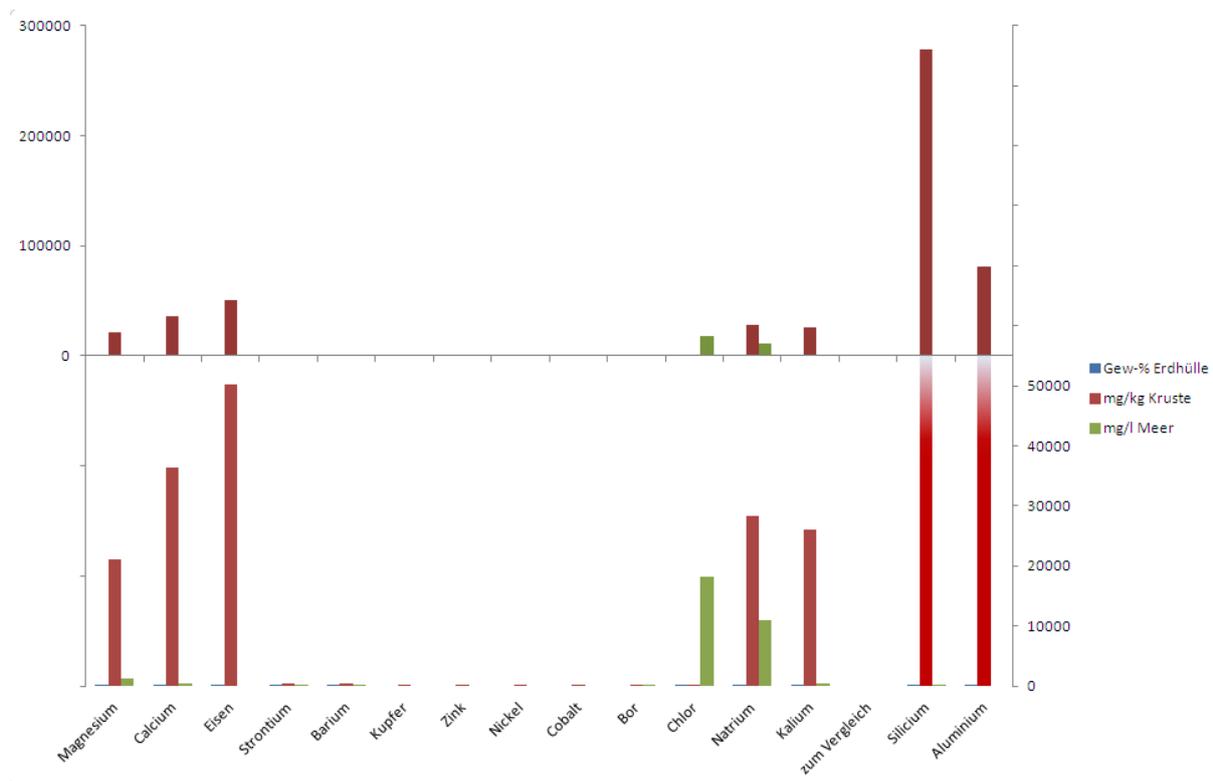


Abbildung 3.8-1: Verfügbarkeit der Materialien auf der Erde <sup>24</sup>

Eine Übersicht zu allen betrachteten Speichermaterialien ist in ANHANG Kapitel 1 zu finden. Diese besteht aus den thermodynamischen Größen ( $\Delta H_R$ ,  $\Delta S_R$ ,  $\Delta G_R$  und  $K$ ), einem Gleichgewichtsdiagramm und einem T-P<sub>p</sub>- Diagramm (Temperatur, Partialdruck), welches Auskunft über das jeweilige Gleichgewicht gibt in Abhängigkeit von Temperatur und Partialdruck des Reaktanten.

<sup>24</sup> Holleman A. F, und Nils Wiberg Egon & Fischer Gerd (2012) Tafeln im Anhang

# 4. Kapitel – Vorversuche

Die Vorversuche wurden im Rahmen der Einarbeitung in die Materie gemacht, um sich an den Umgang mit dem Material zu gewöhnen, und um erste Erkenntnisse bezüglich des späteren Reaktordesigns zu erhalten.

Dabei wurde die Arbeit folgendermaßen gegliedert:

- grundlegende Untersuchungen,
- in zwei Versuchsanordnungen (je einen zur Versuchsdurchführung in Gas-Fest – Reaktionen und in Flüssig-Fest - Reaktion)

und in

- Untersuchungen mit thermogravimetrischer Analyse (TGA).

## 4.1. Grundlagen

In dem Abschnitt Grundlagen werden alle die grundsätzlichen Verhaltensweisen vom Material bei verschiedenen Bedingungen behandelt, die jeweils den Idealfall für die Reaktionsschritte im Reaktor darstellen.

### 4.1.1. Materialfeuchte

Dazu wurden die Materialien im Muffelofen auf 110°C erhitzt und für 60 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Ziel des Versuches war die vollständige Trocknung des Materials. Durch die Wiegung in einer Analysenwaage vor und nach der Versuchsdurchführung wurden die Massenveränderungen festgestellt.

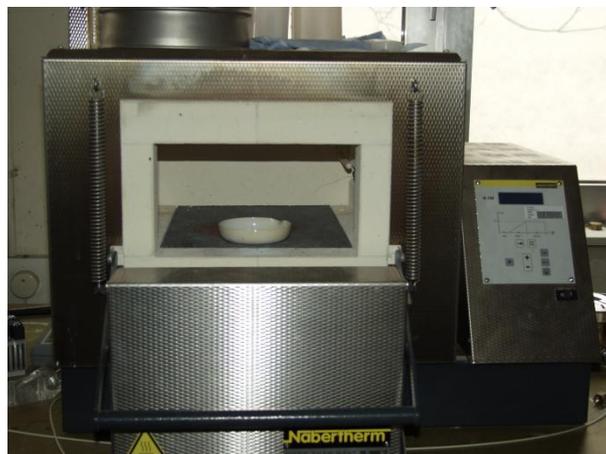


Abbildung 4.1-1: Trocknen im Muffelofen

Dabei ließ sich ein mittlerer Wassergehalt bei originalverpacktem Magnesiumhydroxid von 1,0 Gew.-% feststellen, welcher auch durch längere Einwirkung von feuchter Umgebungsluft (22°C und 32% rel. Feuchte) nicht verändert wird.

$$wg[\%] = \frac{m_w}{m_w + m_{tr}}$$

Gleichung 4.1-1: Wassergehalt

Daraus ergab sich, dass der Wassergehalt des Materials keinen entscheidenden Einfluss auf die Konvertierungsrate hat, da 1% Wassergehalt zu klein ist, um sich auf diese merklich auszuwirken.

### 4.1.2. Dehydration / Kalzinierung

#### Vorgehensweise

Die Keramiktiegel werden mit 5, 10 oder 20 g  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  befüllt, anschließend in den Muffelofen geschoben und dort für 30 - 60 Minuten bei  $300^\circ\text{C}$  gebrannt.

Es hat sich gezeigt, dass die Kalzinierung sehr stark temperaturabhängig ist. Die Reaktion startet nicht unter  $300^\circ\text{C}$ , und bei  $400^\circ\text{C}$  ist die Schüttung im Tiegel, wobei das bei der Reaktion gebildete Wasser nur durch diffusiven Stofftransport an die Umgebung abgegeben werden kann bei der Reaktion innerhalb von 30 min vollständig umgesetzt. Hingegen sind bei  $300^\circ\text{C}$  nach 90 min immer noch ca. 30% des Magnesiumhydroxides nicht umgesetzt. Die besten Ergebnisse ließen sich bei großem Oberflächen / Volumenverhältnis (geringe Einwaage) und hoher Temperatur erreichen.

Laut Literatur<sup>25</sup> fließt die Temperatur der Kalzinierung entscheidend in die Eigenschaft der Langzeitstabilität ein und hat ebenfalls Auswirkungen auf die Reaktivität bei der Hydratation. So sollten Dehydratationstemperaturen über  $650^\circ\text{C}$  vermieden werden, damit Sinterprozesse nicht an der Partikel die reaktive Oberfläche reduzieren.

### 4.1.3. Reaktion mit feuchter Umgebungsluft

Ein weiterer Punkt der Grundlagen war die Reaktivität und das Verhalten von gebranntem Magnesiumoxid an Umgebungsluft. Im Zuge von Versuchen oder auch beim späteren Einsatz als Speicherstoff ist der Kontakt mit feuchter Luft bei Raumtemperatur ein ständiges Szenario. Um zu verstehen wie sehr sich diese Exponierung auf den Verlust der Speicherkapazität durch vorzeitige Reaktion mit Wasserdampf aus der Luft auswirkt, wurden Versuche dazu absolviert.

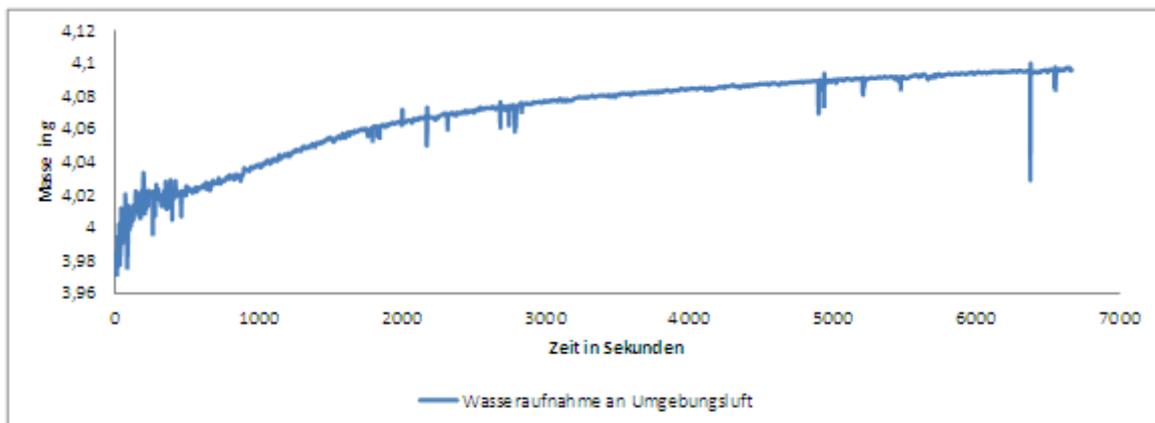


Abbildung 4.1-2: Verhalten von MgO an Umgebungsluft

In Abbildung 4.1-2 sieht man eine Probe die bei  $300^\circ\text{C}$ , 30 min dehydriert wurde, wobei diese auf 67% des theoretisch erreichbaren Wertes konvertierte (von 5,01g auf 3,97g). Im Anschluss daran lag die Probe 12 Stunden im Labor bei  $22^\circ\text{C}$  und 32% rel. Feuchte. Am Ende des Versuches betrug die Masse 4,16g und somit wurden 12,6% der Speichermasse rücktransformiert.

<sup>25</sup> Kato et al. (1996)

Tabelle 4.1-1: Verhalten von MgO an Umgebungsluft

Temperatur	Einwaage	theoretische Konvertierung	gemessen	KG <sup>26</sup>	gemessen	KG
[°C]	[g]	[g]	[g]		[g]	[g]
			30 min		Nach 12 Stunden	
300	5.01	3.46	3.97	67.1%	4.16	54.5%

Aus Abbildung 4.1-2 geht hervor, dass die Reaktion mit feuchter Luft am Beginn schneller abläuft und dann abnimmt in der Reaktionsrate, möglicherweise hervorgerufen durch Oberflächenphänomene (erschwerete Diffusion durch die Produktschicht).

### Konvertierungsgrad

Mit dem Konvertierungsgrad soll der gemessene Umsatz mit dem theoretisch möglichen verglichen werden, dies wird durch das Verhältnis der beiden Molmassen (MgO und Mg(OH)<sub>2</sub>) berechnet (wie in Tabelle 4.1-2).

Tabelle 4.1-2: Berechnung theoretischer Reaktionsumsatz

MgO + H <sub>2</sub> O --> Mg(OH) <sub>2</sub>		MgO + CO <sub>2</sub> --> MgCO <sub>3</sub>	
Molmasse [g/mol]		Molmasse [g/mol]	
Mg	24.305	Mg	24.305
O	16	O	16
H	1.0079	C	12.011
MgO	40.305	MgO	40.305
Mg(OH) <sub>2</sub>	58.3208	MgCO <sub>3</sub>	80.327
Einwaage	50 g MgO	Einwaage	50 g MgO
	1.241 mol MgO		1.241 mol MgO
Reaktion		Reaktion	
	1.241 mol Mg(OH) <sub>2</sub>		1.241 mol MgCO <sub>3</sub>
	72.349 g Mg(OH) <sub>2</sub>		99.649 g MgCO <sub>3</sub>
Δ m	22.349 g bei Hydrierung	Δ m	49.649 g bei Hydrierung

### 4.1.4. Hydratation mit Wasserdampf

#### Vorgehensweise

Über einem Kochtopf mit siedendem Wasser, wurde auf einem 77 µm Metallsieb das Material aufgegeben und dort 2 Stunden der Wasserdampf-atmosphäre ausgesetzt. Durch seitliche Umrahmung wurde es weitestgehend von der Umgebungsluft geschützt.

Anschließend kam das Sieb mit dem Material in den Muffelofen, bei 110°C für 2 Stunden, um das Kondensat zu verdampfen.

<sup>26</sup> KG ... Konvertierungsgrad



Abbildung 4.1-3: Hydratation mit Wasserdampf

Nach der Trocknung im Muffelofen konnte man sicher sein, dass das Kondensatwasser verdampft war, und ausschließlich chemisch gebundenes Wasser in der Probe vorhanden sein konnte, die auftretende Massenzunahme wurde auf die Umwandlung von Magnesiumoxid zu Magnesiumhydroxid zurückgeführt und somit konnte die tatsächliche Hydratation von MgO nachgewiesen werden.

Der Konvertierungsgrad der Dehydratation bei 350°C war annähernd 100%, doch die Hydratation konnte nur zu 50% umgesetzt werden. Der Grund dafür sind wahrscheinlich die geringen Temperaturen, da

Tabelle 4.1-3: Hydratation mit Wasserdampf

Masse netto [g]	Dehydratisieren					Hydratisierung		Trocknung					
	Temperatur für Dehydratisieren [°C]	Dauer	Masse nach Dehyd. theoretisch [g]	Masse nach Dehyd netto [g]	% zu theoretisch	Dauer	Brutto Tiegel, Sieb und Material vorm Trocknen [g]	Dauer	nach Trocknen [g]	Masse nach Hydratisierung theoretisch [g]	Konvertierungsgrad	Δ Masse.gesamt [g]	Bemerkung
5.22	350	01:00:00	3.61	3.62	99.2%	02:00:00	65.72	01:30:00	4.40	5.24	48%	-0.83	
4.17	350	01:00:00	2.88	2.93	96.1%	02:00:00	69.50	01:30:00	3.61	4.24	52%	-0.55	
4.01	350	01:00:00	2.77	4.19	-14.7%	02:00:00		01:30:00	3.64	6.07	-30%	-0.3749	ungültig

bei dieser Versuchsanordnung mit hohen Wärmeverlusten gerechnet werden muss, und somit am Sieb Temperaturen unter dem Siedepunkt von Wasser auftraten.

#### 4.1.5. Vergleich von originalem und kalziniertem MgO

Aus der Literatur ist bekannt<sup>27</sup>, dass es ganz wesentlich auf die Kalzinierungstemperatur von Magnesiumoxid ankommt, dabei gibt es zwei verschiedene Herstellungsverfahren, zum einen nämlich MgO in Form von kaustisch gebranntem Magnesit (Brenntemperatur < 900°C), dabei entweicht nur das Kohlendioxid, ohne Sintern des Materials. Dabei bleibt die Struktur des Magnesiumcarbonates erhalten und somit entsteht eine große innere reaktive Oberfläche. Bei einer Brenntemperatur von über 1100°C, entsteht „tot-gebrannter“ Magnesit, welcher durch Sinterprozesse keine besondere Reaktivität mit Wasser mehr zeigt.

<sup>27</sup> Birchal et al. (2001)

Tabelle 4.1-4: Hydrationsversuch mit Wasserdampf von zugekauftem MgO

Hydratation							
Versuchsnummer	Masse netto [g]	Dauer [h]	Material nach Hydratation [g]	Δ Masse - Zunahme	theoretische Masse nach Hydratation [g]	Δ Masse - Zunahme theoretisch	Konvertierungsgrad [g]
6.1	2.03	01:50	2.44	0.41	2.93	0.91	45.2%
6.2	2.67	01:45	3.16	0.49	3.86	1.19	41.1%
6.3	2.55	01:45	3.01	0.46	3.68	1.14	40.7%
6.4	1.94	01:30	2.50	0.57	2.80	0.87	65.5%

Die Versuche, die in Tabelle 4.1-4 wiedergegeben werden, entsprechen vom Versuchsaufbau, dem in Unterkapitel 4.1.4 erwähnten, und zeigen auch ähnliche Ergebnisse. Daraus folgt, dass das gekaufte Magnesiumoxid kaustisch ist und ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das im Muffelofen bei 400°C kalzinierte Material.

#### 4.1.6. Hydratation mit flüssigem Wasser

In Anlehnung an das Kalklösch (CaO + H<sub>2</sub>O<sub>(aq)</sub>=Ca(OH)<sub>2</sub>), wurde versucht die Hydratation von Magnesiumoxid mit Wasser in der Flüssigphase durchzuführen. Diese Vorgangsweise hätte viele Vorteile bezüglich der Wärmeabfuhr aus dem Reaktor, doch aus reaktionskinetischen Ursachen, läuft die Reaktion sehr viel langsamer als beim MgO ab.

#### Vorgehensweise:

In ein Blaubandfilter wurde das kalzinierte MgO eingefüllt und dieser anschließend in ein Becherglas mit Wasser getaucht (siehe Abbildung 4.1-4), in Erwartung einer raschen Reaktion wurde dabei die

Tabelle 4.1-5: Berechnete ideale Wassererwärmung

Wasser-vorlage	Temperatur	Spezifische Wärme-kapazität	Reaktions-enthalpie	Einwaage MgO	Wärme-menge	Erwärmung des Wassers
ml	°C	J/g.K	kJ/mol	g	kJ	K
300	20	4.19	-81.59	30	-60.73	48.33

Temperatur gemessen, welche sich jedoch nicht merkbar änderte (konstant bei 20°C während der gesamten Versuchsdauer). Die berechnete Temperaturerhöhung bei schneller Umsetzung betrug 48K wie in Tabelle 4.1-5 ersichtlich.



Abbildung 4.1-4: Versuchsaufbau Hydratation mit Wasser in der Flüssigphase

Die Reaktion fand trotzdem statt, nur verlief sie so langsam, dass die freigesetzte Reaktionsenthalpie, die über das Wasser an die Umgebung abgegeben wurde nicht merklich zu einer Temperaturerhöhung des Wassers führte. Somit ist es erforderlich weiterführende Versuche in adiabater Umgebung durchzuführen.

Gravimetrisch konnte der Reaktionsablauf allerdings nachgewiesen werden - - in dem das Filterpapier nach 24 Stunden samt dem Inhalt bei 110°C im Muffelofen getrocknet wurde – und anschließend auf der Analysenwaage die Massebestimmung geschah.

Tabelle 4.1-6: Hydratation in Wasser

Reaktion in Wasser			1. und 2. Trocknung					
Einwaage Reaktant [g]	Dauer [h]	Trocken-temperatur [°C]	Dauer [h]	Material [g]	Δ Masse [g]	theoretisch [g]	Δ Masse theoretisch [g]	Konver-tierungs-grad
7.70	25:00	110	4:30	10.63	2.93	11.14	3.44	85.2%
4.96	25:00	110	4:30	6.83	1.86	7.18	2.22	83.9%

Die Ergebnisse zeigten hohe Umsetzraten bei einer Hydrationsdauer von einem Tag. Diese sind vergleichbar mit Literaturdaten<sup>28</sup>.

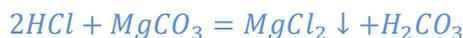
In einem weiteren Versuch wurde die Beeinflussung des Reaktionsverhaltens mittels Tensiden überprüft. Dazu wurde in die gleiche Versuchsanordnung wie oben, ein Geschirrspülmittel in das Wasser eingerührt. Dabei sollte festgestellt werden, ob durch die Herabsetzung der Oberflächenspannung mittels oberflächenaktiver Substanzen die Reaktionsrate erhöht werden könne. Hierzu wurde wieder ein Thermoelement (Typ K) in das Becherglas gehängt und das Filterpapier in das Wasserbad getaucht. Es konnten wieder keine merkbaeren Verbesserungen, erkennbar an einer merklichen Temperaturerhöhung festgestellt werden, eine genauere Betrachtung mittels Zeitreihe, die beide Versuche gegenüberstellt, muss noch durchgeführt werden.

Ein möglicher Erklärungsversuch dafür lautet, dass durch die sehr geringe (bis keine) Löslichkeit der beiden Substanzen (MgO und Mg(OH)<sub>2</sub>) in Wasser – auch im Vergleich zu CaO und Ca(OH)<sub>2</sub> –die gebildeten Magnesiumhydroxide an der Oberfläche des Partikels, eine Art Sperr- oder Produktschicht bilden, welche die diffusiven Stofftransporte sehr stark unterbindet.

Carbonatnachweis

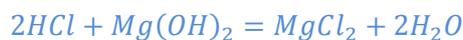
Da bei lang andauernden Reaktionen, wie hier die Flüssig-Fest - Reaktion auch Nebenreaktionen stattfinden können, konkret die Karbonisation mit gelöstem CO<sub>2</sub>, soll dies(e) nachgewiesen werden.

Es gibt zwei Möglichkeiten des Carbonatnachweises: zum einen könnte man gebildetes, in Lösung vorliegendes MgCO<sub>3</sub> mit HCl (Salzsäure) titrieren. Dabei fällt Magnesiumchlorid aus und der pH-Wert beginnt zu steigen.



Der Titrationsversuch ist eine quantitative Analyse des MgCO<sub>3</sub>-Anteils und stammt aus der Trinkwasseranalyse.

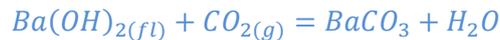
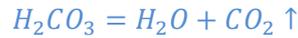
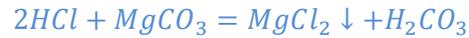
Die Salzsäure reagiert neben Magnesiumcarbonat auch mit dem Magnesiumhydroxid, ebenfalls zu Magnesiumchlorid, dies stellt eine Querempfindlichkeit zur oberen Reaktion dar und ist somit unerwünscht.



<sup>28</sup> Birchal et al. (2001)

Trotzdem müsste über die Betrachtung des pH – Wert-Anstieges, welcher beeinflusst durch  $H_2CO_3$  (Kohlensäure), eine Aussage über den Carbonat-Anteil möglich sein. Als Nebenbedingung muss aber die Beeinflussung des pH-Wertes durch die Zugabe von HCl ebenfalls berücksichtigt werden.

Aus diesen Gründen entschied man sich vorerst für einen qualitativen Versuch mit Barytwasser(Bariumhydroxid).



Dabei wird wieder  $MgCO_3$  mit HCl aufgeschlossen und das dabei entstehende  $CO_2$  aufgefangen (Abbildung 4.1-5) und in Natriumhydroxyd geleitet, dabei entsteht Bariumcarbonat, das durch die geringere Löslichkeit ausfällt und durch die entstehende Trübung einen Hinweis auf vorhandenes  $MgCO_3$  gibt. In einer gravimetrischen Analyse des ausgefallenen  $BaCO_3$  soll der  $MgCO_3$ -Anteil ermittelbar sein.

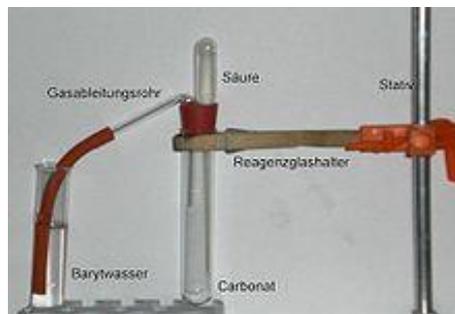


Abbildung 4.1-5: Versuchsaufbau Carbonatnachweis mit Barytwasser<sup>29</sup>

#### 4.1.7. Vergleich zum CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-System

##### Vorgehensweise:

Gelöschter Kalk aus dem Baumarkt wurde anfangs bei 110°C für 2 Stunden getrocknet, um die Feuchte auszutreiben und gravimetrisch zu bestimmen. Dabei ergab sich wiederum ein Wassergehalt von 1 Gew.-%.

Anschließend wurde das Material bei 800°C im Muffelofen gebrannt, wobei mäßige Konvertierungsraten von 30% erreicht wurden. Bei der anschließenden Hydratation in 100ml Wasser konnte eine schnelle Reaktion festgestellt werden, die zu einer Temperaturerhöhung von 20°C bei 3g CaO führte. Dieser Temperaturanstieg entsprach dem berechneten der Wärmefreisetzung.

Tabelle 4.1-7: Hydratation von Calciumoxid

Einwaage Ca(OH) <sub>2</sub> [g]	Trocknung			Dehydration					Hydratation				
	Temperatur [°C]	Dauer	Wassergehalt	Dauer	Brenntemperatur [°C]	Δ Masse Dehydration theoretisch	Δ Masse Dehydration	Konvertierungsgrad	Dauer	Starttemp	Wasservorlage	Endtemperatur theoretisch	pH-Wert
4.27	110	02:00	1%	02:25:00	800	3.21	1.05	33%	00:05:00	18	100	25	13
4.65	110	02:00	1%	02:25:00	800	3.48	1.11	32%	00:05:00	20	30	44	13

<sup>29</sup> Wikipedia (2012)

## 4.2. Vorversuch 1 – Gas-Fest Reaktion

Der Vorversuch 1 wurde entwickelt, um erste Erkenntnisse über die Reaktion und das Verhalten bei Gas-Fest Reaktionen mit dem Reaktanten (hier ein MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>-System) zu erhalten.

### 4.2.1. Ziele

Vorwiegend sollen qualitative Ergebnisse durch VV1<sup>30</sup> erbracht werden und weiters sollen damit konstruktive Details für den Versuchsstand erarbeitet werden.

### 4.2.2. Aufbau

In der Hydrationsphase soll Inertgas (Stickstoff) über ein einstellbares Durchflussschwebekörper-Messgerät, durch eine Befeuchtungsstation, in den Reaktor gelangen und dort das vorliegende Material kalzinieren oder hydratisieren. Das Material liegt auf einem Siebgestell, das durch den Deckel des Reaktors geführt, an einer Analysenwaage hängt (siehe Abbildung 4.2-1).

Temperaturmessungen wurden an vier Stellen angebracht:

- Am Ausgang der Gaswaschflasche, für die Bestimmung der Temperatur im Gas, welche Auskunft über den Sättigungsdampfdruck im Gas gibt.
- Im Thermostatbad, um zuerkennen wie hoch der Temperaturunterschied zwischen Gas und Wasser ist.
- Am Reaktoreingang, um eventuelle Wärmeverluste des Gases bis zum Reaktoreingang fest zu stellen, vor allem in der Einschwingphase, und wiederum um den Sättigungsdampfdruck in der Gasphase zu kennen,
- und am Reaktorausgang, um den Temperatursprung im Reaktor zu bestimmen.

Das zeitlich veränderbare Signal der Analysenwaage und die Temperaturen wurden über ein LabVIEW-Programm aufgezeichnet, und für eine spätere Auswertung in einem Tabellenformat gespeichert.

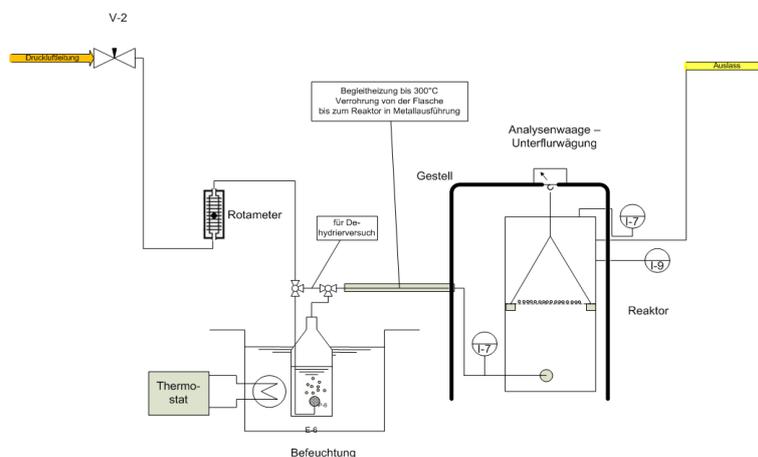


Abbildung 4.2-1: Schema Vorversuch 1

Die Umsetzung dieses Versuchsschemas ist in Abbildung 4.2-2 zu sehen. Wie bereits aus diesem Bild ersichtlich ist, entstanden größere Probleme mit der Abkühlung des Gases am Weg zum Reaktionsgefäß, da die Massen (Reaktor, Rohr- und Schlauchleitung) hoch waren, im Gegensatz dazu ist der Volumenstrom (1 slm<sup>31</sup>) sehr gering und bei zusätzlich kleiner Wärmekapazität des Inertgases, waren hohe Einschwingzeiten im System die Folge. Die Lehre daraus waren:

<sup>30</sup> Im weiteren verwendet für Vorversuch 1

<sup>31</sup> slm .... Standard litre per minute

- kurze Wege,
- gute Isolierung,
- Vorheizphase
- und Begleitheizungen im Reaktor

um Kondensation bei der Hydratation am Bettmaterial zu vermeiden.



Abbildung 4.2-2: Versuchsaufbau VV1

### 4.2.3. Berechnungen für VV1

Die Berechnungen sollten einen Überblick über die Verhältnisse im Reaktor geben, und gleichzeitig eine Grundlage für die Auslegung des Versuchszustandes<sup>32</sup> sein. Dabei wurden die Strömungs- und Wärmeübergangsbedingungen, der Stoffübergang in der Gaswaschflasche und die Lockerungsgeschwindigkeit im Reaktorbett betrachtet.

In Tabelle 4.2-1 werden die Strömungsverhältnisse und der Wärmeübergang dargestellt. Der Wärmeübergang wurde mit der Annahme einer konstanten Wandtemperatur bei 40°C berechnet<sup>33</sup>. Dabei wurde ein iteratives Rechenverfahren verwendet.

Tabelle 4.2-1: Strömung und Wärmeübergang

bei Umgebungstemperatur (20°C)		
Volumenstrom	1	slm/min
Rohrdurchmesser	10	mm
Reynolds-Zahl im Rohr	140	
Wärmeübergang (einphasig) Dehydratation nach dem Lufterhitzer (für ein unisoliertes Rohr von 1m)		
Eingangstemperatur	350	°C
konstante Wandtemperatur	40	°C
Verlustwärmestrom	74	W
Ausgangstemperatur	94	°C
$\lambda$ (T Mittelwert)	0.03783	W/m <sup>2</sup> .K
Re (T mittel)	929	
mittlere Gasgeschwindigkeit	3.64	m/s
$\alpha$ (T mittel)	16.5	W/m <sup>2</sup> .K

<sup>32</sup> Siehe 5.Kapitel - Berechnungen

<sup>33</sup> Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen GVC (2006) - Ga8

Für den Stoffübergang in der Gaswaschflasche wurden die Abmessungen der Flasche und die Kennzahlen von Wasser und Stickstoff-Inertgas in drei verschiedenen Modellen eingegeben, und anschließend der maximale Übergang dafür berechnet<sup>34</sup>. Alle drei Modelle liefern Ergebnisse die weit über dem erforderlichen Wert liegen, und damit wird in diesem Versuch davon ausgegangen, dass das austretende Gas aus der Gaswaschflasche mit Wasserdampf gesättigt ist.

Tabelle 4.2-2: Stoffübergang Gaswaschflasche<sup>35</sup>

Stoffübertragung in der Gaswaschflasche		
Wasservolumen	1	l
Durchmesser	10	cm
Wassertemperatur	20	°C
Blasendurchmesser	1	mm
Verweilzeit	0.8	sec
Blasenanzahl	27000	
Diffusionskoeffizient (Landolt-Börnstein)	2.12E-09	m <sup>2</sup> /s
nötiger an die Luft übertragene Wassermenge	0.017665	kg/m <sup>3</sup> Inertgas
Modelle für maximalen Stoffübergang		
Feste Kugel*	0.48	kg/m <sup>3</sup> Inertgas
Feste Kugel laminare Zirkulation**	0.31	kg/m <sup>3</sup> Inertgas
Feste Kugel ohne Zirkulation***	0.21	kg/m <sup>3</sup> Inertgas

Um auch wirklich sicher zu sein, dass das Bettmaterial am Bett liegen bleibt und somit das Ergebnis der Massenbestimmung unverfälscht ist, wurde die Gasgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Porosität berechnet. Die in Tabelle 4.2-3 angegebenen Geschwindigkeiten sind abhängig von der Porosität und diese wurde für die erste Berechnung lediglich geschätzt. In diesem Falle sieht man, dass die Geschwindigkeiten im Reaktor bei 300°C zu hoch sind, wobei unter den Laborbedingungen durch Spaltverluste diese offenbar kompensiert werden, da keine schwebenden oder ausgetragenen Partikel beobachtet wurden.

Tabelle 4.2-3: Lockerungsgeschwindigkeit im Reaktorbett

Lockerungsgeschwindigkeit am Reaktorbett für MgO		
Reaktordurchmesser	10	cm
Volumenstrom	1	slm
max. Temperatur	300	°C
max. Gasgeschwindigkeit	0.00415	m/s
Porosität $\epsilon$	0.57	
Lockerungsgeschwindigkeit	0.00313	m/s
Faktor	1.3	
Lockerungsgeschwindigkeit am Reaktorbett für Mg(OH) <sub>2</sub>		
Reaktordurchmesser	10	cm
Volumenstrom	1	slm/min
max. Temperatur	300	°C
max. Gasgeschwindigkeit	0.00415	m/s
Porosität $\epsilon$	0.57	
Lockerungsgeschwindigkeit	0.0021	m/s
Faktor	2	

<sup>34</sup> Für die Berechnungsdetails siehe Anhang Kapitel 5

<sup>35</sup> Günter Brenn (2008) \*-S.88 \*\*-S.233 \*\*\*-S.231

#### 4.2.4. Dehydration

Die bisherigen Versuche im Dehydrationsmodus brachten Erkenntnisse, jedoch noch keine Ergebnisse. Auch hier spielt die Aufheizphase eine entscheidende Rolle wie auch das Konstant halten der Dehydrations Temperatur bei 350°C. Dies erfordert neben einer guten Isolation eine passende Regelung der Heizelemente. Anfangs wurde versucht durch einfache Mittel - mit einem Heizband umwickeltes Rohr - die Luft zu erwärmen. Die Ergebnisse waren nicht zufriedenstellend, da aufgrund der laminaren Strömung im Rohr, verursacht durch die geringen Durchflussraten, ein schlechter Wärmeübergang auf das gesamte Fluid die Folge war und hohe Heiztemperaturen erforderlich wurden um überhaupt eine Temperaturerhöhung festzustellen. Ein neuer Versuch mit einem Miniatur-Lufterhitzer brachte schließlich Erfolg, wobei hier eine sehr sensible Regelung erforderlich ist, um das Gerät nicht zu beschädigen. Dabei können zwei verschiedene Konzepte der Ansteuerung zur Anwendung kommen, zum einen ein Thyristor mit Phasenanschnittsteuerung oder ein Solid-State-Relay (SSR), das aufgrund seines Halbleiter-Aufbaus zu sehr schnellen Schaltzyklen fähig ist. Hier werden aus Kostengründen die SSR-Module (wie in Abbildung 4.2-3 links erkennbar) verwendet, welches über einen digitalen Ausgang (DO) aus der Messdatenerfassung (LabVIEW) getaktet angesteuert wird.

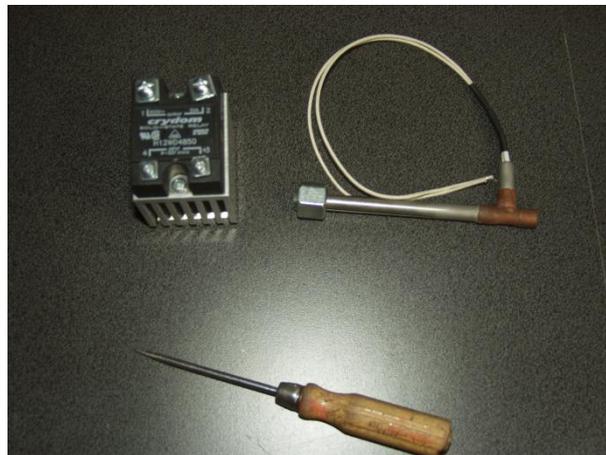


Abbildung 4.2-3: Lufterhitzer und SSR

#### 4.2.5. Hydration

##### Erkenntnisse aus den Versuchen:

Wie bereits angemerkt sind die thermischen Kapazitäten hoch weshalb es wichtig ist den Reaktor vor dem Experiment auf Versuchstemperatur vorzuwärmen.. Dazu ist eine Begleitheizung und Isolierung des Reaktors unbedingt erforderlich, auch um die Temperatur während des Experimentes konstant halten zu können.

Bei nicht vollständig erfolgter Aufheizung kondensiert das im Gasstrom enthaltene Wasser an den nicht temperierten Stellen aus und verfälscht so das Messergebnis. Mögliche Fehler dabei sind die Wiegung falscher Massen, durch Wasser das nicht mit dem Material reagiert sondern im Bereich des Reaktorbodens nur kondensiert, und somit physikalisches Wasser ist, welches an der Reaktion – detaillierter an der Reaktion mit der Gasphase – nicht teilnimmt. Die Bedingungen mit kondensiertem Wasser stellen vielmehr eine Flüssig-Fest – Reaktionen dar. Weiters ist es vor allem bei der anschließenden Messung von Kondensatwasser von Bedeutung, dass sich Wasser nur dort oder im Reaktorbett abscheidet, denn ansonsten kommt es auch hier zu systematischen Fehlern des Ergebnisses (siehe 6. Kapitel Versuchsstand - Kühlfalle).

Bei diesen kleinen Durchflussmengen wirken sich Leckagen im System stark aus, da sie einerseits schwer zu detektieren sind und andererseits hohe Anteile des kleinen Volumens unerkannt entweichen können. Jede noch so kleine Öffnung wirkt sich deutlich merkbar aus, deshalb ist eine Durchflussmessung vor und nach dem Reaktor entscheidend für die Ergebnisbewertung. Für die

Durchflussmessung wiederum ist die Kenntnis der Zusammensetzung besonders wichtig, im Falle des geplanten Versuchsstandes werden Hitzdrahtsensoren eingesetzt, die - je nach Zusammensetzung und der spez. Wärmekapazität der Bestandteile - Ergebnisse für den Volumenstrom liefern.

Für die Tauglichkeit eines Versuchsstandes ist das einfache, schnelle und unproblematische Wechseln der Proben bedeutend, das heißt:

- keine großen Umbauten,
- kein umständliches Hantieren mit der Probe oder mit den Komponenten,
- kein Verlust des Materials beim Wechsel,
- einfache Installation der Thermoelement-Messung im Material
- und keine Verdichtung des Materials durch die Konstruktion.

Aufgrund der Empfindlichkeit der Waage sind mögliche Erschütterungen vom Bereich des Versuchsstandes fern zu halten, dabei sollte die Auflage des Experimentes möglichst stabil sein und hohe Masse aufweisen. Komponenten die Schwingungen oder Vibrationen verursachen, sollen dabei neben dem „test-rig“ aufgestellt und separat gelagert werden, um den Einfluss auf die Waage zu minimieren. Im Vorversuch 1 gingen hier vom Badthermostat erhebliche Störungen aus, da dieses noch zusätzlich am gleichen Rahmen wie die Waage montiert war. Für den Versuchsstand sind zusätzlich die Vakuumpumpe und das Badthermostat für die Kühlfalle zu bedenken, und daneben noch, als mögliche spätere Option im Aufbau, die Umwälzpumpe zu nennen.

Durch die hohe Verdunstungsrate des Badthermostates welches die Gaswaschflasche temperiert, muss hier ständig das Wasserniveau beobachtet werden, das nicht nur wesentlich für den Wärmeübergang in die Flasche ist, sondern auch zum Defekt der Heizwendel des Thermostates führen kann.

Bereits am Kopf der Gaswaschflasche kann ein Temperaturgradient von 2K zum Thermostatbad festgestellt werden, welcher durch äußere Wärmeverluste, die Aufheizung des Inertgases und die Verdunstungsenergie des Wassers in der Flasche erklärt werden kann. Genaueres bedarf noch einer eingehenderen Betrachtung und Berechnung, die im Zuge weiterer Versuche zu absolvieren sind.

Zwischen dem Reaktor und der Waage sollte ein Spalt bleiben der es möglich ist, dass die Umgebungsluft den austretenden Wasserdampf abtransportiert und somit die Wägezelle vor dem Kondensat geschützt bleibt. Dies vermindert die Genauigkeit des Messsignales, ist aber eine notwendige Voraussetzung für die Waage.

### Ergebnisse:

Der bisher einzige repräsentative Vorversuch (VV1.2), welcher außer Erkenntnissen auch Ergebnisse lieferte, ist in Tabelle 4.2-4 und in Abbildung 4.2-4: T- und Massenverlauf in VV1.2 dargestellt.

Tabelle 4.2-4: Ergebnisse VV1.2

Versuchsnummer	VV1.2
Einwaage	3.989 g
Erwartung bei vollständiger Konvertierung	5.78405 g
Durchfluss	0.8 l/min
Masse vor Trocknung	7.7619 g
Endmasse nach Trocknung	5.1829 g
-Temperatur	110 °C
-Dauer	02:30 h
Konvertierung	67%

### Versuchsverlauf

Die ersten 1500 Sekunden nach Beginn wurden benötigt, um das System zu erwärmen, auch wurde der Volumenstrom von zu 0,4 slm zu Beginn auf 0,8 slm geändert.

Ab Sekunde 1500 ist das System und Material soweit vorgeheizt, dass die Temperatur am Reaktoreingang ansteigt und gleichzeitig die Masse sich zu verändern beginnt. Nach ca. 2000 (weiteren) Sekunden kann keine Massenänderung mehr beobachtet werden. Die Temperaturänderung am Ausgang über der Zeit ist sehr wahrscheinlich nicht durch die Reaktionsenthalpie beeinflusst, sondern vielmehr durch die langsame Erwärmung des restlichen Reaktorgefäßes erklärbar. Diese Erwärmung ist generell auf den heißen Gasstrom zurückzuführen und nicht durch die Wärmeentwicklung der Reaktion, zumindest kann über jene in diesem Versuch keine Aussage getroffen werden.

Der Umstand eines verzögerten Startes der Reaktion, kann auch auf die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate zurück zu führen sein, welche eine Mindesttemperatur für einen erkennbaren Umsatz benötigt.

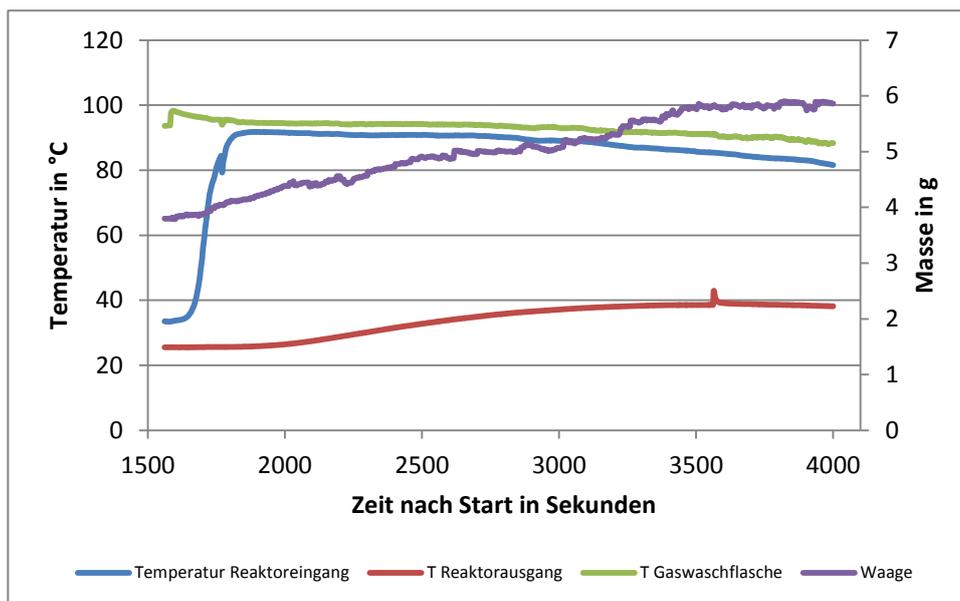


Abbildung 4.2-4: T- und Massenverlauf in VV1.2

### Fehlerbetrachtung

Die Resultate und die Reaktionsgeschwindigkeit stimmen nicht mit den Werten aus der Literatur und den TGA-Ergebnissen (siehe unter 4.4.2) überein, weshalb nach möglichen Erklärungen zu suchen ist.

Im Nachhinein wurde festgestellt, dass auf Grund der Verzögerung der Massenbestimmung des Materials, von 12 Stunden, die Ergebnisse in Frage zu stellen sind. Aufgrund anderer eintretenden Reaktionsmechanismen die in dieser Zeitspanne abgelaufen sein können, und während des Versuches nicht berücksichtigt wurden. Eine Interpretation der Massenzunahme ist nicht die chemische Reaktion, sondern vielmehr die Aufnahme von kondensiertem Wasser, welches in den folgenden zwölf Stunden, nicht in der Gas- sondern vielmehr in der Flüssigphase, mit dem Magnesiumoxid reagierte. Bei der Trocknung aber viel diese Erscheinung nicht mehr auf, da nicht reagiertes Wasser verdampft wurde und rein auf Basis der Massenzunahme keine Aussage über die Art der Reaktion getroffen werden kann.

Der unregelmäßige Verlauf der Wiegelinie ist auf die Erschütterungen durch das Thermostat zurück zu führen und der Abfall der Temperatur an der Gaswaschflasche auf den sinkenden Flüssigkeitsspiegel im Bad, in Folge der Verdampfung des Badwassers an die Umgebung. Auch muss die Tatsache eines Messfehlers, durch die Reibung des Probeträgergestänges am Deckel des Reaktionsgefäßes, mit betrachtet werden.

Der Vergleich der Ergebnisse mit den TGA-Resultaten, ist insofern schwierig, da es sich um verschiedene Bedingungen beim Stoffübergang in den Versuchen handelt. Wird in der TGA das Bettmaterial einfach nur umströmt, durchströmt es im Versuch VV1 den Reaktionspartner MgO.

Ein möglicher Grund für das sprunghafte Ansteigen der Temperatur ab Sekunde 1500 könnte auch ein Leckagephänomen sein, das auf die Änderung der Durchflussrate zurück zu führen ist.

Bei späteren Versuchen ergab sich das Problem, dass sich kein stabiles Endgewicht einstellte, vermutlich ist das mit dem bereits beschriebenen Effekt - der Beladung mit Kondensat - zu erklären. Dieser Anstieg verlief stetig und ohne Veränderung der Rate, somit war auch keine Abgrenzung zu Effekten aus verschiedenen/anderen Gründen durchzuführen.

#### 4.2.6. Verbesserungen

Durch die Erhöhung des Stoffüberganges könnte die Reaktionszeit und somit die Wärmeabgabe an das Fluid verbessert werden, dazu könnten Wirbelschichtreaktoren, feinere Korngrößenverteilung – welche aber auch zu höherer Agglomeration führen kann - erforderlich sein.

### 4.3. Vorversuch 2 – Flüssig-Fest Reaktion

Die Idee hinter Vorversuch 2 ist, Reaktionsbedingungen Flüssig-Fest Systemen zu finden, die durch die bessere Wärmeübertragung und des Transportes in der Realität einfacher zu handhaben sind, als die Gas-Fest - Reaktion.

#### 4.3.1. Ziele

In diesem Versuchsaufbau (siehe Abbildung 4.3-1) soll mit einfachen Mitteln ein Kalorimeter nachgebaut werden. Durch die aufwändige Isolation sollen Reaktionsbedingungen nahe dem adiabaten Zustand geschaffen werden. Dabei soll die entstehende Reaktionswärme im inneren Gefäß, auf den Wassermantel übertragen werden und durch einfache Messung des Temperaturanstieges, die Reaktionsenthalpie bestimmt werden können.

Durch den Rührer im Reaktor soll der Stoffübergang zwischen Magnesiumoxid und Wasser wesentlich verbessert werden, es ist dabei darauf zu achten, dass die eingetragene Rührarbeit vom Ergebnis der gemessenen Reaktionsenthalpie abgezogen wird.

Als weitere Variante dieses Aufbaus, besteht die Möglichkeit, Versuche im Dreiphasengebiet durchzuführen, bei dem eine Flüssigkeit mit einem Gas reagiert und eine mit der Ausgangsflüssigkeit nicht mischbare Produktflüssigkeit entsteht. Der Vorteil dieser Anordnung wäre der einfache Trennprozess zwischen noch nicht reagierter und reagierter Spezies und dadurch das Erreichen hoher Umsatzraten.

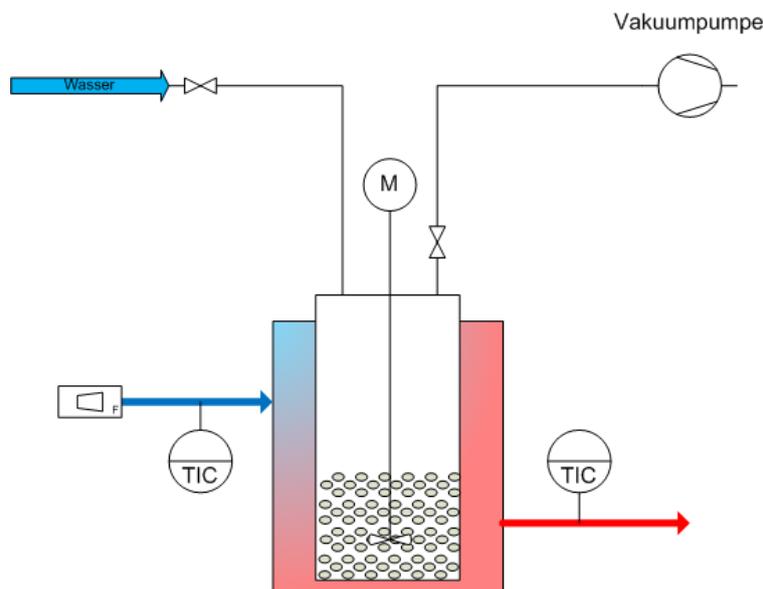


Abbildung 4.3-1: Schema Vorversuch 2

### 4.3.2. Aufbau

Für die Umsetzung dieser Anforderungen, wurde ein doppelwandiges Gefäß vorgesehen, in dem der Mantelraum mit Wasser durchflossen werden kann, während im inneren Behälter die Reaktion ausgeführt wird. Dazu sind mehrere Öffnungen am Deckel erforderlich, zum einen für die Rührwelle, für den Wassereinlass sowie ein Ausgang, um mittels Vakuumpumpe auch Unterdruck im Reaktionsgefäß einstellen zu können (siehe Abbildung 4.3-1).

Die praktische Ausführung dieses Konzeptes ist in einem doppelwandigen Glasreaktor mit sechs Anschlussmöglichkeiten umgesetzt, der Glasreaktor ist vakuumfest und gegenüber den meisten Chemikalien beständig (siehe Abbildung 4.3-2).



Abbildung 4.3-2: Reaktor VV2

Die Versuche mit VV2<sup>36</sup> sind bis dato noch ausständig, somit liegen auch noch keine Ergebnisse für die Reaktion mit flüssigem Wasser vor. Laut Literatur<sup>37</sup> steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Umdrehung des Rührers und weiters ist die Reaktion bei 90°C in der Flüssig-Fest - Reaktion um ein Vielfaches schneller, als die Reaktion mit Wasserdampf bei 135°C, in wie fern sich diese Ergebnisse bestätigen lassen, da sie nicht mit den Ergebnissen unserer Vorversuche übereinstimmen, bleibt bisweilen offen.

## 4.4. Thermogravimetrische Analyse<sup>38</sup> und Kalorimetrie<sup>39</sup>

Bei der TGA handelt es sich um eine Messmethode, die die Massenabnahme als Funktion der Temperatur feststellen kann. Bei der DSC können Enthalpieströme (auch Reaktionsenthalpien, Phasenumwandlungsenergie...) in Folge der Temperaturerhöhung gemessen werden. Ein kombiniertes Verfahren - die STA<sup>40</sup> - ermöglicht die simultane Erfassung beider Resultate in einem Versuch.

<sup>36</sup> Im weiteren VV2 ... Vorversuch 2

<sup>37</sup> Birchal et al. (2001)

<sup>38</sup> Im weiteren TGA ... Thermogravimetrische Analyse

<sup>39</sup> Im weiteren DSC ... Differential Scanning Calorimetry

<sup>40</sup> Im weiteren STA ... Simultaneous Thermal Analysis

Abbildung 4.4-1 gibt einen Überblick über den Aufbau einer STA, dabei werden zwei Probenschalen gleichzeitig gemessen, eine als Referenz – gibt Aufschluss über chemische Prozesse in der Schale - und die zweite befüllt mit der Probe. Mittels Inertgas wird die Probe beheizt, alternativ kann über eine entsprechende Vorrichtung auch Wasserdampf in das Gerät eingebracht werden. Das Inertgas kann anschließend über ein FTIR<sup>41</sup> oder MS<sup>42</sup> analysiert werden, für die Feuchtebestimmung genügen auch einfach NDIR<sup>43</sup>-Messgeräte.

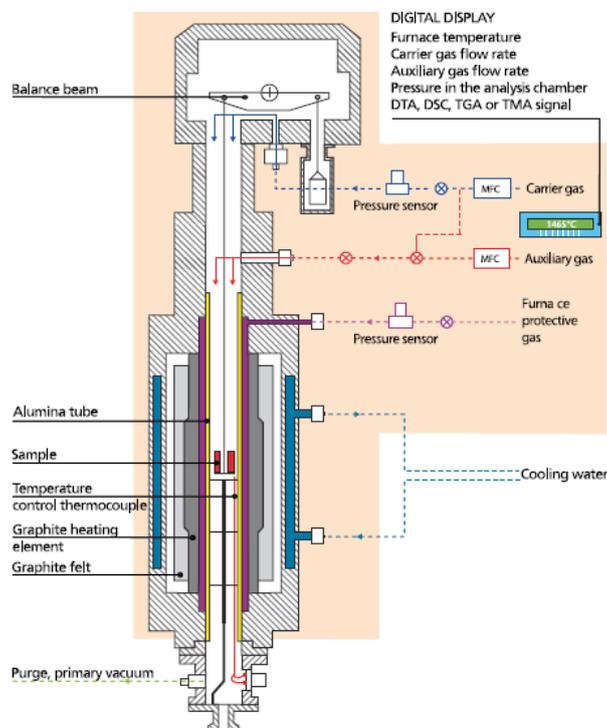


Abbildung 4.4-1: Schema STA - Setaram SETSYS Evolution

### 4.4.1. Dehydration

Zur Dehydration wurden zwei verschiedene Versuche absolviert, zum einen mit konstanter Aufheizrate bis 600°C und zum zweiten bis 300°C. Dabei sollte über die Reaktionsrate, die abgegebene Reaktionsenthalpie und mögliche Konvertierungsraten Erkenntnisse erhalten werden.

Da das Spülgas kontinuierlich den, bei der Reaktion entstehenden, Wasserdampf wegspült, sollte der Partialdruck von H<sub>2</sub>O gering sein, dies lässt laut Gibbs-Energie den Schluss zu, dass die Dehydrationsreaktion ( $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ ) zwischen 150 und 200°C startet. Die Ergebnisse der TGA weichen von dieser Vorstellung erheblich ab, da noch reaktionshemmende Ereignisse zu der thermodynamischen Betrachtung hinzukommen. Diese Erkenntnis resultiert dann in einer reaktionskinetischen Betrachtung, die mit Hilfe von TGA ermöglicht werden soll bzw. eine erste Abschätzung liefern soll.

Die Aufheizrate bei allen Versuche betrug 10°C/min und ist im Vergleich mit anderen Versuchen eine mittlere Aufheizgeschwindigkeit, kann aber bei derart langsamen Reaktionen, wie dieser des MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>-Systems, trotzdem limitierend wirken.

Als generelles Ziel der beiden Versuche wird ein prozentueller Umsatz von -31% also 69% der Ausgangsmasse angestrebt. Die Zahl ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Molmassen (MgO: 40,304 g/mol und Mg(OH)<sub>2</sub>: 58,36g/mol).

<sup>41</sup> FTIR Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer

<sup>42</sup> MS Massenspektroskop

<sup>43</sup> NDIR Nichtdispersiver Infrarotsensor

## Diagrammbeschreibung

Es gibt zwei Arten von Darstellungen, die erste wird über die Zeit aufgetragen und gibt somit den zeitlichen Aspekt der Analyse wieder, die zweite Darstellung ist abhängig von der Temperatur und zeigt die Einflüsse jener auf das Reaktionsverhalten, dabei muss die Aufheizrate berücksichtigt werden, über die implizit auch die Zeit wieder eine Rolle spielt.

- Die rote Kurve stellt den Temperaturverlauf dar und die Werte sind an der Achse rechts-außen in °C sichtbar.
- An der grünen Linie ist der Verlauf der Probenmasse an der linken Achse in Prozent dargestellt.
- Die olivgrüne Kurve stellt das DSC-Signal dar und ist an der Achse rechts-innen ablesbar in mW/mg. Positive Werte bedeuten Energiefreisetzung – umgekehrt zur chemischen Notation.
- Die grün strich-punktierte Linie ist die 1. Ableitung des DSC-Signals

## Versuch bei 600°C

Verwendetes Analysengerät: Netzsch STA449 F1, TGA-DSC Gerät

In Abbildung 4.4-2 ist der zeitliche Verlauf der Analyse dargestellt, welcher mit einer 30 minütigen Trocknungsphase (rot) bei 110°C begann, um Ergebnisse zum Wassergehalt der Probe zu erhalten.

Dabei zeigte die Trockenphase keinerlei Auswirkungen auf die Probenmasse (grün), auch das DSC-Signal zeigt keinerlei Anzeichen einer Verdampfung, die dennoch enthaltenen Schwingungen

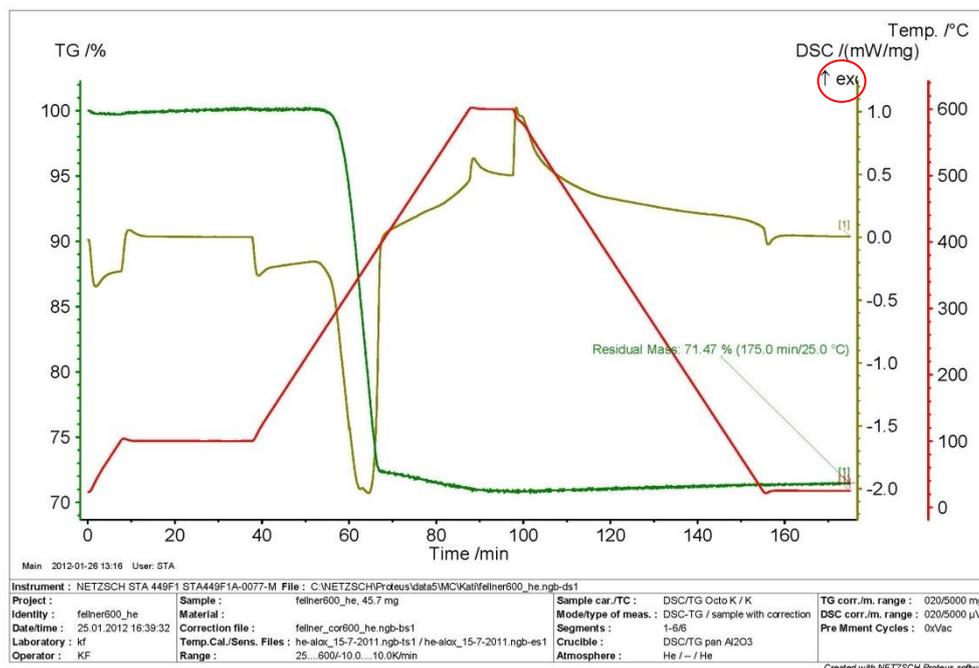


Abbildung 4.4-2: STA<sup>44</sup> 600°C - F(t[ $\mu$ min])

(olivgrün) stellen das Einschwingverhalten der Heizung dar. Bei Minute 40 beginnt der 2. Teilschritt die lineare Aufheizung auf 600°C und obwohl die Reaktion bereits spätestens bei 200°C beginnen sollte, reagiert die Probe erst bei etwa 300°C in einer erkennbaren Art und Weise (genauer in Abbildung 4.4-3 zu sehen). Dieser Effekt lässt auf Hemmungen im Reaktionsablauf schließen. Natürlich kann die Reaktion bereits viel früher starten nur ist sie, bezogen auf die Zeit (Heizrate: 10°C/min), sehr langsam und der Umsatz von Material nicht erkennbar.

<sup>44</sup> STA ... Simultaneous Thermal Analysis

Die Reaktion läuft offensichtlich zwischen 280-390°C fast vollständig ab, dies kann durch den Masserverlust von 27,6% im Gegensatz zu theoretisch 31% verifiziert werden. Am DSC Signal sieht man eine Ausbeulung der Kurve nach unten (Bedeutung: endothermer Vorgang in dieser Darstellung). Im Anschluss findet man einen Knick in der grünen (TGA) Kurve welcher auf eine andere Reaktion schießen lässt, und weiter eine erneute Massenabnahme jedoch mit sehr viel geringerer

Tabelle 4.4-1: Versuchscharakterisierung 600°C

STA bei 600°C		
Heizrate	10	°C/min
Endtemperatur	600	°C
Spülgas	Helium	
Tiegelmaterial	Al-Oxid	
Einwaage	45.7	mg
Haltezeit	10	min

Steigung als zuvor, und keinem vergleichbaren DSC-Signal, dieses liegt jetzt auf der positiven Seite, das heißt dass das Gerät jetzt kühlen muss, um den Temperaturanstieg konstant zu halten. Die Deutung der TGA Kurve am Ende des Versuches, ist aus jetziger Position nicht möglich, der DSC-Signalverlauf kann auch eine Überschwingung des Systems sein. Mit der 1. Ableitung des DSC-Signals (grün strich-punktiert) lässt sich der genaue Reaktionsstart, durch die Änderung des Signals feststellen, aus diesen Werten wurde auch die Massenänderung bestimmt.

### Ergebnis:

Offensichtlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich 300°C – 400°C so schnell, dass innerhalb von 10 min 89% der möglichen Umsetzung geschehen, die Voraussetzung dafür sind der gute Wärme- und Stoffübergang, bei der sehr kleinen Masse von 45,7mg und die schneller werdende Reaktion im Bereich von 350°C und 400°C. Diese theoretische Konvertierungszeit lässt für die praktische Umsetzung hoffen auch dort raschen Reaktionsablauf zu ermöglichen. Weiters lässt sich erkennen, dass Temperaturen über 400°C keinen Einfluss mehr auf den Umsatz haben, da die Reaktion bereits zuvor abgeschlossen ist.

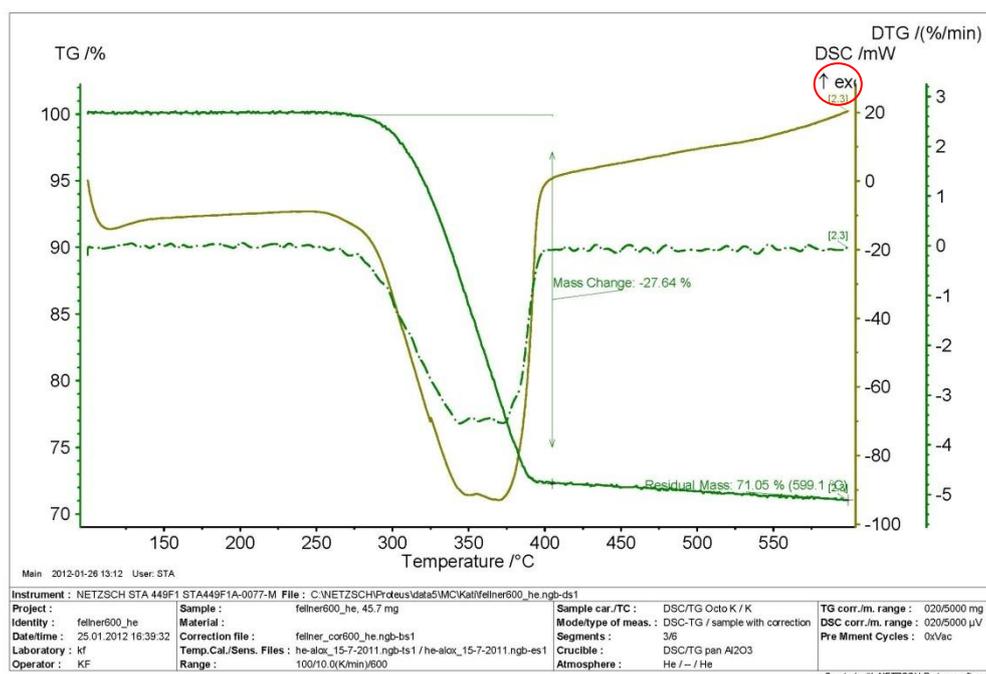


Abbildung 4.4-3: STA 600°C - F(T[°C])

Auch scheint der Partialdruck von Wasser, in der Atmosphäre, keinen Einfluss auf die Dehydratationstemperatur unter 280°C zu haben, da in der TGA –Kurve keine Änderungen angezeigt werden. Laut der thermodynamischen Berechnung müsste die Reaktion bei geringem Wasserdampf-Partialdruck schon ab etwa 150°C starten, doch ist dies Aufgrund der geringen Reaktionsrate bei diesen Temperaturen in den STA-Diagramm nicht ersichtlich.

Über die Bestimmung der Reaktionsrate des Dehydrationsvorganges und eine ausführliche Beschreibung siehe Unterkapitel 4.4.3.

### Versuch bei 300°C

Verwendetes Analysengerät: Netzsch STA449 F1, TGA-DSC Gerät

In einem weiteren Versuch, bei den aus Tabelle 4.4-2 ersichtlichen Bedingungen, wurde der obige Versuch in seiner Art und Weise wiederholt, aber nur bis zu einer Maximaltemperatur von 300°C ausgeführt und dort für 30 Minuten gehalten.

Tabelle 4.4-2: Versuchscharakterisierung 300°C

STA bei 300°C		
Heizrate	10	°C/min
Endtemperatur	300	°C
Spülgas	syn. Luft	
Tiegelmaterial	Al-Oxid	
Einwaage	40.5	mg
Haltezeit	30	min

Aus Abbildung 4.4-5 ist durch größere Auflösung ersichtlich, dass die Reaktion bereits bei 253°C beginnt, es wäre noch genauer zu prüfen, ob dies nur die höhere Auflösung zeigt, oder ein Einfluss durch das Spülgas gegeben ist, das in diesem Versuch synthetische Luft ist und nicht wie im vorherigen Fall Argon. Durch das geringere Temperaturniveau sieht man nicht mehr, wie oben, einen

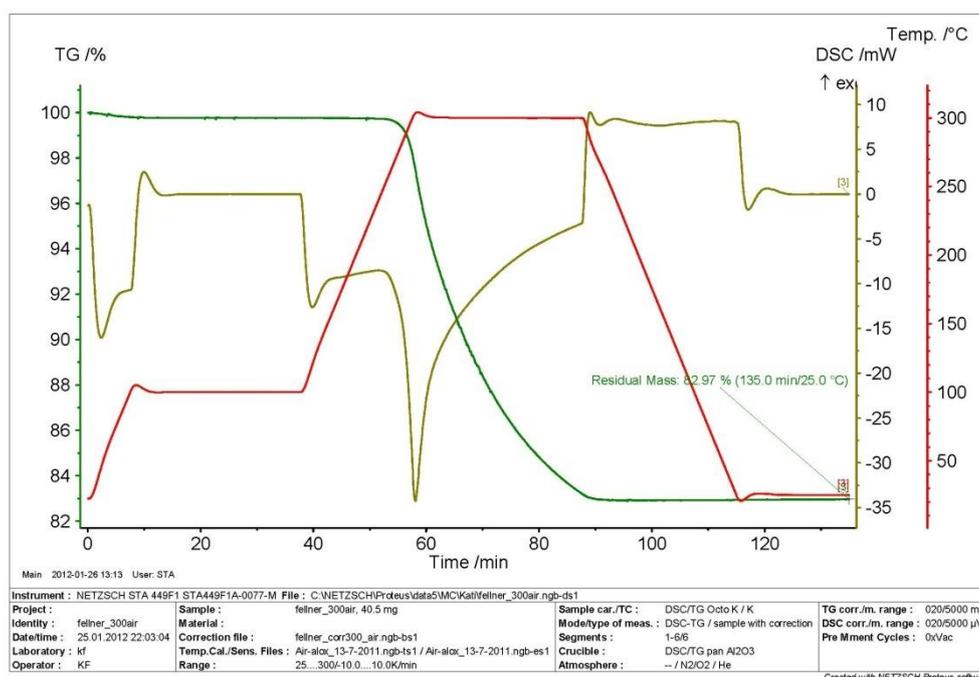


Abbildung 4.4-4: STA 300°C - F(t[min])

konvexen Kurvenverlauf sondern einen konkaven – ähnlich dem einer Exponentialfunktion. Ebenfalls wird ersichtlich, dass die Haltezeit von 30 Minuten noch nicht für einen vollständigen Reaktionsumsatz ausreicht; da mit dem Ende der Haltezeit die TGA-Kurve einen Knick enthält und die weitere Massenabnahme gestoppt wird. Zum Schluss liegen noch 83% der Ausgangsmasse - bei theoretisch möglichen 69% - vor.

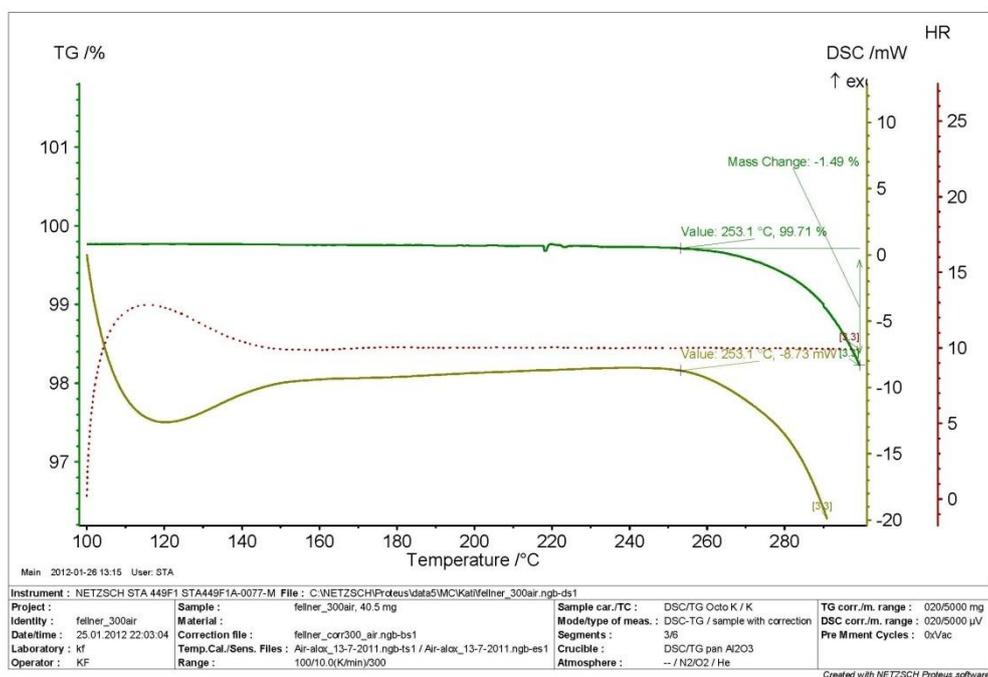


Abbildung 4.4-5: STA 300°C - F(T[°C])

Ein interessantes Detail ist, dass die Reaktionsenthalpie die dafür notwendig ist, nicht konstant über die Haltedauer erscheint. Der Grund dafür ist das ein DSC-Signal nur bei einer Heizkurve ausgewertet werden kann, nicht jedoch im isothermen Zustand der ab Minute 60 gehalten wird. Es ist somit keine Aussage über den Verlauf der Energieaufnahme möglich.

Eine interessante Frage für weitere Versuche wäre, die maximal mögliche Umsatzrate bei dieser Endtemperatur und die Dauer, um jene zu erreichen. Die rot-punktierte Kurve in Abbildung 4.4-5 zeigt den Verlauf der Heizrate in Abhängigkeit der Temperatur an, welche nach einer Einschwingzeit konstant auf 10°C/min verlief.

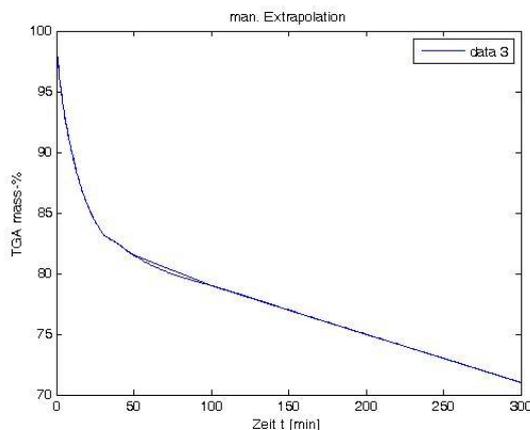


Abbildung 4.4-6: Manuelle Extrapolation STA 300°C

Eine manuelle Extrapolation der TGA-Kurve über die Zeit ergibt, ein Erreichen des Endumsatzes nach 300 Minuten ab dem Reaktionsbeginn. Wie man der Abbildung 4.4-6 entnehmen kann, ist diese Extrapolation mit erheblicher Unschärfe behaftet.

#### 4.4.2. Hydration

Verwendetes Analysengerät: Netzsch STA449 C, TGA-DSC Gerät mit Wasserdampferweiterung

Auszug aus dem Analysenbericht:<sup>45</sup>

*„Vor Beginn der endgültigen Versuche wurde ein Testlauf durchgeführt, in welchem die zu erwartende Reaktionszeit abgeschätzt wurde. Basierend auf diesem Vorversuch wurde das Temperaturprogramm erstellt:*

Tabelle 4.4-3: STA Hydration - Ablauf

Von [min]	Bis[min]	Aktion	Atmosphäre
0	15	Spülen bei ca. 85 °C	100% N <sub>2</sub> (25 ml/min)
15	25	Heizen auf 105 °C (3 K/min)	100% N <sub>2</sub> (25 ml/min)
25	1:25h	Trocknen bei 105 °C	100% N <sub>2</sub> (25 ml/min)
1:25h	8:25	Befeuchten bei 105 °C	100% H <sub>2</sub> O (25 ml/min)

*Der verwendete wasserdampftaugliche Ofen ist doppelwandig ausgeführt (zur Gasvorheizung), und besitzt daher eine ziemlich hohe thermische Trägheit - bis zum Erreichen der Zieltemperatur an der Probe ergibt sich im Vergleich zur Ofentemperatur eine Totzeit von 5-10 min. In dem hier verwendeten Temperaturbereich weist der Ofen auch nur eine verminderte Regelgenauigkeit auf, Temperaturschwankungen im Bereich von bis zu +/- 1 Grad C sind daher nicht zu vermeiden. Die Mindest- und Anfangstemperatur an der Probe ist durch die Zusatzheizung (Gastransferleitung vom Dampfgenerator zum Ofen und Kondensationsvermeidung am Ofenaustritt) bedingt und kann bei Verwendung von 100% Dampf ohne Kondensationsrisiko nicht weiter abgesenkt werden. Von einer Verwendung einer Regelung auf die Proben temperatur (Kaskadenregelung "STC" - sample temperature correction) musste aufgrund starker Reglerschwankungen abgesehen werden.*

*Die Angabe der Gasatmosphäre ist in Volumsanteilen bzw. Normvolumenströmen.*

*Bei der Umstellung der Gasatmosphäre kommt es vorübergehend zu einer Mischatmosphäre (ähnlich wie in einem Rührkessel - ca. 3-5 min), bis das Gas im Ofenraum weitgehend ausgetauscht ist. Dieser Übergang ist in einer niedrigeren Anfangssteigung der Massenzunahme sehen (siehe Abbildung 4.4-7)(da der H<sub>2</sub>O-Partialdruck nicht voll erreicht ist).*

*Die Störungen in der Kurve treten aufgrund von Unzulänglichkeiten mit dem Zuluftsystem im Gebäude des Geräteaufbaus auf, da der Ofen atmosphärisch betrieben ist und die Waage alle Druckstöße durch Türöffnen und -schließen mit detektiert.*

*Vor den Probenläufen wurde zur Auftriebs- und Enthalpiekorrektur eine Basislinie für die gesamte Programmlaufzeit aufgenommen, die automatisch von den Probendurchläufen abgezogen wird. Alle Messungen wurden in Aluminiumoxid - Keramiktiegeln durchgeführt, Nennvolumen 0,06 ml, ohne Deckel.*

<sup>45</sup> Christian Jordan (2012)

Von der Probe "MgO original" wurden für den Versuch 8,5 mg eingewogen, von der Probe "MgO 400 °C" wurden 18,9 mg verwendet (visuell sahen beide Probenmengen etwa gleich aus, die zweite Probe hat eine deutlich höhere Dichte und Partikelgröße).

In Abbildung 4.4-7 sind die Ergebnisse beider Proben dargestellt, alle Daten sind Relativangaben, das heißt pro Masseneinheit bzw. % der Einwaage.

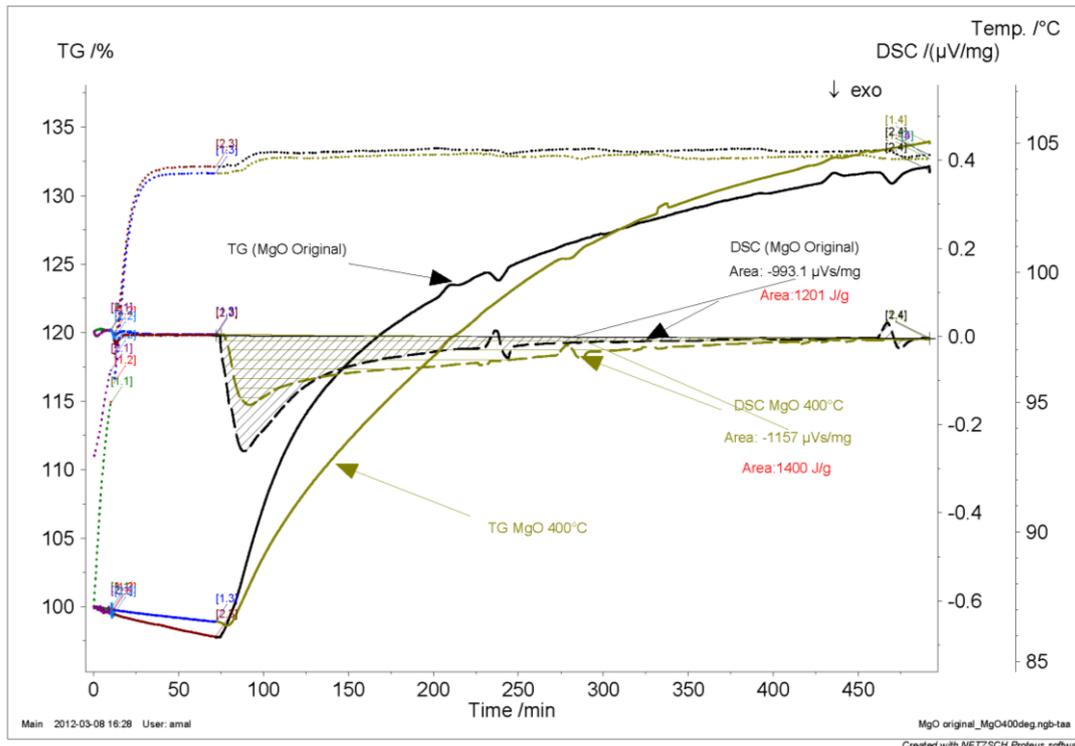


Abbildung 4.4-7: STA 100°C - F(T[°C]) Hydratation

Dargestellt sind:

Temperaturverlauf (punktiert), Massenverlauf (voll durchgezogen) und Energiesignal (strichliert, Fläche schraffiert), das Integral der umgesetzten Energie ist als Fläche angegeben ( $\mu\text{Vs}/\text{mg}$  - die Umrechnung erfolgt aufgrund einer Flächenkalibrierung mit Schmelzenthalpien, im unteren Temperaturbereich wird auf Indium bezogen). Die in eckigen Klammern [] stehenden Werte in der Graphik sind aufgrund geringer Verschiebungen bei der Basislinie (nicht exakt gleiche Temperatur erreicht) entstanden - die kleinen Abweichungen fallen aber bei der langen Versuchsdauer nicht ins Gewicht.

Eindeutig erkennbar ist aus den Probenauswertungen, dass zwar beide MgO- Proben im wesentlichen zu einem ähnlichen Massenendwert tendieren, aber eine stark unterschiedliche Anfangssteigung der Massenzunahme bei der Befeuchtung haben, die auch mit der Energiefreisetzung korreliert. Die Fläche unter den Energiekurven ist im Rahmen der Genauigkeit vergleichbar, der in der Versuchszeit erreichte Befeuchtungsendwert ist, wie bereits erwähnt, auch nicht exakt gleich. Die unterschiedliche Anfangssteigung kann durchaus auf die beobachtete abweichende Korngrößenverteilung und Materialdichte zurückzuführen sein.

Ein vollständiges Gleichgewicht abzuwarten, war aus Zeitgründen der Voruntersuchung nicht möglich, ebenso konnte keine vollständige Vortrocknung durchgeführt werden.<sup>46</sup>

<sup>46</sup> Christian Jordan (2012)

### 4.4.3. Vergleich der Reaktionsenthalpien

Der Vergleich der theoretischen und gemessenen Reaktionsenthalpien dient zur Verifizierung der Messergebnisse. Dabei wird einfach die Fläche des DSC-Signals im Bereich der erwarteten Reaktion über die Zeit integriert (straffierte Fläche), dies wird bereits von der STA-Software NETZSCH Proteus durchgeführt und muss nur mehr abgelesen werden.

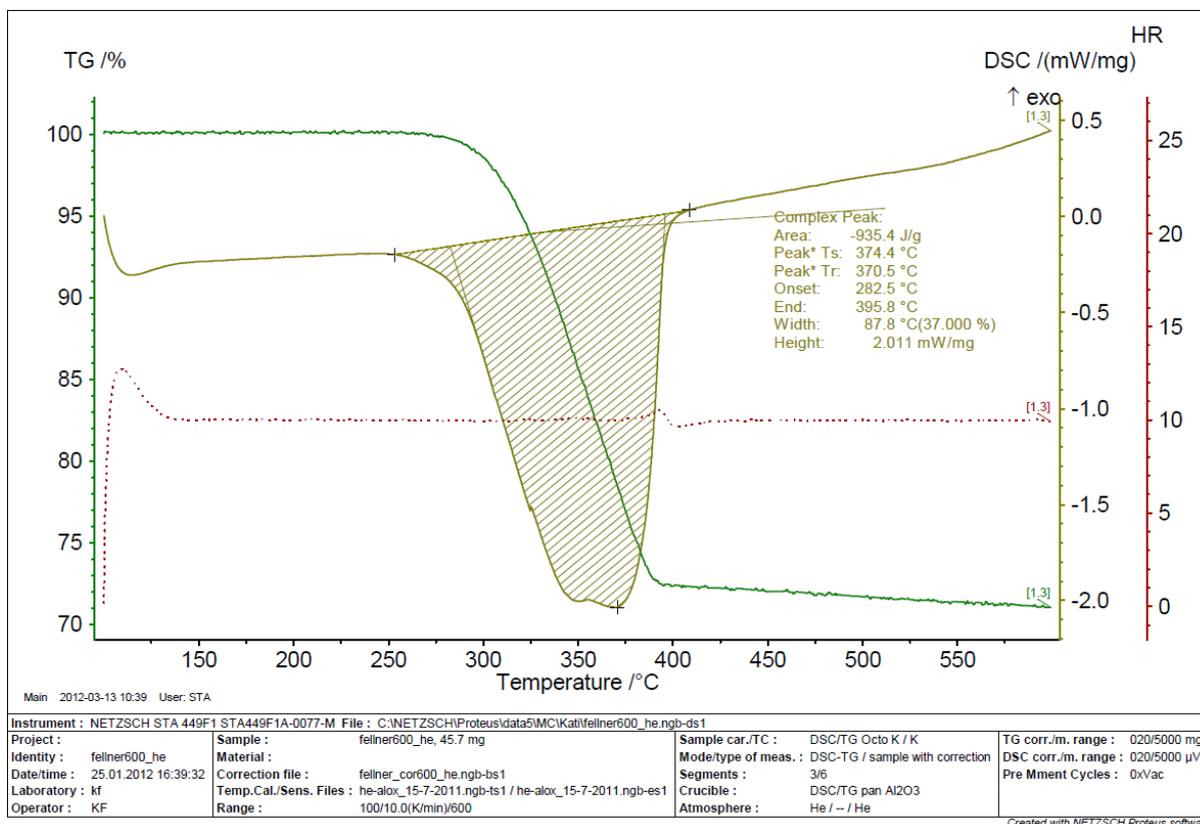


Abbildung 4.4-8: STA 600°C - F(T[°C]) Berechnung der Reaktionsenthalpie

Aus Abbildung 4.4-8 und Abbildung 4.4-7 werden die Reaktionsenthalpien des Dehydrations- und des Hydrationsprozesses sichtbar. Jedoch entsprechen sie nicht der, der vollständigen Konvertierung und beziehen sich im Fall der Dehydratation auf  $Mg(OH)_2$  und bei der Hydratation auf  $MgO$ .

In Tabelle 4.4-4 sind nun beide Werte auf vollständige Konvertierung und in Bezug auf  $MgO$  zusammengefasst und mit dem theoretischen Wert verglichen.

Tabelle 4.4-4: Vergleich der Reaktionsenthalpien

Vergleich Reaktionsenthalpie - TGA mit maximal Möglichem							
	Umsetzung		gemessenen Reaktionsenthalpie		Hochrechnung auf	einheitlicher Bezug auf MgO [J/g]	Abweichung zum idealen Wert
	erfolgt [%]	theoretisch [%]	[J/g]	bezogen auf	vollständig Umsetzung		
Dehydration	73	69	935.4	Mg(OH) <sub>2</sub>	989.63	1431.97	70.94%
Hydratation	135	145	1400	MgO	1503.70	1503.70	74.49%
theoretisch					1395.00	2018.53	100.00%

Die auftretenden Abweichungen von 25-30% zur idealen Reaktionsenthalpie sind auf Messungenauigkeiten bei der verwendeten Versuchsanordnung, rückzuführen, diese können durchaus 35-40% betragen.<sup>47</sup> Für genauere DSC Untersuchungen sind eine Reihe von Vorkehrungen zu treffen, welche den Rahmen der Voruntersuchungen gesprengt hätten.

<sup>47</sup> Christian Jordan, persönliche Mitteilung, 13.03.2012

# 5. Kapitel - Berechnungen

Alle Berechnungsschritte der hier angeführten Themen sind im Anhang in detaillierter Ansicht zu finden.

Sämtliche Stoffdaten die für die Berechnung herangezogen wurden, stammen aus NIST Chemistry Webbook(NIST) und der Datenbank aus HSC Chemistry® 7.1.

## 5.1. Nomenklatur

$P_s$	Sättigungsdampfdruck	[bar]
$P_d$	Dampfdruck in	[bar]
$T$	gewählte Temperatur in	[K]
A, B, C	Antoine Koeffizienten aus NIST (NIST) (Bridgeman and Aldrich, 1964) für Wasser	
$R$	allgemeine Gaskonstante	8,3144621 [J/mol.K]
$R_d$	Gaskonstante von Wasser	0,4645300 [J/g.K]
$\phi$	rel. Luftfeuchte	[%]
$\phi_i$	Fugazitätskoeffizient	
$K$	Gleichgewichtskonstante	
$\Delta G_0$	freie Enthalpie (Gibbs Energie)	[J/mol.K]
$a$	Aktivität	
$f$	Fugazität	[bar]
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	

## 5.2. Einleitung

Die Berechnung verfolgt zwei Ziele, zum einen sollen Vorgänge abgeschätzt werden um den Versuchstand richtig zu dimensionieren, zum anderen können die Ergebnisse später mit den Versuchsdaten verifiziert werden, und dadurch spätere Großreaktoren besser erklärt werden. Im Subkapitel Thermodynamik wird versucht, die Berechnungen des HSC Chemistry® 7.1 nachzurechnen, denn dies war nötig, um die Software zu validieren und die Berechnungsschritte besser nachvollziehen zu können.

## 5.3. Auslegung

Die Auslegungsberechnungen für den Versuchstand waren entscheidend für die Dimensionierung von Reaktor, Kühlfalle und Rohrdurchmesser. Dabei wurde von der Forderung ausgegangen, dass das Reaktionsvolumen sollte weniger als einen Liter betragen sollte. Dies hat zum einen sicherheitstechnische Gründe außerdem ist die Materialmasse gering – ein Vorteil bei der Aufheizung des Aufbaus - und übersichtlich bezüglich der Vorgänge im Inneren.

Im Anhang sind die Auslegungsdaten für den Kondensatsammler und den Reaktor enthalten.

Tabelle 5.3-1: Randbedingungen und Ergebnisse der Auslegung

Randbedingungen Reaktorauslegung		
Reaktionsvolumen	<1	l
Ergebnisse		
Kondensatsammlervolumen	110	ml
Masse Mg(OH) <sub>2</sub> im Reaktor	1.3	kg
Verweilzeit	32	sec

## 5.4. Berechnung der Luftfeuchte

### Sättigungsdampfdruck für Wasser

Für die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes wurde die Antoine-Gleichung verwendet:

$$\log(P_S) = A - \frac{B}{T + C}$$

Gleichung 5.4-1: Antoine-Gleichung

### Absolute Luftfeuchte

Aus dem Sättigungsdampfdruck und der gemessenen relativen Luftfeuchte  $\phi$  ergibt sich die absolute Luftfeuchte.

$$P_d = \phi * P_s$$

Gleichung 5.4-2

### Dampfmasse in Luft

Nach der Idealen Gasgleichung ergibt:

$$m_d = \frac{P_d * V}{R_d * T}$$

Gleichung 5.4-3: Ideale Gasgleichung

## 5.5. Gibbs Energie – freie Enthalpie, die Gleichgewichtsbedingung

### 5.5.1. Für Standardbedingungen

$$\Delta G^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0$$

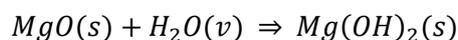
Gleichung 5.5-1: Gibbs-Energie

Mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  (oder  $\Delta H_b^0$ ), welche in Tabellenwerken notiert sind (NIST), kann die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_R^0$  berechnet werden. Hierbei gilt die Voraussetzung der Standardbedingungen bei 25°C und 1 atm.

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_{Produkte}^0 - \sum \Delta H_{Edukte}^0$$

Gleichung 5.5-2

Für das Magnesiumoxid – System dargestellt:



Gleichung 5.5-3

$$\Delta H_R^0 = -924,66 - (-601,24 - 241,83) = -81,59 \text{ kJ/mol}$$

Gleichung 5.5-4

$\Delta H_R^0$  beschreibt die freigesetzte Wärme (bei negativen Werten  $\rightarrow$  exotherme Reaktion) pro Mole der Reaktion. Diese Wärme soll im späteren Prozess, zum Beispiel für Heizen, verwendet werden können.

Auf gleichem Wege wird die Veränderung der Entropie berechnet  $\Delta S_R^0$ .

$$\Delta S_R^0 = \sum S_{Produkte}^0 - \sum S_{Edukte}^0$$

Gleichung 5.5-5

$$\Delta S_R^0 = 63,18 - (26,85 + 188,84) = -152,51 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Gleichung 5.5-6

somit folgt für  $T = 298\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ )

$$\Delta G^0 = -81,59 - 298 * -\frac{152,51}{1000} = -36,142 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Gleichung 5.5-7

Die freie Enthalpie (Gibbs-Energie) gibt an in welche Richtung eine Reaktion, bei einer bestimmten Temperatur abläuft, wenn die Gibbs-Energie negativ ist, liegt das Gleichgewicht auf der Produktseite und umgekehrt.

### 5.5.2. Für variable Temperaturen T

Um die Gibbs-Energie für Temperaturen abweichend der Standardbedingung ( $298,15\text{K}$  und  $1\text{bar}$ ) berechnen zu können, muss man die Bildungsenthalpie und die Bildungsentropie zu der jeweiligen Temperatur bestimmen, dies geschieht mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$ . Deren Temperaturabhängigkeit wird mittels Polynomfunktionen und deren Parameter bestimmt (die Koeffizienten entnimmt man entsprechenden Tabellenwerken wie z. B. ...).

$$\Delta H_B(T) = \Delta H_B^0 + \int_{298,15}^T c_p(T) * dT$$

Gleichung 5.5-8

$$\Delta S_B(T) = \Delta S_B^0 + \int_{298,15}^T \frac{c_p(T)}{T} * dT$$

Gleichung 5.5-9

$$c_p(T) = A + B * 10^{-3} * T + C * 10^5 * T^{-2} + D * 10^{-6} * T^2$$

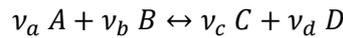
Gleichung 5.5-10: Maier - Kelley Gleichungspolynom aus HSC

Durch die analytische Integration der Gleichung 5.5-10 können  $\Delta H_B(T)$  und  $\Delta S_B(T)$  exakt gelöst werden.

Tabelle 5.5-1: Polynomparameter aus HSC

HSC Chemistry® 7.1					
Substanz		A	B	C	D
MgO	solid	47.4850	4.6480	-10.3400	-0.2680
H2O	vapor	28.4080	14.1050	-24.9520	-1.8320
Mg(OH)2	solid	100.0551	18.3370	-25.2546	-0.0167

Für eine chemische Reaktion der Form:



Gleichung 5.5-11

ergibt sich somit die Reaktionsenthalpie wie  $\Delta H_R(T) = \sum \nu_i * \Delta H_{B_i}(T)$

Gleichung 5.5-13 ersichtlich:

$$\Delta H_R(T) = \nu_c \Delta H_{B_C}(T) + \nu_d \Delta H_{B_D}(T) - \nu_a \Delta H_{B_A}(T) - \nu_b \Delta H_{B_B}(T)$$

Gleichung 5.5-12

Oder allgemein

$$\Delta H_R(T) = \sum \nu_i * \Delta H_{B_i}(T)$$

Gleichung 5.5-13

wie auch die Reaktionsentropie nach der  $\Delta S_R(T) = \sum \nu_i * \Delta S_{B_i}(T)$

Gleichung 5.5-14.

$$\Delta S_R(T) = \sum \nu_i * \Delta S_{B_i}(T)$$

Gleichung 5.5-14

Damit kann man dann die freie Enthalpie abhängig von der Temperatur wie folgt berechnen kann.

$$\Delta G(T) = \Delta H_R(T) - T * \Delta S_R(T)$$

Gleichung 5.5-15

## 5.6. Reaktionsgleichgewicht

Das Reaktionsgleichgewicht stellt sich bei  $\Delta G = 0$  ein, somit kann man die Temperatur beim

Gleichgewicht aus  $T_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{\Delta H_R}{\Delta S_R} = -\frac{81,59}{0,15251} = 534,98K = 261,83^\circ C$

Gleichung 5.6-1 feststellen.

$$T_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{\Delta H_R}{\Delta S_R} = -\frac{81,59}{0,15251} = 534,98K = 261,83^\circ C$$

Gleichung 5.6-1: Gleichgewichtstemperatur

Dies gilt allerdings nur für einen Partialdruck von H<sub>2</sub>O von 1bar.

### 5.6.1. Gleichgewichtskonstante

Die allgemeine Definition der Gleichgewichtskonstante ist  $\ln K = -\sum \nu_i \ln a_i$

Gleichung 5.6-2 angegeben.

$$K = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}$$

Gleichung 5.6-2

Dabei stellt  $a_i$  die Aktivität dar, in Gleichung 5.6-3 ist die Beziehung zur Fugazität dargestellt:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

**Gleichung 5.6-3**

Die Standardfugazität  $f_i^0$  ist frei wählbar und wird meist mit 1 bar angenommen.

$$f_i = x_i * \varphi_i * P$$

**Gleichung 5.6-4: Berechnung der Fugazität i**

Die Fugazität,  $f_i$ , ist die Abweichung unter realen Umständen vom Dampfdruck bei idealen Bedingungen.  $\varphi_i$ , der Fugazitätskoeffizient, kann aus den Zustandsgleichungen (z.B.: Virial-Gleichung, Soave-Redlich-Kwong Gleichung) oder Gruppenbeitragsmethoden (z.B.: UNIQUAC) ermittelt werden und ist abhängig vom Realgasfaktor Z.

Für Systeme mit Gasphase ist die Aktivität unbrauchbar und wird daher durch die Fugazität ersetzt.

$$K_f = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R * T}\right)$$

**Gleichung 5.6-5**

$K_f$  ist die Gleichgewichtskonstante, abhängig von den Fugazitäten im System, und  $\varphi_i$  beschreibt die Abweichung vom Idealzustand.

$$K_f = \prod_{i=1}^n \left(\frac{f_i}{f_0}\right)^{\nu_i}$$

**Gleichung 5.6-6: Beziehung der Gleichgewichtskonstante  $K_f$**

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_i}$$

**Gleichung 5.6-7: Fugazitätskoeffizient**

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

**Gleichung 5.6-8**

Eine Umrechnung in Gleichgewichtskonstanten mit anderem Bezug ist möglich, und aus den Gleichung 5.6-9 sowie Gleichung 5.6-12 ersichtlich.

$$K_f = K_p * K_\varphi$$

**Gleichung 5.6-9**

$$K_p = \prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i}$$

**Gleichung 5.6-10: Gleichgewichtskonstante der Partialdrücke**

$$K_\varphi = \prod_{i=1}^n \varphi_i^{\nu_i}$$

**Gleichung 5.6-11: Gleichgewichtskonstante der Fugazitätskoeffizienten**

$$K_f = K_\varphi * K_x * \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\sum \nu_i}$$

**Gleichung 5.6-12**

$$K_x = \prod_{i=1}^n x_i^{\nu_i}$$

Gleichung 5.6-13: Gleichgewichtskonstante der Molenbrüche

Über das Massenwirkungsgesetz kann man zum jeweiligen K mittels eines iterativen oder analytischen Berechnungsverfahrens, zu jeder Gleichgewichtstemperatur die entsprechende Stoffmenge (Partialdruck) der Gasphase ermitteln.

### Heterogene Systeme

Bei einer heterogenen Reaktion wie in Gleichung 5.5-3 (wo H<sub>2</sub>O die einzige gasförmige Phase ist) kann die Gleichgewichtskonstante K<sub>p</sub> reziprok dem Partialdruck von Wasserdampf p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> gleichgesetzt werden (siehe Gleichung 5.6-16). Da die beiden Feststoffe die Reaktion nicht beeinflussen, werden sie in der Gleichgewichtskonstante nicht berücksichtigt. Wichtig für die Berechnung in HSC und das Verständnis ist, dass beide Magnesiumverbindungen fest sind, aber nicht in derselben Phase, da sie nicht mischbar oder ineinander löslich sind. Daraus ergibt sich, dass für diese Verhältnisse nur K<sub>p</sub> von Interesse ist, aus welchem sich der jeweilige Gleichgewichtspartialdruck von Wasserdampf zur jeweiligen Temperatur ergibt.

$$G = G^0 + R * T * \ln K_f$$

Gleichung 5.6-14

$$G - G^0 = \Delta G^0$$

Gleichung 5.6-15

Aus Gleichung 5.6-10 kann man für das System Magnesiumoxid und -hydroxid der Gleichung 5.5-3 erkennen, dass sich Gleichung 5.6-16 ergibt.

$$K_p = p_{H_2O}^{-1} = \frac{1}{p_{H_2O}}$$

Gleichung 5.6-16

Aus der Variation der Temperatur erhält man aus  $\frac{1}{p_{H_2O}} = K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R*T}\right) = \frac{1}{[bar]}$

Gleichung 5.6-17 die Abbildung 5.6-1:

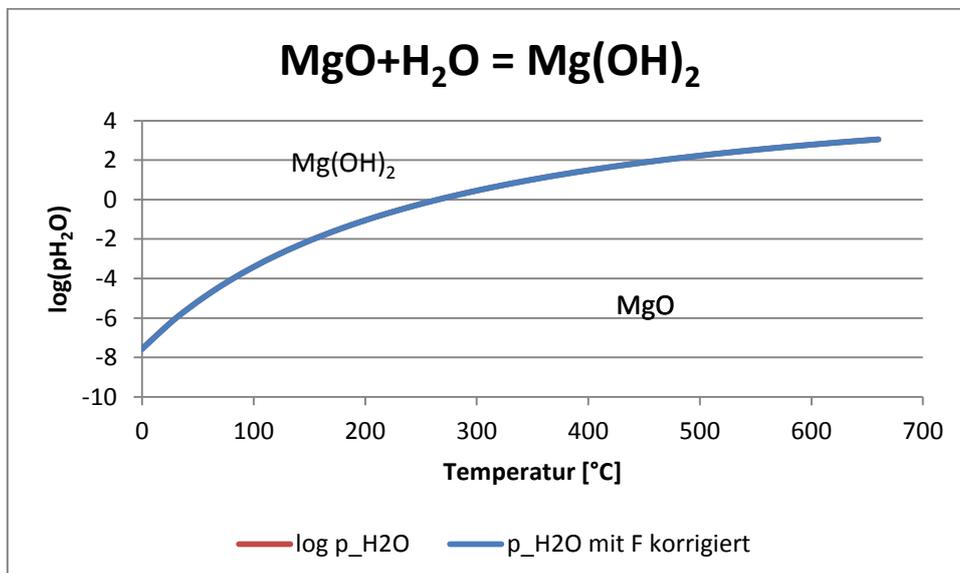


Abbildung 5.6-1: Gleichgewichtspartialdruck als Funktion von T mit MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>

Wiederum soll im Gleichgewicht  $\mathbf{G} = \mathbf{0}$  sein, nur soll jetzt das Ziel sein, den Partialdruck von Wasserdampf bei vorgegebener Temperatur festzustellen.

$$\frac{1}{p_{H_2O}} = K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R * T}\right) = \frac{1}{[bar]}$$

Gleichung 5.6-17

$$\text{Aus } \frac{1}{p_{H_2O}} = K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R * T}\right) = \frac{1}{[bar]}$$

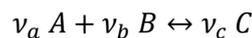
Gleichung 5.6-17 ergibt sich somit für  $\Delta G=0$  bei  $T=290K \rightarrow$  ein Partialdruck von  $p_{H_2O}=1,863 * 10^{-7}$  bar.

### Homogene Systeme

Bei homogenen Systemen liegen alle Substanzen in der gleichen Phase vor und können somit die Reaktion beeinflussen, dadurch ergibt sich kein Sprung bei einer bestimmten Temperatur sondern es bildet sich ein Verlauf über einen Temperaturbereich.

### Berechnungsvorgang

Zuerst muss die Gleichgewichtskonstante aus der Berechnung von  $\Delta G^0$  erfolgen, anschließend kann dem Berechnungsschema gefolgt werden:



Gleichung 5.6-18

$$K_p = K_c (R * T)^{\sum \nu_i}$$

Gleichung 5.6-19

$$K_c = \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} = \frac{c(C)}{c(A) * c(B)}$$

Gleichung 5.6-20

Wenn die Edukte im gleichen Molenverhältnis an der Reaktion teilnehmen (wie in Gleichung 5.6-18) können diese zusammengefasst werden:

$$K_c = \frac{c(C)}{c^2(\text{Edukte})}$$

Gleichung 5.6-21

$$n_i = \frac{c_i}{V}$$

$$n_A + n_C = n_0$$

Gleichung 5.6-22

Aus Gleichung 5.6-21 und Gleichung 5.6-22 kann eine quadratische Gleichung gebildet werden, mit der man anschließend die beteiligten Stoffmengen berechnen kann.

In Abbildung 5.6-2 kann das Ergebnis der Berechnung aus dem oben genannten Beispiel betrachtet werden.

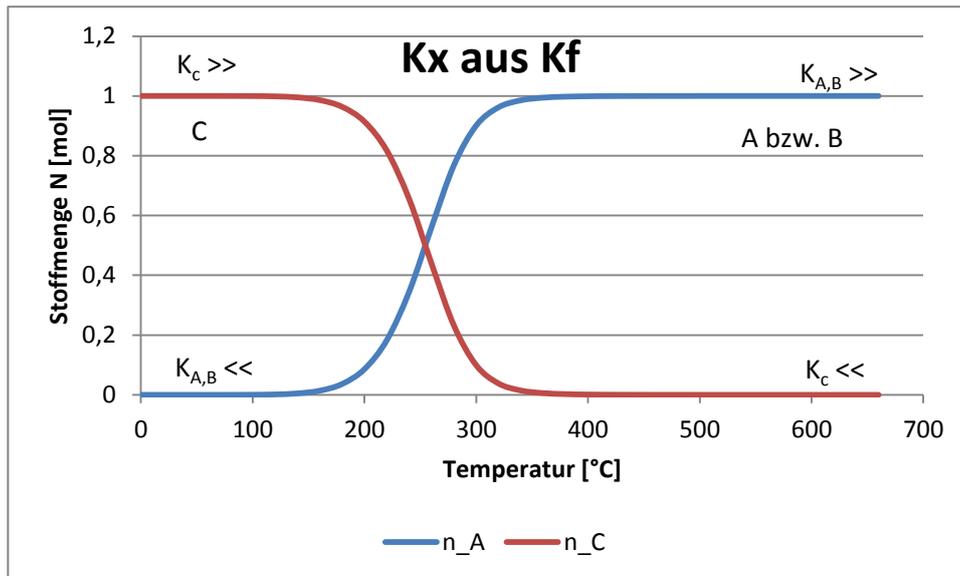


Abbildung 5.6-2: Umsatzverlauf in homogenen Systemen

### 5.7. Reaktionsenthalpie

In Abbildung 5.7-1 wird die Gesamtenthalpie eines homogenen Gasphasen-Systems  $A+B=C$  dargestellt. In heterogenen Reaktionen bildet sich kein Verlauf sondern einfach ein Sprung, bei der Reaktionstemperatur, da hier auf einmal die gesamte Menge umgesetzt wird.

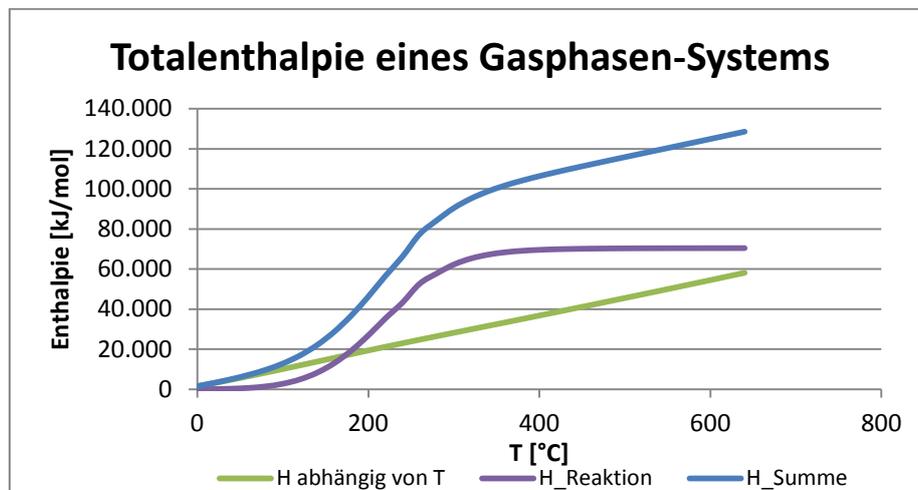


Abbildung 5.7-1: Totalenthalpie eines Gasphasen-Systems  $A+B=C$

Dafür wird aus der Gleichgewichtskonstanten vorerst die Zusammensetzung des Gleichgewichtes berechnet wie in Kapitel 5.6 gezeigt wurde.

Mit einem Polynom für die  $c_p$ - Berechnung (hier aus dem Webbook of Chemistry (NIST) mit der Shomate-Gleichung) kann die temperaturabhängige spez. Wärmekapazität berechnet werden, welche wiederum für die Berechnung der Enthalpie benötigt wird.

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_R^0 + c_p * \Delta T$$

Gleichung 5.7-1: Allgemeine Formulierung der temperaturabhängigen Enthalpie

$$\Delta H_R(T) = \Delta H_{R_A}(T) * c_A(T) + \Delta H_{R_B}(T) * c_B(T) + \Delta H_{R_C}(T) * c_C(T)$$

Gleichung 5.7-2

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_R(T)$$

Gleichung 5.7-3

$$\Delta H_R(T) = \left( \Delta H_R^0 + c_{p_A}(T) * \Delta T \right) * c_A$$

Gleichung 5.7-4

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_R(T)$$

Gleichung 5.7-5

$$\Delta H_{Summe}(T) = \Delta H_R(T) + \Delta H(T)$$

Gleichung 5.7-6

Der Sprung in der Kurve in Abbildung 5.7-1 ist auf die freigesetzte Reaktionsenthalpie zurück zu führen.

Man beachte den Temperaturbereich des Sprunges dieser muss mit der in Abbildung 5.6-2 dargestellten Kurve übereinstimmen.

### 5.7.1. Vergleich der Ergebnisse der Magnesiumreaktion mit HSC

In einem ersten Vergleich der Ergebnisse von HSC mit den selbst berechneten Werten, konnte eine hohe Übereinstimmung erzielt werden, durch schrittweises Annähern an die Werte aus HSC, wurde auch der Rechenweg des Programmes verstanden und verifiziert. Als Ergebnis sieht man in Abbildung 5.7-2 die Übereinstimmung der Partialdruckkurve bei  $\Delta G^0=0$  (schwarze Kontur (HSC) mit blauer Linie (eigene Berechnung)).

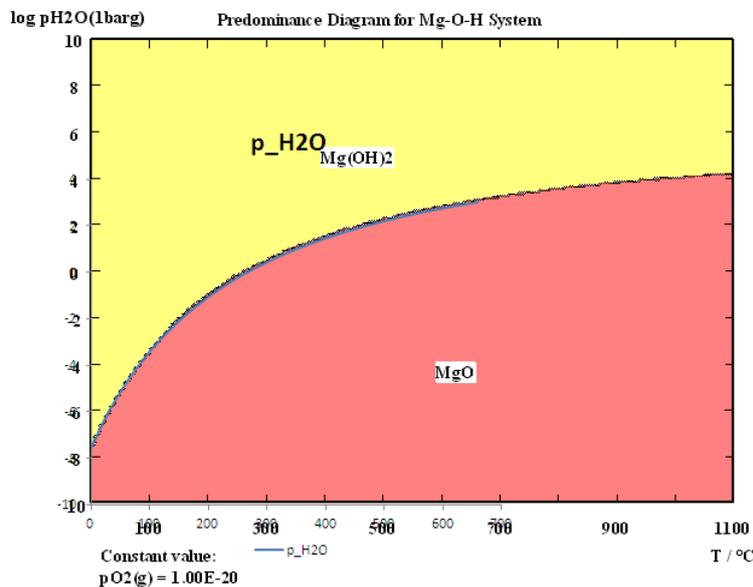


Abbildung 5.7-2: Vergleich der Ergebnisse von  $\Delta G^0=0$  mit HSC-Tpp-Diagramm

Da es sich, wie bereits oben erwähnt, um eine heterogene Reaktion handelt, ist das System nur vom Wasserdampf-Partialdruck abhängig und somit ergibt sich ein Sprung in dem Umsatzdiagramm genau dort wo laut Tpp-Diagramm - aus HSC Chemistry<sup>®</sup> 7.1 -  $\Delta G^0=0$  ist. Der nicht senkrechte Sprung in Abbildung 5.7-3 ist auf die begrenzte Menge an Berechnungspunkten (in diesem Fall 100) zurückzuführen, und repräsentiert nicht exakt das wahre System welches sich bei 261,5°C umsetzt.

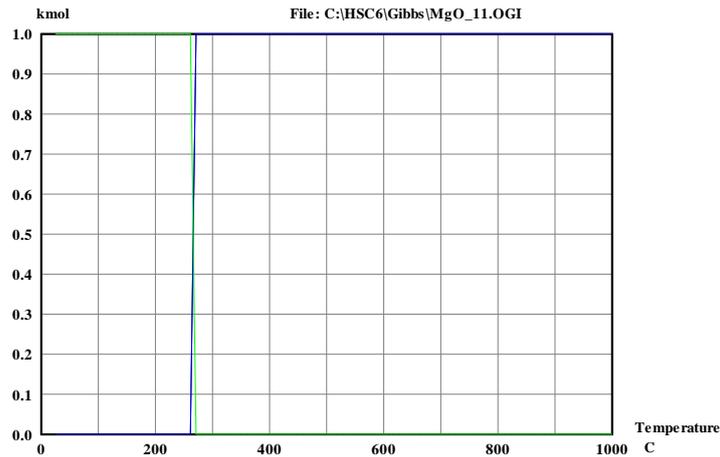


Abbildung 5.7-3: Verlauf der Umsetzung als Funktion von T aus HSC

## 5.8. Strömungsverhältnisse und Wärmeübergang in den Rohrleitungen

### Trockene Gase

Für eine erste Abschätzung wurde der Rechengang des VDI-Wärmeatlas<sup>48</sup> Rubrik Ga8 verwendet, bei diesem Berechnungsverfahren kommt eine iterative Annäherung, pro Rechengang an die reale Temperatur, zur Anwendung. Die Voraussetzung dafür ist, dass das nicht isolierte Rohr eine konstanter Wandtemperatur bei einer gewählten Temperatur (hier 40 °C) annimmt.

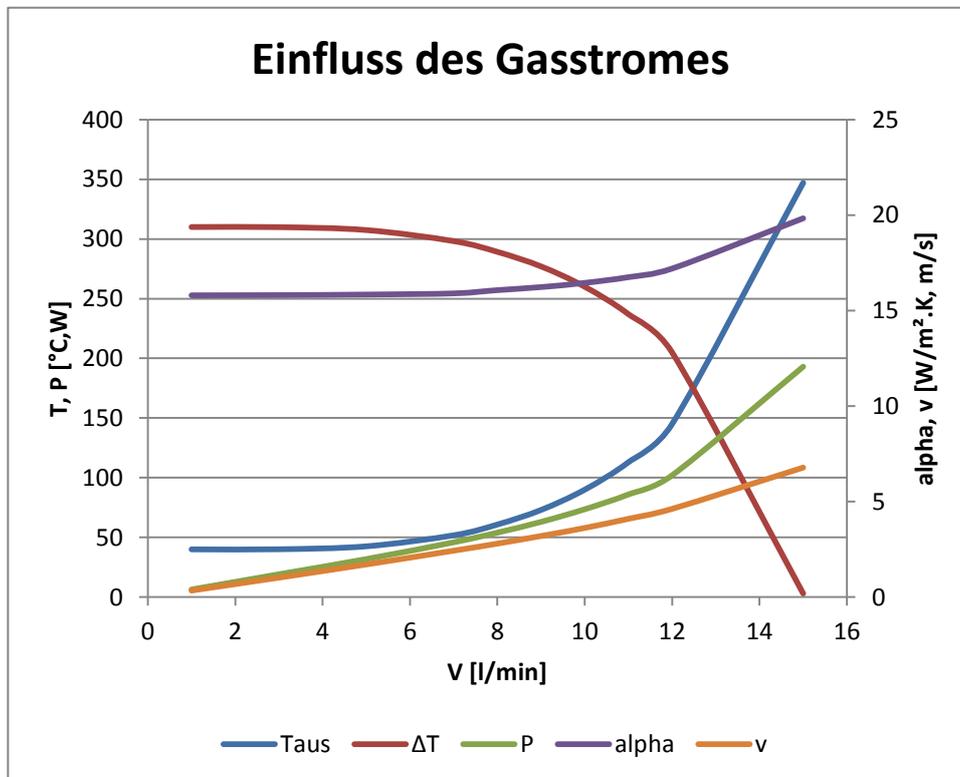


Abbildung 5.8-1: Berechnungsgrößen als Funktion des Durchflusses

<sup>48</sup> Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen GVC (2006)

Mit der mittleren Temperatur des Gasstroms, Wärmeleitzahl ( $\lambda$ ), Wärmekapazität ( $c_p$ ) und der dynamischen Viskosität ( $\eta$ ) kann die Prandtl-Zahl berechnet werden.

$$Pr = \mu * \frac{c_p}{\lambda} = \frac{\nu}{a}$$

Mit dem Produkt aus Pr, Re und der Länge des Rohres, kann aus dem Wärmetlas eine Nusselt-Zahl bestimmt werden.

$$Nu = 4,364$$

Aus Nu folgt nun der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$ .

$$Nu = \alpha * \frac{D_{iRohr}}{\lambda(T_m)}$$

Mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten k und der mittleren, logarithmischen Temperaturdifferenz von Gas und Wand erhält man die Leistung bezogen auf die Länge des Rohres.

$$P = k * A_{wand} * \Delta T_{In-Mittelwert}$$

### Feuchte Gase

Die Beeinflussung des Wärmeübergangs durch feuchtes Gas ist bis dato noch nicht erfolgt und ist vor allem bei dem Vorgang der Hydratation, eine wichtige Größe. Da der Wärmeübergangskoeffizient durch die Anwesenheit von Wasser im Trägergas (Luft)steigt, wird sich auch die Verlustleistung (P) erhöhen.

## 5.9. Lockerungsgeschwindigkeit

Mit Hilfe der Lockerungsgeschwindigkeit sollen die Bedingungen im Reaktor an die Festbettsituation angepasst werden. In den in Abbildung 5.9-1 gezeigten Berechnungsergebnissen ist die Leerrohrgeschwindigkeit bei jedem Durchfluss über der der Lockerungsgeschwindigkeit. Aufgrund der hohen Spaltverluste zwischen Reaktorwand und Materialboden ist im Vorversuchsreaktor die Abhebung im Reaktor nicht aufgetreten, jedoch wie auch im Diagramm zu sehen ist. Die ausführliche Beschreibung der Rechenschritte ist dem Anhang zu entnehmen.

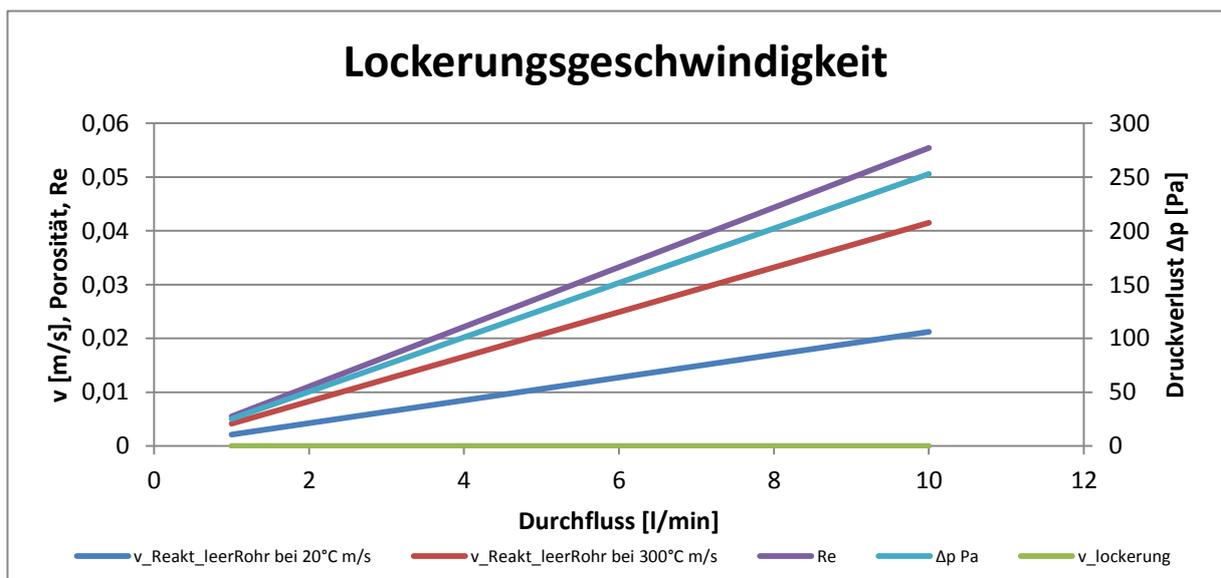


Abbildung 5.9-1: Kenndaten zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Volumenstromes

# 6. Kapitel - Versuchsstand

---

## 6.1. Ziele

Mit Hilfe des Versuchsstandes sollen Experimente mit den ausgewählten Materialien durchgeführt werden können, dabei sollen sämtliche Daten aufgezeichnet werden und mit weiterführenden Berechnungen sollen Ergebnisse für die Entwicklung einer Pilotanlage vorgelegt werden. Durch die Formulierung von Energiebilanzen müsste auch eine Wirkungsgradabschätzung für reale Prozesse möglich sein.

## 6.2. Anforderungen

Gefordert ist eine hohe Flexibilität bezüglich der Reaktorkonzepte und der Reaktanten. Im Zuge der Versuchsentwicklung sind Forderungen wie:

- Experimente bei Anwesenheit von Inertgas ( $N_2$ ),
- bei reiner Wasserdampfatmosphäre
- und auch der Einsatz von Kohlendioxid

aufgetreten. Als Reaktorkonzepte sollen sowohl Festbett, Wirbelschichtreaktoren oder auch mechanisch bewegte Reaktoren zum Einsatz kommen können. Eine weitere Versuchsreihe, mit Wasser in der Flüssigphase, benötigt einen weiteren eigens dafür entwickelten Reaktor (möglicherweise kann das Reaktionsgefäß aus den Vorversuchen verwendet werden).

Als Auslegungsbedingungen sollten Drücke von 0-10 bar und Temperaturen bis 600°C angestrebt werden. Wie auch im Vorversuch sind kleine Volumina vorzuziehen, um eine detaillierte Analyse der Vorgänge im Reaktor durchführen zu können.

Spezielle Anforderungen an den Reaktor stellen die Variabilität der Schütthöhe und die einfache und schnelle Auswechslung der Probe, damit die systematischen Messfehler gering gehalten werden. Dabei sollen Thermoelemente in der Schüttung eine mögliche Temperaturverteilung messen. Da die Agglomeration der Materialien während der Versuchsdauer möglich ist, muss kontinuierlich die Druckdifferenz zwischen Gaseintritt und – austritt gemessen werden, um Veränderungen in der Schüttung beim Experiment festzustellen. Das Ziel ist im Zuge des Versuches die Massenveränderung in der Schüttung zu messen. Dafür wurde die Idee entwickelt den gesamten Reaktor auf Wiegezellen zu stellen. Die dazu notwendige Kalibration soll mittels geeigneten Gewichten (Stahlkugeln) erfolgen, so kann der Eintrag der Momente der Rohr- und Kabelanschlüsse festgestellt und anschließend kompensiert werden. Für die Genauigkeit der gravimetrischen Messung ist ein Reaktor in Leichtbauweise (Aluminium,...) erforderlich.

## 6.3. Aufbau

Ähnlich dem Vorversuchsreaktor VV1, soll auch der Versuchsstand beschaffen sein. In beiden Versuchsfällen (Hydratation und Dehydratation) soll Inertgas (Stickstoff) über ein einstellbares Durchflussschwebekörper-Messgerät in den Versuchsstand gelangen dort das vorliegende Material kalzinieren (Erhitzung auf 300°C über Lufterhitzer) oder mit Wasserdampf versetzt die Hydratation des Materials verursachen. (siehe Abbildung 6.3-1). Das Reaktorbett, beladen mit Reaktionsmaterial, wird gasdicht in das Reaktionsgefäß gestellt, um sicher zu stellen, dass das Gas nur durch die Schüttung strömt.

### 6.3.1. Konzept und Idee

In Abbildung 6.3-1 wird ein Überblick über das Konzept des Versuchsstandes gegeben und als Anmerkungen sind die zugrunde gelegten Ideen mit eingrahmten Nummern versehen:

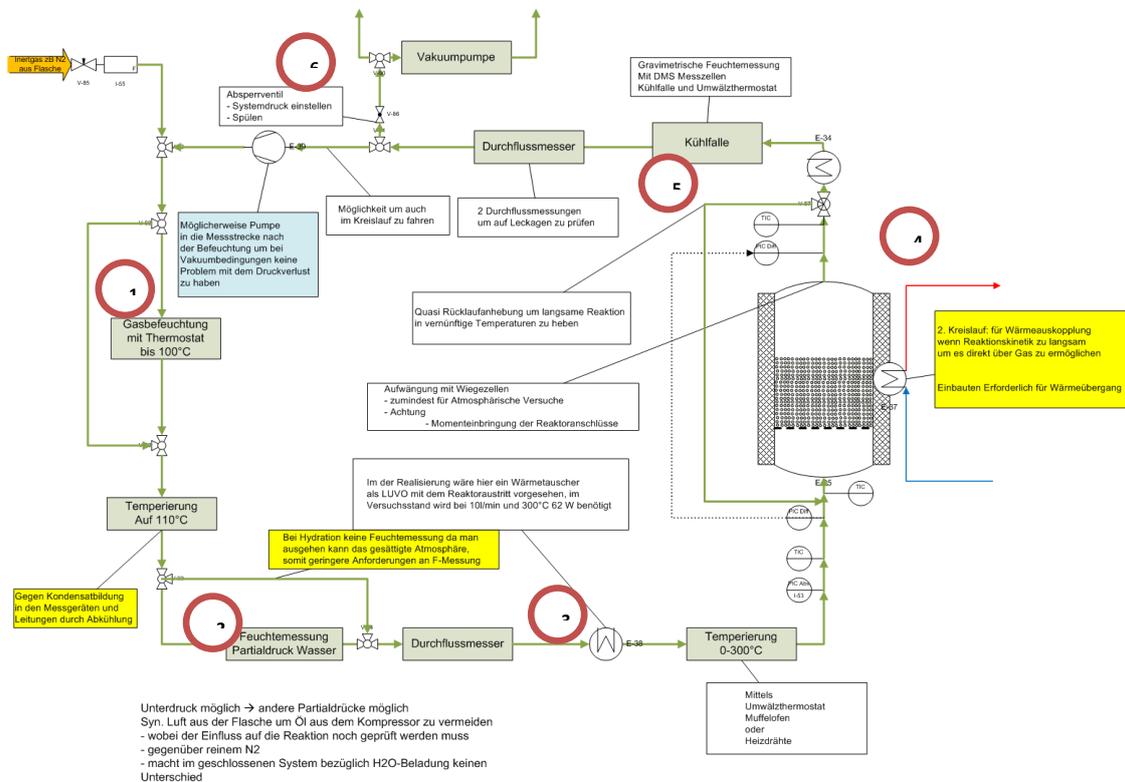


Abbildung 6.3-1: Schema samt Notizen des Versuchsstandes

Punkt 1:

Die Ventile werden je nach De- oder Hydrationsversuch, so gestellt, dass das Inertgas befeuchtet werden kann oder an der Befeuchtung vorbeigeleitet wird.

Punkt 2:

Anschließend wird das feuchte Gas auf 110°C temperiert, um vorzeitige Kondensation zu vermeiden. Damit die Feuchtemessung bei hohen Temperaturen geschont werden kann und man davon ausgehen kann, dass das Gas am Ende der Befeuchtung gesättigt war - daraus kann die absolute Feuchte berechnet werden – ist es möglich die Feuchtemessung zu umgehen. Beim Dehydrationsversuch, vor allem dann wenn der Versuch im Kreislauf gefahren wird, kann durch Ventilschaltung die Feuchte gemessen werden. Die zum Einsatz kommende Feuchtemessung (siehe Subkapitel 6.4) kann bis 120°C betrieben werden.

Punkt 3:

Hier wird der Gasdruckfluss gemessen und das Gas auf Endtemperatur erhitzt, der Wärmetauscher könnte für einen Wärmetausch vom Reaktorausgang verwendet werden. Im Versuchsstand wird dies nicht berücksichtigt werden, da der Aufwand zu hoch und die Leistung mit (60W) zu gering ist.

Punkt 4:

Das Reaktionsgefäß soll den Anforderungen (siehe oben) entsprechend eingebaut werden, neben dem Wärmeentzug über das Trägergas (indirekte Wärmeübertragung), soll auch die Auskopplung durch Wärmetauscher in der Schüttung (direkte Wärmeübertragung) möglich sein.

Punkt 5:

In der Kühlfalle soll jeglicher Wasserdampf, der aus dem Reaktor austritt, kondensiert werden (siehe Abbildung 6.3-3), um genau feststellen zu können, wie viel davon im Reaktor entstanden ist (Dehydration) oder reagiert hat (Hydratation). Diese Messung gilt als gleichwertig mit der Massenveränderung und soll zum Ergebnisvergleich herangezogen werden. Außerdem muss das Kondensat auf die Konzentration an Reaktionsmaterial untersucht werden, um die Beeinflussung durch Materialaustrag auf das Versuchsergebnis zu berücksichtigen. Mittels der zweiten Durchflussmessung sollen etwaige Leckagen im System bemerkt werden können.

Punkt 6:

Mittels der Vakuumpumpe sollen Unterdrücke eingestellt werden, die es auch ermöglichen bei reinem Wasserdampf den Versuch zu betreiben, weiters wird mit der Umwälzpumpe die Möglichkeit geschaffen, auch Kreislaufversuche durchzuführen.

### 6.3.2. Reaktordesign

In Abbildung 6.3-2 ist eine halbtransparente Darstellung des Versuchsreaktors zu sehen, unten rechts ist das Rohr für den Gaseintritt dargestellt und oben links für den Austritt. Weiters kann man im unteren Bereich noch eine Buchse für die Differenzdruckmessung, eine Bohrung für die Temperaturmessung - am Gaseintritt - und eine im Boden für den Kondensat auslaß - um auch dieses im Falle einer Bildung festzustellen - sehen.

Das Gas soll durch einen hier nur schematisch dargestellten Lochboden (Sieb) durch die Schüttung strömen. Die fünf variabel einstellbaren Thermoelemente werden die Temperaturverläufe im Material detektieren. Das Reaktorbett muss gasdicht an den Reaktorboden anschließen um keine Bypassströme zu ermöglichen. Über die drei Laschen am Reaktionsbehälter soll dieser auf Messzellen abgestützt werden. Die Thermoelemente sind deshalb im Deckel untergebracht um beim Probenwechsel nicht zu stören.

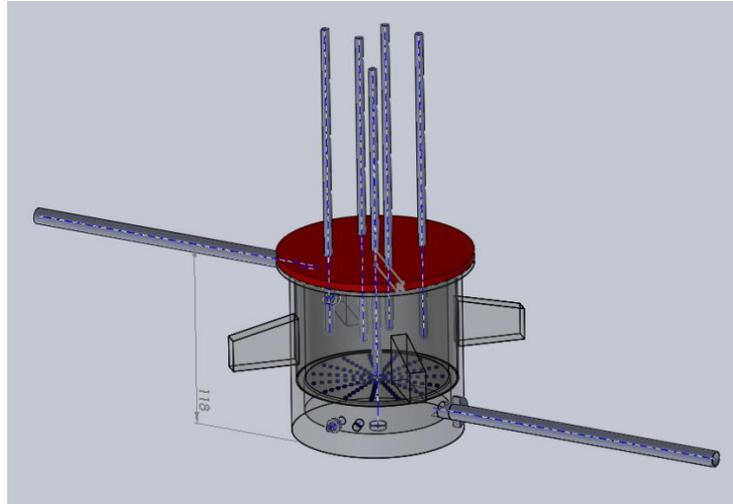


Abbildung 6.3-2: Konstruktion Reaktor

In einem anschließenden Versuchskonzept soll die Schüttung für einen besseren Stoffübergang bewegt werden, dafür kämen höhere Gaseschwindigkeiten (bis Wirbelschicht) oder eine mechanische Bewegung (Trommel, Rührer, Schnecke) in Frage, auch wären mehrere Einbauten (Böden) dafür denkbar. Der Reaktor soll mittels Begleitheizung an der Außenwand auf konstanter Temperatur gehalten werden, um erstens Kondensation auszuschließen und die Versuchsbedingungen gleich zu halten, dabei spielt vorallem die Aufheizphase eine große Rolle.

### 6.3.3. Kühlfalle

Dem Entwurf der Kühlfalle liegt die Anforderung der variablen Schütthöhen zugrunde. Das Gas strömt aus dem Reaktor in die dünne doppelwandige Leitung im linken oberen Eck (rotes Rohr) der

Abbildung 6.3-3. Der Mantel wird mittels Kühlthermostat auf 1°C temperiert, dabei soll das gesamte Wasser bis auf den Sättigungswert bei 1°C auskondensieren, und vom Behälterboden in den Sammelbehälter tropfen. Im dickeren doppelwandigen Gefäß, soll das Gas mit reduzierter Geschwindigkeit nach oben strömen, so dass kein Wasser mitgerissen wird, am Austritt zur anschließenden Durchflussmessung kann zur Verbesserung der Abscheideleistung noch ein Prallblech angebracht werden.

Das Sammelgefäß basiert auf dem Effekt der kommunizierenden Gefäße, dabei wird im linken senkrechten Rohr (1) ein Ultraschall-Pegelsensor angebracht, um die Höhe des Wasserspiegels zu messen. Je nach erwartetem Kondensatwasser können zusätzliche Ausgleichsvolumina mit Kugelhähnen geöffnet werden. Der Ultraschallsensor welcher durch das separate Rohr von den Störungen der fallenden Tropfen getrennt ist, kann nun kontinuierlich den Wasserstand im Sammelgefäß messen.

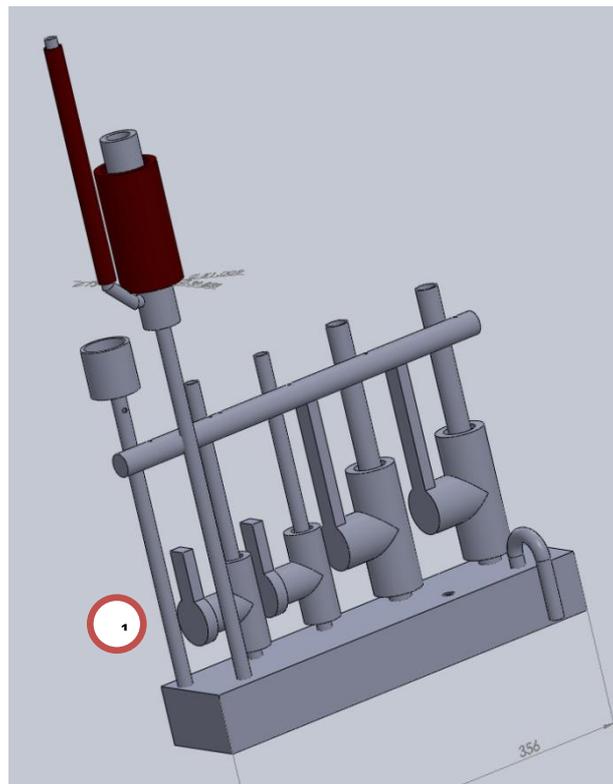


Abbildung 6.3-3: Konstruktion Kühlfalle mit Kondensationsgefäß (rot)

Alle Rohre müssen geschlossen und an den oberen Enden mittels Schlauch an das waagrechte Rohr und dieses an den Abscheider, wegen des Druckausgleichs, angeschlossen sein. Dies kann bei Untersuchungen unter atmosphärischen Bedingungen unberücksichtigt bleiben, und die Rohre müssen mittels Bohrung mit der Umgebung verbunden sein (Druckausgleich).

Am Ende der Versuche ist das Kondensatwasser auf ausgetragenes Reaktionsmaterial aus dem Reaktor zu analysieren, um dies in das Endergebnis mit einfließen zu lassen.

#### 6.3.4. Herausforderungen

Eine der Herausforderungen ist der Übergang zwischen Kondensatabscheidung und Sammelbehälter, hier soll eine Wärmebrücke durch thermische Trennung verhindert werden.

Weiters ist die Aufheizphase des Systems genauestens zu betrachten, da nur sehr geringe Volumen- und somit auch Massenströme durch das System fließen werden, und somit die Erwärmung des Systems sehr lange dauern wird. Abhilfe kann durch Isolierung, bezüglich der thermischen Verluste, geschaffen werden, dabei sind Rohrleitungen und Reaktor zu umhüllen. Betreff der thermischen Trägheit wird es sinnvoll sein zu Beginn mit einer hohen Menge an Spülgas, welches sich inert

verhalten soll, den Reaktor auf Temperatur zu bringen (oder auch nur Teile des Versuchsstandes), dafür kann der Volumenstrom vergrößert werden und auch kurzzeitig die Temperatur über der Zieltemperatur liegen.

## 6.4. Komponenten

Im Zuge der Auslegung des Versuchsaufbaus wurden sämtliche Bestandteile bereits bestellt. Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten Eigenschaften für die Versuchsdurchführung wie der Nenndruck und die max. Temperatur, sowie sonstige charakteristische Größen dargelegt werden.

### 6.4.1. Ventile:



Abbildung 6.4-1: Ventile

Bürkert	Typ	Temperaturbereich	Druckbereich	Bemerkung
2/2 Wege Proportionalventil (links)	2835-A-03	-10 - 90°C	0-10 bar	
3/2 Wege Kolbensteuerventil	2002-A3	-10 - 180°C	16 bar	4,4 – 10 bar Steuerdruckluft
3/2 Wege Magnetventil	6012-C01	-10 - 100°C	0-10 bar	direktwirkend

### 6.4.2. Durchflussmessung:



Abbildung 6.4-2: Durchflussmessung Driesen + Kern

Hersteller	Typ	Temperaturbereich	Druckbereich	Messbereich	Messgas
Driesen + Kern	TSI41226	0 - 50°C	0,5-1,9 bar	0 – 20 l/min	Luft, N2,..
Aalborg	GF M 37	0 - 50°C	0 - 69 bar	0 - 50 l/min	Berechnungswerte zu verschiedenen Gasen



Abbildung 6.4-3: Druchflussmessung Aalborg

### 6.4.3. Feuchtemessung:



Abbildung 6.4-4: Feuchtemessung Driesen + Kern

Hersteller	Typ	Temperaturbereich	Feuchtemessbereich	Durchmesser
Driesen + Kern	DKRF410-XXS-10	-40 - 120°C	0 - 100%rF	4mm

### 6.4.4. Lufterhitzer und Begleitheizung:

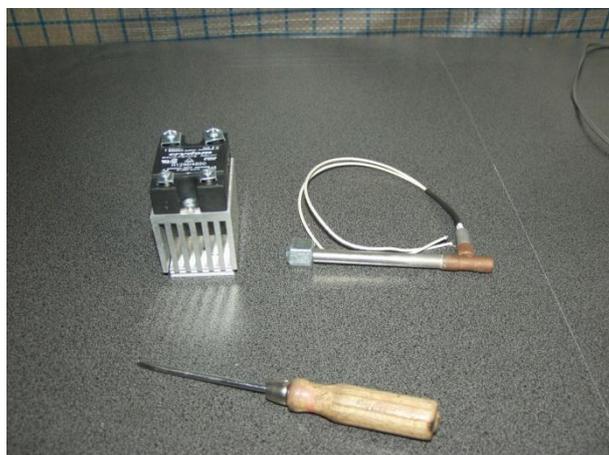


Abbildung 6.4-5: Lufterhitzer und SSR

Hersteller	Art	Typ			
Winkler	SSR	WRZ00226	50 A	600 V	
R&S	Luftherhitzer	200-2496	200W	240V	+540°C
Winkler	Heizband	WGK00401	150 W	400 °C	1 m

### 6.4.5. Ultraschallpegelsonde:



Abbildung 6.4-6: Ultraschallpegelsonde

Hersteller	Typ	Messbereich	Auflösung	Ausgang	Temperaturbereich	Druckbereich
Sick Ultraschallsensor	UP56- 211118	30-250mm	0,025mm	40-20mA	-40 - +85°C	0 - 6 bar

### 6.4.6. Thermostat:



Abbildung 6.4-7: Badthermostat

Hersteller	Typ	Temperatur-bereich	Kühl-/ Heizleistung	Druckpumpe	Kältemittel
Huber	MPC-E	25-200 °C	2000W	20 l/min	
Julabo	Typ	-20-100 °C	20/2000W	15 l/min	R134a

## **6.5. Messdatenerfassung: Anforderungen**

Die Messdatenerfassung wird mittels des Systems National Instruments LabVIEW und dem cDAQ-System umgesetzt, wobei die folgenden Aufgaben zu erfüllen sind:

Zuerst müssen alle, am Versuchstand aufgenommenen Messdaten in konstanten Zeitschritten aufgezeichnet werden, um später Berechnungen durchzuführen und den Versuch analysieren zu können. Mittels der Ausgänge der Steuerung sollen die Ventile und Pumpen gesteuert werden, um einen möglichst hohen Automationsgrad zu erreichen, um damit auch mehrere Zyklen bei immer gleichen Bedingungen hintereinander fahren zu können. Daraus lassen sich Aussagen über die Zyklenfestigkeit von Materialien ableiten. Weiters wird mittels der Steuerung die Heizung des Reaktors und der Luftherhitzer geregelt.

## 7. Kapitel - Fazit

Die einführende, systemische Konzeption von thermochemischen Speichern in der Anwendung, führte in erster Linie zu einem grundlegenden Anforderungskatalog, welcher an die Entwicklung einer Anlage und an das Material gestellt werden. Dazu zählen die gute Transporteigenschaften, hohe Speicherdichten, geeignete Reaktorsysteme, Sicherheitstechnik, Anforderungen an die Infrastruktur und die Wärmebereitstellung.

Aus derzeitigem Erkenntnisstand kann es sinnvoll sein, die hohen Mengen an Speicherstoff, die transportiert werden müssen mittels Bahn dem Kunden zu liefern (das erfordert einen Bahnanschluss bei den Systemteilnehmern).

Als Reaktorsysteme kommen grundsätzlich Fluid-Fest (Gas-Fest oder Flüssig-Fest) - Reaktionen in Frage, als mögliche Visionen für zukünftige Entwicklungen wären auch System in einem 3-Phasen Milieu oder eine reine Gasphasen – Reaktionen durchaus denkbar.

Beide Systeme, die der thermochemischen Energiespeicherung und die der thermochemischen Wärmepumpe, bedürfen noch eingehender Untersuchung bis zur Praxistauglichkeit. Dabei sind die Themen der Reaktionskinetik und der Langzeitstabilität noch weitgehend zu prüfen und weitere Lösungen zu finden.

Einen Schwerpunkt in den Vorbereitungen stellte die eingehende Beschäftigung mit den möglichen Materialien dar, diese ist noch nicht abgeschlossen doch können grundlegende Eigenschaften und Verhaltensweisen aus dieser Arbeit bereits erkannt werden.

Die Voraussetzung für hochwertige thermodynamische Ergebnisse, war die Kontrolle der HSC-Chemistry® - Berechnungsmethoden und das Nachvollziehen der Berechnungsverfahren, welche im 5. Kapitel detailliert gezeigt wurden.

In den Vorversuchen wurden grundlegende Erkenntnisse hinsichtlich des Reaktionsverhaltens und der Kinetik gesammelt, wobei jene sehr stark vom Stoffübergangswiderstand ins Partikel abhängig ist. Der Stoffübergang kann wesentlich mit durch die Konstruktion des Reaktors beeinflusst werden.

Durch den Einfluss des Stoffüberganges, stellen die TGA-Ergebnisse nur eine Abschätzung der Größenordnung bezüglich der Reaktionsrate dar. Der dabei auftretende relativ schlechte Stoffübergang durch Bedampfen der Schüttung, ohne Durchströmung oder Bewegung der Partikel, muss in Reaktorkonzepten verbessert werden um praktikable Reaktionszeiten zu realisieren.

Das Basic Engineering wurde im Berechnungskapitel begonnen und lieferte Ansätze zum detaillierteren Verständnis der Prozesse im Versuchsstand bzw. in der Pilotanlage. Erste Abschätzungen zur Lockerungsgeschwindigkeit und des Wärmeüberganges von Einstoff- bzw. Gasmisch (Inertgas und Wasserdampf) – Strömungen wurden ebenso absolviert und zeigten den Einfluss der hohen Massen auf die geringe Gasströmung.

Die Auslegung des Versuchstandes erfolgte im 6. Kapitel, dabei musste auf die Randbedingungen wie Druck und Temperatur, sowie die Einsatzbedingungen der Komponenten geachtet werden. Aus der Erfüllung der erwähnten Auflagen, entstand am Ende der Entwurf des Aufbaus und das Messkonzept.

Weitere, im Anschluss an diese Arbeit, durchzuführende Tätigkeiten werden anschließend im 8. Kapitel erwähnt und die verfolgten Ziele vorgestellt.

# 8. Kapitel - Ausblick

Im Anschluss an diese Arbeit sollen fortführende Arbeitsschwerpunkte festgelegt werden:

## Material

- Recherche
- Berechnung

## Versuchsstand

- Gasphase
- Messdatenerfassung
- Inbetriebnahme

## Vorversuche

- Flüssigphase

## Reaktordesign

- Berechnung
- Auslegung
- Design
- Aufbau

## Modellierung

- Wärmeübergänge
- Reaktionskinetik
- Strömung

Im Bereich Material soll nach weiteren Materialien gesucht werden und eine genauere Analyse in HSC Chemistry<sup>®</sup> 7.1 bezüglich der thermodynamischen Bewertung erfolgen.

Der Versuchsstand muss in Betrieb genommen werden, dazu ist die Entwicklung der Messdatenerfassung, als Voraussetzung, unbedingt erforderlich. Anschließend kann mit den Experimenten mit Wasserdampf in der Gasphase bei einem Festbettreaktor begonnen werden.

Bezüglich der Vorversuche mit Flüssig-Fest Reaktionen ist besonders Wert auf den Vergleich mit der Literatur zu legen, und darüber hinaus wären Aufschlüsse bei verschiedenen Materialstrukturen von MgO interessant. Weiters ist der Einfluss der Rührenergie zu beachten (Energieeintrag in ein adiabates System). Das Sammeln von Know-How über Kalklöschanlagen in der Industrie, wird hilfreich sein für die Interpretation der Ergebnisse und weitere Reaktorkonzepte.

Im Reaktordesign müssen die Ergebnisse aus den Laborversuchen und das Wissen über die Kalk-Prozesse (technischer Kalkkreislauf) analysiert werden, um einen einsatzbereite Pilotanlage zu entwickeln, aus derzeitiger Sicht wird diese aus zwei Reaktoren bestehen, jeweils eine für die De- und für die Hydratation.

Eine begleitende Modellierung der Geschehnisse im Reaktor soll einen weiteren Einblick in die Prozesse liefern und als Hilfestellung für das Reaktordesign dienen.



# Literaturverzeichnis

---

Austria Energy Agency 2005, *Energieflussbild Österreich 2005*, Austria Energy Agency. Available from: [http://www.energyagency.at/fileadmin/aea/pdf/Energie\\_in\\_Zahlen/energiefluss-2005.pdf](http://www.energyagency.at/fileadmin/aea/pdf/Energie_in_Zahlen/energiefluss-2005.pdf) [15 March 2012].

Birchal, VS, Rocha, SDF, Mansur, MB & Ciminelli, VST 2001, 'A simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia', *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 79, no. 4, pp. 507–511.

Christian Jordan, AEGA 2012, *Beschreibung der Versuchsdurchführung thermogravimetrische Analyse von MgO bei Hydratation*, Wien.

Erich Rummich 1978, *Nichtkonventionelle Energienutzung. Eine Einführung in die physikalischen und technischen Grundlagen*, Springer-Verlag, Wien.

G. Beghi (ed.) 1982, *Thermal Energy Storage. Lectures of a Course held at the Joint Research Centre Ispra, Italy, June 1-5, 1981*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

Günter Brenn 2008, *Vorlesungsskriptum Stoffübertragung*, Graz.

H.A. Zondag, V.M. van Essen, L.P.J. Bleijendaal, B.W.J. Kikkert & M. Bakker 2010, *Application of MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O for thermochemical seasonal solar heat storage*, ECN Energy research Centre of the Netherlands.

Harald Mehling 2009, *State of the art of phase change material development*, Bad Tölz. Available from: [www.zae-bayern.de](http://www.zae-bayern.de).

Holleman A. F., und Nils Wiberg Egon & Fischer Gerd 2012, *Tafeln. Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Available from: <http://www.degruyter.com/view/books/9783110177701/9783110177701.2143/9783110177701.2143.xml>.

Junichi RYU, RTNHYK 2007, 'Effect of Transition Metal Mixing on Reactives of Magnesium Oxide for Chemical Heat Pump', *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 40, no. 13, pp. 1281–1286.

Kato, Y, Yamashita, N, Kobayashi, K & Yoshizawa, Y 1996, 'Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump', *Applied Thermal Engineering*, vol. 16, no. 11, pp. 853–862. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431196000099>.

Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen GVC (ed.) 2006, *VDI-Wärmeatlas*, Springer Berlin Heidelberg.

Wikipedia 2012, *Carbonate*. Available from: <http://de.wikipedia.org/wiki/Carbonate> [16 March 2012].

Yukitaka Kato 2011, *Possibility of Chemical Heat Pump Technologies*. Keynote 2 - Thermochemical Energy Storage, Arlington, Virginia, 22203, USA [22.2.12].



# ANHANG

## Inhalt

1. Tabellen und Diagramme zum chemischen Gleichgewicht .....	3
a. $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Mg}(\text{OH})_2$ .....	3
b. $\text{MgO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{MgCO}_3$ .....	4
c. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	5
d. $\text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3$ .....	6
e. $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2$ .....	6
f. $\text{SrO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{SrCO}_3$ .....	7
g. $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$ .....	7
h. $\text{BaO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{BaCO}_3$ .....	8
i. $\text{Mg} + \text{H}_2(\text{g}) = \text{MgH}_2$ .....	9
j. $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	9
k. $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .....	10
l. $2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .....	11
m. $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2$ .....	12
n. $\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ .....	12
o. $\text{FeO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{FeCO}_3$ .....	13
p. $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Cu}(\text{OH})_2$ .....	14
q. $\text{CuO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CuCO}_3$ .....	14
r. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .....	15
s. $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Zn}(\text{OH})_2$ .....	16
t. $\text{ZnO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{ZnCO}_3$ .....	16
u. $\text{NiO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{NiCO}_3$ .....	17
v. $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	18
w. $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	18
x. $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	19
y. $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	19
z. $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	20
aa. $\text{AlCl}_3 = \text{Al}_2\text{Cl}_3$ .....	21
bb. $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	21
cc. $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	22
dd. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	23
ee. $2\text{NaOH} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .....	23

## Anhang

---

ff.	$2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ .....	24
gg.	$2\text{KOH} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .....	25
hh.	$2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ .....	25
2.	Tabellen zu Gefahrenhinweisen .....	27
3.	Auslegung .....	30
4.	Berechnung Stoffübertragung.....	33
5.	Berechnung Wärmeübertragung .....	42
6.	Berechnung Lockerungsgeschwindigkeit .....	47

## 1. Tabellen und Diagramme zum chemischen Gleichgewicht

Quelle: HSC Chemistry® 7.1 / Outotec

Folgende Darstellungen und Ergebnisse enthalten keinen Anspruch auf korrekte Darstellung der Reaktionsdaten, da es in dem gewählten Softwareprodukt sehr auf die Eingabe des Users bezüglich der möglichen Nebenreaktion ankommt, und diese nicht in praktischen Laborexperimenten nachgewiesen wurden. Die Daten sollen vielmehr einen Überblick über die Materialien und deren Möglichkeiten geben.

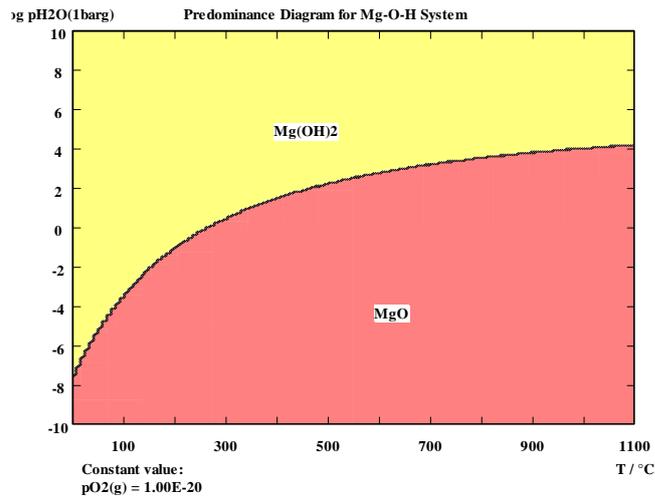
### a. $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Mg}(\text{OH})_2$

$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Mg}(\text{OH})_2$					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-81.353	-153.047	-39.548	3.660E+007	7.564
100.000	-80.488	-150.430	-24.355	2.568E+003	3.410
200.000	-78.940	-146.775	-9.493	1.117E+001	1.048
300.000	-77.061	-143.179	5.003	3.500E-001	-0.456
400.000	-74.993	-139.857	19.152	3.264E-002	-1.486
500.000	-72.806	-136.830	32.984	5.907E-003	-2.229
600.000	-70.537	-134.071	46.527	1.646E-003	-2.784
700.000	-68.209	-131.547	59.806	6.160E-004	-3.210
800.000	-65.835	-129.226	72.843	2.845E-004	-3.546
900.000	-63.427	-127.080	85.657	1.534E-004	-3.814
1000.000	-60.985	-125.083	98.264	9.292E-005	-4.032

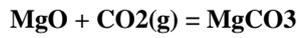
  

$\text{Mg}(\text{OH})_2$		Extrapolated from		1000.000	K
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
MgO	40.304	69.110	1.000	40.304	11.258 ml
H2O(g)	18.015	30.890	1.000	18.015	22.414 l
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Mg(OH)2	58.320	100.000	1.000	58.320	24.712 ml
Dichte Edukt [g/l]					3580
Dichte Produkt [g/l]					2360

Anhang - Tabellen und Diagramme



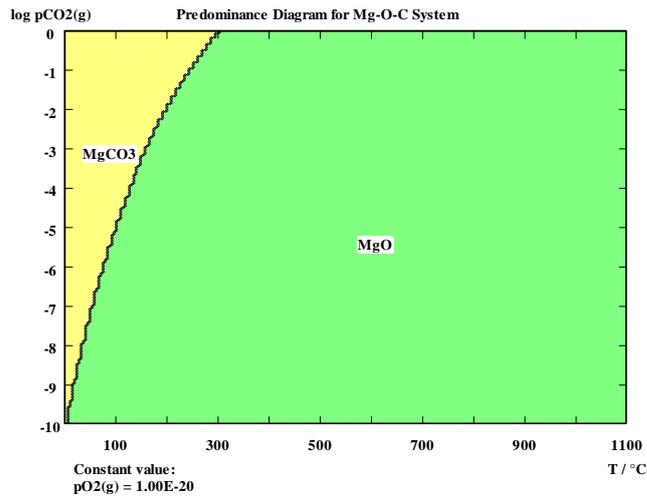
**b. MgO + CO<sub>2</sub>(g) = MgCO<sub>3</sub>**



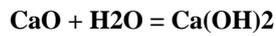
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-100.923	-175.729	-52.923	1.322E+010	10.121
100.000	-100.652	-174.914	-35.383	8.982E+004	4.953
200.000	-100.002	-173.389	-17.963	9.622E+001	1.983
300.000	-98.984	-171.448	-0.718	1.163E+000	0.065
400.000	-97.581	-169.200	16.316	5.417E-002	-1.266
500.000	-95.770	-166.699	33.113	5.790E-003	-2.237
600.000	-93.526	-163.975	49.649	1.071E-003	-2.970
700.000	-90.824	-161.049	65.901	2.900E-004	-3.538
800.000	-87.644	-157.943	81.852	1.037E-004	-3.984
900.000	-83.964	-154.667	97.484	4.562E-005	-4.341
1000.000	-20.801	-104.550	112.307	2.465E-005	-4.608

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
MgO	40.304	47.803	1.000	40.304	11.258
CO <sub>2</sub> (g)	44.010	52.197	1.000	44.010	22.414
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
MgCO <sub>3</sub>	84.314	100.000	1.000	84.314	27.644
Dichte Edukt [g/l]					3580
Dichte Produkt [g/l]					3050

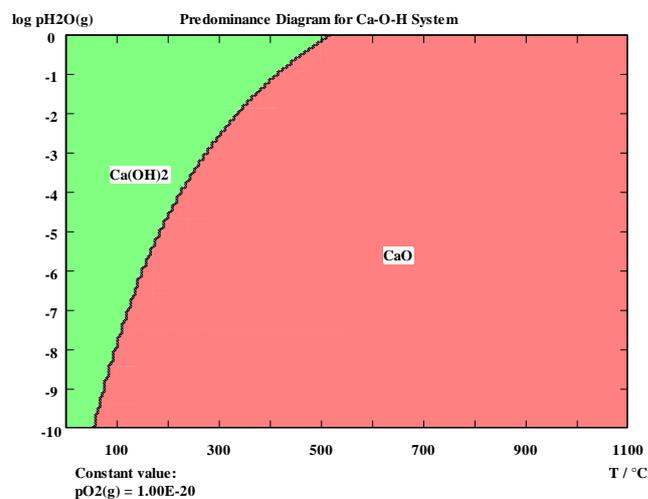
## Anhang - Tabellen und Diagramme



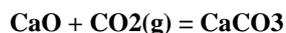
### c. $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$



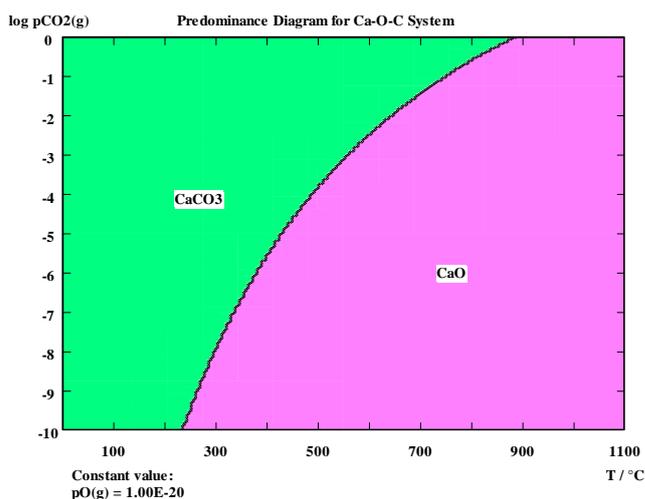
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
<b>0.000</b>	-58.388	-0.013	-58.384	1.465E+011	11.166
<b>100.000</b>	-67.315	-31.134	-55.697	6.270E+007	7.797
<b>200.000</b>	-70.142	-37.839	-52.238	5.854E+005	5.767
<b>300.000</b>	-73.672	-44.564	-48.131	2.437E+004	4.387
<b>400.000</b>	-79.446	-53.828	-43.211	2.256E+003	3.353
<b>500.000</b>	-85.118	-61.690	-37.422	3.377E+002	2.528
<b>600.000</b>	-90.439	-68.167	-30.919	7.077E+001	1.850
<b>700.000</b>	-95.417	-73.568	-23.824	1.901E+001	1.279
<b>800.000</b>	-69.560	-48.332	-17.692	7.265E+000	0.861
<b>900.000</b>	-71.146	-49.745	-12.787	3.710E+000	0.569
<b>1000.000</b>	-72.764	-51.069	-7.746	2.079E+000	0.318



**d.  $\text{CaO} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3$**



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-178.254	-160.436	-134.431	5.123E+025	25.709
100.000	-177.715	-158.797	-118.460	3.835E+016	16.584
200.000	-176.808	-156.656	-102.686	2.174E+011	11.337
300.000	-175.684	-154.507	-87.128	8.734E+007	7.941
400.000	-174.391	-152.431	-71.782	3.720E+005	5.571
500.000	-172.940	-150.424	-56.640	6.713E+003	3.827
600.000	-171.331	-148.469	-41.695	3.123E+002	2.495
700.000	-169.558	-146.548	-26.945	2.795E+001	1.446
800.000	-167.619	-144.652	-12.385	4.008E+000	0.603
900.000	-165.503	-142.768	1.986	8.158E-001	-0.088
1000.000	-163.207	-140.891	16.169	2.171E-001	-0.663



**e.  $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2$**

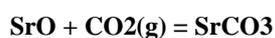


T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-83.890	-2.399	-83.235	8.287E+015	15.918
100.000	-94.216	-37.936	-80.060	1.614E+011	11.208
200.000	-97.719	-46.282	-75.820	2.350E+008	8.371
300.000	-101.111	-52.766	-70.868	2.878E+006	6.459
400.000	-105.881	-60.436	-65.198	1.147E+005	5.060
500.000	-109.648	-65.675	-58.872	9.500E+003	3.978
600.000	-89.996	-40.511	-54.623	1.854E+003	3.268
700.000	-91.201	-41.818	-50.506	5.142E+002	2.711
800.000	-92.423	-43.013	-46.263	1.787E+002	2.252

Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>900.000</b>	-93.649	-44.105	-41.907	7.346E+001	1.866
<b>1000.000</b>	-94.878	-45.111	-37.445	3.439E+001	1.536
<b>H2O</b>	Extrapolated from			610.000	K
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>SrO</b>	103.619	85.189	1.000	103.619	20.318 ml
<b>H2O</b>	18.015	14.811	1.000	18.015	19.646 ml
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>Sr(OH)2</b>	121.635	100.000	1.000	121.635	33.554 ml
Dichte Edukt [g/l]					5100
Dichte Produkt [g/l]					3625

**f. SrO + CO<sub>2(g)</sub> = SrCO<sub>3</sub>**



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
<b>0.000</b>	-240.440	-171.956	-193.471	1.001E+037	37.001
<b>100.000</b>	-240.194	-171.276	-176.282	4.770E+024	24.679
<b>200.000</b>	-239.402	-169.403	-159.248	3.820E+017	17.582
<b>300.000</b>	-238.560	-167.789	-142.392	9.508E+012	12.978
<b>400.000</b>	-237.737	-166.466	-125.681	5.666E+009	9.753
<b>500.000</b>	-236.850	-165.240	-109.095	2.351E+007	7.371
<b>600.000</b>	-235.753	-163.909	-92.636	3.485E+005	5.542
<b>700.000</b>	-234.274	-162.310	-76.322	1.250E+004	4.097
<b>800.000</b>	-232.235	-160.321	-60.187	8.508E+002	2.930
<b>900.000</b>	-229.443	-157.838	-44.275	9.365E+001	1.972
<b>1000.000</b>	-209.152	-140.963	-29.685	1.652E+001	1.218

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>SrO</b>	103.619	70.189	1.000	103.619	20.318 ml
<b>CO2(g)</b>	44.010	29.811	1.000	44.010	22.414 l
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>SrCO3</b>	147.629	100.000	1.000	147.629	39.900 ml
Dichte Edukt [g/l]					5100
Dichte Produkt [g/l]					3700

**g. BaO + H<sub>2</sub>O = Ba(OH)<sub>2</sub>**



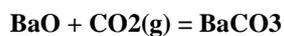
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		

Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>0.000</b>	-99.893	-9.629	-97.263	3.992E+018	18.601
<b>100.000</b>	-108.935	-41.183	-93.567	1.256E+013	13.099
<b>200.000</b>	-110.867	-45.814	-89.190	7.033E+009	9.847
<b>300.000</b>	-108.987	-42.144	-84.833	5.395E+007	7.732
<b>400.000</b>	-113.173	-48.847	-80.292	1.702E+006	6.231
<b>500.000</b>	-100.353	-29.765	-77.340	1.681E+005	5.226
<b>600.000</b>	-103.443	-33.524	-74.172	2.739E+004	4.438
<b>700.000</b>	-106.558	-36.901	-70.648	6.200E+003	3.792
<b>800.000</b>	-109.703	-39.977	-66.802	1.786E+003	3.252
<b>900.000</b>	-112.884	-42.810	-62.660	6.169E+002	2.790
<b>1000.000</b>	-116.101	-45.442	-58.246	2.454E+002	2.390

<b>H2O</b>		Extrapolated from		610.000	K
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>BaO</b>	153.329	89.486	1.000	153.329	26.806 ml
<b>H2O</b>	18.015	10.514	1.000	18.015	19.646 ml
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>Ba(OH)2</b>	171.345	100.000	1.000	171.345	38.077 ml
Dichte Edukt [g/l]					5720
Dichte Produkt [g/l]					4500

**h. BaO + CO<sub>2(g)</sub> = BaCO<sub>3</sub>**



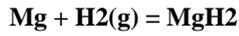
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
<b>0.000</b>	-272.478	-173.608	-225.057	1.100E+043	43.041
<b>100.000</b>	-272.078	-172.450	-207.729	1.205E+029	29.081
<b>200.000</b>	-271.098	-170.136	-190.598	1.105E+021	21.043
<b>300.000</b>	-269.924	-167.890	-173.698	6.784E+015	15.832
<b>400.000</b>	-268.549	-165.684	-157.019	1.532E+012	12.185
<b>500.000</b>	-266.831	-163.311	-140.567	3.145E+009	9.498
<b>600.000</b>	-264.570	-160.569	-124.369	2.759E+007	7.441
<b>700.000</b>	-261.543	-157.295	-108.471	6.649E+005	5.823
<b>800.000</b>	-257.517	-153.367	-92.932	3.340E+004	4.524
<b>900.000</b>	-236.266	-133.905	-79.176	3.354E+003	3.526
<b>1000.000</b>	-228.419	-127.507	-66.083	5.146E+002	2.711

<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>BaO</b>	153.329	77.698	1.000	153.329	26.806 ml
<b>CO2(g)</b>	44.010	22.302	1.000	44.010	22.414 l
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>

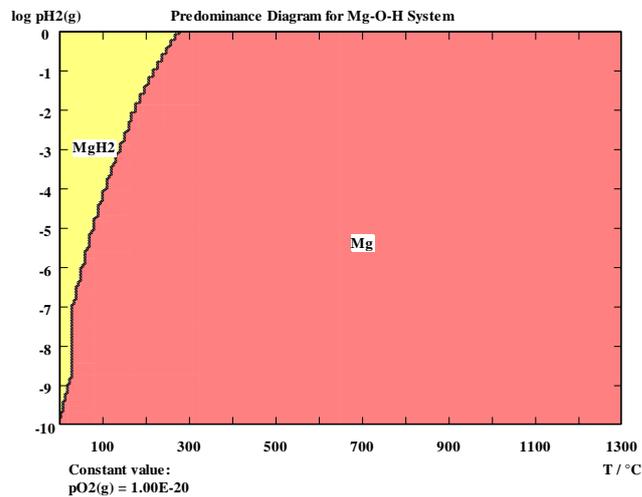
Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>BaCO3</b>	197.339	100.000	1.000	197.339	44.546 ml
Dichte Edukt [g/l]					5720
Dichte Produkt [g/l]					4430

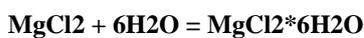
**i. Mg + H<sub>2</sub>(g) = MgH<sub>2</sub>**



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
<b>0.000</b>	-75.271	-130.504	-39.624	3.783E+007	7.578
<b>100.000</b>	-77.050	-136.070	-26.276	4.769E+003	3.678
<b>200.000</b>	-78.594	-139.748	-12.472	2.383E+001	1.377
<b>300.000</b>	-79.896	-142.251	1.635	7.095E-001	-0.149
<b>400.000</b>	-64.945	-117.461	14.124	8.016E-002	-1.096
<b>500.000</b>	-63.348	-115.247	25.755	1.819E-002	-1.740
<b>600.000</b>	-61.917	-113.504	37.189	5.957E-003	-2.225
<b>700.000</b>	-69.228	-121.419	48.932	2.362E-003	-2.627
<b>800.000</b>	-68.214	-120.428	61.023	1.070E-003	-2.970
<b>900.000</b>	-67.239	-119.558	73.021	5.603E-004	-3.252
<b>1000.000</b>	-66.301	-118.791	84.938	3.273E-004	-3.485
<b>MgH<sub>2</sub></b>	Extrapolated from			1000.000	K



**j. MgCl<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O = MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O**



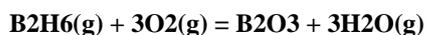
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
<b>0.000</b>	-98.516	7.028	-100.436	1.614E+019	19.208

Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>100.000</b>	-154.947	-188.639	-84.556	6.878E+011	11.837
<b>200.000</b>	-174.825	-235.791	-63.260	9.646E+006	6.984
<b>300.000</b>	-198.888	-281.663	-37.453	2.592E+003	3.414
<b>400.000</b>	-236.311	-341.729	-6.276	3.070E+000	0.487
<b>500.000</b>	-272.970	-392.540	30.523	8.664E-003	-2.062
<b>600.000</b>	-307.299	-434.325	71.932	4.971E-005	-4.304
<b>700.000</b>	-339.290	-469.036	117.152	5.143E-007	-6.289
<b>800.000</b>	-412.762	-542.427	169.344	5.710E-009	-8.243
<b>900.000</b>	-440.711	-567.345	224.870	9.701E-011	-10.013
<b>1000.000</b>	-466.129	-588.152	282.676	2.520E-012	-11.599

<b>H2O</b>	Extrapolated from			610.000	K
<b>MgCl2*6H2O</b>	Extrapolated from			385.000	K
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>MgCl2</b>	95.211	46.832	1.000	95.211	40.951 ml
<b>H2O</b>	18.015	53.168	6.000	108.091	117.875 ml
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>MgCl2*6H2O</b>	203.302	100.000	1.000	203.302	129.574 ml

**k.  $B_2H_6(g) + 3O_2(g) = B_2O_3 + 3H_2O(g)$**



<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
<b>0.000</b>	-2038.815	-229.718	-1976.067	1.000E+308	308.000
<b>100.000</b>	-2037.022	-224.129	-1953.388	2.912E+273	273.464
<b>200.000</b>	-2035.428	-220.327	-1931.180	1.643E+213	213.216
<b>300.000</b>	-2034.215	-217.990	-1909.274	1.043E+174	174.018
<b>400.000</b>	-2033.334	-216.568	-1887.552	3.029E+146	146.481
<b>500.000</b>	-2006.916	-180.078	-1867.689	1.560E+126	126.193
<b>600.000</b>	-2004.550	-177.191	-1849.836	4.704E+110	110.672
<b>700.000</b>	-2002.835	-175.325	-1832.217	2.260E+098	98.354
<b>800.000</b>	-2001.603	-174.116	-1814.750	2.182E+088	88.339
<b>900.000</b>	-2000.701	-173.311	-1797.381	1.085E+080	80.035
<b>1000.000</b>	-2000.025	-172.757	-1780.079	1.094E+073	73.039

<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>B2H6(g)</b>	27.667	22.373	1.000	27.667	22.414 l
<b>O2(g)</b>	31.999	77.627	3.000	95.996	67.241 l
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>B2O3</b>	69.618	56.296	1.000	69.618	27.301 ml
<b>H2O(g)</b>	18.015	43.704	3.000	54.046	67.241 l

Anhang - Tabellen und Diagramme

Dichte Edukt [g/l]	1.234
Dichte Produkt [g/l]	2550

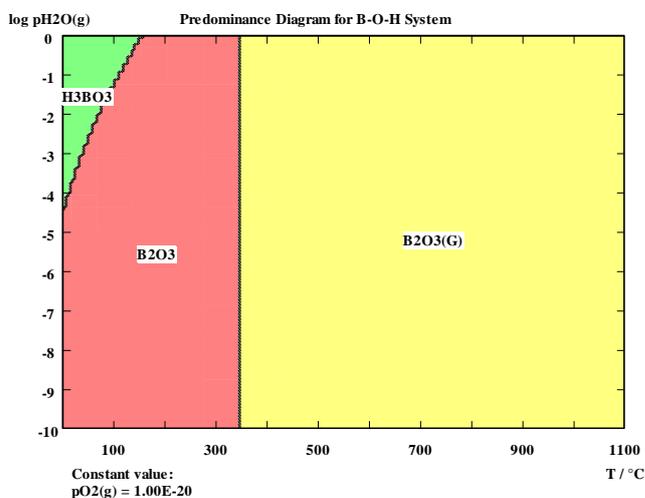
1.  $2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	190.548	442.785	69.601	4.887E-014	-13.311
100.000	190.184	441.783	25.333	2.841E-004	-3.547
200.000	139.239	327.170	-15.562	5.225E+001	1.718
300.000	123.011	296.018	-46.652	1.786E+004	4.252
400.000	107.975	271.812	-74.995	6.606E+005	5.820
500.000	119.807	288.079	-102.922	8.997E+006	6.954
600.000	108.711	274.580	-131.039	6.915E+007	7.840
700.000	97.901	262.855	-157.897	2.992E+008	8.476
800.000	87.409	252.590	-183.658	8.713E+008	8.940
900.000	77.260	243.546	-208.456	1.916E+009	9.282
1000.000	67.459	235.526	-232.402	3.434E+009	9.536

H3BO3	Extrapolated from	800.000	K
-------	-------------------	---------	---

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
H3BO3	61.832	100.000	2.000	123.664	86.177 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
B2O3	69.618	56.296	1.000	69.618	27.301 ml
H2O(g)	18.015	43.704	3.000	54.046	67.241 l
Dichte Edukt [g/l]					1435
Dichte Produkt [g/l]					2550



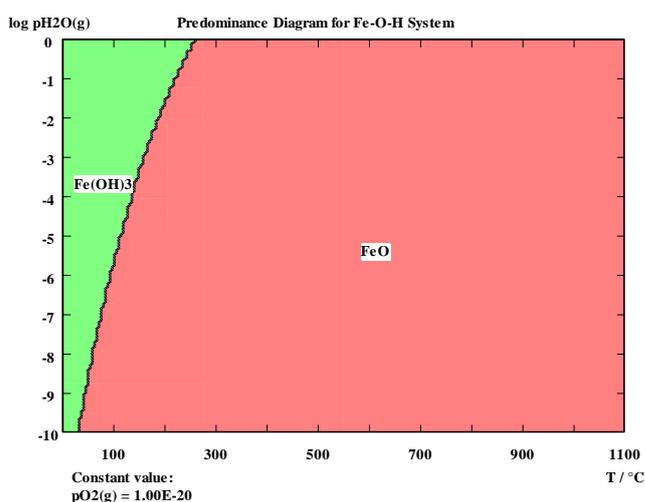
**m.  $\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2$**



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-14.178	-15.142	-10.042	8.326E+001	1.920
100.000	-22.913	-45.672	-5.870	6.635E+000	0.822
200.000	-25.555	-51.933	-0.982	1.284E+000	0.108
300.000	-29.018	-58.525	4.525	3.869E-001	-0.412
400.000	-34.884	-67.935	10.846	1.440E-001	-0.842
500.000	-40.810	-76.146	18.062	6.020E-002	-1.220
600.000	-46.538	-83.116	26.034	2.770E-002	-1.558
700.000	-52.065	-89.110	34.653	1.380E-002	-1.860
800.000	-57.394	-94.325	43.830	7.352E-003	-2.134
900.000	-62.516	-98.889	53.496	4.148E-003	-2.382
1000.000	-67.430	-102.910	63.590	2.459E-003	-2.609

**H2O** Extrapolated from 610.000 K

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
FeO	71.846	79.952	1.000	71.846	11.974 ml
H2O	18.015	20.048	1.000	18.015	19.646 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Fe(OH)2	89.862	100.000	1.000	89.862	26.430 ml



**n.  $\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}(+a) + \text{e}^-$**



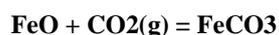
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	E vs. SHE
---	--------	--------	--------	---	-----------

Anhang - Tabellen und Diagramme

C	kJ	J/K	kJ		V
<b>0.000</b>	20.168	23.228	13.823	2.272E-003	-0.143
<b>100.000</b>	1.827	-40.688	17.010	4.157E-003	-0.176
<b>200.000</b>	-3.284	-52.827	21.711	4.008E-003	-0.225
<b>300.000</b>	-9.699	-65.034	27.575	3.067E-003	-0.286
<b>400.000</b>	-20.865	-82.943	34.968	1.933E-003	-0.363
<b>500.000</b>	-32.246	-98.710	44.072	1.053E-003	-0.457
<b>600.000</b>	-43.411	-112.293	54.638	5.384E-004	-0.567
<b>700.000</b>	-54.407	-124.217	66.475	2.701E-004	-0.689
<b>800.000</b>	-65.271	-134.845	79.438	1.359E-004	-0.824
<b>900.000</b>	-76.013	-144.416	93.409	6.928E-005	-0.969
<b>1000.000</b>	-86.648	-153.117	108.292	3.603E-005	-1.123

<b>H2O</b>	Extrapolated from	610.000	K
<b>Fe(OH)3</b>	Extrapolated from	1000.000	K
<b>H(+a)</b>	Extrapolated from	473.150	K
<b>H(+a)</b>	Extrapolated from	473.150	K

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
<b>FeO</b>	71.846	66.600	1.000	71.846	11.974 ml
<b>H2O</b>	18.015	33.400	2.000	36.030	39.292 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
<b>Fe(OH)3</b>	106.869	99.065	1.000	106.869	34.253 ml
<b>H(+a)</b>	1.008	0.934	1.000	1.008	0.000 ml
<b>e-</b>	0.001	0.001	1.000	0.001	0.000 ml

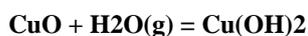


T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
<b>-100.000</b>	-78.898	-174.501	-48.683	4.872E+014	14.688
<b>0.000</b>	-79.655	-177.992	-31.037	8.624E+005	5.936
<b>100.000</b>	-80.034	-179.212	-13.161	6.959E+001	1.843
<b>200.000</b>	-79.860	-178.827	4.752	2.988E-001	-0.525
<b>300.000</b>	-79.026	-177.250	22.565	8.778E-003	-2.057
<b>400.000</b>	-77.473	-174.768	40.172	7.629E-004	-3.118
<b>500.000</b>	-75.141	-171.550	57.494	1.304E-004	-3.885
<b>600.000</b>	-71.982	-167.719	74.462	3.508E-005	-4.455
<b>700.000</b>	-67.956	-163.362	91.020	1.300E-005	-4.886
<b>800.000</b>	-63.040	-158.560	107.119	6.104E-006	-5.214
<b>900.000</b>	-57.193	-153.358	122.718	3.432E-006	-5.465
<b>1000.000</b>	-50.397	-147.803	137.779	2.222E-006	-5.653

Anhang - Tabellen und Diagramme

FeCO3					
Extrapolated from				900.000	K
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
FeO	71.846	62.013	1.000	71.846	11.974 ml
CO2(g)	44.010	37.987	1.000	44.010	22.414 l
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
FeCO3	115.856	100.000	1.000	115.856	29.707 ml
Dichte Edukt [g/l]					6000
Dichte Produkt [g/l]					3900

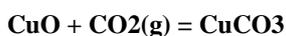
p.  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{Cu}(\text{OH})_2$



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-52.796	-123.249	-19.131	4.558E+003	3.659
100.000	-52.426	-122.149	-6.846	9.086E+000	0.958
200.000	-51.615	-120.236	5.275	2.616E-001	-0.582
300.000	-50.639	-118.368	17.203	2.704E-002	-1.568
400.000	-49.611	-116.715	28.956	5.661E-003	-2.247
500.000	-48.584	-115.292	40.554	1.819E-003	-2.740
600.000	-47.588	-114.081	52.021	7.721E-004	-3.112
700.000	-46.642	-113.054	63.376	3.962E-004	-3.402
800.000	-45.757	-112.188	74.637	2.327E-004	-3.633
900.000	-44.941	-111.460	85.819	1.509E-004	-3.821
1000.000	-44.196	-110.851	96.933	1.054E-004	-3.977

Cu(OH)2					
Extrapolated from				1000.000	K
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
CuO	79.545	81.534	1.000	79.545	12.606 ml
H2O(g)	18.015	18.466	1.000	18.015	22.414 l
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Cu(OH)2	97.561	100.000	1.000	97.561	28.967 ml
Dichte Edukt [g/l]					6310
Dichte Produkt [g/l]					3368

q.  $\text{CuO} + \text{CO}_{2(g)} = \text{CuCO}_3$



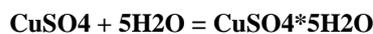
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-46.991	-168.912	-0.853	1.456E+000	0.163

Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>100.000</b>	-46.476	-167.347	15.969	5.813E-003	-2.236
<b>200.000</b>	-45.599	-165.276	32.601	2.515E-004	-3.599
<b>300.000</b>	-44.506	-163.187	49.024	3.402E-005	-4.468
<b>400.000</b>	-43.239	-161.152	65.241	8.651E-006	-5.063
<b>500.000</b>	-41.801	-159.164	81.256	3.234E-006	-5.490
<b>600.000</b>	-40.183	-157.197	97.074	1.557E-006	-5.808
<b>700.000</b>	-38.368	-155.231	112.696	8.922E-007	-6.050
<b>800.000</b>	-36.343	-153.253	128.120	5.799E-007	-6.237
<b>900.000</b>	-34.089	-151.246	143.345	4.140E-007	-6.383
<b>1000.000</b>	-31.592	-149.205	158.368	3.176E-007	-6.498

<b>CuCO3</b>	Extrapolated from			800.000	K
--------------	-------------------	--	--	---------	---

<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>	
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>	
<b>CuO</b>	79.545	64.380	1.000	79.545	12.606	ml
<b>CO2(g)</b>	44.010	35.620	1.000	44.010	22.414	l
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>	
<b>CuCO3</b>	123.555	100.000	1.000	123.555	30.889	ml
					Dichte Edukt [g/l]	6310
					Dichte Produkt [g/l]	4000



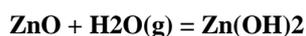
<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>	
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>			
<b>25.000</b>	-75.964	-157.756	-28.930	1.172E+005	5.069	
<b>125.000</b>	-95.544	-214.346	-10.202	2.181E+001	1.339	
<b>225.000</b>	-117.125	-262.550	13.664	3.691E-002	-1.433	
<b>325.000</b>	-146.397	-315.710	42.445	1.964E-004	-3.707	
<b>425.000</b>	-186.814	-378.195	77.223	1.667E-006	-5.778	
<b>525.000</b>	-226.986	-431.976	117.795	1.951E-008	-7.710	
<b>625.000</b>	-266.779	-478.952	163.392	3.138E-010	-9.503	
<b>725.000</b>	-306.113	-520.479	213.404	6.781E-012	-11.169	
<b>825.000</b>	-344.951	-557.566	267.340	1.917E-013	-12.717	
<b>925.000</b>	-383.269	-590.964	324.794	6.903E-015	-14.161	
<b>1000.000</b>	-411.656	-613.945	369.989	6.590E-016	-15.181	

<b>H2O</b>	Extrapolated from			610.000	K	
<b>CuSO4*5H2O</b>	Extrapolated from			600.000	K	
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>	
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>	
<b>CuSO4</b>	159.604	63.923	1.000	159.604	44.297	ml

Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>H2O</b>	18.015	36.077	5.000	90.076	98.229	ml
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>	
<b>CuSO4*5H2O</b>	249.680	100.000	1.000	249.680	109.221	ml
Dichte Edukt [g/l]					3603	
Dichte Produkt [g/l]					2286	

s.  $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{Zn}(\text{OH})_2$

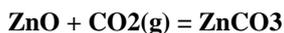


T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
<b>0.000</b>	-49.607	-150.875	-8.396	4.033E+001	1.606
<b>100.000</b>	-49.733	-151.221	6.695	1.155E-001	-0.937
<b>200.000</b>	-50.293	-152.534	21.879	3.841E-003	-2.416
<b>300.000</b>	-51.154	-154.178	37.213	4.058E-004	-3.392
<b>400.000</b>	-52.267	-155.963	52.719	8.106E-005	-4.091
<b>500.000</b>	-53.607	-157.815	68.408	2.387E-005	-4.622
<b>600.000</b>	-55.164	-159.706	84.283	9.067E-006	-5.043
<b>700.000</b>	-56.932	-161.621	100.350	4.104E-006	-5.387
<b>800.000</b>	-58.910	-163.554	116.608	2.107E-006	-5.676
<b>900.000</b>	-61.097	-165.502	133.061	1.188E-006	-5.925
<b>1000.000</b>	-63.492	-167.459	149.709	7.198E-007	-6.143

<b>Zn(OH)2</b>	Extrapolated from	323.000	K
----------------	-------------------	---------	---

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>ZnO</b>	81.379	81.875	1.000	81.379	14.516 ml
<b>H2O(g)</b>	18.015	18.125	1.000	18.015	22.414 l
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>Zn(OH)2</b>	99.395	100.000	1.000	99.395	32.556 ml
Dichte Edukt [g/l]					5606
Dichte Produkt [g/l]					3053

t.  $\text{ZnO} + \text{CO}_2_{(g)} = \text{ZnCO}_3$



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
<b>0.000</b>	-68.829	-174.721	-21.104	1.087E+004	4.036
<b>100.000</b>	-68.464	-173.617	-3.679	3.274E+000	0.515
<b>200.000</b>	-67.468	-171.289	13.577	3.170E-002	-1.499
<b>300.000</b>	-65.600	-167.736	30.538	1.647E-003	-2.783
<b>400.000</b>	-62.744	-163.165	47.090	2.216E-004	-3.654

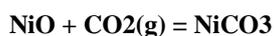
Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>500.000</b>	-58.832	-157.764	63.143	5.416E-005	-4.266
<b>600.000</b>	-53.812	-151.672	78.620	1.978E-005	-4.704
<b>700.000</b>	-47.649	-145.001	93.458	9.619E-006	-5.017
<b>800.000</b>	-40.316	-137.837	107.604	5.781E-006	-5.238
<b>900.000</b>	-31.785	-130.245	121.011	4.088E-006	-5.388
<b>1000.000</b>	-22.039	-122.278	133.640	3.285E-006	-5.483

<b>ZnCO3</b>	Extrapolated from		800.000	K
--------------	-------------------	--	---------	---

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
<b>ZnO</b>	81.379	64.901	1.000	81.379	14.516 ml
<b>CO2(g)</b>	44.010	35.099	1.000	44.010	22.414 l
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
<b>ZnCO3</b>	125.389	100.000	1.000	125.389	28.511 ml
Dichte Edukt [g/l]					5606
Dichte Produkt [g/l]					4398

**u. NiO + CO<sub>2(g)</sub> = NiCO<sub>3</sub>**



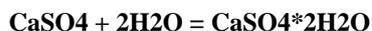
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
<b>0.000</b>	-63.313	-166.418	-17.856	2.600E+003	3.415
<b>100.000</b>	-62.581	-164.102	-1.346	1.543E+000	0.188
<b>200.000</b>	-62.338	-163.496	15.020	2.196E-002	-1.658
<b>300.000</b>	-62.343	-163.543	31.392	1.377E-003	-2.861
<b>400.000</b>	-61.493	-162.184	47.681	1.994E-004	-3.700
<b>500.000</b>	-60.384	-160.651	63.823	4.872E-005	-4.312
<b>600.000</b>	-59.070	-159.055	79.809	1.679E-005	-4.775
<b>700.000</b>	-57.547	-157.407	95.633	7.352E-006	-5.134
<b>800.000</b>	-55.807	-155.706	111.289	3.825E-006	-5.417
<b>900.000</b>	-53.831	-153.947	126.772	2.265E-006	-5.645
<b>1000.000</b>	-51.606	-152.128	142.076	1.481E-006	-5.830

<b>NiCO3</b>	Extrapolated from		700.000	K
--------------	-------------------	--	---------	---

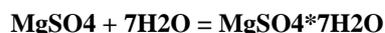
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
<b>NiO</b>	74.699	62.926	1.000	74.699	11.116 ml
<b>CO2(g)</b>	44.010	37.074	1.000	44.010	22.414 l
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
<b>NiCO3</b>	118.709	100.000	1.000	118.709	27.041 ml
Dichte Edukt [g/l]					6720

Dichte Produkt [g/l]

4390

v.  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 

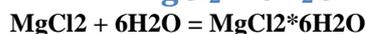
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	0.271	-2.888	1.060	6.269E-001	-0.203
100.000	-17.810	-65.883	6.775	1.126E-001	-0.948
200.000	-22.658	-77.445	13.985	2.857E-002	-1.544
300.000	-27.355	-86.414	22.173	9.530E-003	-2.021
400.000	-34.757	-98.316	31.425	3.642E-003	-2.439
500.000	-40.056	-105.699	41.665	1.531E-003	-2.815
600.000	-42.680	-108.924	52.427	7.302E-004	-3.137
700.000	-42.594	-108.856	63.340	3.980E-004	-3.400
800.000	-39.776	-106.122	74.109	2.469E-004	-3.607
900.000	-34.212	-101.183	84.491	1.729E-004	-3.762
1000.000	-25.894	-94.394	94.284	1.353E-004	-3.869
<b>H2O</b>			Extrapolated from		610.000 K
<b>CaSO4*2H2O</b>			Extrapolated from		800.000 K
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
CaSO4	136.138	79.073	1.000	136.138	45.992 ml
H2O	18.015	20.927	2.000	36.030	39.292 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
CaSO4*2H2O	172.168	100.000	1.000	172.168	74.210 ml
Dichte Edukt [g/l]					2960
Dichte Produkt [g/l]					2320

w.  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 

T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-78.084	-32.863	-69.108	1.647E+013	13.217
100.000	-142.224	-256.393	-46.551	3.288E+006	6.517
200.000	-156.895	-291.500	-18.972	1.244E+002	2.095
300.000	-169.495	-315.562	11.369	9.200E-002	-1.036
400.000	-190.650	-349.598	44.682	3.408E-004	-3.467
500.000	-203.826	-368.003	80.696	3.529E-006	-5.452
600.000	-207.146	-372.163	117.809	8.947E-008	-7.048
700.000	-200.555	-365.114	154.756	4.928E-009	-8.307
800.000	-184.003	-349.004	190.530	5.313E-010	-9.275

Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>900.000</b>	-157.445	-325.409	224.308	1.028E-010	-9.988
<b>1000.000</b>	-120.837	-295.518	255.403	3.315E-011	-10.480
<b>H2O</b>	Extrapolated from			610.000	K
<b>MgSO4*7H2O</b>	Extrapolated from			550.000	K
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>MgSO4</b>	120.363	48.835	1.000	120.363	45.249 ml
<b>H2O</b>	18.015	51.165	7.000	126.106	137.521 ml
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>MgSO4*7H2O</b>	246.469	100.000	1.000	246.469	146.708 ml
Dichte Edukt [g/l]					2660
Dichte Produkt [g/l]					1680

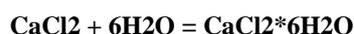


<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
<b>0.000</b>	-98.516	7.028	-100.436	1.614E+019	19.208
<b>100.000</b>	-154.947	-188.639	-84.556	6.878E+011	11.837
<b>200.000</b>	-174.825	-235.791	-63.260	9.646E+006	6.984
<b>300.000</b>	-198.888	-281.663	-37.453	2.592E+003	3.414
<b>400.000</b>	-236.311	-341.729	-6.276	3.070E+000	0.487
<b>500.000</b>	-272.970	-392.540	30.523	8.664E-003	-2.062
<b>600.000</b>	-307.299	-434.325	71.932	4.971E-005	-4.304
<b>700.000</b>	-339.290	-469.036	117.152	5.143E-007	-6.289
<b>800.000</b>	-412.762	-542.427	169.344	5.710E-009	-8.243
<b>900.000</b>	-440.711	-567.345	224.870	9.701E-011	-10.013
<b>1000.000</b>	-466.129	-588.152	282.676	2.520E-012	-11.599

<b>H2O</b>	Extrapolated from			610.000	K
<b>MgCl2*6H2O</b>	Extrapolated from			385.000	K
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>MgCl2</b>	95.211	46.832	1.000	95.211	40.951 ml
<b>H2O</b>	18.015	53.168	6.000	108.091	117.875 ml
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>MgCl2*6H2O</b>	203.302	100.000	1.000	203.302	129.574 ml
Dichte Edukt [g/l]					2325
Dichte Produkt [g/l]					1569



Anhang - Tabellen und Diagramme



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-46.625	4.073	-47.737	1.348E+009	9.130
100.000	-135.285	-291.948	-26.344	4.876E+003	3.688
200.000	-189.717	-421.034	9.495	8.947E-002	-1.048
300.000	-250.693	-537.608	57.437	5.821E-006	-5.235
400.000	-327.428	-660.843	117.418	7.725E-010	-9.112
500.000	-405.839	-769.444	189.056	1.683E-013	-12.774
600.000	-484.423	-865.026	270.875	6.223E-017	-16.206
700.000	-563.235	-950.481	361.725	3.824E-020	-19.418
800.000	-671.291	-1055.554	461.477	3.437E-023	-22.464
900.000	-751.988	-1127.450	570.680	3.875E-026	-25.412
1000.000	-832.684	-1193.461	686.771	6.620E-029	-28.179
<b>H2O</b>	Extrapolated from			610.000	K
<b>CaCl<sub>2</sub>*6H<sub>2</sub>O</b>	Extrapolated from			398.000	K
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
CaCl <sub>2</sub>	110.986	50.661	1.000	110.986	51.621 ml
H <sub>2</sub> O	18.015	49.339	6.000	108.091	117.875 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
CaCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	219.077	100.000	1.000	219.077	128.115 ml
Dichte Edukt [g/l]					2150
Dichte Produkt [g/l]					1710

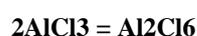


T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-41.781	-57.736	-26.011	9.429E+004	4.974
100.000	-73.620	-170.002	-10.184	2.665E+001	1.426
200.000	-82.781	-191.647	7.896	1.343E-001	-0.872
300.000	-96.369	-217.472	28.275	2.648E-003	-2.577
400.000	-120.494	-256.155	51.937	9.321E-005	-4.031
500.000	-145.753	-291.139	79.341	4.357E-006	-5.361
600.000	-171.126	-321.999	110.028	2.613E-007	-6.583
700.000	-239.803	-395.093	144.682	1.712E-008	-7.767
800.000	-266.840	-421.540	185.535	9.300E-010	-9.032
900.000	-293.878	-445.629	228.911	6.410E-011	-10.193
1000.000	-320.915	-467.746	274.595	5.407E-012	-11.267
<b>H2O</b>	Extrapolated from			610.000	K

Anhang - Tabellen und Diagramme

FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O		Extrapolated from		300.000	K
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
FeCl <sub>2</sub>	126.753	63.755	1.000	126.753	40.112 ml
H <sub>2</sub> O	18.015	36.245	4.000	72.061	78.583 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	198.814	100.000	1.000	198.814	103.012 ml
Dichte Edukt [g/l]					3160
Dichte Produkt [g/l]					1930

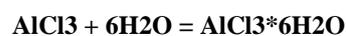
aa. AlCl<sub>3</sub>=Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	2.880	-0.173	2.927	2.755E-001	-0.560
100.000	2.416	-1.480	2.968	3.842E-001	-0.415
200.000	-70.804	-159.123	4.485	3.198E-001	-0.495
300.000	-77.708	-172.360	21.080	1.199E-002	-1.921
400.000	-84.611	-183.462	38.886	9.600E-004	-3.018
500.000	-91.515	-193.024	57.721	1.259E-004	-3.900
600.000	-98.419	-201.421	77.452	2.324E-005	-4.634
700.000	-105.322	-208.907	97.975	5.504E-006	-5.259
800.000	-112.226	-215.660	119.209	1.574E-006	-5.803
900.000	-119.129	-221.810	141.087	5.218E-007	-6.282
1000.000	-126.033	-227.458	163.555	1.946E-007	-6.711

Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>		Extrapolated from		300.000	K
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
AlCl <sub>3</sub>	133.341	100.000	2.000	266.681	107.533 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	266.681	100.000	1.000	266.681	0.000 ml
Dichte Edukt [g/l]					2480
Dichte Produkt [g/l]					#DIV/0!

bb. AlCl<sub>3</sub>+6H<sub>2</sub>O=AlCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		

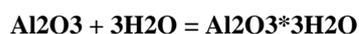
Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>0.000</b>	-228.822	-57.587	-213.092	5.665E+040	40.753
<b>100.000</b>	-289.634	-266.751	-190.096	4.097E+026	26.612
<b>200.000</b>	-351.607	-405.682	-159.659	4.241E+017	17.627
<b>300.000</b>	-386.084	-471.474	-115.859	3.629E+010	10.560
<b>400.000</b>	-435.453	-550.717	-64.737	1.056E+005	5.024
<b>500.000</b>	-485.617	-620.209	-6.102	2.584E+000	0.412
<b>600.000</b>	-535.026	-680.317	58.993	2.955E-004	-3.529
<b>700.000</b>	-583.680	-733.081	129.717	1.088E-007	-6.963
<b>800.000</b>	-631.580	-779.940	205.412	1.002E-010	-9.999
<b>900.000</b>	-678.724	-821.948	285.544	1.928E-013	-12.715
<b>1000.000</b>	-725.114	-859.899	369.667	6.793E-016	-15.168

<b>H2O</b>	Extrapolated from	610.000	K
<b>AlCl3*6H2O</b>	Extrapolated from	400.000	K

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume	
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>	
<b>AlCl3</b>	133.341	55.229	1.000	133.341	53.766	ml
<b>H2O</b>	18.015	44.771	6.000	108.091	117.875	ml
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>	
<b>AlCl3*6H2O</b>	241.432	100.000	1.000	241.432	100.680	ml
					Dichte Edukt [g/l]	2480
					Dichte Produkt [g/l]	2398

Aber durch Hydrolyse keine Rückwandlung möglich siehe Hollemann Wiberg S1152

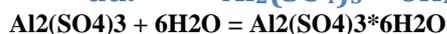


T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
<b>0.000</b>	-32.317	-47.311	-19.394	5.117E+003	3.709
<b>100.000</b>	-61.833	-149.284	-6.128	7.209E+000	0.858
<b>200.000</b>	-71.874	-173.168	10.060	7.750E-002	-1.111
<b>300.000</b>	-82.429	-193.325	28.376	2.593E-003	-2.586
<b>400.000</b>	-97.694	-217.862	48.960	1.587E-004	-3.799
<b>500.000</b>	-110.214	-235.262	71.679	1.435E-005	-4.843
<b>600.000</b>	-119.096	-246.108	95.793	1.857E-006	-5.731
<b>700.000</b>	-124.442	-251.940	120.734	3.304E-007	-6.481
<b>800.000</b>	-126.180	-253.669	146.045	7.777E-008	-7.109
<b>900.000</b>	-124.280	-252.001	171.354	2.343E-008	-7.630
<b>1000.000</b>	-118.722	-247.474	196.350	8.780E-009	-8.057

<b>H2O</b>	Extrapolated from	610.000	K
<b>Al2O3*3H2O</b>	Extrapolated from	500.000	K

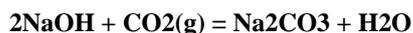
Anhang - Tabellen und Diagramme

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Al2O3	101.961	65.357	1.000	101.961	25.715 ml
H2O	18.015	34.643	3.000	54.046	58.937 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Al2O3*3H2O	156.007	100.000	1.000	156.007	64.466 ml
Dichte Edukt [g/l]					3965
Dichte Produkt [g/l]					2420



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-308.173	-38.372	-297.692	8.563E+056	56.933
100.000	-364.573	-234.214	-277.176	6.356E+038	38.803
200.000	-380.023	-271.082	-251.761	6.253E+027	27.796
300.000	-395.076	-299.805	-223.243	2.224E+020	20.347
400.000	-420.051	-339.910	-191.241	6.935E+014	14.841
500.000	-442.439	-370.970	-155.623	3.273E+010	10.515
600.000	-462.488	-395.374	-117.267	1.037E+007	7.016
700.000	-482.103	-416.638	-76.652	1.302E+004	4.115
800.000	-503.245	-437.298	-33.959	4.499E+001	1.653
900.000	-527.904	-459.237	10.850	3.287E-001	-0.483
1000.000	-558.090	-483.894	57.979	4.179E-003	-2.379

Al2(SO4)3	Extrapolated from		1100.000	K	
H2O	Extrapolated from		610.000	K	
Al2(SO4)3*6H2O	Extrapolated from		550.000	K	
Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Al2(SO4)3	342.136	75.992	1.000	342.136	126.249 ml
H2O	18.015	24.008	6.000	108.091	117.875 ml
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
Al2(SO4)3*6H2O	450.227	100.000	1.000	450.227	0.000 ml
Dichte Edukt [g/l]					2710
Dichte Produkt [g/l]					#DIV/0!



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-178.241	-158.486	-134.951	6.440E+025	25.809
100.000	-169.346	-127.471	-121.780	1.118E+017	17.049
200.000	-176.949	-146.898	-107.444	7.287E+011	11.863

Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>300.000</b>	-186.387	-163.054	-92.933	2.953E+008	8.470
<b>400.000</b>	-192.718	-174.302	-75.387	7.084E+005	5.850
<b>500.000</b>	-185.663	-164.442	-58.524	9.001E+003	3.954
<b>600.000</b>	-180.428	-158.090	-42.392	3.437E+002	2.536
<b>700.000</b>	-173.935	-151.062	-26.929	2.790E+001	1.446
<b>800.000</b>	-166.158	-143.466	-12.198	3.925E+000	0.594
<b>900.000</b>	-127.854	-109.349	0.429	9.569E-001	-0.019
<b>1000.000</b>	-119.297	-102.349	11.010	3.534E-001	-0.452

<b>H2O</b>		Extrapolated from		610.000	K
<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>NaOH</b>	39.997	64.509	2.000	79.994	37.556 ml
<b>CO2(g)</b>	44.010	35.491	1.000	44.010	22.414 l
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>Na2CO3</b>	105.989	85.472	1.000	105.989	41.860 ml
<b>H2O</b>	18.015	14.528	1.000	18.015	19.646 ml
Dichte Edukt [g/l]					2130
Dichte Produkt [g/l]					2532

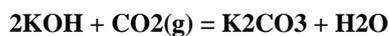
ff.  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$



<b>T</b>	<b>deltaH</b>	<b>deltaS</b>	<b>deltaG</b>	<b>K</b>	<b>Log(K)</b>
<b>C</b>	<b>kJ</b>	<b>J/K</b>	<b>kJ</b>		
<b>25.000</b>	135.521	337.984	34.751	8.152E-007	-6.089
<b>125.000</b>	126.855	312.792	2.317	4.966E-001	-0.304
<b>225.000</b>	119.480	296.229	-28.086	8.816E+002	2.945
<b>325.000</b>	112.930	284.224	-57.079	9.659E+004	4.985
<b>425.000</b>	107.182	275.322	-85.034	2.305E+006	6.363
<b>525.000</b>	98.894	264.345	-112.094	2.170E+007	7.337
<b>625.000</b>	91.960	256.139	-138.091	1.076E+008	8.032
<b>725.000</b>	86.648	250.517	-163.406	3.564E+008	8.552
<b>825.000</b>	82.882	246.910	-188.262	9.029E+008	8.956
<b>925.000</b>	109.523	270.693	-214.809	2.321E+009	9.366
<b>1000.000</b>	107.321	268.910	-235.043	4.407E+009	9.644

<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>NaHCO3</b>	84.007	100.000	2.000	168.014	77.820 ml
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>Na2CO3</b>	105.989	63.083	1.000	105.989	41.860 ml
<b>H2O(g)</b>	18.015	10.722	1.000	18.015	22.414 l
<b>CO2(g)</b>	44.010	26.194	1.000	44.010	22.414 l

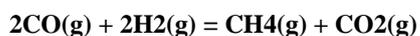
Dichte Edukt [g/l]	2159
Dichte Produkt [g/l]	804



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-201.024	-174.046	-153.484	2.255E+029	29.353
100.000	-193.525	-147.416	-138.517	2.464E+019	19.392
200.000	-191.636	-142.963	-123.993	4.895E+013	13.690
300.000	-199.457	-158.232	-108.766	8.191E+009	9.913
400.000	-192.231	-146.669	-93.501	1.803E+007	7.256
500.000	-200.266	-159.034	-77.309	1.673E+005	5.224
600.000	-194.548	-152.085	-61.755	4.951E+003	3.695
700.000	-188.294	-145.309	-46.887	3.288E+002	2.517
800.000	-181.482	-138.650	-32.689	3.902E+001	1.591
900.000	-146.470	-108.521	-19.158	7.130E+000	0.853
1000.000	-137.236	-100.968	-8.689	2.273E+000	0.357

H2O	Extrapolated from	610.000	K
-----	-------------------	---------	---

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
KOH	56.106	71.828	2.000	112.211	54.898 MI
CO2(g)	44.010	28.172	1.000	44.010	22.414 L
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
K2CO3	138.206	88.468	1.000	138.206	60.352 MI
H2O	18.015	11.532	1.000	18.015	19.646 MI
Dichte Edukt [g/l]					2044
Dichte Produkt [g/l]					2290



T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kJ	J/K	kJ		
0.000	-245.926	-252.700	-176.901	6.787E+033	33.832
100.000	-250.015	-265.525	-150.934	1.349E+021	21.130
200.000	-253.229	-273.194	-123.967	4.862E+013	13.687
300.000	-255.664	-277.886	-96.394	6.105E+008	8.786
400.000	-257.421	-280.724	-68.451	2.051E+005	5.312
500.000	-258.590	-282.353	-40.289	5.275E+002	2.722
600.000	-259.260	-283.173	-12.007	5.228E+000	0.718
700.000	-259.492	-283.429	16.327	1.329E-001	-0.876

Anhang - Tabellen und Diagramme

<b>800.000</b>	-259.330	-283.273	44.665	6.696E-003	-2.174
<b>900.000</b>	-258.827	-282.827	72.972	5.632E-004	-3.249
<b>1000.000</b>	-258.034	-282.180	101.224	7.025E-005	-4.153

<b>Formula</b>	<b>FM</b>	<b>Conc.</b>	<b>Amount</b>	<b>Amount</b>	<b>Volume</b>
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>CO(g)</b>	28.010	93.287	2.000	56.021	44.827 1
<b>H2(g)</b>	2.016	6.713	2.000	4.032	44.827 1
	<b>g/mol</b>	<b>wt-%</b>	<b>mol</b>	<b>g</b>	<b>l or ml</b>
<b>CH4(g)</b>	16.043	26.714	1.000	16.043	22.414 1
<b>CO2(g)</b>	44.010	73.286	1.000	44.010	22.414 1

## 2. Tabellen zu Gefahrenhinweisen

Erklärung
H220: Extrem entzündbares Gas.
H228: Entzündbarer Feststoff.
H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H301: Giftig bei Verschlucken.
H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315: Verursacht Hautreizungen.
H315: Verursacht Hautreizungen.
H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318: Verursacht schwere Augenschäden.
H319: Verursacht schwere Augenreizung.
H330: Lebensgefahr bei Einatmen.
H331: Giftig bei Einatmen.
H332: Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334: Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335: Kann die Atemwege reizen.
H341: Kann vermutlich genetische Defekte verursachen
H350i: Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
H350i: Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.
H360D: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H290: Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H410: Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H400: Sehr giftig für Wasserorganismen.
H413: Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.
R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
H225: Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H350: Kann Krebs erzeugen.
H340: Kann genetische Defekte verursachen.
H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H319: Verursacht schwere Augenreizung.
H315: Verursacht Hautreizungen.

Reaktanten	Gefahrenhinweise	gefährliche Reaktionen	Zersetzung [°C]	QUELLE
CO <sub>2</sub>	.....			GESTIS
CO	UEG: 11.3%, OEG 75.6%, H331, H220, H360, H372, H280, ,			GESTIS
NH <sub>3</sub>	UEG: 15.4%, OEG 33.6%, H290, H221, H280, H331, H314, H400, ,	!!!!	840	GESTIS
H <sub>2</sub>	UEG: 4%, OEG 77%, H220, H280, , , , , ,			GESTIS
Kohlenwasserstoffe	H225, H350, H340, H372, H304, H319, H315, ,			GESTIS
HCl	H314, H335, , , , , , , ,	Alkalimetalle, Al, NH <sub>3</sub> , ...		GESTIS

## Anhang - Gefahrenhinweise

	Gefahrhinweise	gefährliche Reaktionen	Zersetzung [°C]	QUELLE	
Erdalkali	BeO	H350, H330, H301, H372, H319, H335, H315, H317,		GESTIS	
	MgO			GESTIS	
	MgO			GESTIS	
	CaO	H315, H318, H335,		GESTIS	
	CaO	H315, H318, H335,		GESTIS	
	SrO	H314		GESTIS	
	SrO	H314		GESTIS	
	BaO	H332, H301, H314		GESTIS	
	BaO	H332, H301, H314,	verdünnte Säuren, Wasser, H2S, Wasser+ leichtentzündliche		GESTIS
	FeO		Oxidationsmittel, H2O2, Luft		GESTIS
	FeO				GESTIS
	CuO	LC50 Fisch (96 Stunden), Minimalwert: 25,4 mg/l, H302, H410, R 22, R 50/53,	Metallpulver, H2, Kalium, Bor, Hydrazin,.....		GESTIS
	CuO	LC50 Fisch (96 Stunden), Minimalwert: 25,4 mg/l, H302, H410, R 22, R 50/53,	Metallpulver, H2, Kalium, Bor, Hydrazin,.....		GESTIS
	ZnO	LC50 Fisch (96 Stunden), Minimalwert: 1,1 mg/l, H410, R 50/53,	Magnesium, Leinöl		GESTIS
	ZnO	LC50 Fisch (96 Stunden), Minimalwert: 1,1 mg/l, H410, R 50/53,	Magnesium, Leinöl		GESTIS
	NiO	H350, H317, H372, H413,	BaO, H2S, H2O2, F		GESTIS
	NiO	H350, H317, H372, H413,			GESTIS
	CoO	LD50 oral Ratte: 202 mg/kg, H301, H410, H317,	Zersetzt sich in H2O2		GESTIS
	Mg	H228,			GESTIS
	B2O3	H360,	Fluor		GESTIS
	B2H6(g)	UEG 0,9%, OEG 98%, H330, H220, H280,	Cl, F, O2, Wasser, ..., Al, NH3, Li	100:	GESTIS
	CaSO4		Al-Pulver, starke Reduktionsmittel	700:	GESTIS
	MgSO4		Al-Pulver, starke Reduktionsmittel	1124:	GESTIS
	MgCl2*2H2O	LD50 oral Ratte: 2800 mg/kg,		118:	GESTIS
	CaCl2	LD50 oral Ratte: 1000 mg/kg, H319,			GESTIS
	FeCl2	LD50 oral Ratte: 450 mg/kg, H302, H315, H318,	Alkalimetalle, Ethylenoxid		GESTIS
	2 CO				GESTIS
	2 NaOH	H314, H290,	Al, Cl, Säuren		GESTIS
	2 KOH		Wasser, Säuren	350:	GESTIS
	FeCl2*2NH3	LD50 oral Ratte: 450 mg/kg, H302, H315, H318,	Alkalimetalle, Ethylenoxid		GESTIS
	FeCl2	LD50 oral Ratte: 450 mg/kg, H302, H315, H318,	Alkalimetalle, Ethylenoxid		GESTIS
	2 AlCl3	LD50 oral Ratte: 3450 mg/kg, LD50 dermal, Kaninchen, 2000 mg/kg, H314,			GESTIS
	Al2O3		F		GESTIS
	Al2(SO4)3	LD50 oral Ratte: 9000 mg/kg, H318,		770:	GESTIS
	AlCl3	LD50 oral Ratte: 3450 mg/kg, LD50 dermal, Kaninchen, 2000 mg/kg, H314,			GESTIS
	Na2S	LD50 oral Ratte: 1130 mg/kg, LD50 dermal, Ratte, 2000 mg/kg, H302, H318,		150:	GESTIS

## Anhang - Gefahrenhinweise

Produkte	Gefahrenhinweise	gefährliche Reaktionen	Zersetzung (°C)	QUELLE
Be(OH) <sub>2</sub>	H350, H330, H301, H372, H319, H335, H315, H317,			GESTIS
Mg(OH) <sub>2</sub>	LD50 oral Ratte: 8500 mg/kg,		350	GESTIS
MgCO <sub>3</sub>	Zersetzung 350°C,		350	GESTIS
Ca(OH) <sub>2</sub>	H318,		580	GESTIS
CaCO <sub>3</sub>		Fluor, Säuren	825	GESTIS
Sr(OH) <sub>2</sub>	H314,	starke Säuren		GESTIS
SrCO <sub>3</sub>			1200	GESTIS
Be(OH) <sub>2</sub>	H332, H302	starke Säuren, H2S, Chlorokautschuk	600	GESTIS
BeCO <sub>3</sub>	H302,	starke Säuren	1450	GESTIS
Fe(OH) <sub>2</sub>				GESTIS
FeCO <sub>3</sub>				GESTIS
Cu(OH) <sub>2</sub>	LD50 oral Ratte: 1000 mg/kg, H302, H314, H315, H319, H335, ,		80	GESTIS
Cu(CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>	LD50 oral Ratte: 1350 mg/kg, H302,		200	GESTIS
Zn(OH) <sub>2</sub>	H319, H315,			GESTIS
ZnCO <sub>3</sub>	R 50/53,		300	GESTIS
	LD50 oral Ratte: 1520 mg/kg, LC50 inhalativ Ratte: 1,2 mg/l/4 h, H350, H360,			
Ni(OH) <sub>2</sub>	H341, H372, H332, H302, H315, H334, H317, H410,		230	GESTIS
NiCO <sub>3</sub>	H350, H360, H341, H372, H332, H302, H315, H334, H317, H410,		120-350	GESTIS
Co(OH) <sub>2</sub>				GESTIS
MgH <sub>2</sub>	H260, H319, H315,	leicht entzündlich	284	GESTIS
2·H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	LD50 oral Ratte: 2660 mg/kg, H360,	Essigsäureanhydrid	100-130	GESTIS
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H360,	Fluor		GESTIS
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Kristallwasserabspaltung des Dihydrats, bei 125-130 Grad C., Kristallwasserabspaltung des Hemihydrats, bei >163 Grad C., bei 70 - 80 °C verliert es 4 H <sub>2</sub> O., bei 100 °C verliert es 5 H <sub>2</sub> O., bei 120 °C	Al-Pulver, starke Reduktionsmittel	700	GESTIS
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	verliert es 6 H <sub>2</sub> O., bei ca. 250 °C verliert es das letzte Wasser., LD50 oral Ratte: 2800 mg/kg, Kristallwasserabspaltung des Hexahydrats, bei 100 °C (Abspaltung von 2 H <sub>2</sub> O)., Bei 110 °C beginnt die Abspaltung von etwas HCl., Schmelzpunkt des Hexahydrats bei schnellem Erhitzen bei ca.			GESTIS
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	118 °C mit Zersetzung.,			GESTIS
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	LD50 oral Ratte: 1000 mg/kg., H319,			GESTIS
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	LD50 oral Ratte: 450 mg/kg, Kristallwasserabspaltung des Tetrahydrats, bei 105...110 Grad C, H302, H315, H318.,			GESTIS
CH <sub>4</sub>	UEG: 4.4%, OEG: 17%, H220, H280,			GESTIS
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LD50 oral Ratte: 4090 mg/kg, Kristallwasserabspaltung des Decahydrats, bei 34 Grad C., Kristallwasserabspaltung des Monohydrats, bei 100 Grad C.,	Ca-Pulver, Al, Li, F...Wasser	400	GESTIS
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LD50 oral Ratte: 1870 mg/kg, H315, H319, H335.,	Ca-Pulver, Al, Li, F...Wasser		GESTIS
FeCl <sub>2</sub> ·6NH <sub>3</sub>	LD50 oral Ratte: 450 mg/kg, H302, H315, H318.,	Alkalimetalle, Ethylenoxid		GESTIS
FeCl <sub>2</sub> ·NH <sub>3</sub>	LD50 oral Ratte: 450 mg/kg, H302, H315, H318.,	Alkalimetalle, Ethylenoxid		GESTIS
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LD50 oral Ratte: 3450 mg/kg, LD50 dermal, Kaninchen, 2000 mg/kg, H314.,		262	GESTIS
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O				GESTIS
	LD50 oral Ratte: 9000 mg/kg, H318, Das 18-Hydrat beginnt bei 90 Grad C			
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Wasser abzuspalten.. Ab 340 Grad C vollständige Dehydrierung.,			GESTIS
AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	LD50 oral Ratte: 3450 mg/kg, LD50 dermal, Kaninchen, 2000 mg/kg, H314.,			GESTIS
Na <sub>2</sub> S·9H <sub>2</sub> O	LD50 oral Ratte: 1130 mg/kg, LD50 dermal, Ratte, 2000 mg/kg, H302, H318., ,			GESTIS

### 3. Auslegung

9 Mrz 2012 11:11:30 - Reaktorauslegung\_Bericht.sm

#### REAKTORAUSLEGUNG

##### Voraussetzung Reaktordesign

##### Materialeigenschaften

$$\text{Porositaet} = 0,5$$

$$\rho_{\text{MgOH2}} = 2380 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{MgO}} = 3580 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{H2O}} = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\text{MM}_{\text{H2O}} = 18,01528 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$$

$$\text{MM}_{\text{MgOH2}} = 58,31968 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$$

$$\text{MM}_{\text{MgO}} = 40,3044 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}$$

Lückengrad = Material zu Zwischenvolumen

Berechnung aus Stoffdaten.xlsx --> Richtwerte be.

##### Reaktorabmaße

$$h_s = 70 \text{ mm}$$

Schütthöhe =  $h_s$

$$d_{\text{Reaktorbett}} = 100 \text{ mm}$$

Durchmesser aus Reaktorauslegung mi

$$A_{\text{Reaktorbett}} = d_{\text{Reaktorbett}}^2 \cdot \frac{\pi}{4}$$

$$A_{\text{Reaktorbett}} = 0,007854 \text{ m}^2$$

$$V_{\text{Bett}} = h_s \cdot A_{\text{Reaktorbett}}$$

$$V_{\text{Bett}} = 0,549779 \text{ cm}^3$$

$$\text{Schuett}_{\text{MgOH2}} = \text{Porositaet} \cdot \rho_{\text{MgOH2}}$$

$$\text{Schuett}_{\text{MgOH2}} = 1190 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Schuett}_{\text{MgO}} = \text{Porositaet} \cdot \rho_{\text{MgO}}$$

$$\text{Schuett}_{\text{MgO}} = 1790 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$m_{\text{MgOH2}} = V_{\text{Bett}} \cdot \rho_{\text{MgOH2}}$$

$$m_{\text{MgOH2}} = 1,308473 \text{ kg}$$

##### Volumensänderung (theoretisch)

##### Hydratation

$$V_{\text{Endzustand}} = V_{\text{Bett}} \cdot \frac{\rho_{\text{MgO}}}{\rho_{\text{MgOH2}}}$$

$$V_{\text{Endzustand}} = 0,826978 \text{ cm}^3$$

##### Dehydratation

## Anhang - Auslegung

9 Mrz 2012 11:11:30 - Reaktorauslegung\_Bericht.sm

$$V_{\text{Endzustand}} = V_{\text{Bett}} \cdot \frac{\rho_{\text{MgOH}_2}}{\rho_{\text{MgO}}} \quad V_{\text{Endzustand}} = 0,365495 \text{ dm}^3$$

### Kondensatberechnung

$$n_{\text{MgOH}_2} = \frac{m_{\text{MgOH}_2}}{MM_{\text{MgOH}_2}} \quad n_{\text{MgOH}_2} = 22,436223 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{MgOH}_2}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot MM_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{Kondensat}} = m_{\text{H}_2\text{O}} \quad m_{\text{Kondensat}} = 0,404195 \text{ kg}$$

$$V_{\text{Kondensat}} = \frac{m_{\text{Kondensat}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad V_{\text{Kondensat}} = 404,194838 \text{ mL}$$

### Berechnung der Abmessungen des Kondensatsammlers

$$\text{Hub} = 200 \text{ mm}$$

$$\text{Di}_{\text{Rohr1}} = 8 \text{ mm} \quad \text{DN 8}$$

$$V_{\text{Rohr1}} = \text{Di}_{\text{Rohr1}}^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \text{Hub} \quad V_{\text{Rohr1}} = 10,053096 \text{ mL}$$

$$V_{\text{Rohre\_schmal}} = V_{\text{Rohr1}} \cdot 3 \quad V_{\text{Rohre\_schmal}} = 30,159289 \text{ mL}$$

$$V_{\text{diff}} = V_{\text{Kondensat}} - V_{\text{Rohre\_schmal}} \quad V_{\text{diff}} = 374,035548 \text{ mL}$$

$$V_{\text{Rohr2}} = \frac{V_{\text{diff}}}{2}$$

$$A_{\text{Rohr2}} = \frac{V_{\text{Rohr2}}}{\text{Hub}}$$

$$\text{Di}_{\text{Rohr2}} = \left( \frac{4 \cdot A_{\text{Rohr2}}}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Di}_{\text{Rohr2}} = 34,504958 \text{ mm}$$

$$\text{Di}_{\text{Rohr2\_wahl}} = 16 \text{ mm} \quad \text{DN 16}$$

$$V_{\text{Rohr2\_wahl}} = \text{Di}_{\text{Rohr2\_wahl}}^2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot \text{Hub} \quad V_{\text{Rohr2\_wahl}} = 40,212386 \text{ mL}$$

$$V_{\text{Kondensat\_wahl}} = 2 \cdot V_{\text{Rohr2\_wahl}} + V_{\text{Rohre\_schmal}}$$

$$V_{\text{Kondensat\_wahl}} = 110,584061 \text{ mL}$$

### Strömungsverhältnisse

$$V_{\text{Punkt}} = 1$$

## Anhang - Auslegung

---

9 Mrz 2012 11:11:30 - Reaktorauslegung\_Bericht.sm

$$V\_Punkt := V\_Punkt \cdot \frac{1}{1000 \cdot 60} \quad \frac{\text{liter}}{\text{min}}$$
$$V\_Punkt := V\_Punkt \frac{m^3}{s} \quad V\_Punkt = 1,666667 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{s}$$
$$v\_Luft := 4,92 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s} \quad \text{kinematische Viskosität}$$
$$v\_Gas\_Reaktor := \frac{V\_Punkt}{A\_Reaktorbett} \quad v\_Gas\_Reaktor = 0,002122 \frac{m}{s}$$
$$Re := v\_Gas\_Reaktor \frac{d\_Reaktorbett}{v\_Luft} \quad Re = 4,313142$$

Verweilzeit in der Schüttung

$$Verweilzeit := \frac{h\_s}{v\_Gas\_Reaktor} \quad Verweilzeit = 32,986723 s$$

---

## 4. Berechnung Stoffübertragung

Im Folgenden sind die Berechnungen der Stoffübertragung aufgelistet, zuerst das Modell der „festen Kugel“.

9 Mrz 2012 09:33:31 - Stoffübertragung in der Gasbefeuchtung\_Bericht.sm

Stoffübergang in der Gasbefeuchtung

Vergleiche Kapitel 11 LVA Stoffübertragung TU Graz

Stoffdaten

$$\rho_{N_2\_20} := 1,1885 \frac{kg}{m^3}$$

$$\rho_{H_2O\_20\_l} := 998,21 \frac{kg}{m^3}$$

$$MM_{H_2O} := 18,01528 \frac{gm}{mol}$$

$$\eta_{N_2\_20} := 17,6 \cdot 10^{-6} Pa \cdot s$$

$$\eta_{H_2O\_20} := 1001,6 \cdot 10^{-6} Pa \cdot s$$

$$\nu_{N_2\_20} := 153,1 \cdot 10^{-7} \frac{m^2}{s}$$

$$\nu_{H_2O\_20\_l} := 1,003 \cdot 10^{-6} \frac{m^2}{s}$$

$$\sigma := 0,058719 \frac{N}{m}$$

$$k_{OH} := 0,00065 \frac{mol}{kg \cdot bar}$$

QUELLE = NIST

Wasservolumen in Gaswaschflasche

$$V_{wasser} := 1 L$$

$$D_{wasser} := 10 cm$$

$$T_{wasser} := 20 ^\circ C$$

$$A_{wasser} := \frac{D_{wasser}^2}{4} \cdot \pi \quad A_{wasser} = 0,007854 m^2$$

$$h_{wasser} := \frac{V_{wasser}}{A_{wasser}} \quad h_{wasser} = 12,732395 cm$$

Partikel oder Blasen Berechnung

$$d_{Blase} := 1 mm$$

$$A_O := \pi \cdot d_{Blase}^2 \quad A_O = 3,141593 \cdot 10^{-6} m^2$$

## Anhang - Stoffübergang

9 Mrz 2012 09:33:31 - Stoffübertragung in der Gasbefeuchtung\_Bericht.sm

$$A_{\text{Blase}} := \pi \cdot d_{\text{Blase}}^2$$

$$V_{\text{Blase}} := \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_{\text{Blase}}^3$$

$$V_{\text{Blase}} = 5,235988 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3$$

### Durchfluss Gas

$$V_{\text{gas\_Punkt}} := 1 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

### iterative Gasgeschwindigkeit

$$v_{\text{auftrieb}} := 0,147 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$t_{\text{verweilzeit}} := \frac{h_{\text{wasser}}}{v_{\text{auftrieb}}}$$

$$t_{\text{verweilzeit}} = 0,866149 \text{ s}$$

### Anzahlblaser

$$V_{\text{gas}} := V_{\text{gas\_Punkt}} \cdot t_{\text{verweilzeit}} \quad V_{\text{gas}} = 1,443582 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$m_{\text{gas}} := V_{\text{gas}} \cdot \rho_{\text{N2\_20}} \quad m_{\text{gas}} = 1,715698 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$$

$$m_{\text{wasser}} := V_{\text{wasser}} \cdot \rho_{\text{H2O\_20\_1}} \quad m_{\text{wasser}} = 0,99821 \text{ kg}$$

$$z_{\text{Blasen}} := \frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{Blase}}} \quad z_{\text{Blasen}} = 27570,390107$$

### Dichte in Gas Wassermischung

$$V_{\text{ges}} := (V_{\text{gas}} + V_{\text{wasser}}) \quad V_{\text{ges}} = 0,001014 \text{ m}^3$$

$$m_{\text{ges}} := m_{\text{gas}} + m_{\text{wasser}} \quad m_{\text{ges}} = 0,998227 \text{ kg}$$

$$\text{Anteil}_{\text{vol\_wasser}} := \frac{V_{\text{wasser}}}{V_{\text{ges}}} \quad \text{Anteil}_{\text{vol\_wasser}} = 0,98577$$

$$\text{Anteil}_{\text{gew\_wasser}} := \frac{m_{\text{wasser}}}{m_{\text{ges}}} \quad \text{Anteil}_{\text{gew\_wasser}} = 0,999983$$

$$\rho_{\text{ges}} := \text{Anteil}_{\text{gew\_wasser}} \cdot \rho_{\text{H2O\_20\_1}} + (1 - \text{Anteil}_{\text{gew\_wasser}}) \cdot \rho_{\text{N2\_20}}$$

$$\rho_{\text{ges}} = 998,192864 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

### Äquivalenzdurchmesser

## Anhang - Stoffübergang

9 Mrz 2012 09:33:31 - Stoffübertragung in der Gasbefeuchtung\_Bericht.sm

$$d_e := \left( \frac{6 \cdot V_{\text{Blase}}}{\pi} \right)^{\left( \frac{1}{3} \right)} \quad d_e = 0,001 \text{ m}$$

$$A_{\text{querschnitt}} := d_e^2 \cdot \frac{\pi}{4} \quad A_{\text{querschnitt}} = 7,853982 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$$

$$A_e := \left( 36 \cdot n \right)^{\left( \frac{1}{3} \right)} \cdot V_{\text{Blase}}^{\left( \frac{2}{3} \right)} \quad A_e = 3,141593 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$A_{\text{gas\_ges}} := z_{\text{Blasen}} \cdot A_e \quad A_{\text{gas\_ges}} = 0,086615 \text{ m}^2$$

### Geschwindigkeitsberechnung

$$c_w := 0,6 \quad \text{Annahme für Kugelform}$$

### Kräftegleichgewicht Blase

$$F_w = F_g - F_a \text{ und } F_w = c_w \cdot A_{\text{querschnitt}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v^2$$

$$\rightarrow v = \sqrt{2 \cdot (F_g - F_a) / (c_w \cdot A_{\text{querschnitt}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$F_g := V_{\text{Blase}} \cdot \rho_{\text{ges}} \quad F_g = 5,125471 \cdot 10^{-6} \text{ N}$$

$$F_a := V_{\text{Blase}} \cdot \rho_{\text{N}_2,20} \quad F_a = 6,10265 \cdot 10^{-9} \text{ N}$$

$$v_{\text{auftrieb}} := \sqrt{2 \cdot \frac{(F_g - F_a)}{c_w \cdot A_{\text{querschnitt}} \cdot \rho_{\text{ges}}}}$$

$$v_{\text{auftrieb}} = 0,147535 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\text{korrektur} = \frac{v_{\text{auftrieb}}}{v_{\text{auftrieb}}} \quad \text{korrektur} = 1,00364$$

$$\Delta p := \rho_{\text{ges}} - \rho_{\text{N}_2,20} \quad \Delta p = 997,004364 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

### Kennzahlen Blasenform

$$\text{Re} := v_{\text{auftrieb}} \cdot \frac{d_e}{\nu_{\text{H}_2\text{O}_20_f}} \quad \text{Re} = 147,093827$$

$$\log_{\text{Re}} := \log_{10}(\text{Re}) \quad \log_{\text{Re}} = 2,167594$$

# Anhang - Stoffübergang

9 Mrz 2012 09:33:31 - Stoffübertragung in der Gasbefeuchtung\_Bericht.sm

$$c_{w1} = 0,28 + \frac{5}{Re} + \frac{21}{Re}$$

$$c_{w1} = 0,835028$$

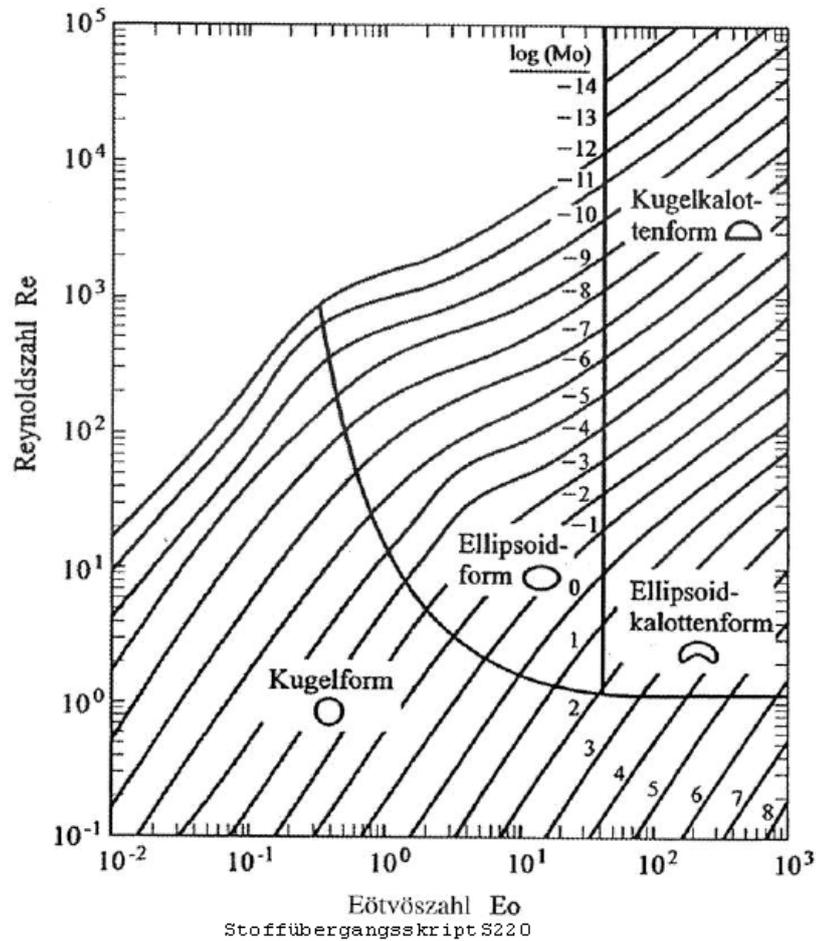
Skript S 223

$$Eo = \sigma \cdot \Delta\rho \cdot \frac{d_e^2}{\sigma}$$

$$Eo = 0,16651$$

$$\log_{10} Eo = \log_{10}(Eo)$$

$$\log_{10} Eo = -0,778561$$



$$Mo = \sigma \cdot \frac{\eta_{H2O,20}^4}{\rho_{H2O,20} \cdot \sigma^3 \cdot \rho_{H2O,20} \cdot \Delta\rho}$$

$$Mo = 4,877701 \cdot 10^{-11}$$

$$\log_{10} Mo = \log_{10}(Mo)$$

4/7

## Anhang - Stoffübergang

9 Mrz 2012 09:33:31 - Stoffübertragung in der Gasbefeuchtung\_Bericht.sm  
log\_Mo=-10,311785

--> Kugelform ist akzeptabel wenn  $\sigma$  richtig verwendet

**relative Feuchte Gas**

$$T_{\text{gas}} := 20 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$p_{\text{umgebung}} := 1 \text{ bar}$$

$$rF := 1$$

**Antoine**

$$A_{293} := 5,40221$$

$$B_{293} := 1838,675 \text{ K}$$

$$C_{293} := -31,373 \text{ K}$$

$$p_s := 10 \left( A_{293} - \frac{B_{293}}{C_{293} + T_{\text{gas}}} \right) \cdot 1 \text{ bar} \quad p_s = 0,023899 \text{ bar}$$

$$aF := \frac{p_s}{R \cdot T_{\text{gas}}} \cdot MM_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\rho_{\text{H}_2\text{O\_saett}} := aF \quad \rho_{\text{H}_2\text{O\_saett}} = 0,017665 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

**c<sub>H2O</sub> = Konzentration Wasser im idealen Gas**

$$c_{\text{H}_2\text{O\_saett}} := \frac{p_s}{p_{\text{umgebung}}} \quad c_{\text{H}_2\text{O\_saett}} = 0,023899 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$$

**Stoffübertragung**

$$H(tt) := k_{\text{OH}} \cdot \exp \left( 1300 \text{ K} \cdot \left( \frac{1}{tt} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right) \right)$$

$$H(T_{\text{gas}}) = 0,0007 \frac{\text{mol}}{\text{kg bar}}$$

aus NIST für Stickstoff Henry's Law data

$$H_{\text{icm}} := \frac{1}{H(T_{\text{gas}})}$$

$$H_{\text{ic}} := \frac{H_{\text{icm}}}{\rho_{\text{N}_2\text{20}}} \quad H_{\text{ic}} = 1201,682277 \text{ m}^3 \frac{\text{bar}}{\text{mol}}$$

$$c_{\text{p\_H}_2\text{O\_unendl\_s}} := H_{\text{ic}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O\_saett}} \quad \text{Skript S.230}$$

$$c_{\text{p\_H}_2\text{O\_unendl\_s}} = 28,719565 \text{ m}^3 \frac{\text{bar}}{\text{mol}}$$

## Anhang - Stoffübergang

9 Mrz 2012 09:33:31 - Stoffübertragung in der Gasbefeuchtung\_Bericht.sm

$$D_{pi} = 2,12 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$$

von Landolt-Börnstein IV/15A,  
Chapter 5.1.3: N<sub>2</sub>(g) in H<sub>2</sub>O(l)

$$c_{H2O} = \frac{p_{H2O}}{R \cdot T_{H2O}}$$

Fourier-Zahl S.226

$$Fo_p = 4 \cdot D_{pi} \cdot \frac{t_{verweilzeit}}{d_e^2}$$

$$Fo_p = 0,007345$$

$$c_{ig00} = 0 \frac{m^3}{m^3}$$

$$\Delta c_{ig\_mittel} = \left( \frac{0,001 - 1}{\ln\left(\frac{0,001}{1}\right)} \right)$$

Formelsammlung S.5

$$\Delta c_{ig\_mittel} = 0,14462$$

$$c_{if00} = 1$$

$$\Delta c = R \cdot \frac{T_{wasser}}{H_{ic}} \cdot \Delta c_{ig\_mittel} - c_{if00}$$

$$\Delta c = -0,999997$$

$$Sc = \frac{v_{H2O} \cdot \rho \cdot f}{D_{pi}}$$

$$Sc = 473,113208$$

$$Re = 147,093827$$

Sh nach Frössling einer umströmten Kugel Skript S88  
hier handelt es sich um einen Feststoff keine Ahnung ob man das verwenden kann??

$$Sh = A \cdot Re^m \cdot Sc^n$$

$$Sh = \beta_{gas} \cdot \frac{L}{D_{pi}}$$

$$Sh = 2 + 0,552 \cdot \sqrt{Re} \cdot Sc^{\left(\frac{1}{3}\right)}$$

$$Sh = 54,166455$$

$$\beta_{gas} = Sh \cdot \frac{D_{pi}}{d_{Blase}}$$

$$\beta_{gas} = 0,000115 \frac{m}{s}$$

$$N_{i\_punkt} = A_{gas\_ges} \cdot \beta_{gas} \cdot \Delta c$$

$$N_{i\_punkt} = -9,946214 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s}$$

$$N_{i\_punkt} = \frac{N_{i\_punkt}}{22,4 \frac{L}{mol}}$$

$$N_{i\_punkt} = -0,000444 \frac{mol}{s}$$

## Anhang - Stoffübergang

---

9 Mrz 2012 09:33:31 - Stoffübertragung in der Gasbefeuchtung\_Bericht.sm

$$N_{i\_inFlasche} = N_{i\_punkt} \cdot t_{verweilzeit} \quad N_{i\_inFlasche} = 0,000385 \text{ mol}$$

$$m_{i\_inFlasche} = N_{i\_inFlasche} \cdot M_{H2O} \quad m_{i\_inFlasche} = 6,928569 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$$

$$a_{F\_inFlasche} = \frac{m_{i\_inFlasche}}{V_{gas\_punkt} \cdot t_{verweilzeit}}$$

nötig

maximal möglich

$$a_F = 0,017665 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$a_{F\_inFlasche} = 0,479957 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Bis zur roten Linie sind die Rechenschritte aller Modell gleich, somit ist in den folgenden Bildern nur der Rechenschritt ab da dargestellt.

In der Reihenfolge

- Modell „Feste Kugel mit laminarer Zirkulation“
- Modell „Feste Kugel ohne laminare Zirkulation“

## Anhang - Stoffübergang

9 Mrz 2012 10:15:33 - Stoffübertragung in der GasbefeuchtungV1\_Bericht.sm

$$Pe'_p := v_{\text{auftrieb}} \cdot \frac{d_e}{D_{pi}}$$

Stofftransport in der dispersen Phase  
Skript S. 233

$$Pe'_p = 69339,622642$$

siehe Diagramm S.234  $\kappa$  bis jetzt unbekannt

$$\zeta_{pi} = 0,35$$

$$x = \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{9}{4} \cdot \pi^2 \cdot Fo_p\right)} \quad x = 0,387942$$

$\zeta$  kann mit dieser Formel berechnet werden

$$Sh_{p\_mittel} := 4 \cdot \frac{v_{\text{Blase}}}{d_e \cdot A_e} \cdot \frac{1}{Fo_p} \cdot \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{9}{4} \cdot \pi^2 \cdot Fo_p\right)}$$

$$Sh_{p\_mittel} = 35,211713$$

$$\beta_{p\_mittel} := Sh_{p\_mittel} \cdot \frac{D_{pi}}{d_e}$$

$$\beta_{p\_mittel} = 7,464883 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$$

$$Bi := \beta \cdot \frac{d_e}{H(T_{\text{gas}}) \cdot D_{pi}}$$

$$N_{i\_punkt} := A_{\text{gas\_ges}} \cdot \beta_{p\_mittel} \cdot \Delta c$$

$$N_{i\_punkt} = -6,465685 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s}$$

$$N_{i\_punkt} := \frac{N_{i\_punkt}}{22,4 \frac{L}{mol}}$$

$$N_{i\_punkt} = -0,000289 \frac{mol}{s}$$

$$N_{i\_inFlasche} := N_{i\_punkt} \cdot t_{\text{verweilzeit}}$$

$$N_{i\_inFlasche} = -0,00025 \text{ mol}$$

$$m_{i\_inFlasche} := N_{i\_inFlasche} \cdot MM_{H2O}$$

$$m_{i\_inFlasche} = -4,50402 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$$

$$aF_{inFlasche} := \frac{m_{i\_inFlasche}}{V_{\text{gas\_Punkt}} \cdot t_{\text{verweilzeit}}}$$

nötig

maximal möglich

$$aF = 0,017665 \frac{kg}{m^3}$$

$$aF_{inFlasche} = -0,312003 \frac{kg}{m^3}$$

Abbildung 4-1: Modell mit laminarer Zirkulation

## Anhang - Stoffübergang

9 Mrz 2012 10:20:36 - Stoffübertragung in der GasbefeuchtungV2Kap\_11\_2\_1\_1A\_Bericht.sm

$\text{Sh}_{p\_mittel} := 4 \cdot \frac{V_{Blase}}{d_e \cdot A_e} \cdot \frac{1}{\text{Fo}_p}$	Version wenn $\text{Fo}_p > \pi/8$
$\text{Sh}_{p\_mittel} := \frac{4 \cdot V_{Blase}}{d_e \cdot A_e \cdot \text{Fo}_p} \cdot \sqrt{1 - \exp(-\pi^2 \cdot \text{Fo}_p)}$	Version für den gesamten Fourierzahl
$\text{Sh}_{p\_mittel} = 24,001653$	
$\beta_{p\_mittel} := \text{Sh}_{p\_mittel} \cdot \frac{D_{pi}}{d_e}$	$\beta_{p\_mittel} = 5,08835 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$
$\text{Bi} := \beta \cdot \frac{d_e}{H(T_{gas}) \cdot D_{pi}}$	
$N_{i\_punkt} := A_{gas\_ges} \cdot \beta_{p\_mittel} \cdot \Delta c$	$N_{i\_punkt} = 4,407258 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{s}$
$N_{i\_punkt} := \frac{N_{i\_punkt}}{22,4 \frac{L}{mol}}$	$N_{i\_punkt} = 0,000197 \frac{mol}{s}$
$N_{i\_inFlasche} := N_{i\_punkt} \cdot t_{verweilzeit}$	$N_{i\_inFlasche} = 0,00017 mol$
$m_{i\_inFlasche} := N_{i\_inFlasche} \cdot M_{H2O}$	$m_{i\_inFlasche} = 3,070113 \cdot 10^{-6} kg$
$aF_{inFlasche} := \frac{m_{i\_inFlasche}}{V_{gas\_Punkt} \cdot t_{verweilzeit}}$	
nötig	maximal möglich
$aF = 0,017665 \frac{kg}{m^3}$	$aF_{inFlasche} = 0,212673 \frac{kg}{m^3}$

Abbildung 4-2: Modell ohne laminarer Zirkulation

## 5. Berechnung Wärmeübertragung

In Kapitel 5 wird die Berechnung der Wärmeübertragung in einer einphasigen Strömung und singulärem Gas gezeigt.

12 Mrz 2012 13:28:44 - Abkühlung iterativ 2012-03-12\_Bericht.sm

Abkühlung pro Meter in einer Leitung mit konstanter Kühlleistung

Iterativ laut VDI - WA Ga8

$$T_{\text{ein}} := 350 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$D_{\text{Rohr}} := 10 \text{ mm}$$

$$L_{\text{Rohr}} := 1 \text{ m}$$

$$T_{\text{umgebung}} := 20 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{\text{wand}} := 40 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$s_{\text{wand}} := 1 \text{ mm}$$

$$A_{\text{wand}} := D_{\text{Rohr}} \cdot \pi \cdot L_{\text{Rohr}}$$

$$A_{\text{querschnitt}} := \frac{D_{\text{Rohr}}^2}{4} \cdot \pi$$

$$A_{\text{querschnitt}} = 7,853982 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$$

Strömungsmedium : Stickstoff

Stoffdaten

$$\rho_{\text{N2}_20} := 1,1496 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{N2}_350} := 0,5876 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$c_{p_{\text{N2}_20}} := 1,041 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$c_{p_{\text{N2}_350}} := 1,08 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\lambda_{\text{N2}_20} := 25,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{m K}}$$

$$\lambda_{\text{N2}_350} := 45,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{W}}{\text{m K}}$$

$$\eta_{\text{N2}_20} := 17,6 \cdot 10^{-6} \text{ (Pa s)}$$

$$\eta_{\text{N2}_350} := 30,31 \cdot 10^{-6} \text{ Pa s}$$

## Anhang - Wärmeübertragung

12 Mrz 2012 13:28:44 - Abkühlung iterativ 2012-03-12\_Bericht.sm

$$v_{N2\_20} := 153,1 \cdot 10^{-7} \frac{m}{s}$$
$$v_{N2\_350} := 560,8 \cdot 10^{-7} \frac{m}{s}$$

$$Pr_{N2\_20} := \eta_{N2\_20} \cdot \frac{c_{p,N2\_20}}{\lambda_{N2\_20}}$$

$$Pr_{N2\_350} := \eta_{N2\_350} \cdot \frac{c_{p,N2\_350}}{\lambda_{N2\_350}}$$

$$Pr_{N2\_20} = 0,715688$$

$$Pr_{N2\_350} = 0,722623$$

### Iterative Näherung

#### konstante Werte

$$A_{wand} = 0,031416 m^2$$

$$T_{ein} = 623,15 K$$

$$V_{N2} := 11 \frac{L}{min}$$

$$m_{N2} := V_{N2} \cdot \rho_{N2\_20}$$

$$m_{N2} = 0,000211 \frac{kg}{s}$$

$$korrektur = 0$$

$$V_{Start} := \frac{m_{N2}}{\rho_{N2\_350}}$$

$$V_{Start} = 0,000359 \frac{m^3}{s}$$

$$v_{start} := \frac{V_{Start}}{A_{querschnitt}}$$

$$v_{start} = 4,566848 \frac{m}{s}$$

#### geschätzte Werte

$$T_{aus} := 113 \text{ } ^\circ C$$

$$T_m := \frac{(T_{ein} + T_{aus})}{2}$$

$$T_m = 231,5 \text{ } ^\circ C$$

$$T_m = 504,65 K$$

## Anhang - Wärmeübertragung

12 Mrz 2012 13:28:44 - Abkühlung iterativ 2012-03-12\_Bericht.sm  
 Stoffdaten Berechnung                      aus Excel Stoffdaten mit Trendlinie

$$v(tt) := \left(1,235587 \frac{m^2}{s \cdot K} \cdot (tt - 0 \text{ } ^\circ C) + 118,016884 \frac{m^2}{s}\right)$$

$$v(tt) := v(tt) \cdot 10^{-7} \qquad v(T_m) = 4,040553 \cdot 10^{-5} \frac{m^2}{s}$$

$$\lambda(tt) := \left(0,059493 \frac{W}{m \cdot K^2} \cdot (tt - 0 \text{ } ^\circ C) + 24,624442 \frac{W}{m \cdot K}\right) \cdot 10^{-3}$$

$$\lambda := \lambda(T_m) \qquad \lambda = 0,038397 \frac{W}{m \cdot K}$$

$$\rho(tt) := \left(4 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K^2} \cdot (tt - 0 \text{ } ^\circ C)^2 - \frac{0,0033}{K} \cdot (tt - 0 \text{ } ^\circ C) + 1,2045\right) \cdot 1 \frac{kg}{m^3}$$

$$\rho := \rho(T_m) \qquad \rho = 0,654919 \frac{kg}{m^3}$$

$$c_p(tt) := \left(4 \cdot 10^{-7} \cdot \left(\frac{tt - 0 \text{ } ^\circ C}{K}\right)^2 - 1 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{tt - 0 \text{ } ^\circ C}{K} + 1,0412\right) \cdot 1 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

$$c_c := c_p(T_m) \qquad c_c = 1,060322 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

$$\eta(tt) := v(tt) \cdot \rho(tt)$$

$$\eta := \eta(T_m) \qquad \eta = 2,646235 \cdot 10^{-5} \text{ s Pa}$$

$$Pr(tt) := \eta(tt) \cdot \frac{c_p(tt)}{\lambda(tt)}$$

$$Pr := Pr(T_m) \qquad Pr = 0,730749$$

$$V(tt) := \frac{m_{N_2}}{\rho(tt)}$$

$$V_v := V(T_m) \qquad V_v = 0,000322 \frac{m^3}{s}$$

$$v(tt) := \frac{V(tt)}{A_{\text{querschnitt}}}$$

$$v := v(T_m) \qquad v = 4,097422 \frac{m}{s}$$

$$Re(tt) := v(tt) \cdot \frac{D_{i \text{ Rohr}}}{\nu(tt)}$$

## Anhang - Wärmeübertragung

12 Mrz 2012 13:28:44 - Abkühlung iterativ 2012-03-12\_Bericht.sm

$$\text{Re} := \text{Re}(T_m) \quad \text{Re} = 1014,074678$$

$$\text{RePrdl}(tt) := \text{Re}(tt) \cdot \text{Pr}(tt) \cdot \frac{D_{i,\text{Rohr}}}{L_{\text{Rohr}}}$$

$$\text{RePrdl} := \text{RePrdl}(T_m) \quad \text{RePrdl} = 7,410337$$

Aus VDI Wärmeatlas

$$\text{Nu} = 4,364$$

$$\alpha(tt) := \text{Nu} \cdot \frac{\lambda(tt)}{D_{i,\text{Rohr}}}$$

$$\alpha(T_m) = 16,756482 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$$

### Leistungsberechnung

$$\Delta T_{\ln} := \frac{(T_{\text{ein}} - T_{\text{aus}})}{\ln\left(\frac{T_{\text{ein}} - T_{\text{wand}}}{T_{\text{aus}} - T_{\text{wand}}}\right)}$$

$$\Delta T_{\ln} = 163,887624 \text{K}$$

$$\Delta T_{\ln} = -109,262376 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P(tt) := \alpha(tt) \cdot A_{\text{wand}} \cdot \Delta T_{\ln}$$

$$P_p := P(T_m)$$

$$P_p = 86,27379 \text{W}$$

Wichtig muss keinen realistische Wert an

### Ausgangstemperatur Berechnung

$$T_{\text{aus1}} := \frac{P_p}{V \cdot \rho \cdot c}$$

$$T_{\text{aus1}} = 112,908354 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{korr} := \frac{T_{\text{aus1}}}{T_{\text{aus}}}$$

$$\text{korr} = 0,999763$$

## Anhang - Wärmeübertragung

---

12 Mrz 2012 13:28:44 - Abkühlung iterativ 2012-03-12\_Bericht.sm

$$\Delta T := T_{\text{ein}} - T_{\text{aus}}$$

$\Delta T = 237 \text{ K}$  pro Meter

## 6. Berechnung Lockerungsgeschwindigkeit

Hier ist die Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit für die Hydratation eingesetzt für die Dehydratation ist nur die Dichte, die Porosität und die Temperatur zu ändern.

9 Mrz 2012 10:33:41 - Lockerungsgeschwindigkeit Hydratation\_Bericht.sm

Lockerungsgeschwindigkeit Festbett für MgO (Hydratation)

$$D_{\text{Reaktor}} = 10 \text{ cm}$$

$$v_{\text{punkt}} = 1 \frac{\text{L}}{\text{min}}$$

$$v_{\text{Reaktor\_leerRohrGeschw}} = \frac{v_{\text{punkt}} \cdot 4}{D_{\text{Reaktor}}^2 \cdot \pi}$$

$$v_{\text{Reaktor\_leerRohrGeschw}} = 0,002122 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\rho_{\text{N2\_20}} = 1,1496 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \eta_{\text{N2\_20}} = 17,6 \cdot 10^{-6} \text{ Pa s}$$

$$\rho_{\text{N2\_300}} = 0,5879 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \eta_{\text{N2\_300}} = 28,62 \cdot 10^{-6} \text{ Pa s}$$

$$m_{\text{N2}} = v_{\text{punkt}} \cdot \rho_{\text{N2\_20}} \quad m_{\text{N2}} = 1,916 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

Stickstoff	Dbc 2						
Druck	bar		1				
Temperatur	°C		20	50	100	200	300
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>		1.1496	1.0426	0.90273	0.711	0.5876
cp	kJ/(kg.K)		1.041	1.042	1.043	1.053	1.07
$\lambda$	1e-3 W/(m.K)		25.6	27.59	30.75	36.72	42.47
$\eta$	1e-6 Pa.s		17.6	18.96	21.1	25.04	28.62
v	1e-7 m <sup>2</sup> /s		153.1	181.8	233.8	351.8	487.1
Pr			0.7156875	0.71606814	0.71568455	0.71805882	0.72105957
							0.72262252

$$v_{\text{punkt\_300}} = \frac{m_{\text{N2}}}{\rho_{\text{N2\_300}}} \quad v_{\text{punkt\_300}} = 3,259058 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

$$v_{\text{Reaktor\_leerRohrGeschw}} = \frac{v_{\text{punkt\_300}} \cdot 4}{D_{\text{Reaktor}}^2 \cdot \pi}$$

$$v_{\text{Reaktor\_leerRohrGeschw}} = 0,00415 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$d_p = 0,1 \text{ mm}$$

aus Script WST S9

$$\Phi = \left( \frac{d_v}{d_s} \right)^2$$

$$\Phi = 0,65$$

für Kalkstein

$$d_{sv} = \Phi \cdot d_p$$

## Anhang - Lockerungsgeschwindigkeit

9 Mrz 2012 10:33:41 - Lockerungsgeschwindigkeit Hydration\_Bericht.sm

### Porositätsberechnung

$$\epsilon := \frac{V_{\text{zwischen}}}{V_{\text{gesamt}}}$$

$$M_{\text{partikel}} := 3 \text{ gm}$$

$$\rho_{\text{MgO}} := 3580 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{MgOH}_2} := 2380 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{partikel}} := \rho_{\text{MgOH}_2}$$

$$D_{\text{Bett}} := 7 \text{ cm}$$

$$h_{\text{Bett}} := 5 \text{ mm}$$

$$V_{\text{bett}} := \frac{D_{\text{Bett}}^2}{4 \cdot \pi} \cdot h_{\text{Bett}}$$

$$\epsilon := 1 - \frac{M_{\text{partikel}}}{\rho_{\text{partikel}} \cdot V_{\text{bett}}}$$

Porosität aus Skript WST S.14

$\epsilon = 0,353471$

$$\epsilon = 0,57$$

### Druckabfall im Festbett

$$Re := \frac{v_{\text{Reaktor leerRohrGeschw}} \cdot \rho_{\text{N}_2\ 300} \cdot d_{\text{sv}}}{\eta_{\text{N}_2\ 300}} \quad Re = 0,005541$$

### für $Re < 1$

$$\Delta p := 180 \cdot h_{\text{Bett}} \cdot \frac{((1 - \epsilon)^2)}{\epsilon^3} \cdot \eta_{\text{N}_2\ 300} \cdot \frac{v_{\text{Reaktor leerRohrGeschw}}}{d_{\text{sv}}^2}$$

$$\Delta p = 25,258057 \text{ Pa}$$

$$Ar := \rho_{\text{N}_2\ 300} \cdot d_{\text{sv}}^3 \cdot \frac{(\rho_{\text{partikel}} - \rho_{\text{N}_2\ 300})^2}{\eta_{\text{N}_2\ 300}}$$

$$Ar = 4,59933$$

## Anhang - Lockerungsgeschwindigkeit

---

9 Mrz 2012 10:33:41 - Lockerungsgeschwindigkeit Hydration\_Bericht.sm

$$U_L := \frac{\eta_{N2\_300}}{\rho_{N2\_300} \cdot d_{sv}} \cdot \left( \sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7 \right)$$

$$U_L = 0,002085 \frac{m}{s}$$

$$\text{Anteil}_{\text{derzeit}} := \frac{v_{\text{Reaktor\_leerRohrGeschw}}}{U_L}$$

$$\text{Anteil}_{\text{derzeit}} = 1,990089$$