



INSTITUT FÜR
ENERGIETECHNIK UND
THERMODYNAMIK
Institute for Energy Systems and Thermodynamics

Diplomarbeit

**Thermochemischer Energiespeicher-
Simulation vier suspendierter Salze in einem
kontinuierlichen Rührreaktor mit einer Anbindung an
einen reversiblen organischen Rankine Kreislauf**

Carried out for the purpose of obtaining the degree of
Master of Science under the lead of

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

at the

Institute of Energy Systems and Thermodynamics,
supervised by

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

Univ.Ass.in Dipl.-Ing. Leisan Mukhametshina

Submitted at Technischen Universität Wien
Faculty of Mechanical and Industrial Engineering

by

Patrick Kaindl, BSc.

Matrikelnummer 01426434

Wien, am 26.10.2023

I confirm, that going to press of this thesis under the term

Master thesis

needs the confirmation of the examination committee.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume. If text passages from sources are used literally, they are marked as such.

I confirm that this work is original and has not been submitted elsewhere for any examination, nor is it currently under consideration for a thesis elsewhere.

I acknowledge that the submitted work will be checked electronically-technically using suitable and state-of-the-art means (plagiarism detection software). On the one hand, this ensures that the submitted work was prepared according to the high-quality standards within the applicable rules to ensure good scientific practice "Code of Conduct" at the TU Wien. On the other hand, a comparison with other student theses avoids violations of my personal copyright.

Vienna, on 26.10.2023

Patrick Kaindl, BSc.

Non-disclosure notice:

I would like to point out that the master thesis contains confidential information and internal company data. Therefore, publication or disclosure of contents to third parties is not permitted without the prior consent of the Institute of Energy Systems and Thermodynamics.

Vorwort

Zuallererst möchte ich mich bei meiner Partnerin Valerie bedanken, die mich in all den Jahren so tatkräftig unterstützt hat und die mir auch in schweren Zeiten immer zur Seite gestanden ist.

Weiters möchte ich auch meinen Eltern und auch Schwiegereltern für die emotionale und vor allem finanzielle Unterstützung über die letzten Jahre danken.

Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Professor Andres WERNER, der es mir ermöglicht hat, an diesem Projekt mitwirken zu dürfen.

Zu guter Letzt geht auch ein Dank an meine Betreuerin Leisan MUKHAMETSHINA für die Betreuung und auch die Unterstützung während der Diplomarbeit.

Abstract

Due to the effects of climate change, energy storage has become increasingly important over the past years. There are several methods to store energy and one of them is the thermochemical energy storage which is investigated in this thesis. With this technology it is possible to harvest waste heat not in the moment of occurrence, but in a moment when it is needed. Another major advantage of such a system is the very high energy density and the long storage period.

The aim of this thesis is to model and simulate the process of charging and discharging using a continuous stirred reactor, with the possibility to switch between four different thermochemical materials. The working principle of a thermochemical energy storage is to use heat for an endothermic reaction where a salt gets dehydrated. The dehydrated salt can then be rehydrated where heat is released through an exothermic reaction. The charging step describes the storing of the energy through dehydration of the water within the material. The materials used in this thesis are boric acid, calcium chloride dihydrate, copper sulphate pentahydrate, and potassium carbonate sesquihydrate for the charging step and metaboric acid, calcium chloride anhydrate, copper sulphate monohydrate and potassium carbonate anhydrate for the discharging step.

The base of this work was made by another student in a previous thesis where a simulation with boric acid/ metaboric acid and calcium chloride dihydrate/ anhydrate was researched. Since other salts should also be investigated the existing simulation had to be revised. The layout for the simulation was made after the units got adapted in a way that one can switch between the preferred chemical reaction pairs. Additionally, in this work the simulation of a reversible organic Rankine cycle (r-ORC) was studied. The energy for the reaction is fed to the TCES-reactor by the r-ORC (heat pump mode) in the charging stage. In the discharging stage, the heat from the exothermic reaction is harvested from the TCES-reactor back to the r-ORC (ORC mode). Furthermore, research was done on an optimization of the processes with heat integration. Based on the simulations of the basic processes as well as the heat integrated ones, one can see that the systems using boric acid and copper sulphate, are not the preferred choice for a layout used in this thesis. The reason for this is, that the energy required for the dehydration is very high and the released energy from the rehydration is very low. Both remaining materials were compared to each other using the overall energy demand. Potassium carbonate has 17.15 % less energy demand than calciumchlorid.

Kurzfassung

Durch die Folgen des Klimawandels wurde die Nutzung von thermochemischen Energiespeichern in den letzten Jahren immer wichtiger. Es gibt mehrere Methoden, um Energie zu speichern. Eine davon ist die thermochemische Energiespeicherung, an der in dieser Arbeit geforscht wird. Durch diese Technologie ist es möglich, überschüssige Energie zu speichern, und zu einem späteren Zeitpunkt zu nutzen, wenn sie gebraucht wird.

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, ein System mit einem kontinuierlichen Rührreaktor für den Lade- bzw. den Entladeprozess zu simulieren, bei dem man zwischen vier verschiedenen thermochemischen Materialien wählen kann. Das Funktionsprinzip eines thermochemischen Energiespeichers besteht darin, Wärme für eine endotherme Reaktion zu nutzen, bei der ein Salz dehydratisiert wird. Das dehydratisierte Salz kann anschließend wieder hydratisiert werden, wodurch Wärme durch eine exotherme Reaktion freigesetzt wird. Der Ladeprozess beschreibt das Dehydrieren der Materialien, wodurch die Energie im Material gespeichert wird. Die dabei verwendeten Materialien sind Borsäure, Calciumchlorid-Dihydrat, Kupfersulfat-Pentahydrat und Kaliumkarbonat-Sesquihydrat für den Ladeprozess und Metaborsäure, Calciumchlorid-Anhydrat, Kupfersulfat-Monohydrat und Kaliumkarbonat-Anhydrat für den Entladeprozess.

Die Grundlage dieser Arbeit wurde von einem anderen Studenten in einer früheren Arbeit erstellt, in der eine Simulation der Prozesse mit Borsäure/Metaborsäure und Calciumchlorid Dihydrat/Anhydrat erforscht wurde. Da zusätzlich noch weitere Salze untersucht werden sollen, mussten die Simulationen angepasst werden. Nachdem die Einheiten für die Simulation dahingehend überarbeitet wurden, dass man zwischen den Materialien wechseln kann, wurde das Layout für die Simulation aufgebaut. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit die Simulation eines reversiblen organischen Rankine Kreislaufes (r-ORC) untersucht. Die notwendige Energie für die Reaktion im Ladebetrieb wird dabei durch den r-ORC (Wärmepumpenbetrieb) in den TCES-Reaktor eingebracht. Beim Entladebetrieb wird die Wärme der exothermen Reaktion vom TCES-Reaktor zurück in den r-ORC (ORC Modus) übertragen. Weiters wurde an einer Optimierung der Prozesse durch Wärmeintegration geforscht. Durch die Simulationen der einfachen Prozesse, sowie der Prozesse mit Wärmeintegration konnte festgestellt werden, dass die Stoffsysteme mit Borsäure und Kupfersulfat für den in dieser Arbeit beschriebenen Aufbau nicht effizient genutzt werden können, da der für die Umwandlung benötigte Energiebedarf sehr groß ist und der bei der Hydratisierung freigesetzte Wärmestrom sehr gering ausfällt. Die beiden verbleibenden Systeme Kaliumkarbonat und Calciumchlorid wurden anhand des benötigten Energiebedarfs gegenübergestellt, wobei festgestellt wurde, dass Kaliumkarbonat um 17.15 % weniger Energiebedarf bei gleicher abgegebener Leistung, als Calciumchlorid aufweist.

Acknowledgements

The results presented in this thesis are part of the project “**RESTORE - Renewable Energy based seasonal Storage Technology in Order to Raise Environmental sustainability of DHC**” funded by European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 101036766



Horizon 2020
European Union Funding
for Research & Innovation



INSTITUT FÜR
ENERGIETECHNIK UND
THERMODYNAMIK
Institute for Energy Systems and Thermodynamics

TU WIEN
Institute of Energy Systems and
Thermodynamics
Getreidemarkt 9/E302
A-1060 Wien



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

TU WIEN
Institute of Chemical, Environmental and
Bioscience Engineering
Getreidemarkt 9/E166
A-1060 Wien

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHER HINTERGRUND	3
2.1	ÜBERBLICK ÜBER THERMOCHEMISCHE SPEICHER	3
2.2	VERWENDETE THERMOCHEMISCHE MATERIALIEN.....	5
2.3	DER REAKTOR.....	12
2.4	UMWANDLUNG VON WÄRME IN ARBEIT	14
2.5	NOVEC™649.....	15
3	BESCHREIBUNG DER PROZESSE	17
3.1	DER LADEPROZESS	17
3.2	DER ENTLADEPROZESS	18
3.3	WÄRMEINTEGRATION	20
4	ARBEITEN MIT IPSEPRO	21
4.1	DIE SOFTWARE IPSEPRO.....	21
4.2	ÜBERARBEITEN DER BIBLIOTHEK	22
4.3	UNITS.....	25
5	SIMULATION IN PSE	31
5.1	SIMULATIONEN MIT H_3BO_3 - HBO_2	32
5.2	SIMULATIONEN MIT $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ / $CaCl_2$	40
5.3	SIMULATIONEN MIT $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ / $CuSO_4$	46
5.4	SIMULATIONEN MIT $K_2CO_3 \cdot 32H_2O$ / K_2CO_3	52
5.5	VERGLEICH DER LADEPROZESSE	58
5.6	VERGLEICH DER ENTLADEPROZESSE.....	60
5.7	VERGLEICH DER LADEPROZESSE MIT WÄRMEINTEGRATION.....	62
5.8	VERGLEICH DER ENTLADEPROZESSE MIT WÄRMEINTEGRATION.....	65
5.9	KOMBINIERTES SYSTEM DER EINFACHEN PROZESSE	66
6	ERGEBNISSE DER SIMULATIONEN	70
6.1	$K_2CO_3 \cdot 32H_2O$ / K_2CO_3	71
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	76
8	NOTATION	78
8.1	SYMBOLS	78
8.2	ABKÜRZUNGEN	79
9	TABELLENVERZEICHNIS	81
10	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	84
11	LITERATURVERZEICHNIS	87
12	ANHANG	92

1 Einleitung

Aufgrund der voranschreitenden Erwärmung der Erdatmosphäre, ist es notwendig eine Verringerung, der von der Menschheit ausgestoßenen Treibhausgase zu erzielen. Trotz eines Rückganges von ausgestoßenem Kohlenstoffdioxid um 5.6 % im Jahr 2020, welcher auf die weltweiten Restriktionen durch die Covid-19 Pandemie zurückzuführen ist, lag die globale Durchschnittstemperatur 1.11 °C über dem Durchschnittswert von 1850-1900 [1]. Somit ist klar, dass wir neue Technologien benötigen, um die Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur auf 1.5 °C zu beschränken [2].

Ein wichtiger Schritt in die richtige Richtung ist die Nutzung von erneuerbaren Energien. Leider gibt es bei vereinzelt Methoden auch Nachteile bei der Nutzung, und zwar die Abhängigkeit vom vorliegenden Wetter. Windräder können in einem passenden Windgeschwindigkeitsbereich effizient Strom produzieren. Wenn der Wind jedoch zu stark ist, werden diese zum Schutz abgestellt [3]. Durch PV-Paneele kann nur effizient Strom produziert werden, wenn die Sonne scheint und auch im optimalen Winkel zur Panelfläche steht [4].

Es bedarf also auch Technologien um die Phasen, in denen die erneuerbaren Energien nicht genutzt werden können, ohne den Einsatz von fossilen Brennstoffen, zu überbrücken. Weiters rückt auch die Optimierung gewisser Prozesse immer weiter in den Fokus. Hierbei ist die Nutzung von Abwärme gemeint, die in der Industrie oder bei anderen Prozessen entsteht und ohne weitere Nutzung an die Umgebung abgegeben wird. Ein Beispiel für solch eine Abwärmennutzung kann, wie in [5] beschrieben wird, die Nutzung der Restwärme im Abgas eines Öltankers sein, die zur Wirkungsgradsteigerung des gesamten Antriebsprozesses beiträgt.

Wie in [6] beschrieben, stellt der thermische Energiespeicher eine Kombination der Speicherung von überschüssiger Energie und der Nutzung von Prozessabwärme dar. Bei thermischen Energiespeichern muss man zwischen sensiblen, latenten und thermochemischen Speichern unterscheiden. Beim ersten, dem sensiblen, wird ein Medium zum Beispiel Wasser erwärmt und die Energie bleibt somit in diesem Medium für eine gewisse Zeit gespeichert. Der latente Energiespeicher nutzt die Umwandlung der Phasen eines Mediums zur Speicherung. Dabei wird ein Stoff zum Beispiel vom festen in den flüssigen, oder vom flüssigen in den gasförmigen Zustand überführt und die Energie somit gespeichert. Der letzte thermische Energiespeicher, der vorhin genannt wurde, ist der thermochemische und wird im Kapitel 2 genauer beschrieben [6].

Mit einem thermochemischen Energiespeicher soll es in Zukunft möglich sein, die überschüssige Energie zu speichern und zu einem späteren Zeitpunkt wieder abzurufen. Das Prinzip dahinter ist, Wärme für endotherme Dissoziationsreaktionen zu nutzen, um aus chemischen Materialien das darin gebundene Wasser auszutreiben. Für diesen Vorgang wird die zugeführte Energie eingesetzt. Wenn der Bedarf nach dieser Energie vorhanden ist, kann diese Energie (Wärme) durch eine umgekehrte Reaktion,

die nun exotherm ist, wieder freigegeben werden.

Das H2020 RESTORE- Projekt, durch welches diese Arbeit ermöglicht wurde, beschäftigt sich mit der Lösungsfindung, um erneuerbare Energiesysteme besser in Fernwärme- bzw. Fernkältenetze einbinden zu können. Weiters ist dieses Projekt stark in die Entwicklung von thermochemischen Energiespeichern in Kombination mit einer Wärmepumpe und einem ORC- Kreislauf involviert [7]. Da diese Technologie bis jetzt hauptsächlich im Labor erforscht wurde, soll diese Arbeit dazu dienen, eine Hilfestellung für die Wahl der verwendeten Materialien zu bieten. Dazu wurden vier Materialien auf der Basis von Laborversuchen ausgewählt, die es in Simulationen zu erproben gilt. Aufgrund der Ergebnisse dieser Simulationen, soll dann ein größerer kontinuierlicher Reaktor und Prüfstand ausgelegt werden und für Versuchsreihen in Betrieb genommen werden. Bei den hydratisierten Materialien handelt es sich um Borsäure, Calciumchlorid-Dihydrat, Kupfersulfat-Pentahydrat und Kaliumkarbonat-Sesquihydrat. Nachdem aus diesen Stoffen das gebundene Wasser ausgetrieben wurde, entstehen Metaborsäure, Calciumchlorid-Anhydrat, Kupfersulfat-Monohydrat und Kaliumkarbonat-Anhydrat.

Bei dem Reaktor, in dem die Reaktionen stattfinden sollen, handelt es sich um einen kontinuierlichen Rührreaktor. Dieser wird im Kapitel 2, Abschnitt 2.3 näher beschrieben und soll eine Leistung von 1 kW aufweisen und wird sowohl für den Ladeprozess (dehydrieren), als auch den Entladeprozess (hydrieren) verwendet. Weiters ist ein Wärmekraftprozess an den Reaktor angeschlossen, um den Reaktor im Ladebetrieb mit der notwendigen Energie zu beschicken und im Entladebetrieb die generierte Energie wieder nutzbar zu machen.

Damit nun die einzelnen Stoffe untereinander verglichen werden können, war es notwendig die Simulationen für jedes einzelne Material durchzuführen. Hierbei sind die umgesetzten Mengen der hydratisierten und dehydratisierten Form wichtige Werte. Auch der Energiebedarf für die Vorheizung oder die durch Kondensation oder Kühlung abgegebenen Wärmeströme fließen in die Evaluierung nach dem effizientesten System ein. Die Beschreibung dieser Prozesse erfolgt in Kapitel 3.

Die Simulationen wurden mit der Software IPSEpro von der Firma SimTech GmbH, durchgeführt. Zuerst wurden jeweils die Prozesse ohne Wärmeintegration simuliert. Um jedoch die Effizienz der einzelnen Systeme zu steigern, wurden auch Simulationen von prozessintegrierten Modellen mit verringertem Heiz- und Kühlbedarf durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse dieser Simulationen wurde ein Salz (thermochemischer Energiespeicher) gewählt, das als optimal für diese Anwendung gilt. In Kapitel 4 wird eine kurze Beschreibung der verwendeten Software gegeben, weiters sind dort die Anpassungen der Modelleinheiten zu finden. In Kapitel 5 werden die Simulationsmodelle umfangreich beschrieben und in Kapitel 6 findet man eine Gegenüberstellung der einzelnen Materialsysteme, sowie die Wahl jenes, welches für diese Anwendung am besten geeignet ist.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Überblick über thermochemische Speicher

In diesem Kapitel geht es um die detaillierte Beschreibung des thermochemischen Energiespeichers. Dieser zählt zu der Gruppe der thermischen Speicher und basiert auf einer reversiblen chemischen Reaktion oder einem reversiblen Sorptionsprozess. Die eigentliche Speicherung der Energie erfolgt in diesem Fall durch Verwertung der Reaktionsenthalpie und kann durch die folgende verallgemeinerte Reaktionsgleichung beschrieben werden:



In [8] wird beschrieben, dass durch Zufuhr von Energie in das System die gasförmige Komponente C aus dem Material A ausgetrieben wird und sich somit das feste Material B bildet. Läuft die Reaktion in diese Richtung ab, so wird dieser Vorgang als Ladeprozess bezeichnet, weil der thermochemische Speicher geladen wird. Wird jedoch das Material B mit dem flüssigen Stoff C zusammengeführt, so läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ab und es wird das Material B unter Freisetzung von Energie zum Material A umgewandelt. In diesem Fall wird der Vorgang als Entladeprozess bezeichnet [8].

Damit die Vorgehensweise eines solchen Systems, wie es in [9] beschrieben wird, vereinfacht beschrieben werden kann, wird sich an dieser Stelle der Abbildung 2.1 bedient. Hierbei wird im Reaktor 1 der Ladeprozess und im Reaktor 2 der Entladeprozess dargestellt. Beim Laden wird somit unter Zufuhr von Energie das Material A, durch Verdampfen des Materials C, zum Material B umgewandelt. Die für eine Reaktion notwendige Energie kann dabei auf mehrere Arten in den Reaktor eingebracht werden. Für das in dieser Arbeit beschriebene System wird ein organisches Wärmeträgermedium durch eine Heizspirale gepumpt, wodurch die notwendige Wärme an das thermochemische Material abgegeben wird. Das nun entstandene Material B kann nun so lange gelagert werden, bis es wieder Bedarf an Energie gibt. An diesem Punkt stehen 2 Möglichkeiten, in Bezug auf die Nutzung des Entladeprozesses, zur Verfügung. Entweder man nutzt denselben Reaktor, in dem der Ladeprozess stattgefunden hat, auch für den Entladeprozess, dann muss man die Reaktion in einem Chargenverfahren ablaufen lassen und eine getrennte Lagerung der einzelnen Materialien direkt beim Reaktor realisieren. Wird jedoch ein zweiter Reaktor verwendet, kann sich dieser auch an einem anderen Standort im Vergleich zum ersten Reaktor befinden. In diesem Fall müssen Material B und C zu den Reaktoren transportiert werden [9].

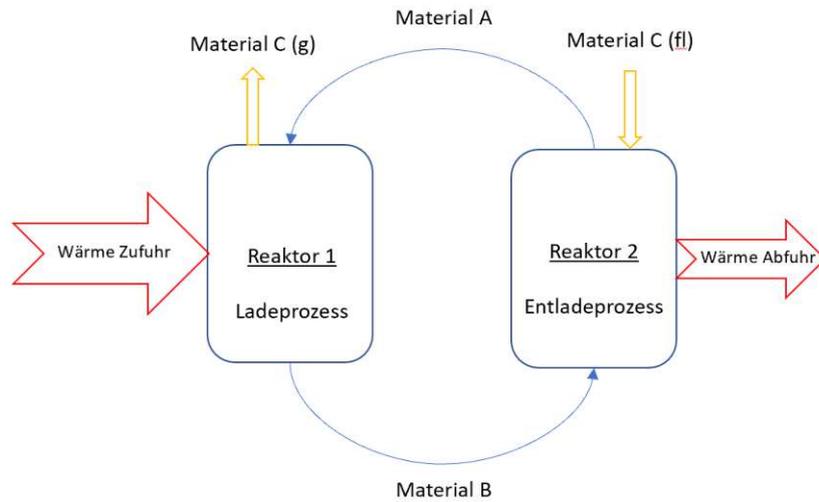


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung eines TCES-Systems in Anlehnung an [9].

Wie die Autoren in [10] beschreiben, ist ein weiterer, nicht unbeachtlicher Vorteil eines TCES, die Flexibilität und die Dauer der Energiespeicherung. In der Literatur wird beschrieben, dass man mit dieser Art der Speicherung sogar saisonal, d.h. auch über mehrere Monate hinweg, Energie speichern kann. Der vorliegende Energieverlust an die Umgebung ist nicht wie bei sensiblen Energiespeichern durch das erste Gesetz der Thermodynamik begründet, sondern ist davon abhängig wie gut man den Reaktanten vom Speichermedium separieren kann. Somit könnte man unter den idealen Voraussetzungen die Energie auch auf unbestimmte Zeit speichern [10].

Weiters ist auch zu erwähnen, dass die Energiespeicherdichte bei TCES, viel größer ist als bei sensiblen Speichern. Auch sind hierbei die Arbeitstemperaturen nicht uninteressant. Die folgende Tabelle soll zeigen in welchen Bereichen sich die unterschiedlichen Systeme hinsichtlich der theoretischen Energiespeicherdichte und der Arbeitstemperaturen bewegen. Als Beispiel für einen TCES wird hier ein System mit Borsäure/Boroxid als Reaktionsmedien gezeigt, welches auch Teil der Simulation ist.

Typ	Material	Energiespeicherdichte	Temperaturbereich
Sensibler TES	Wasser bei 50 °C	206 MJ/m ³	50 °C
Latenter TES	NaF	2031 MJ/m ³	996 °C
TCES	H ₃ BO ₃	2238 MJ/m ³	90-<200 °C

Tabelle 2.1 Vergleich theoretischer Speichersysteme bezüglich Energiespeicherdichte und Arbeitstemperatur. [11]

Die Nutzungsweise der chemischen Materialien, die für diese Arbeit herangezogen wurde, ähnelt jener welche in [12] beschrieben wird. Dabei werden ebenfalls Salze in einem Thermoöl suspendiert. Dieses nun entstandene Gemisch ist das sogenannte thermochemische Material und wird in weiterer Folge mit

TCM abgekürzt. Bezugnehmend auf Abbildung 2.1 entspricht das Material 1 dem in dieser Arbeit benannten TCM1 und das Material B dem TCM2. Die verwendeten TCMs, sowie die verwendeten Thermoöle werden in Abschnitt 2.2 beschrieben. Das bei der Dehydrierung des Materials A ausgetriebene Material C, ist bei dem vorliegenden System, Wasserdampf.

2.2 Verwendete thermochemische Materialien

In dieser Arbeit wurden Modelle mit vier unterschiedlichen TCM simuliert. Diese TCM sind in der folgenden Tabelle 2.2 mit Namen und Summenformel benannt.

Die Reaktionstemperaturen in den folgenden Kapiteln beziehen sich bei allen Stoffen außer Calciumchlorid auf 1 atm. Der Grund dafür ist jener, dass die Maximaltemperatur von 169 °C für das Wärmeträgerfluid im ORC- Kreislauf sonst überschritten werden würde, siehe Abschnitt 2.5. Damit die Reaktion dennoch funktionieren kann muss hierbei der Druck auf unter 1 atm reduziert werden. In dieser Arbeit wird jedoch nicht weiter auf die Druck- Temperaturabhängigkeit eingegangen.

TCM 1 (hydratisiert)		TCM 2 (dehydratisiert)		verwendetes Thermoöl
Borsäure	H_3BO_3	Metaborsäure	HBO_2	FRAGOLTHERM® Q-32-N
Kupfersulfat Pentahydrat	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Kupfersulfat Monohydrat	$CuSO_4 \cdot H_2O$	FRAGOLTHERM® Q-32-N
Calciumchlorid Dihydrat	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Calciumchlorid	$CaCl_2$	Sonnenblumenöl
Kaliumkarbonat Sesquihydrat	$K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$	Kaliumkarbonat	K_2CO_3	FRAGOLTHERM® Q-32-N

Tabelle 2.2 Namen und Summenformeln der verwendeten TCMs und Bezeichnung der Thermoöle.

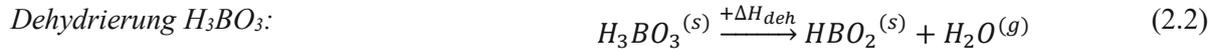
2.2.1 H_3BO_3 / HBO_2

Das erste Materialsystem, welches hier beschrieben wird, ist jenes mit Borsäure H_3BO_3 . Wie in [13] beschrieben wird, besteht die Möglichkeit den Wasserstoff komplett aus der Borsäure auszutreiben. Für die Anwendung in diesem System, reicht es jedoch die Reaktion nur bis zu dem Zwischenprodukt, Metaborsäure HBO_2 , ablaufen zu lassen. Das nun durch die Dehydrierung entstandene Salz kommt in seiner Form, abhängig von der Temperatur, in drei verschiedenen Varianten vor [13].

Bei einer Temperatur von 80-100 °C liegt die orthorhombische Form der Metaborsäure vor [13, 14]. Durch weiteres Erhitzen des Stoffes auf Temperaturen um die 130-140 °C bildet sich die Polymerkette

der monoklinischen Metaborsäure, diese wird auch β -Phase genannt und hebt sowohl die Dichte als auch die Schmelztemperatur des Stoffes an [13, 15]. Ab 140 °C bildet sich schlussendlich die kubische γ -Phase aus, welche eine tetraedrische Struktur mit hoher Dichte aufweist. [13, 16]

Die in diesem System vorliegenden Reaktionen werden in den folgenden Gleichungen beschrieben:



Die Reaktionsenthalpie für die Dehydrierung bzw. für die Hydrierung setzt sich wie folgt zusammen:

$$\Delta H_{deh,BA}(T_r, p_r) = \Delta_f H_{HBO_2}(T_r) + \Delta_f H_{H_2O}(T_r, p_r) - \Delta_f H_{H_3BO_3}(T_r) \quad (2.4)$$

Die Reaktionsenthalpie der gesamten Reaktion setzt sich nämlich aus den Formationsenthalpien $\Delta_f H$ der einzelnen Reaktanten und Produkte zusammen. Diese wiederum werden durch die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ und der molaren Enthalpie H des jeweiligen Stoffes gebildet, wie durch die Gleichungen 2.5 bis 2.7 gezeigt wird.

$$\Delta_f H_{HBO_2}(T_r) = \Delta_f H^0_{HBO_2} + H_{HBO_2}(T_r) \quad (2.5)$$

$$\Delta_f H_{H_2O}(T_r, p_r) = \Delta_f H^0_{H_2O} + H_{H_2O}(T_r, p_r) \quad (2.6)$$

$$\Delta_f H_{H_3BO_3}(T_r) = \Delta_f H^0_{H_3BO_3} + H_{H_3BO_3}(T_r) \quad (2.7)$$

Die Standardbildungsenthalpien der an den Reaktionen teilnehmenden Stoffe sind bezogen auf eine Temperatur von 25 °C und können aus dem Chemistry Webbook vom National Institute of Standards and Technology (NIST) entnommen werden. In Tabelle 2.3 werden diese für die in diesem System beschriebenen Stoffe dargestellt.

Reaktionsteilnehmer	$\Delta_f H^0$
H_3BO_3	-1093.99 kJ/mol
HBO_2	-802.78 kJ/mol
H_2O	-285.83 kJ/mol

Tabelle 2.3 Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer nach [17].

Die molare Enthalpie H ist für die Borsäure bzw. Metaborsäure von der Temperatur abhängig. Die Formeln für die Berechnungen finden sich ebenfalls in [17] und lauten wie folgt:

$$H_{H_3BO_3}: \quad H_{H_3BO_3} = A * t + B * \frac{t^2}{2} + C * \frac{t^3}{3} + D * \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H + \Delta_f H^0_{H_3BO_3} \quad (2.8)$$

$$H_{HBO_2}: \quad H_{HBO_2} = A * t + B * \frac{t^2}{2} + C * \frac{t^3}{3} + D * \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H + \Delta_f H^0_{HBO_2} \quad (2.9)$$

$$t = \frac{(K)}{1000}$$

Koeffizient	Werte für H_3BO_3	Werte für HBO_2
A	40.82396	179.5823
B	195.2296	-477.6580
C	-86.64855	719.8781
D	13.60210	-327.8440
E	-0.919735	-3.376933
F	-1117.203	-852.1553
H	-1093.99	-802.78

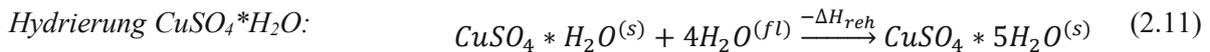
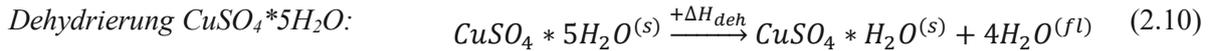
Tabelle 2.4 Werte der Koeffizienten zur Berechnung der molaren Enthalpie laut [17].

2.2.2 $CuSO_4 \cdot 5H_2O / CuSO_4 \cdot H_2O$

Das zweite Stoffsystem, welches hier beschrieben wird, ist Kupfersulfat Pentahydrat $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Wie in [18] erwähnt wird, weist Kupfersulfat insgesamt drei Hydratverbindungen auf. Kupfersulfat Pentahydrat ist dabei die am häufigsten vorkommende Verbindung. Neben dem Pentahydrat gibt es auch noch Kupfersulfat Trihydrat $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ und Kupfersulfat Monohydrat $CuSO_4 \cdot H_2O$. Die Dehydrierung zu den einzelnen Hydratverbindungen passiert bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei 95 °C passiert die Umwandlung von Kupfersulfat Pentahydrat zu Kupfersulfat Trihydrat. Ab ca. 116 °C

werden zwei weitere Wassermoleküle ausgetrieben und es bildet sich der Stoff Kupfersulfat Monohydrat aus. Bei 200 °C wird schlussendlich auch das letzte Wassermolekül ausgetrieben und es bildet sich reines Kupfersulfat CuSO_4 . [18]

Da in dieser Arbeit das System mit Pentahydrat und Monohydrat vereinfacht beschrieben wird, werden die Zwischenreaktionen von Penta- zu Trihydrat und von Tri- zu Monohydrat nicht betrachtet. Daher ergeben sich die Reaktionen wie folgt:



Da jedoch für die Berechnung der Enthalpie des hydratisierten Kupfersulfates keine Formeln in der Literatur zu finden waren, wurden diese auf eine andere Art berechnet. Zuerst wurden die Enthalpien für gasförmiges Wasser und reines Kupfersulfat aus NIST [17] gesucht und ausgegeben. Im Anschluss dazu wurde mittels HSC Chemistry 10, einem Programm, mit dem man sich Enthalpien ausgeben lassen kann, die Reaktionsenthalpien von Kupfersulfat Pentahydrat und Monohydrat ermittelt. Danach wurden die Enthalpien des gasförmigen Wassers, mit der jeweiligen Menge an Wassermolekülen, die im hydratisierten Zustand gebunden sind, multipliziert (Pentahydrat...5, Monohydrat...1). Um nun die Gesamtenthalpie des gewünschten Stoffes zu erhalten, wurden alle Werte addiert. Die Gleichung 2.12 zeigt die Vorgehensweise für Kupfersulfat Pentahydrat bei 10 °C.

$$H^0_{\text{CuSO}_4} = -771.485 \text{ kJ/mol} \quad H^0_{\text{H}_2\text{O}}^{(g)} = -243.329 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_{R, \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}^{(s)} = -296.194 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = H^0_{\text{CuSO}_4} + 5 * H^0_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{R, \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \quad (2.12)$$

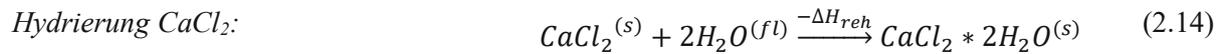
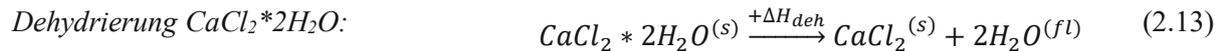
2.2.3 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / CaCl_2

Ein weiteres Materialsystem, welches in dieser Arbeit näher untersucht wird, ist Calciumchlorid Dihydrat. Dieses Salz ist stark hygroskopisch und kann bis zu sechs Wassermoleküle aufnehmen [19]. Da bei dem in dieser Arbeit beschriebenen System nur die Reaktionen zwischen Dihydrat und Anhydrat auftreten, wird hier nicht näher auf die anderen Hydrate eingegangen.

Durch die Autoren von [20] wird beschrieben, dass man eine Temperatur von mindestens 115 °C benötigt, um das im Calciumchlorid Dihydrat gebundene Wasser zu dehydrieren. Dabei wird jedoch nur ein Wassermolekül aus dem Stoff ausgetrieben. Wird dann die Temperatur weiter erhöht, auf einen Bereich zwischen 175-210 °C, so erhält man das gewünschte Calciumchlorid CaCl_2 . [20]

Zur Vereinfachung wird in dieser Arbeit die Reaktion direkt von Dihydrat zu Anhydrat verwendet.

Daher ergeben sich die Reaktionsgleichungen wie folgt:



Die Reaktionsenthalpie für die Dehydrierung bzw. für die Hydrierung setzt sich wie folgt zusammen:

$$\Delta H_{deh, \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}(T_r, p_r) = \Delta_f H_{\text{CaCl}_2}(T_r) + 2 * \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}(T_r, p_r) - \Delta_f H_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}(T_r) \quad (2.15)$$

Damit man nun die Reaktionsenthalpie ΔH für die Dehydrierung und die Hydrierung berechnen kann, muss man zuerst die einzelnen vorkommenden Terme der Gleichung verstehen. Die Reaktionsenthalpie der gesamten Reaktion setzt sich nämlich aus den Formationsenthalpien $\Delta_f H$ der einzelnen Reaktanten und Produkte zusammen. Diese wiederum werden durch die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ und der molaren Enthalpie H des jeweiligen Stoffes gebildet, wie durch die Gleichungen 2.16 bis 2.18 gezeigt wird.

$$\Delta_f H_{\text{CaCl}_2}(T_r) = \Delta_f H^0_{\text{CaCl}_2} + H_{\text{CaCl}_2}(T_r) \quad (2.16)$$

$$\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}(T_r, p_r) = \Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{H}_2\text{O}}(T_r, p_r) \quad (2.17)$$

$$\Delta_f H_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}(T_r) = \Delta_f H^0_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + H_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}(T_r) \quad (2.18)$$

Die Standardbildungsenthalpien der an den Reaktionen teilnehmenden Stoffe sind bezogen auf eine Temperatur von 25 °C und können aus dem Chemistry Webbook vom National Institute of Standards and Technology (NIST) entnommen werden. In Tabelle 2.5 werden diese für die in diesem System beschriebenen Stoffe dargestellt.

Reaktionsteilnehmer	$\Delta_f H^0$
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-1403.9 kJ/mol
CaCl_2	-795.80 kJ/mol
H_2O	-285.83 kJ/mol

Tabelle 2.5 Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer nach [17].

Die molare Enthalpie H für Calciumchlorid Anhydrat wird auch wie in 2.2.1 mit der Formel von [17] berechnet. Die Berechnung für die Enthalpie des Calciumchlorid Dihydrates erfolgt über das Integral der spezifischen Wärmekapazitäten über die Temperatur wie in [21] beschrieben. Daraus ergeben sich die Formeln wie in 2.19 und 2.20 gezeigt:

$$CaCl_2 \cdot 2H_2O: \quad h_{CaCl_2 \cdot 2H_2O} = -0.0016 * \frac{T^3 - 298.15^3}{3} + 2.7647 * \frac{T^3 - 298.15^3}{2} + 482.74 * (T - 298.15) \quad (2.19)$$

$$H_{CaCl_2 \cdot 2H_2O} = h_{CaCl_2 \cdot 2H_2O} * \frac{M_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}}{1000} \quad (2.20)$$

$$CaCl_2: \quad H_{CaCl_2} = A * t + B * \frac{t^2}{2} + C * \frac{t^3}{3} + D * \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H + \Delta_f H^0_{CaCl_2} \quad (2.21)$$

$$t = \frac{(K)}{1000}$$

Koeffizient	Werte für CaCl₂
A	87.29581
B	-35.07644
C	44.12781
D	-9.848049
E	-0.674264
F	-822.9008
H	-795.7968

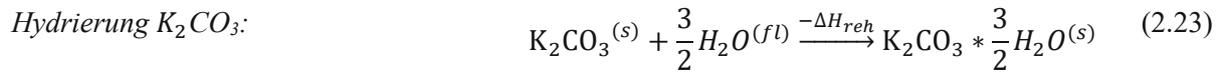
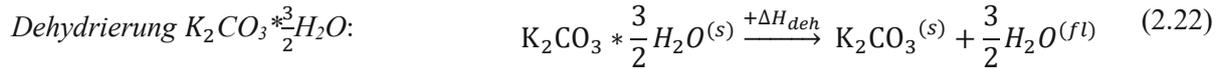
Tabelle 2.6 Werte der Koeffizienten zur Berechnung der molaren Enthalpie laut [17].

Wie man aus der Tabelle 2.2 am Anfang des Kapitels sehen kann, wird bei diesem Stoffsystem ein anderes Thermoöl verwendet. Das für diese Suspension verwendete Thermoöl ist Sonnenblumenöl und wird in Abschnitt 2.2.6 etwas näher beschrieben.

2.2.4 $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$

Das letzte Stoffsystem, welches in dieser Arbeit beschrieben wird, ist Kaliumkarbonat Sesquihydrat $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$. In [22] wird erklärt, dass dieses weniger korrosiv, nicht toxisch und die chemische Stabilität besser ist als bei anderen Salzen. In seiner dehydratisierten Form K_2CO_3 , ist Kaliumkarbonat ein weißes und geruchloses Pulver. Als hydratisiertes Salz erscheint dieses als kleine, weiße und lichtdurchsichtige Kristalle. Die Dehydration erfolgt hierbei bei Temperaturen unter 100 °C [22].

Die Gleichungen der Reaktionen ergeben sich wie folgt:



Da auch bei Kaliumkarbonat das Problem bestand, dass in der Literatur keine Gleichungen für die Berechnung der Enthalpie, gefunden wurden, musste hier die Ermittlung wie bei Kupfersulfat in Unterabschnitt 2.2.2 durchgeführt werden. Anhand der Gleichung 2.24 wird die Berechnung der Werte bei 10 °C gezeigt.

$$H^0_{K_2CO_3} = -1151.906 \text{ kJ/mol} \quad H^0_{H_2O}^{(g)} = -243.329 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_{R,K_2CO_3 * 1.5H_2O}^{(s)} = -98.686 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{K_2CO_3 * 1.5H_2O} = H^0_{K_2CO_3} + 1.5 * H^0_{H_2O} + \Delta H_{R,K_2CO_3 * 1.5H_2O} \quad (2.24)$$

2.2.5 FRAGOLTHERM® Q-32-N

Bei den Thermoölen kommen zwei unterschiedliche zum Einsatz. Das hier kurz beschriebene Öl wird für die Suspension von Borsäure, Kupfersulfat und Kaliumkarbonat verwendet. Das Fragoltherm® Q-32-N ist ein alterungsbeständiges Wärmeträgeröl, welches auf einer mineralölbasis mit speziell behandelten Grundölen aufgebaut ist [23]. Die wichtigsten Stoffdaten dieses Öles sind in der Tabelle 2.7 aufgelistet.

FRAGOLTHERM® Q-32-N

Dichte bei 20 °C:	871 kg/m ³
Kin Viskosität bei 40 °C:	31,00 mm ² /s
Max. Vorlauftemperatur:	320 °C
Siedebeginn:	360 °C
Flammpunkt:	220 °C

Tabelle 2.7 Stoffdaten des Thermoöls [23].

2.2.6 Sonnenblumenöl

Als zweites Wärmeträgeröl wird normales Sonnenblumenöl, welches auch im Supermarkt erwerblich ist, verwendet. Dieses wird ausschließlich für die Suspension mit Calciumchlorid verwendet. Nach [21] kann die Enthalpie von Sonnenblumenöl in einem Temperaturbereich von 35 °C bis 175 °C mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$h_{\text{Sonnenblumenöl}}(T) = \frac{3.1246 * \frac{(T-273.15K)^2 - 25^2}{2} + 2116.1 * (T - 298.15K)}{1000} \quad (2.25)$$

2.3 Der Reaktor

Der Reaktor dient dazu, die chemischen Reaktionen kontrolliert ablaufen zu lassen. In [24] wird beschrieben, dass der Aufbau eines Reaktors von mehreren chemischen und auch mechanischen Aspekten abhängig ist. Wie solche Reaktoren ausgeführt werden können, wird in diesem Kapitel kurz beschrieben. Es gibt viele Ausführungen von Reaktoren, die für eine Nutzung in TCES herangezogen werden können. Die Bett- Reaktoren wie zum Beispiel in [25] beschrieben wird, sind eher für eine Nutzung bei hohen Temperaturen einsetzbar, wie sie in konzentrierten Solarkraftwerken vorkommen [24].

Da die Salze aufgrund von verbesserten Transport- und Reaktionsverhalten in einer Suspension vorkommen, ist die Notwendigkeit nach einem Reaktor gegeben, der für diesen Anwendungsbereich ausgelegt ist. Die meisten chemischen Reaktoren sind Rührkessel- bzw. Rohrreaktoren, hierbei stehen die drei folgenden Typen besonders heraus [26]:

- Chargenreaktor
- Rohrreaktor
- Kontinuierlicher Rührkesselreaktor

In der folgenden Abbildung sind alle drei Reaktortypen schematisch dargestellt. In Abbildung 2.2a wird der Chargenreaktor gezeigt. Hierbei laufen die Reaktionen in einem kontinuierlichen Volumen über die Zeit ab. In [27] wird genannt, dass der Chargenbetrieb in einem Reaktor eher für kleinere Mengen ausgelegt ist. Daher eignet sich dieser nicht für die Anwendung in einem TCES. In der Abbildung 2.2b wird der kontinuierliche Rührreaktor gezeigt. Bei diesem Verfahren findet ein kontinuierlicher Austausch an Material statt. Nach einer kurzen Überbrückungsphase kann bei diesem Reaktor von einer nahezu konstanten Konzentration und Temperatur ausgegangen werden. Aufgrund der idealen Vermischung der Materialien in diesem Reaktortyp eignet sich dieser am besten für einen Einsatz in einem TCES [27]. Ganz rechts in der Abbildung 2.2c sieht man einen Rohrreaktor. Dieser wird meist axial durchströmt, weshalb es zu keiner Vermischung der Materialien in axialer Richtung kommen kann. Aufgrund dieser Tatsache kann eine ideale Durchmischung der Reaktionspartner nicht gewährleistet werden [28]. Da der Rohrreaktor bei Abweichungen vom Idealverhalten negative Auswirkungen auf den Reaktionsablauf aufweist, stellt der kontinuierliche Rührreaktor für das in dieser Arbeit beschriebene System die beste Lösung dar [28].

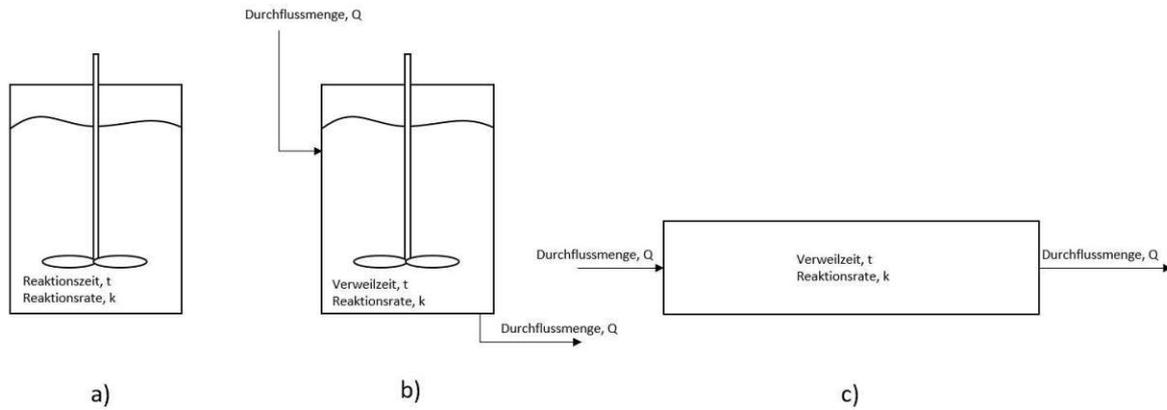


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Reaktortypen in Anlehnung an [29].

In dieser Arbeit kommt ein kontinuierlicher Rührreaktor zum Einsatz. Der kontinuierliche Rührreaktor (engl. Continuous Stirred-Tank Reactor CSTR), wie er durch die Autoren in [24] beschrieben wird, ist ein Tank, der im Inneren mit einer Spirale versehen ist, durch die ein heißes Wärmemedium fließt und somit, die für die Reaktion notwendige Energie liefert. Zusätzlich kann auch eine elektrische Heizspirale verbaut sein, um beim Anfahren des Reaktors schneller auf die Reaktionstemperatur zu kommen. Weiters verfügt dieser Reaktor über einen Motor, der einen Rührer antreibt. Dadurch wird gewährleistet, dass die Salze mit den Thermoölen so gleichmäßig wie möglich vermischt sind. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Reaktors ist im Bild 2.3 ersichtlich [24].

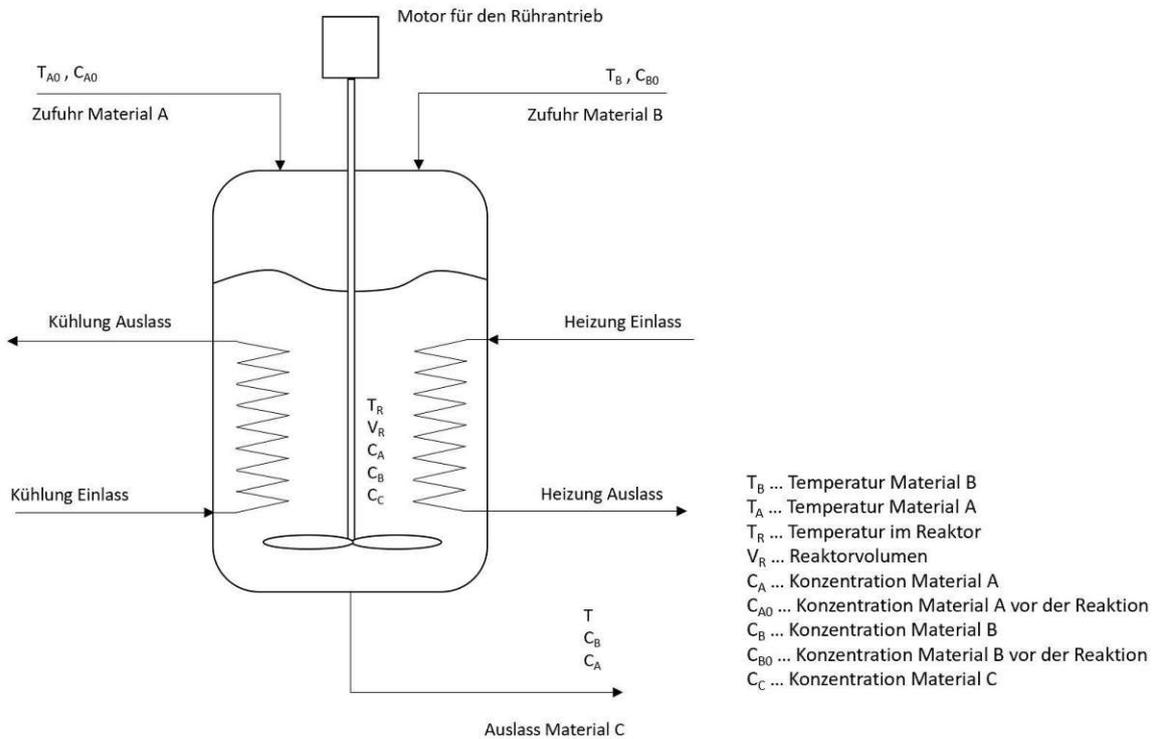


Abbildung 2.3 Schematischer Aufbau des kontinuierlichen Rührreaktors mit internem Wärmetauscher in Anlehnung an [24].

Beim kontinuierlichen Rührreaktor wird davon ausgegangen, dass das Fluid perfekt gemischt ist, was zu der Annahme führt, dass die Temperatur und die Zusammensetzung des Fluids an jedem Punkt des Reaktorvolumens gleich sind [24]. Nach Erreichen eines stationären Zustandes ist die Konzentration des Reaktanten (Material A oder B) im Behälter die gleiche wie im Produktstrom [24].

Der Umsatz kann anhand der folgenden Gleichung berechnet werden [24]:

$$\chi = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad 2.26$$

Nach dieser Gleichung, welche durch die Autoren in [24] beschrieben wird, sollte die Endkonzentration des Reaktanden niedrig sein, um einen hohen Umsatz zu erzielen. Gleichzeitig hängt der Endumsatz von der Verweilzeit ab. Je kürzer die Verweilzeit des reaktiven Materials im Reaktor ist, desto geringer ist der Umsatz und desto höher ist die Konzentration des Reaktanden im Produktstrom. Um die Verweilzeit zu erhöhen, muss das Volumen des Reaktors groß genug sein, um einen hohen Umsatz zu erzielen. Daher wird manchmal das Kaskadenverfahren von CSTRs verwendet [24].

2.4 Umwandlung von Wärme in Arbeit

Damit die im TCES gespeicherte Energie geerntet werden kann und somit auch Strom erzeugt werden kann, benötigt man einen Wärmekraftprozess, der an den thermochemischen Energiespeicher angeschlossen ist. In [30] wird beschrieben, dass diese Prozesse Dampfkraftprozesse genannt werden und nach dem Clausius- Rankine Verfahren arbeiten. Hierbei wird eine heterogene Substanz, meist Wasser, mit einem Dampferzeuger vom flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand überführt. Die nun im Dampf als Enthalpiestrom enthaltene Energie, kann somit durch eine Dampfturbine abgebaut werden. Anschließend wird dieser in einem Kondensator, wieder in den flüssigen Aggregatzustand gebracht. Dieser Prozess benötigt jedoch aufgrund der hohen Verdampfungstemperatur von Wasser ein hohes Temperaturniveau. Dies macht den Dampfkraftprozess unpassend für Niedertemperaturanwendungen, zu denen der hier beschriebene TCES zählt [30].

2.4.1 Der ORC Prozess

Abhilfe zu den oben genannten Nachteilen kann der ORC-Prozess schaffen, wobei ORC für Organic Rankine Cycle steht. Dieser nutzt organische Arbeitsfluide, welche im Vergleich zu Wasser, günstigere Verdampfungsverhältnisse aufweisen. Dadurch kann das Arbeitsmedium bei niedrigeren Temperaturniveaus (bei entsprechendem Druck) arbeiten [31].

Um den Aufbau eines ORC-Prozesses einfacher beschreiben zu können, wird hierzu ein Beispiel anhand der folgenden Abbildung 2.4 erklärt. Der darin dargestellte Aufbau wird in [32] beschrieben. Somit ist dieser sehr simpel und benötigt daher auch wenig Elemente. Das System besteht hierbei aus einem Dampferzeuger, einer Turbine, einem Generator mit einem Getriebe einem Kondensator und einer

Pumpe. Ausgehend von (1) startet der Prozess mit vollständig kondensiertem Arbeitsmedium. Im Anschluss wird dieses mit der Pumpe auf das maximale Druckniveau (2) angehoben. Im Dampferzeuger wird das Medium anschließend vollständig verdampft (3). In weiterer Folge wird der Dampf in der Turbine expandiert, wodurch sich ein Druckniveau einstellt, welches minimal höher ist als jenes im Kondensator (4). Zum Schluss wird der Dampf vollständig im Kondensator kondensiert und es stellt sich wieder der Ausgangszustand (1) ein [32].

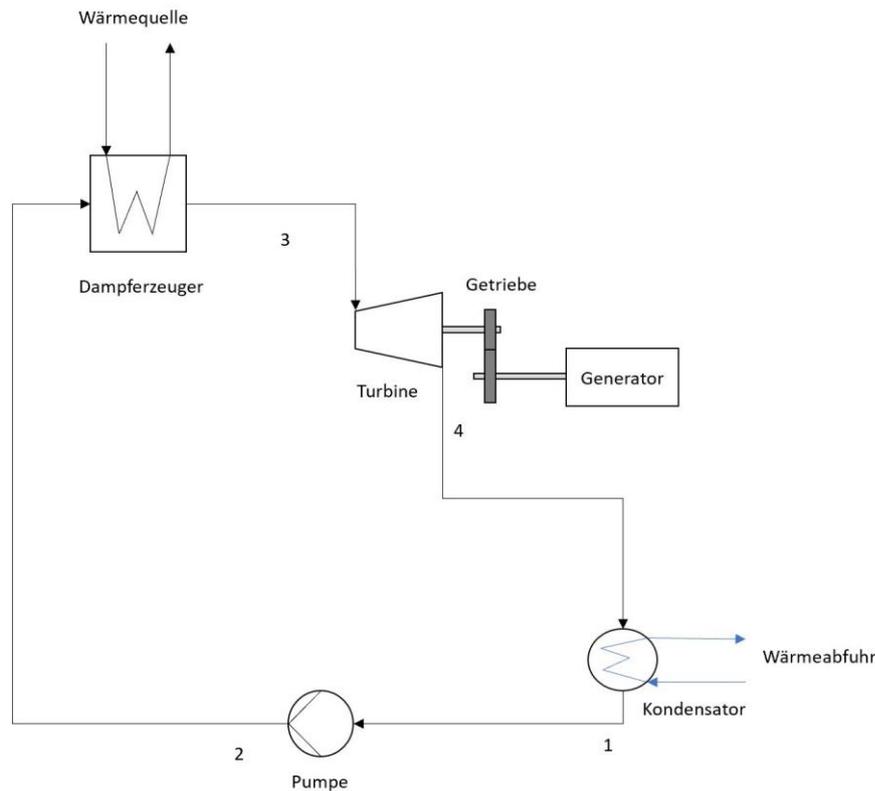


Abbildung 2.4 Aufbau eines einfachen ORC-Prozesses in Anlehnung an [25].

Durch [33] wird auch ein weiterer Vorteil des ORC-Prozesses aufgezeigt. Ein solcher Prozess kann nämlich nicht nur zur Energiegewinnung genutzt werden, sondern man kann durch die Nutzung eines Kompressors anstatt der Turbine, den Prozess auch in die andere Richtung ablaufen lassen. Somit wird zum Beispiel der in Abbildung 2.4 dargestellte Kondensator zur Wärmequelle und der Dampferzeuger zum Kondensator und man kann damit auch heizen. Den Betrieb in so einer Konfiguration nennt man Wärmepumpenbetrieb. Dieser Funktion wird sich beim TCES beim Ladeprozess bedient. Damit die oben dargestellte Abbildung als links laufender Kreisprozess betrieben werden kann, müsste man die Pumpe durch ein Ventil ersetzen, um auf ein niedrigeres Druckniveau zu kommen [33].

2.5 Novec™649

Als Arbeitsmittel für den ORC wurde Novec™649 ausgewählt. Beim Novec™649 handelt es sich um ein Wärmeträgeröl, welches in Bereichen eingesetzt wird, wo Brennverhalten und Umweltfaktoren eine große Rolle spielen [34]. Wesentliche Vorteile dieses Fluides laut [34] sind:

- Keine korrosive Wirkung
- Nicht brenn-/entflammbar
- Sehr geringes Erderwärmungspotential (kein Ozonabbau)
- Kein Gefahrgut

Da dieses Fluid im Bereich von -108 °C bis 49 °C im flüssigen Aggregatzustand vorliegt, eignet sich dieses sehr gut für die Anwendung in einem ORC [34].

In der Tabelle 2.8 sind die wichtigsten Stoffdaten aus dem Datenblatt zusammengefasst.

NovecTM649

Siedetemperatur:	49 °C
kritische Temperatur:	169 °C
kritischer Druck:	1.88 MPa

Tabelle 2.8 Physikalische Stoffdaten von NovecTM649. [34]

3 Beschreibung der Prozesse

3.1 Der Ladeprozess

Der Ladeprozess ist jener, bei Wärme als chemische Energie im TCES gespeichert wird. Dieser beginnt mit der hydratisierten Form des TCM. Das hydratisierte TCM (H_3BO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$) wird dabei durch Wärmeeinbringung mittels des heißen ORC- Fluids, dehydratisiert. Die dabei ablaufenden Reaktionen wurden schon im Kapitel 2 ausführlich beschrieben. In dieser Arbeit wird eine ideale Vermischung der Materialien sowie eine gleichmäßige Temperaturverteilung vorausgesetzt.

Der einfachste Aufbau des TCES-Ladeprozesses wird anhand der unten dargestellten Abbildung 3.1 beschrieben. Hierbei wird auf der linken Seite die Suspension in das System eingebracht. Durch einen Vorwärmer (1) wird das TCM auf Reaktionstemperatur gebracht. Im Reaktor (2) wird die, für die Reaktion notwendige Wärme durch das heiße ORC- Fluid eingebracht. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, erfolgt die Zufuhr des heißen Fluids des ORC-Kreislaufes durch den oberen Anschluss. Grund hierfür ist, dass das Fluid im gasförmigen Zustand dem Reaktor zugeführt wird und im völlig kondensierten Zustand den Reaktor verlässt. Damit es hierbei nicht zu einer Vermischung des verdampften Fluids mit dem schon kondensierten kommen kann, wurde die Anordnung so gewählt, dass das anfallende Kondensat in Richtung des Auslasses fließt. Da es sich um einen kontinuierlichen Vorgang handelt, wird ständig frisch hydratisiertes TCM in den Prozess eingebracht und fertig dehydratisiertes aus dem System ausgebracht. Weiters muss auch das, aus dem TCM ausgetriebene Wasser, aus dem System abgeführt werden. Dies erfolgt auf der Oberseite des Reaktors, da es sich hierbei um Wasserdampf handelt. Der aufsteigende Wasserdampf wird anschließend von oben aus dem Reaktor ausgebracht und in einem Kondensator (3) wieder in den flüssigen Aggregatzustand gebracht und danach aus dem System entnommen. Der kontinuierlich anfallende Massenstrom an TCM, der aus dem Reaktor geführt wird, enthält neben dem dehydratisierten Material noch einen kleinen Anteil an hydratisiertem TCM aufgrund unvollständiger Reaktionen. Ein sogenannter Splitter (4) teilt den Massenstrom so, dass ein Großteil des Thermoöls in der Suspension abgetrennt wird. Das verbleibende TCM wird in einer Wärmesenke (5) abgekühlt und aus dem System abgeführt. Der zuvor abgetrennte Massenstrom an Thermoöl wird über einen Mixer (6) wieder in den Kreislauf zurückgeführt und dient dabei auch gleich zur Vorwärmung des zulaufenden Massenstroms.

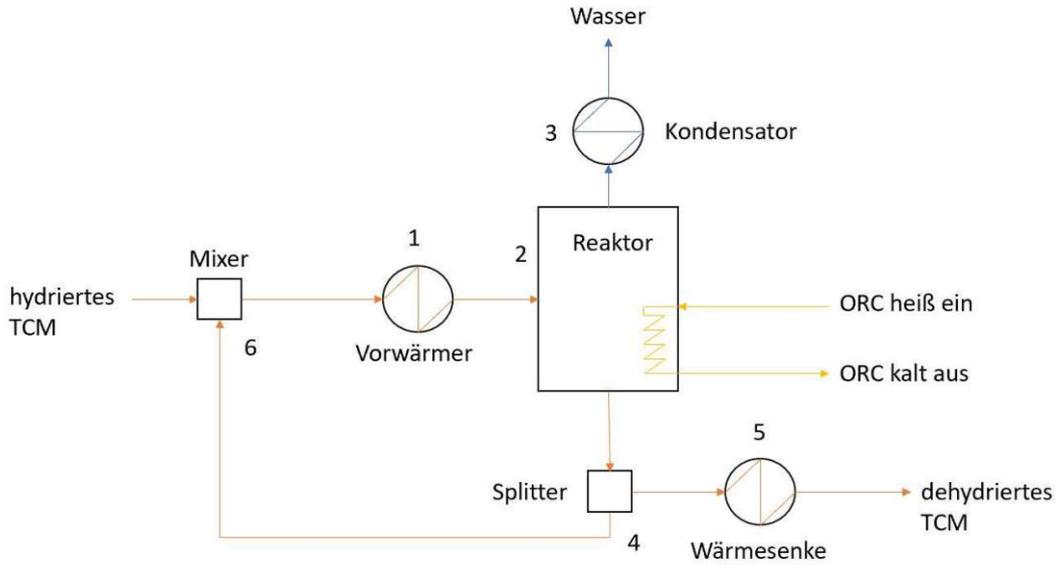


Abbildung 3.1 Blockschaltbild des einfachen Ladeprozesses.

In der Tabelle 3.1 sind die jeweiligen Eintritts- und Austrittstemperaturen der Massenströme des Reaktors niedergeschrieben. Hierbei werden die Temperaturen des jeweiligen TCMs sowie die dazu gehörigen Temperaturen des ORC-Fluids angezeigt.

TCM	Eintritts- temperatur TCM	Eintritts- temperatur ORC	Austritts- temperatur TCM	Eintritts- temperatur ORC
H_3BO_3	150 °C	155 °C	150 °C	149 °C
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	130 °C	135 °C	130 °C	129 °C
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	150 °C	155 °C	150 °C	149 °C
$K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$	150 °C	155 °C	150 °C	149 °C

Tabelle 3.1 Temperaturen am Ein- bzw. Austritt des Reaktors während des Ladeprozesses.

3.2 Der Entladeprozess

Der zweite Prozess, der in dieser Arbeit beschrieben wird, ist der Entladeprozess. Dieser erfolgt, nachdem das TCM vollständig dehydratisiert wurde. Wie schon im Kapitel 2 beschrieben wurde, kann dieser Vorgang auch abhängig von der Saison zu einem späteren Zeitpunkt ablaufen. In diesem Prozess wird das dehydratisierte TCM (HBO_2 , $CuSO_4 \cdot H_2O$, $CaCl_2$ und K_2CO_3) wieder mit Wasser zusammengeführt, wodurch sich wieder eine hydratisierte Form einstellt. Wie auch schon im Ladeprozess, wird auch hier von einer idealen Durchmischung und Temperaturverteilung ausgegangen.

Durch die nachfolgende Abbildung 3.2 soll der einfache Entladeprozess etwas näher beschrieben werden. Hierbei wird dem System das zuvor dehydratisierte TCM zugeführt. Durch einen Vorwärmer (1) werden die Suspensionen auf die Reaktionstemperaturen aufgewärmt. Anschließend wird das TCM durch eine Pumpe (2) auf ein Druckniveau gebracht, auf dem gewährleistet werden kann, dass Wasser zu jeder Zeit in flüssiger Form vorkommt. Damit die Reaktion im Reaktor (4) ordnungsgemäß von statten gehen kann, muss auch das von oben zugeführtem Wasser mittels der Pumpe (3) auf dieses Druckniveau gebracht werden. Die Zufuhr des Wassers von oben hat den Grund, dass das Wasser in flüssiger Form in den Reaktor eingebracht wird und dementsprechend von oben auf die Suspension fließt. Weiters kann man erkennen, dass das Fluid des ORC-Kreislaufes beim Entladeprozess in die umgekehrte Richtung, als beim Ladeprozess fließt. Auch hier hat es den Grund, dass das Fluid dem Reaktor im völlig kondensierten Zustand zugeführt wird und im völlig verdampften Zustand den Reaktor verlässt. Daher ist hierbei der Einlass des kalten ORC-Fluids am unteren Anschluss und der Auslass des heißen Fluids am höher gelegenen Anschluss. Nach der Reaktion wird das TCM, welches aus hydratisiertem sowie dehydratisiertem TCM und Wasser besteht, in einen sogenannten Splitter (5) geleitet. Dieser hat die Aufgabe das Wasser von dem TCM zu trennen, sodass es zwei separate Auslassmassenströme einstellen. Der Wassermassenstrom wird hierbei in einen Kondensator (6) geleitet und wird dort vollständig kondensiert und im Anschluss aus dem System ausgebracht. Der verbleibende Massenstrom an TCM wird danach in einen weiteren Splitter (5) geleitet. In diesem wird der komplette Anteil an hydratisierten und unhydratisierten Stoffen abgespalten und zu einer Wärmesenke (7) geleitet und anschließend aus dem System ausgebracht. Der verbleibende Massenstrom beinhaltet nur Thermoöl, welches wieder in den Kreislauf zurückgeführt wird. Im Mixer (8) wird das verbleibende Thermoöl mit dem frischen TCM vermischt und somit auch gleichzeitig vorgewärmt.

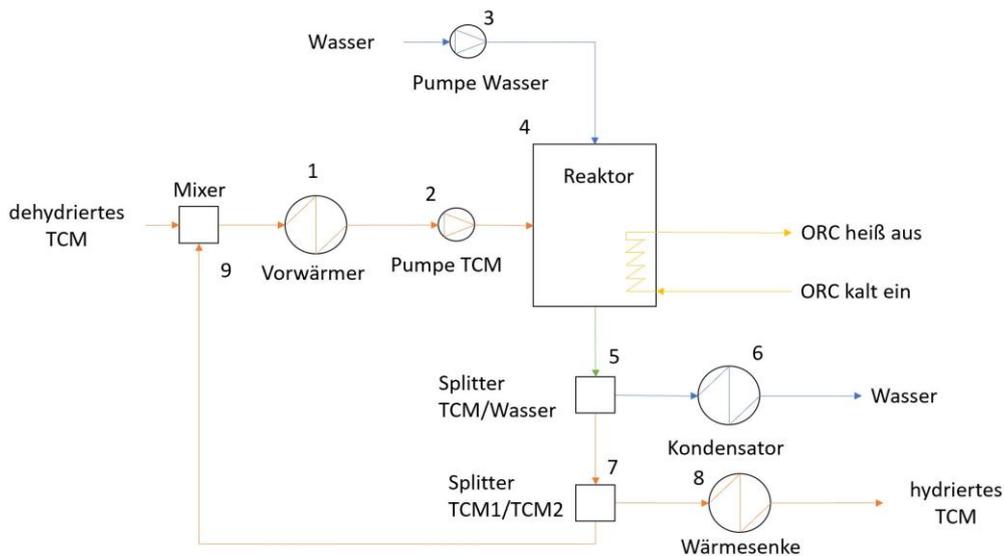


Abbildung 3.2 Blockschaltbild des einfachen Entladeprozesses.

In Tabelle 3.3 werden die Ein- und Austrittstemperaturen der Massenströme des Reaktors gezeigt. Auch hierbei werden die jeweiligen Temperaturen der TCM sowie die dazugehörigen Temperaturen des ORC-Fluids angegeben.

<i>TCM</i>	<i>Eintritts- temperatur TCM</i>	<i>Eintritts- temperatur ORC</i>	<i>Austritts- temperatur TCM</i>	<i>Austritts- temperatur ORC</i>
<i>HBO₂</i>	152.3 °C	53.204 °C	130 °C	126 °C
<i>CuSO₄*H₂O</i>	153.6 °C	53.204 °C	130 °C	126 °C
<i>CaCl₂</i>	148.2 °C	53.204 °C	130 °C	126 °C
<i>K₂CO₃</i>	141.3 °C	53.204 °C	130 °C	126 °C

Abbildung 3.3 Temperaturen am Ein- bzw. Austritt des Reaktors während des Entladeprozesses.

3.3 Wärmeintegration

Die Aufgabe der Wärmeintegration ist eine Energienutzung, die durch die Reduktion der notwendigen Heizenergie bzw. Kondensationsenergie innerhalb des Systems erreicht wird. Dies erfolgt durch den Einsatz von geschickt platzierten Wärmetauschern. Anfallende Kondensationswärme würde durch eine Wärmesenke und einen Kondensator aus dem System geführt werden. Diese Wärme kann man z.B. auch für die Vorwärmung der in den Reaktor eintretenden Massenströme nutzen. Dadurch wird der heiße Massenstrom abgekühlt und der kalte vorgewärmt und es entsteht weniger Heiz- bzw. Kühlbedarf.

Die in dieser Arbeit verwendeten Wärmetauscher sind Gegenstromwärmetauscher. Da bei einer sehr kleinen Temperaturdifferenz die Wärmeübertragungsfläche sehr groß wird, gibt es bei Wärmetauschern einen Parameter namens „Pinch-Point“. Dieser gibt die kleinste mögliche Temperaturdifferenz im Wärmetauscher an, bei der die Wärmetauscher Fläche noch realistisch (endlich) bleibt. Für diese Arbeit wurde ebenfalls wie in [21] Abschnitt 4.3 beschrieben, eine minimale Temperaturdifferenz von 5 °C gewählt.

4 Arbeiten mit IPSEpro

4.1 Die Software IPSEpro

Für die Simulation wurde die Simulationssoftware IPSEpro von Simtech GmbH eingesetzt. Diese Software dient zur Berechnung von Massen- und Energiebilanzen in technischen Prozessen. Die Handhabung dieser ist schnell und einfach erlernbar und macht somit auch die Nutzung für Neueinsteiger sehr einfach.

Da die Software für viele Anwendungen eigene Module hat und in dieser Arbeit nur zwei verwendet wurden, wird hier nicht auf die anderen weiter eingegangen. Das erste Modul ist PSE- Process Simulation Environment und dient dem Modellaufbau sowie der Simulation. Dabei werden die verschiedenen Komponenten einfach auf dem Flowsheet in der gewünschten Anordnung platziert. Nach dem Simulationsdurchlauf werden die Ergebnisse direkt auf dem Flowsheet angezeigt. Das zweite Modul ist MDK- Model Development Kit, in diesem wird das Erscheinungsbild der Komponenten, wie man sie später in PSE sieht, eingestellt. MDK ermöglicht die mathematische Beschreibung von Massen- und Energiebilanzen, chemischen und physikalischen Eigenschaften von Stoffen in Strömen und chemischen Reaktionen. Die zu einem bestimmten Prozess gehörenden Vorgänge, Ströme und Materialbeschreibungen können in einer MDK-Datei, einer so genannten "Bibliothek", gespeichert werden, die dann in PSE installiert wird.

Die Vorgehensweise für eine Simulation kann kurz wie folgt beschrieben werden. Zuerst kann eine bestehende Bibliothek bearbeitet, oder eine komplett neue angelegt werden. In dieser Arbeit wurden zum Beispiel manche Einheiten der RESTORE.lib (die Bibliothek, die für das Projekt „RESTORE“ von SIMTECH erstellt wurde) kopiert und überarbeitet. Es gibt drei Gruppen, die in MDK erstellt/bearbeitet werden können. Diese sind zum einen die „Globals“, welche die vorkommenden Arbeitsmedien in deren chemischer Zusammensetzung definieren. Weiters sind dort die „Connections“ zu finden, welche die Verbindung der einzelnen Einheiten zueinander beschreiben. Diese können zum Beispiel Rohrleitungen, An- bzw. Abtriebswellen oder ähnliches sein. Als letzte Gruppe sind die „Units“ zu nennen. Diese sind jene Grundoperationen, die das physikalische Verhalten des Systems mathematisch beschreiben. Diese können etwa Wärmetauscher, Reaktoren, Dampfturbinen und vieles mehr, sein.

Wenn die gewünschten Änderungen in den Bibliotheken durchgeführt wurden, kann man diese in PSE importieren. Nachdem die Bibliothek eingespielt wurde, erscheinen alle Elemente, die in MDK erstellt wurden und können somit für die Modellbildung herangezogen werden.

4.2 Überarbeiten der Bibliothek

Für diese Arbeit wurden die bestehenden Bibliotheken aus [21] verwendet. Der Ersteller hat hierbei schon die Einheiten wie zum Beispiel Pumpen, Mixer, Wärmesenken/quellen sowie die Reaktoren für Lade und Entladeprozesse erstellt. Da es sich hierbei um zwei separate Bibliotheken, je eine pro TCM handelte, wurden diese zusammengeführt und dahingehend weiterbearbeitet, dass sie für mehrere TCMs verwendbar ist.

Die Aufgabenstellung war hierbei eine Bibliothek zu erstellen, die um zwei TCMs erweitert wird. Somit sollten Simulationen für insgesamt vier TCMs durchgeführt werden. Um dies zu erreichen, mussten einige Änderungen durchgeführt werden, die in den folgenden Unterabschnitten näher beschrieben werden. Wenn Teile von der Ursprungsbibliothek nicht verändert wurden, wird hier nicht weiter auf diese eingegangen.

4.2.1 Globals

Durch die Globals wird jedes verwendete TCM und Fluid definiert. Da zuvor zwei unterschiedliche Bibliotheken, jeweils eine für $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$ bestanden haben, mussten diese beiden zuerst vereint werden. Dies wurde durch die Implementierung mittels eines sogenannten „Switch“ realisiert. Im Zuge der Erweiterung auf vier TCMs wurden an dieser Stelle auch die TCMs $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Monohydrat und $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{CO}_3$ in die Bibliothek eingepflegt. Der hinter diesem Switch stehende Code wird anhand des Beispiels von H_3BO_3 wie folgt gezeigt:

```
ifl Material1 == H3BO3 then
  f_H3BO3_1: TCM_ID1 = 001;
endif
```

(4.1)

```
ifl Material2 == HBO2 then
  f_HBO2_2: TCM_ID2 = 001;
endif
```

(4.2)

Damit nun die verwendeten Materialien für eine Simulation wechseln kann, ohne eine neue Bibliothek in PSE einzuspielen, muss man beim „Object- Manager“, welcher sich am rechten Bildschirmrand befindet, auf „TCM_Composition“ klicken. Danach öffnet sich ein Fenster bei dem man zum Beispiel unter „Material2“ das TCM ändern kann, siehe Abbildung 4.1. Hierbei ist zu erwähnen, dass Material1 immer die hydratisierte Form des TCM ist und Material2 die dehydratisierte.

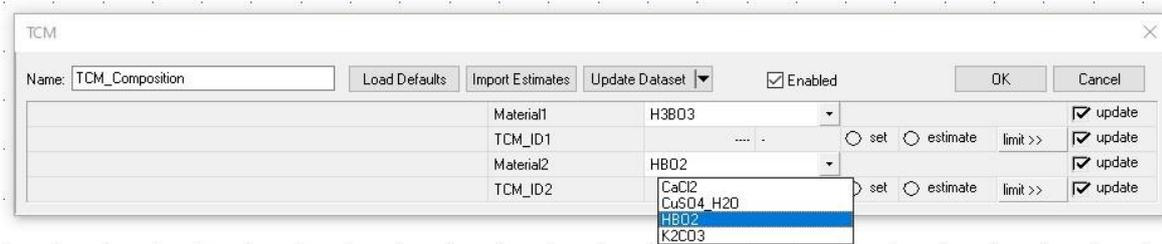


Abbildung 4.1 Auswahl des TCM in PSE.

Durch Tabelle 4.1 wird gezeigt welchem Materialsystem welche TCM_ID zugeordnet ist. Diese ID bestimmt welche Formeln für die Berechnung, wie zum Beispiel jene der Enthalpie, herangezogen werden.

Materialsystem	TCM_ID
H_3BO_3/HBO_2	001
$CaCl_2 \cdot 2H_2O/CaCl_2$	002
$CuSO_4 \cdot 5H_2O/CuSO_4 \cdot H_2O$	003
$K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O/K_2CO_3$	004

Tabelle 4.1 Zuordnung der TCM_IDs zu den Materialsystemen.

4.2.2 Streams

Die Streams werden dazu benötigt, die einzelnen Einheiten wie zum Beispiel Wärmetauscher, Pumpen, Reaktoren o. ä., miteinander zu verbinden. Hier befinden sich auch die mathematischen Beschreibungen der Verbindungen. Insgesamt werden in dieser Arbeit fünf Streams verwendet. Diese werden in der Tabelle 4.2 gezeigt.

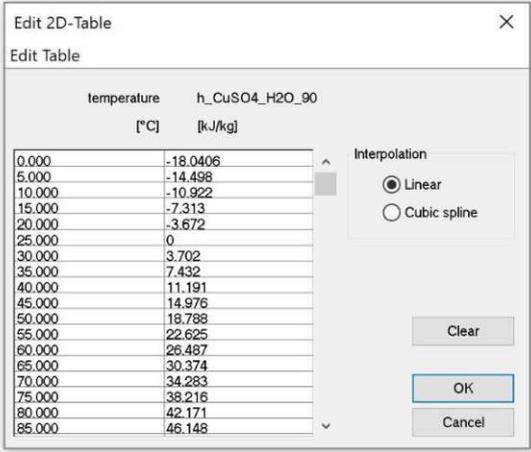
Stream	Verwendung
OR_Stream	Verbindung der Einheiten im ORC
TCM_Oil	TCM Verbindung ohne Wasser
TCM_Oil_Water	TCM Verbindung mit Wasser
Water	Verbindung mit reinem Wasser
Shaft	An- bzw. Abtriebswelle

Tabelle 4.2 Vorkommende Streams und deren Verwendung.

Streams kann man sich prinzipiell, wie Rohrverbindungen vorstellen, in denen das jeweilige Material fließen soll. Da sich jedoch in jedem Stream andere Medien befinden, unterscheiden sich die mathematischen Beschreibungen dieser.

In TCM_Oil und TCM_Oil_Water befinden sich die mathematischen Beschreibungen der Massenbilanz und der Berechnung der Enthalpie. Da auch an dieser Stelle die Bibliothek zusammengeführt werden musste, befinden sich nun die Formeln, welche im Abschnitt 2.2 erwähnt wurden, für alle vier TCMs in dieser Sektion.

Da die Enthalpien der Materialsysteme $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{CO}_3$, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ermittelt wurden, mussten die Werte abhängig von der Temperatur mittels Tabellen in MDK eingebracht werden. Dazu wurden in den Streams Tabellen angelegt, aus denen sich das Programm mit der jeweiligen Temperatur die entsprechenden Enthalpien zum vorliegenden Zustand entnehmen kann. Da die Tabellen in MDK nur eine begrenzte Anzahl an Einträgen zulassen, wurden diese auf jeweils 3 Tabellen pro TCM verteilt. Abbildung 4.2 zeigt hier die Enthalpien im Bereich von 0 °C bis 90 °C.



temperature [°C]	h_CuSO4_H2O_90 [kJ/kg]
0.000	-18.0406
5.000	-14.498
10.000	-10.922
15.000	-7.313
20.000	-3.672
25.000	0
30.000	3.702
35.000	7.432
40.000	11.191
45.000	14.976
50.000	18.788
55.000	22.625
60.000	26.487
65.000	30.374
70.000	34.283
75.000	38.216
80.000	42.171
85.000	46.148

Abbildung 4.2 T-h- Tabelle von $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von 0 °C bis 90 °C in IPSEpro.

Damit aus diesen Tabellen auch die richtigen Werte bezogen werden können, musste eine Abfrage im Code implementiert werden. Durch die Gleichung 4.3 wird gezeigt, wie diese Abfrage anhand von $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, erfolgt. Dabei wird zuerst die TCM_ID abgefragt und im Anschluss die vorliegende Temperatur. Die an dieser Stelle im System vorkommende Temperatur wird nun mit jenen in der Tabelle verglichen. Liegt eine Temperatur zwischen zwei Werten, so wird mittels linearer Interpolation der Wert dazwischen gefunden.

$$\begin{aligned}
 &\text{if (TCM_Composition.TCM_ID2 == 003) then} \\
 &\quad \text{if (t <= 95) then} \\
 &\quad \quad \text{h_Material2 = h_CuSO4_H2O_90(t);} \\
 &\quad \text{else}
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

```

if (95 < t <= 190) then
  h_Material2 = h_CuSO4_H2O_190(t);
else
  h_Material2 = h_CuSO4_H2O_250(t);

```

Weiters wurde in diesem Stream die Berechnung der Enthalpie für das Sonnenblumenöl hinzugefügt. Die Gleichungen 4.4 und 4.5 zeigen die Realisierung der Abfrage nach dem Thermoöl, als auch die Berechnung der Enthalpie und des spezifischen Volumens.

$$\begin{aligned}
 & \text{if (TO.FluidID == 999) then} \\
 h_{\text{Oil}} &= (3.1246 \cdot (t^2 - 25^2) / 2 + 2116.1 \cdot (t - 25)) / 1000; \\
 & \text{else}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

$$\begin{aligned}
 h_{\text{Oil}} &= \text{TO.htf_h_t}(t) - \text{TO.htf_h_t}(25); \\
 & \text{if (TO.FluidID == 999) then} \\
 v_{\text{Oil}} &= 1 / (-0.6414 \cdot t + 931); \\
 & \text{else} \\
 v_{\text{Oil}} &= \text{TO.htf_v_t}(t);
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Der OR_Stream ist für die Verbindung der einzelnen Einheiten zueinander im ORC zuständig. Dieser war vor der Überarbeitung nicht in der Bibliothek enthalten und wurde nachträglich eingefügt. Hierbei wurde der Stream aus der RESTORE_lib von SIMTECH herangezogen.

4.3 Units

Die Units beschreiben das eigentliche Modellverhalten. Auch hier wurden viele Einheiten einfach aus der Ursprungsbibliothek übernommen, jedoch mussten an einigen Einheiten gewisse Änderungen vorgenommen werden, die in den folgenden Unterabschnitten näher beschrieben werden.

4.3.1 Reactor_Charging

Diese Einheit stellt den Reaktor des Ladeprozesses dar.

Da die verschiedenen Stoffe unterschiedliche Molmassen aufweisen und diese aber in fast allen Gleichungen vorhanden sind, musste hier ebenfalls eine Abfrage nach dem verwendeten Material erfolgen. Somit ist die Nutzung der bestehenden Gleichungen nach kleinen Anpassungen möglich. Die Abfrage nach der Molmasse des hydratisierten Materials, wird in der Gleichung 4.7 gezeigt.

```

f_molarmass_Material1:
    #Boric acid
if (TCM_Composition.TCM_ID1 == 001) then
    molarmass_Material1= 61.833;
    else
    #Calciumchloride dihydrate:
if (TCM_Composition.TCM_ID1 == 002) then
    molarmass_Material1= 147.01;
    else
    #Coppersulphate pentahydrate:
if (TCM_Composition.TCM_ID1 == 003) then
    molarmass_Material1= 249.685;
    #Potassiumcarbonate 1.5 hydrate:
    else
    molarmass_Material1= 165.229;
    
```

Nachdem beim Ladeprozess bei der Verwendung von unterschiedlichen Materialien auch jeweils eine andere Menge an Wasser ausgetrieben wird, wurde die Gleichung 4.10 mit dem Faktor $v_{H_2O,Material1}$ versehen. Dieser ist das Verhältnis des stöchiometrischen Koeffizienten des Wassers v_{H_2O} zu jenem des verwendeten TCM $v_{Material1}$ und gibt abhängig vom jeweiligen Material die an Wasser ausgetriebene Menge an. Der Code hinter der Abfrage ist vom Aufbau gleich wie in Gleichung 4.4 beschrieben. In Tabelle 4.3 sind die Koeffizienten in Abhängigkeit vom verwendeten Material beim Ladeprozess angegeben.

$$\dot{m}_{drain,Material1} = (1 - X_{deh}) * \dot{m}_{feed,Material1} \quad (4.8)$$

$$\dot{m}_{drain,Material2} = \dot{m}_{feed,Material2} + X_{deh} * \frac{\dot{m}_{feed,Material1} * M_{Material1}}{M_{Material1}} \quad (4.9)$$

$$\dot{m}_{drain,Water} = v_{H_2O,Material_ID} * X_{deh} * \frac{\dot{m}_{feed,Material1} * M_{Wasser}}{M_{Material1}} \quad (4.10)$$

<i>Material_ID</i>	<i>Material</i>	$\nu_{H_2O,Material_ID}$
1	H ₃ BO ₃ / HBO ₂	1
2	CaCl ₂ *2H ₂ O/ CaCl ₂	2
3	CuSO ₄ *5H ₂ O/ CuSO ₄ *H ₂ O	4
4	K ₂ CO ₃ * $\frac{3}{2}$ H ₂ O/ K ₂ CO ₃	1.5

Tabelle 4.3 Stöchiometrische Koeffizient des ausgetriebenen Wassers.

Eine weitere Anpassung an dieser Einheit war das Hinzufügen des ORC-Kreislaufes an den Reaktor. Da zuvor die Wärmezufuhr in den Reaktor nur mit Wärmequellen simuliert wurde, mussten hier alle notwendigen Gleichungen für die Energie- und Massenbilanz erstellt werden. Die Energiebilanz wie sie in Gleichung 4.12 dargestellt wird, beinhaltet auch die Parameter $\dot{Q}_{preheat}$ und $l_{Q,verlust}$. Ersteres dient dazu, die Nutzung einer integrierten Zusatzheizung zu ermöglichen, um den Massenstrom an ORC-Fluid zu verringern. Der zweite Parameter gibt die Verluste, welche beim Wärmeübergang im Reaktor vom TCM-Kreislauf auf den ORC vorkommen, in Prozent an.

$$\dot{m}_{feed,ORC} = \dot{m}_{drain,ORC} \quad (4.11)$$

$$(\dot{m}_{feed,ORC} * h_{feed,ORC} - \dot{m}_{drain,ORC} * h_{drain,ORC}) = \dot{Q}_{reac} - \dot{Q}_{preheat} * \left(1 - \frac{l_{Q,verlust}}{100\%}\right) \quad (4.12)$$

Eine weitere Maßnahme war es, die notwendigen Formeln in dieses Model einzubringen, damit sich das Wärmeträgerfluid des ORC- Kreislaufes in einem T-s Diagramm darstellen lässt. Hierzu wurden die Gleichungen der RESTORE_lib eines Boilers verwendet. Somit lässt sich nun das Verhalten beim Verdampfen bzw. beim Überhitzen in einem T-s- Diagramm darstellen. Die dazugehörigen Gleichungen sind im Anhang 3 zu finden.

4.3.2 Reactor_Discharging

Diese Einheit beschreibt den Entladeprozess innerhalb des Reaktors. Wie auch beim Ladeprozess wurde hier die Versorgung von Stickstoff aus den Gleichungen entfernt. Somit wird dem Reaktor für die Entladereaktion nur reines Wasser zugeführt.

Auch bei dieser Einheit wurden die Abfragen für die Molmasse und den Faktor $\nu_{H_2O,Material_ID}$ wie in 4.3.1 beschrieben, implementiert.

Wenn die Reaktion beim Entladen in die andere Richtung abläuft, so beschreibt der Parameter $\nu_{H_2O,Material_ID}$ nicht mehr das Ausgetriebene, sondern das zugeführte Wasser. Die Werte sind dabei mit jenen von Tabelle 4.3 ident. Da bei dieser Reaktion, im aus dem Reaktor kommenden TCM-

Massenstrom, auch Wasser vorkommt, beeinflusst dieses auch die Mengenverhältnisse im Massenstrom. Somit wurde laut [21] ein Parameter λ_{Wasser} eingeführt, welcher diese Verhältnisse bestimmt. Durch die Gleichungen 4.13 bis 4.18 werden diese kurz beschrieben.

Wenn $\lambda_{Wasser} > 1$, also nicht das gesamte Wasser reagiert hat, dann befindet sich Wasser im, aus dem Reaktor abfließenden TCM Massenstrom. Somit ergeben sich die Gleichungen wie folgt.

$$\dot{m}_{drain,Material2} = (1 - X_{reh}) * \dot{m}_{feed,Material2} \quad (4.13)$$

$$\dot{m}_{drain,Material1} = \dot{m}_{feed,Material1} + \frac{v_{Material1}}{v_{Material2}} * X_{reh} * \frac{\dot{m}_{feed,Material1} * M_{Material1}}{M_{Material2}} \quad (4.14)$$

$$\dot{m}_{drain,Water} = \dot{m}_{feed,Water} - v_{H_2O,Material_ID} * X_{reh} * \frac{\dot{m}_{feed,Material2} * M_{Material1}}{M_{Wasser}} \quad (4.15)$$

Ist $\lambda_{Wasser} < 1$, dann wurde dem Reaktor nicht genügend Wasser zugeführt. Daraus ergeben sich die Gleichungen wie folgt.

$$\dot{m}_{drain,Material2} = (1 - \lambda_{Wasser} * X_{reh}) * \dot{m}_{feed,Material2} \quad (4.16)$$

$$\dot{m}_{drain,Material1} = \dot{m}_{feed,Material1} + \frac{v_{Material1}}{v_{Material2}} * \lambda_{Wasser} * X_{reh} * \frac{\dot{m}_{feed,Material1} * M_{Material1}}{M_{Material2}} \quad (4.17)$$

$$\dot{m}_{drain,Water} = \dot{m}_{feed,Water} - v_{H_2O,Material_ID} * \lambda_{Wasser} * X_{reh} * \frac{\dot{m}_{feed,Material2} * M_{Wasser}}{M_{Material2}} \quad (4.18)$$

Auch in dieser Einheit mussten die Gleichungen für die Einbindung des ORC- Kreislaufes eingefügt werden. Anders als beim Ladeprozess kommt in den Gleichungen beim Entladeprozess keine Vorheizung vor. Die Gleichungen lauten somit wie in 4.19 bis 4.21 beschrieben.

$$\dot{m}_{feed,ORC} = \dot{m}_{drain,ORC} \quad (4.19)$$

$$(\dot{m}_{feed,ORC} * h_{feed,ORC} - \dot{m}_{drain,ORC} * h_{drain,ORC}) = \dot{Q}_{reac} * (1 - \frac{l_{Q,Verlust}}{100 \%}) \quad (4.20)$$

$$p_{feed,ORC} - \Delta p_{ORC} = p_{drain,ORC} \quad (4.21)$$

Auch bei dieser Einheit wurden die Gleichungen für die Berechnung der Entropie für die Erstellung eines T-s- Diagrammes hinzugefügt. Diese stammen wie auch schon jene vom Ladeprozess, ebenfalls aus der RESTORE_lib, jedoch beschreiben diese Gleichungen, das Verhalten eines Kondensators. Die Gleichungen befinden sich im Anhang 4.

4.3.3 Weitere Einheiten

OR Compressor

Diese Einheit stellt den Kompressor im ORC- Kreislauf dar. Mit ihr wird das Wärmeträgerfluid verdichtet und somit die Temperatur auf das gewünschte Niveau angehoben. Der Kompressor wurde aus der RESTORE_lib entnommen.

OR Turbine

Diese Einheit dient dazu, die im Entladeprozess, an den ORC- Kreislauf abgegebene Energie in mechanische Leistung zu konvertieren. Auch diese Einheit wurde aus der RESTORE_lib entnommen.

OR Valve

Mit dieser Einheit wird der Druck nach dem Reaktor im Entladeprozess so weit reduziert, dass das Wärmeträgeröl vollständig kondensiert vorliegt.

OR Pump

Durch diese Einheit wird das Fluid im ORC- Kreislauf auf den notwendigen Druck angehoben und fortbewegt. Die Gleichungen, welche diese Einheit beschreiben, stammen ebenfalls aus der RESTORE_lib.

OR Heat Source

Mit dieser Wärmequelle wird die, für die Verdampfung des ORC- Fluids beim Laden des Reaktors, notwendige Energie in das System eingebracht. Diese Einheit wurde aus der RESTORE_lib entnommen, wurde jedoch dahingehend angepasst, dass man den Verlauf vom flüssigen zum gasförmigen Zustand im T-s- Diagramm plotten lassen kann. Die dafür notwendigen Gleichungen werden im Anhang 5 gezeigt.

OR Heat Sink

Diese Einheit wird beim Entladeprozess des Systems im ORC- Kreislauf benötigt. Hierbei wird die im Fluid gebundene überschüssige Energie aus dem System ausgebracht und dadurch das Wärmeträgerfluid vollständig kondensiert. Da auch diese Einheit von der RESTORE_lib entnommen wurde, wurden auch hier Anpassungen für die Nutzung der T-s-Diagrammerstellung eingebaut. Diese findet man im Anhang 6.

HTEX ORC

Mit dieser Einheit wird der Wärmeaustausch zwischen dem aus der Turbine kommenden ORC- Fluid und dem in den Reaktor fließenden beschrieben. Prinzipiell wurde hier ein bereits bestehender

Wärmetauscher aus der RESTORE_lib verwendet, jedoch wurde er so angepasst, dass sowohl die „heiße“, als auch die „kalte“ Seite mit Novec™ 649 durchflossen werden.

5 Simulation in PSE

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Simulationen anhand der Flowsheets der simulierten Modelle gezeigt. Dabei sind in jedem Abschnitt jeweils die Lade- und Entladeprozesse sowie die, durch Wärmeintegration verbesserten Prozesse, der einzelnen Stoffsysteme zu finden. Im Anschluss an die einzelnen Simulationen befinden sich die Vergleiche der Stoffsysteme zueinander. Die Streams der verschiedenen Flüssigkeiten sind farbkodiert, die Erklärung der Farben ist in Tabelle 5.1 angegeben.

<i>Stream</i>	<i>Farbcode</i>
<i>TCM</i>	Dunkelorange
<i>Wasser</i>	Blau
<i>TCM mit Wasser</i>	Grün
<i>ORC</i>	Gelb

Tabelle 5.1 Farbkodierung der einzelnen Streams.

Die Umgebungsbedingungen im Tank der Suspension und des Wassers, betragen 1 bar Umgebungsdruck und 25 °C Umgebungstemperatur. Diese Umgebungsbedingungen sind für alle Materialsysteme gleich angenommen und gelten auch für die Abfuhr aus dem System. Ebenfalls gelten diese Bedingungen sowohl für den Lade- als auch den Entladeprozess.

Die folgende Tabelle zeigt die Verhältnisse der Stoffe in der Suspension am Zulauf in das System.

$w_{hydriert,in}$	$w_{dehydriert,in}$	$w_{Wärmeträgeröl,in}$
0.700	0.000	0.300

Tabelle 5.2 Zusammensetzung von 1kg der Suspension am Zulauf, beim Ladeprozess.

Durch die in Tabelle 5.3 gezeigten Parameter wird der Reaktor, sowie das System im Ladebetrieb definiert Entladebetrieb und sind bis auf $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{Reac}} = 130 \text{ °C}$) bei allen Salzen gleich. Dabei sind \dot{Q}_{reac} die Leistung, die vom Reaktor für die Reaktion aufgenommen wird, T_{Reac} die Temperatur im Inneren des Reaktors, X_{deh} der Umsatz der Reaktion und $w_{\text{H}_2\text{BO}_3, \text{Reac}, in}$ der am Reaktorzulauf eingestellte Massenanteil des jeweiligen Salzes in 1kg Suspension.

\dot{Q}_{reac}	T_{Reac}	X_{deh}	$w_{\text{hydriert}, \text{Reac}, in}$
1 kW	150 °C	0.95 kg/kg	0.25 kg/kg

Tabelle 5.3 Startparameter im Reaktor beim Ladeprozess.

Die in Tabelle 5.4 gezeigten Parameter definieren den Reaktor bzw. das System im Entladebetrieb und sind bei allen Salzen gleich. Dabei sind \dot{Q}_{reac} die Leistung, die im Reaktor bei der Reaktion freigesetzt

wird, T_{Reac} die Temperatur im Inneren des Reaktors, X_{deh} der Umsatz der Reaktion, $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ der Hydrationsfaktor, der das Molverhältnis von Wasser zum Reaktanden, in diesem Fall HBO_2 , angibt und $w_{\text{HBO}_3, \text{Reac}, \text{in}}$, der am Reaktorzulauf eingestellte Massenanteil von HBO_2 in 1 kg Suspension. Der Hydrationsfaktor ist größer als eins, d. h. größer als die stöchiometrische Wassermenge, die erforderlich ist, um einen hohen Reaktionsumsatz zu erzielen.

\dot{Q}_{reac}	T_{Reac}	X_{deh}	$w_{\text{dehydriert}, \text{Reac}, \text{in}}$	$\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$
1 kW	130 °C	0.95 kg/kg	0.25 kg/kg	1.05

Tabelle 5.4 Startparameter im Reaktor beim Entladeprozess.

Für die Wärmeintegration beim Ladeprozess wurden jeweils ein Wärmetauscher Hx5 zwischen TCM/TCM und ein weiterer Hx6 zwischen TCM/Wasser implementiert. Beim Wärmetauscher Hx5 wurde der Parameter so gewählt, dass die minimale Temperaturdifferenz von 5 °C zwischen dem „kalten“ Zulauf und dem „heißen“ Ablauf, nicht unterschritten wird. Dieser Wert ist bis auf das System mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{CO}_3$ bei allen Salzen gleich. Der Wert dieses Parameters wurde bei $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ auf 14 °C eingestellt. Der gleiche Parameter wurde beim Wärmetauscher Hx6 für alle Systeme ebenfalls auf 5 °C gesetzt.

Bei der Wärmeintegration des Entladeprozesses wurde der Wärmetauscher Hx5 zwischen TCM/TCM vor dem Mixer1 platziert. Hierbei wurde der Parameter so gewählt, dass sich eine Temperaturdifferenz des „heißen“ Zulaufs und des „kalten“ Abflusses von 5 °C eingestellt. Dieser Wert ist bei allen Stoffsystemen gleich.

5.1 Simulationen mit H_3BO_3 - HBO_2

5.1.1 Einfacher Ladeprozess

In diesem System wird Borsäure in Fragoltherm® Q-32-N suspendiert.

In der folgenden Abbildung 5.1 ist die Simulation des Ladeprozesses dargestellt. Das Modell besteht von links beginnend aus einem Mixer (Mix1), in dem thermochemisches Material und rücklaufendes Wärmeträgeröl vermischt. Weiter rechts findet man die erste Wärmequelle (Hx1) welche die Temperatur des TCM auf 150 °C aufheizt. Vom Reaktor (REAC) ausgehend, geht der Wasserstrom nach oben weg, wo der Wasserdampf im Kondensator (Hx2) kondensiert und anschließend aus dem System abgeführt wird. Auf der Unterseite wird das reagierte TCM aus dem Reaktor abgezogen und wird im Anschluss durch einen Splitter (Sp1) weiter aufgeteilt. Dabei wird ein Großteil des Thermoöls dem Zulauf zugeführt, die nach unten abgeleitete Suspension besteht nun aus Metaborsäure und einem geringen Anteil an Borsäure. Dieser verbleibende Massenstrom an TCM wird einer Wärmesenke (Hx3) zugeführt wo die Temperatur wieder auf 25 °C reduziert wird.

Auf der rechten Seite des Reaktors sieht man den ORC-Kreislauf. Die Richtung der Flüssigkeit im ORC-Kreislauf ist gegen den Uhrzeigersinn. Der ORC-Kreislauf besteht aus einem Kompressor (Comp) welcher das Medium auf 13.73 bar komprimiert, wodurch sich eine Temperatur von 155 °C einstellt. Im Wärmetauscher des Reaktors wird die das überhitzte Arbeitsmedium kondensiert und dabei auf eine Temperatur von 149 °C abgekühlt. Das nun noch unter hohem Druck stehende Fluid wird dann über ein Ventil (V) entspannt. Damit der Kreislauf wieder von vorne beginnen kann wird das kondensierte Fluid mit einer Wärmequelle (Hx4) wieder überhitzt und dem Kompressor zugeführt.

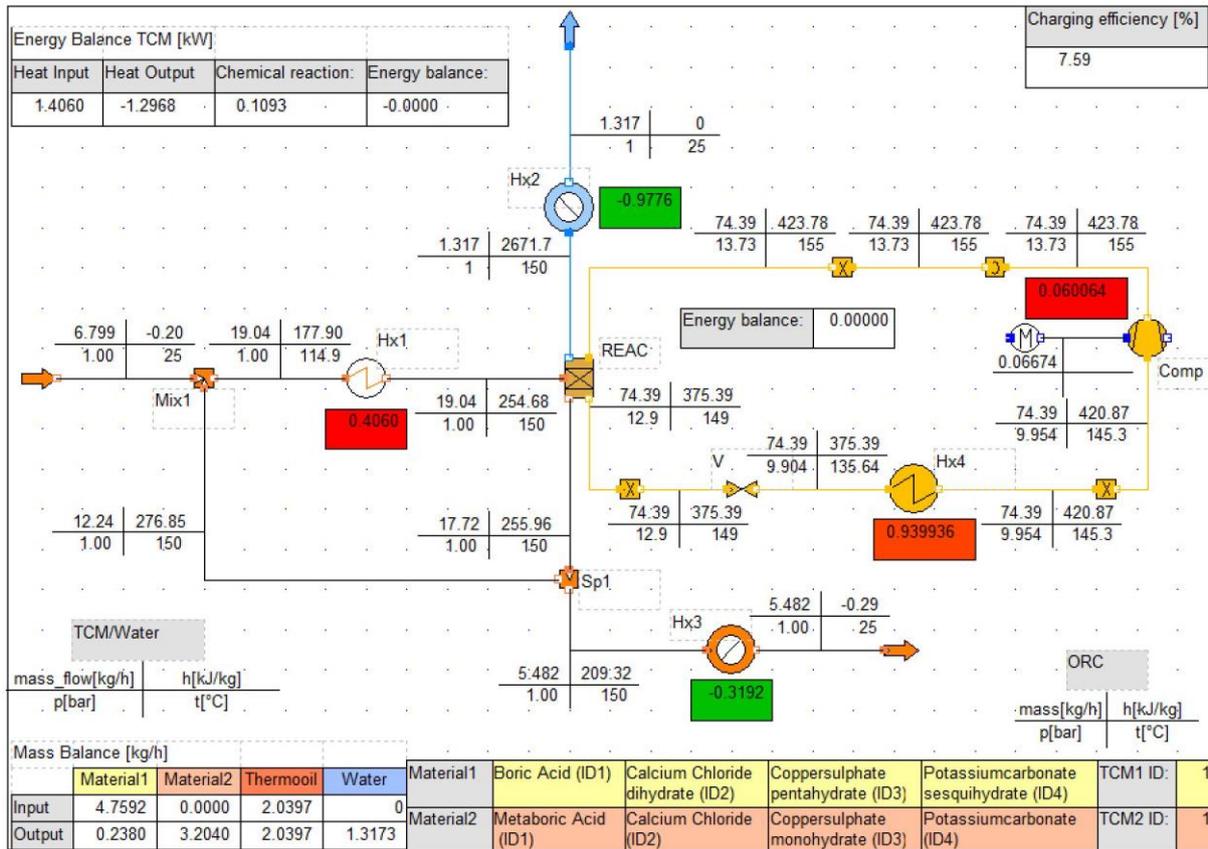


Abbildung 5.1 Simulation des einfachen Ladeprozesses mit H₃BO₃/HBO₂.

Somit benötigt man für diesen 1 kW Reaktor einen Massenstrom von 4.7592 kg/h an H₃BO₃ und 2.0397 kg/h an Thermoöl. Der Massenstrom an, bei der Reaktion umgewandelter Metaborsäure ergibt sich zu 3.204 kg/h. Die gesamte bei der Reaktion gespeicherte Energie beläuft sich bei diesem System auf 0.1093 kW. Die Massenanteile der Stoffe am Auslass aus dem TCM Kreislauf sind in Tabelle 5.5 gezeigt.

$W_{H_2BO_3,out}$	$W_{HBO_2,out}$	$W_{Fragol32,out}$
0.0434	0.5845	0.3721

Tabelle 5.5 Massenanteil am Auslauf aus dem TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit H₃BO₃/ HBO₂

Weiters wird in Tabelle 5.6 der anfallende Heiz- bzw. Kühlbedarf gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass nahezu 1 kW für die Kondensation des Wasserdampfes frei wird. Dieser Wert ist um ein Vielfaches

größer als die zugeführte Wärme bei der Wärmequelle 1. Weiters kann zu einem späteren Zeitpunkt durch Wärmeintegration die überschüssige Energie der Wärmesenke 3 reduziert und in das System zurückgeführt werden.

Hx1 (Wärmequelle TCM)	Hx2 (Wärmesenke Wasser)	Hx3 (Wärmesenke TCM)
0.4060 kW	-0.9776 kW	-0.3192 kW

Tabelle 5.6 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit H_3BO_3/HBO_2 .

Beim ORC Kreislauf wird ein Massenstrom von 74.39 kg/h benötigt, um die notwendige Energie für die Reaktion in dem Reaktor auszutauschen. Dabei wird 1 kW an Leistung in den Reaktor eingebracht. Diese Leistung wird durch die Wärmequelle (HS3) und den Kompressor (CP) aufgebracht. Die folgende Tabelle zeigt hierbei die wichtigsten Werte in diesem Kreislauf.

Hx4 (Wärmesenke ORC)	Kompressor	T_Reaktor,in	T_Reaktor,aus	p_max
0.9399 kW	0.06006 kW	155 °C	149 °C	13.73 bar

Tabelle 5.7 Wichtigste Parameter im ORC Kreislauf mit H_3BO_3/HBO_2 beim Ladeprozess.

5.1.2 Einfacher Entladeprozess

Beim Entladeprozess wird HBO_2 in Fragoltherm® Q-32-N suspendiert. Die Massenanteile ergeben sich für den Entladeprozess aufgrund der Ergebnisse des Ladeprozesses. Somit lautet die Zusammensetzung für die Zufuhr des TCM in das System wie in Tabelle 5.4 gezeigt.

In der folgenden Abbildung 5.2 ist die Simulation des Entladeprozesses dargestellt. Das Modell besteht von links beginnend aus einem Zulauf von TCM in das System. Danach folgt der Mixer (Mix1), der den Rücklauf mit dem Zulauf mischt und somit eine erste Vorwärmung bildet. Weiter rechts findet man die erste Wärmequelle (Hx1) welche die Temperatur des TCM auf 152.1 °C aufheizt. Der Grund hierfür ist, dass sich durch das Mischen mit dem zugeführten Wasser im Reaktor eine Temperatur von 130 °C einstellen soll. Anschließend wird das TCM in einer Pumpe (P2) auf 5.25 bar verdichtet, bevor es in den Reaktor (REAC) geleitet wird. Dies ist notwendig, da das Wasser zu jeder Zeit im flüssigen Zustand vorkommen soll. Der Pumpenwirkungsgrad wurde für alle Systeme mit 80 % gewählt. Weiters findet man auf der linken Seite des Reaktors, die Wasserzufuhr. Diese beginnt mit einem Zulauf an dem die, schon oben genannten Umgebungsbedingungen gelten. Das Wasser wird ebenfalls mittels einer Pumpe (P1) auf 5.25 bar verdichtet. Nach der Reaktion verlässt das reagierte TCM den Reaktor mit einer Temperatur von 130 °C, auf der Unterseite. Durch ein Ventil (V1) wird die Suspension wieder auf den Umgebungsdruck von 1 bar entspannt. Im Anschluss wird das im TCM enthaltene Wasser mit einem Splitter (Sp1) abgetrennt und danach in einem Kondensator vollständig in den flüssigen Aggregatzustand überführt und aus dem System abgeführt. Das nun wasserfreie TCM wird danach in einen zweiten Splitter (Sp2) geleitet, wo ein Großteil des Thermoöls abgeschieden wird, um es im

Mixer1 zur Vorwärmung zu nutzen. Das nun verbleibende TCM enthält, wie auch beim Ladeprozess, noch einen geringen Anteil an nicht vollständig reagiertem Material. In einer Wärmesenke (Hx3) wird das TCM nun auf 25 °C abgekühlt und im Anschluss aus dem System geführt.

Auf der rechten Seite des Reaktors sieht man den ORC-Kreislauf, dessen Richtung bei dieser Anwendung im Uhrzeigersinn läuft. Im Reaktor wird nun die, durch die Reaktion, freigesetzte Energie auf das Wärmeträgerfluid im ORC-Kreislauf übertragen. Da es auch hierbei zu einer Temperaturdifferenz zwischen TCM und dem Fluid im ORC-Kreislauf kommt, liegt die maximale Temperatur im ORC-Kreislauf ein wenig unter der Reaktortemperatur. Hierbei wurde von einer minimalen Temperaturdifferenz von 4 °C ausgegangen. Somit beträgt die Temperatur des Fluids am Ausgang aus dem Reaktor 126 °C. In der Turbine (Turb) wird die Enthalpie des verdampften Fluids in mechanische Leistung umgewandelt. Das aus der Turbine austretende Fluid muss in einer Wärmesenke (Hx4) vollständig kondensiert werden, um anschließend von der Pumpe auf einen Druck von 8.053 bar verdichtet zu werden. Dieses Druckniveau wird benötigt, damit das Fluid bei einer Temperatur von 126 °C vollständig verdampft, und nicht überhitzt ist.

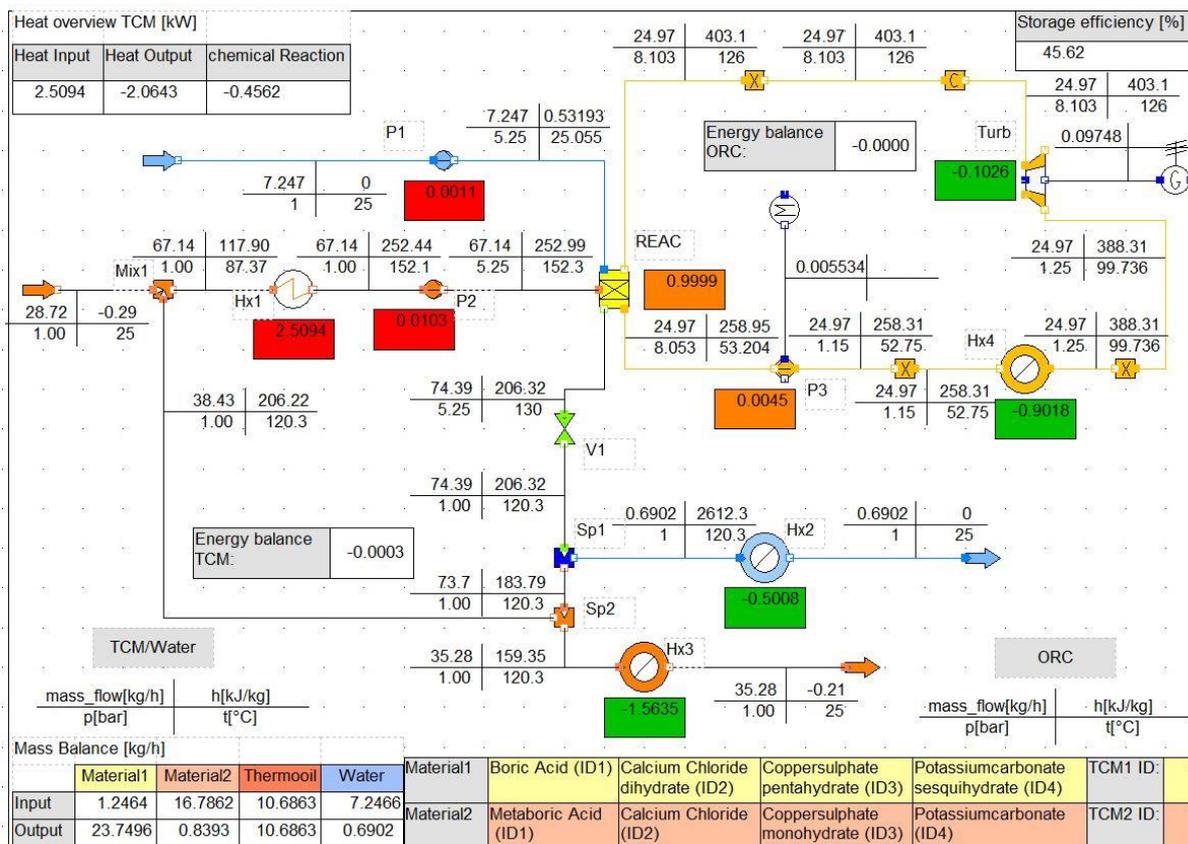


Abbildung 5.2 Simulation des einfachen Entladeprozesses mit H_3BO_3/HBO_2 .

Damit der Reaktor eine Leistung von 1 kW aufweist, benötigt man am Zulauf einen Massenstrom von 16.7862 kg/h an HBO_2 und 10.6863 kg/h an Thermoöl. Durch den Massenstrom von 7.2466 kg/h an Wasser ergibt sich nach der Reaktion eine Menge von 23.7496 kg/h an hydratisiertem Material. Die Massenanteile der Stoffe am Auslass aus dem TCM Kreislauf sind in Tabelle 5.8 gezeigt.

$W_{H_2BO_3,out}$	$W_{HBO_2,out}$	$W_{Fragol32,out}$
0.6733	0.0238	0.3029

Tabelle 5.8 Massenanteil am Auslauf aus dem TCM-Kreislauf mit H_3BO_3/HBO_2 beim Entladeprozess

Durch die folgende Tabelle werden die Leistungen für Heizung und Kühlung dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass der Heizbedarf von rund 2.5 kW um das 2.5-fache größer ist als die eigentliche Leistung des Reaktors. Im Vergleich dazu sind die 0.5 kW des bei der Kondensation freigesetzten Wärmestroms, sehr gering. Die am Wärmetauscher 3 abgegebene Wärmestrom (ca. 1.56 kW) können durch Wärmeintegration reduziert werden, um auch gleichzeitig den Heizbedarf zu reduzieren und den Wirkungsgrad des Gesamtprozesses zu erhöhen.

Hx1 (Wärmequelle TCM)	Hx2 (Wärmesenke Wasser)	Hx3 (Wärmesenke TCM)
2.5094 kW	-0.5008 kW	-1.5635 kW

Tabelle 5.9 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Entladeprozess mit H_3BO_3/HBO_2 .

In der Tabelle 5.10 werden die Parameter des ORC-Kreislaufes gezeigt. Da die, an diesem Kreislauf abgegebene Leistung bei allen Simulationen gleich ist und auch die Reaktionstemperatur als ein fixer Wert von 130 °C vorliegt, sind diese Werte für alle vier Stoffsysteme gleich.

Hx4 (Wärmesenke ORC)	Turbine	T_Reaktor,in	T_Reaktor,aus	p_max
-0.9018 kW	-0.1026 kW	53.204 °C	126 °C	8.103 bar

Tabelle 5.10 Werte des ORC- Kreislaufes beim Entladeprozess.

5.1.3 Wärmeintegration des Ladeprozesses

Wie schon in Abschnitt 3.3 beschrieben, geht es bei der Wärmeintegration um die Nutzung von ausgebrachter Wärme, die nur an die Umgebung abgegeben werden würde. Da beim Ladeprozess eine Wärmesenke für das TCM und ein Kondensator für das ausgetriebene Wasser, Wärme aus dem System abführen, gilt es diese mittels Wärmetauscher im System zu behalten. Dies bringt zwar manchmal, abhängig vom System, keine großen Effizienzsteigerungen, jedoch ist jede Steigerung wichtig, um Material und Energie einzusparen.

Für die Simulationen mit der Wärmeintegration wurden die Prozessparameter der einfachen Simulationen nicht verändert. Es wurden lediglich Wärmetauscher in das System eingebaut, um die Energie nicht an die Umgebung abzugeben.

Die Wärmeintegration bei diesem System besteht aus einem Wärmetauscher (Hx5), der direkt nach dem Zulauf des TCM platziert wurde und einem weiteren Wärmetauscher (Hx6), der direkt vor dem Mixer (Mix1) gesetzt wurde. Der erste Wärmetauscher (Hx5) wurde dabei, wie schon zu Beginn von Abschnitt

5 beschrieben, so eingestellt, dass die Temperaturdifferenz zwischen dem „kalten“ Zulauf und dem „heißen“ Abfluss keinen geringeren Wert als 5 °C erreicht. Somit wurde durch die Wärmeintegration die Restwärme so genutzt, dass die Temperatur ohne externe Wärmequelle von 25 °C auf 122.1 °C aufgeheizt wird. Beim zweiten Wärmetauscher (Hx6) wurde die Temperaturdifferenz zwischen dem einströmenden TCM und dem ausströmenden Wasser auf 5 °C gesetzt. Der Massenstrom des ausgetriebenen Wassers wurde dadurch vor dem Kondensator von 150 °C auf 127.05 °C reduziert und die Temperatur des abgeführten TCM wurde dadurch vor der Wärmesenke (Hx3) von 150 °C auf 30 °C reduziert.

Diese beiden gesetzten Werte in den Wärmetauschern entspricht hierbei dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Pinch-Point.

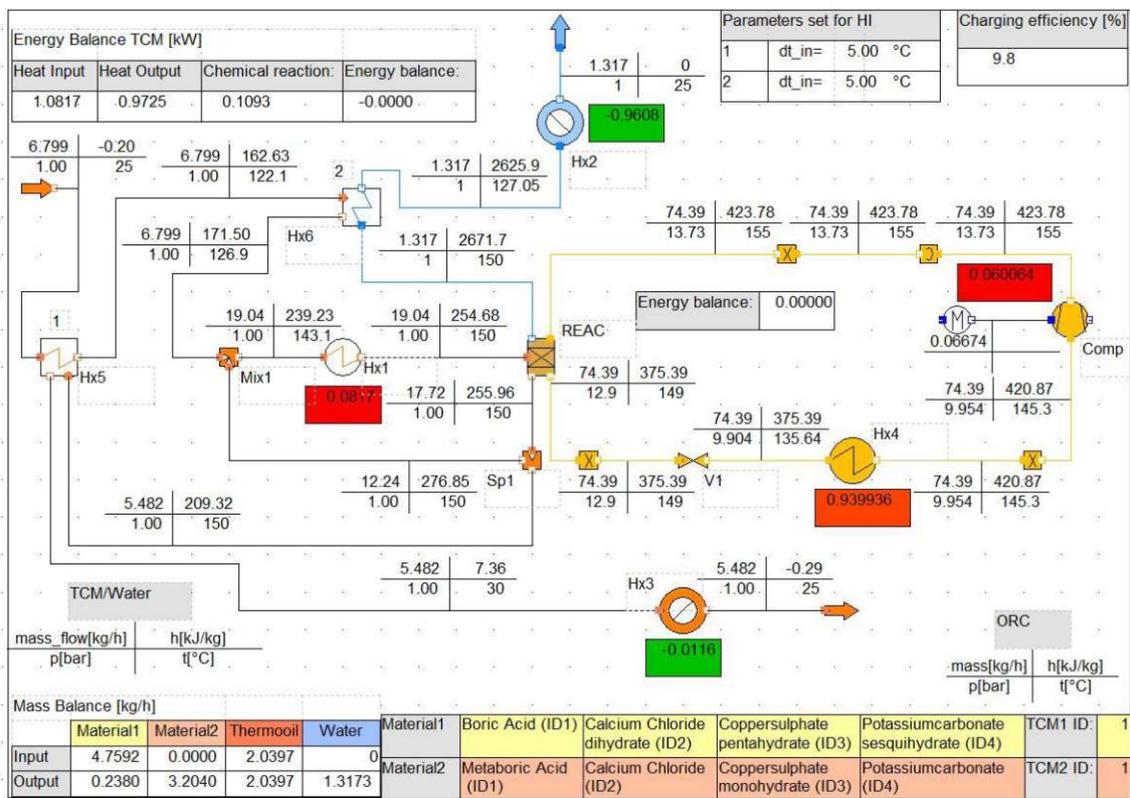


Abbildung 5.3 Wärmeintegration des Ladeprozesses mit H₃BO₃/ HBO₂.

In der Tabelle 5.42 werden die Leistungen der Wärmetauscher zwischen dem System mit und jenem ohne Wärmeintegration gegenübergestellt. Hierbei kann man sehr deutlich erkennen, dass 0.32 kW an Leistung für die Vorwärmung eingespart werden konnten, das entspricht etwa 79.9 % des Ursprungswertes. Weiters wurde die Energieabgabe des Wärmetauschers Hx3 von 0.3192 kW auf 0.0116 kW reduziert. Die Reduktion der abgegebenen Energie am Kondensator Hx2 konnte nur um 1.7 % reduziert werden. Dies ist durch die Tatsache bedingt, dass die Kondensationsenthalpie des Wassers hoch ist.

Wärmetauscher	ohne Wärmeintegration	mit Wärmeintegration
Hx1 (Wärmequelle TCM):	0.4060 kW	0.0817 kW
Hx2 (Wärmesenke Wasser):	-0.9776 kW	-0.9608 kW
Hx3(Wärmesenke TCM):	-0.3192 kW	-0.0116 kW

Tabelle 5.11 Vergleich des Ladeprozesses mit H₃BO₃/ HBO₂mit und ohne Wärmeintegration.

Die an den zusätzlich hinzugefügten internen Wärmetauschern übertragene Leistung wird durch die Tabelle 5.12 gezeigt.

Hx5 (Wärmetauscher TCM/TCM)	Hx6 (Wärmetauscher TCM/Wasser)
0.3075 kW	0.0168 kW

Tabelle 5.12 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Ladeprozess mit H₃BO₃/ HBO₂

5.1.4 Wärmeintegration des Entladeprozesses

Die Wärmeintegration des Entladeprozesses wurde ähnlich derer des Ladeprozesses aufgebaut. Hierbei hat sich jedoch die Möglichkeit ergeben, die überschüssige Wärme des ORC- Kreislaufes dazu zu nutzen, um das Fluid vor dem Reaktor vorzuwärmen. Die Parameter des Systems wurden hierfür nicht geändert, es wurden nur die jeweiligen Temperaturdifferenzen der Wärmetauscher gesetzt.

Der in dem einfachen Entladeprozess eingesetzte Kondensator Hx2 wurde bei der Wärmeintegration komplett entfernt, da der heiße Abwasserstrom wieder in den Reaktor zurückgeführt wird.

Die Wärmeintegration wird in der Abbildung 5.4 gezeigt und besteht bei diesem System aus zwei zusätzlichen Wärmetauschern. Der erste, der hinzugefügt wurde, ist der Wärmetauscher Hx5, welcher sich vor dem Mixer 1 befindet. Dieser nutzt das heiße, vom Splitter 2 kommende hydratisierte TCM um den Zulauf des Systems vorzuwärmen. Hierbei wurde eine Temperaturdifferenz aus dem „heißen“ Zulauf und dem „kalten“ Abfluss von 5 °C eingestellt. Somit ergeben sich die Temperaturen der, aus der Einheit austretenden Massenströme, zu 115.3 °C auf der „kalten“ Seite und knapp 50 °C auf der „heißen“ Seite. Der zweite hinzugefügte Wärmetauscher Hx3 wurde in den ORC- Kreislauf eingebaut. Dort wird das heiße Fluid, welches aus der Turbine kommt, dazu genutzt, das zum Reaktor fließende Medium vorzuwärmen. Hier wurde der Parameter so eingestellt, dass eine minimale Temperaturdifferenz zwischen den, von der „heißen“ Seite austretenden und den von der „kalten“ Seite eintretenden, Massenströmen einen Wert von 5 °C nicht unterschreitet. Somit ergeben sich die Temperaturen zu 58.2 °C des abgekühlten und zu 86.8 °C des aufgeheizten Massenstromes.

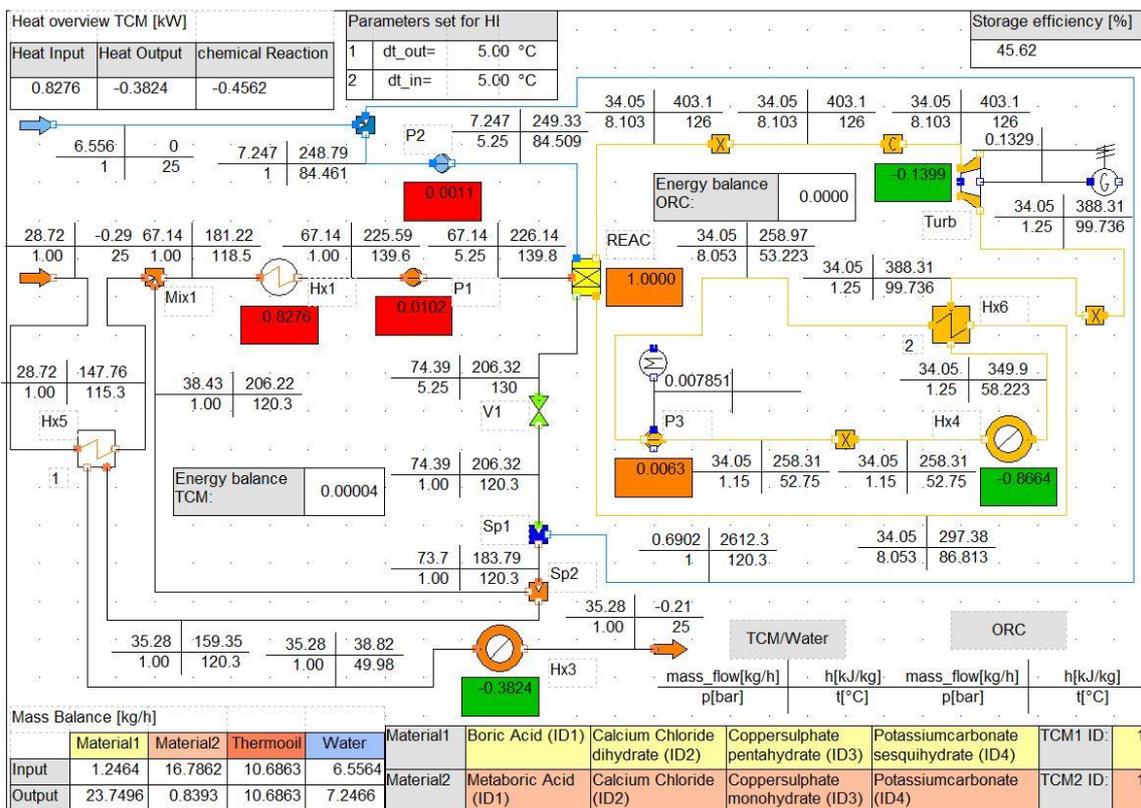


Abbildung 5.4 Wärmeintegration des Entladeprozesses mit H₃BO₃/ HBO₂

Wie durch die folgende Tabelle gezeigt wird, konnte durch die Wärmeintegration, die notwendige Heizleistung von 2.5094 kW auf 0.8276 kW reduziert werden. Dies entspricht einer Reduktion von 67 %. Somit liegt die, dem System extern zugeführte Energie (abgesehen von der ORC-Kondensation) unterhalb der, durch den Reaktor freigegebenen Leistung. Die an der Wärmesenke, beim Auslauf aus dem System, abgegebene Wärmeleistung konnte durch die Rückgewinnung um 75.5 % verringert werden. Beim ORC-Kreislauf konnte durch Hinzufügen des Wärmetauschers Hx6 die an der Turbine abgegebene Leistung um 26.66 % gesteigert und die Kühlleistung um 3.9 % verringert werden, was jedoch auch einen um 9.09 kg/h erhöhten Massenstrom mit sich bringt. Der Fokus hierbei lag bei der Erhöhung der Energieausbeute an der Turbine. Für eine erhöhte Ausbeute an Kondensationswärme, welche zum Heizen genutzt werden kann, muss das Layout neu geplant werden. Darauf wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen.

Wärmetauscher	ohne Wärmeintegration	mit Wärmeintegration
Hx1 (Wärmequelle TCM):	2.5094 kW	0.8276 kW
Hx3 (Wärmesenke TCM):	-1.5635 kW	-0.3824 kW
Hx4 (Kondensator ORC-Fluid):	-0.9018 kW	-0.8664 kW

Tabelle 5.13 Vergleich des Entladeprozesses mit H₃BO₃/ HBO₂ mit und ohne Wärmeintegration.

Die übertragenen Leistungen der zusätzlich hinzugefügten Wärmetauscher ergeben sich zu den Werten, die in der Tabelle 5.14 gezeigt werden.

Hx5 (Wärmetauscher TCM/TCM)	Hx6 (Wärmetauscher ORC/ORC)
1.1811 kW	0.3632 kW

Tabelle 5.14 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Entladeprozess mit H_3BO_3/HBO_2

Da sich am ORC- Kreislauf in den anderen Systemen, nichts an den gewählten Parametern ändert, wird in den folgenden Stoffsystemen nicht weiter auf den Wärmetauscher Hx6 eingegangen.

5.2 Simulationen mit $CaCl_2 \cdot 2H_2O / CaCl_2$

5.2.1 Einfacher Ladeprozess

Bei dieser Simulation wird $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ in Sonnenblumenöl suspendiert. Die Massenanteile sind hier ebenfalls wie bei dem System mit H_3BO_3 auf ein Verhältnis von 70 % Salz zu 30 % Thermoöl eingestellt, siehe Tabelle 5.2

Durch Tabelle 5.16 werden die Parameter des Reaktors definiert. Da die Temperatur für die Dehydrierung bei diesem System bei 210 °C liegt, die Temperatur des Wärmeträgerfluides im ORC-Kreislauf jedoch auf 169 °C beschränkt ist, musste hierbei die Temperatur auf 150 °C geregelt und der Druck auf ein Niveau unter Atmosphärendruck (<1 atm) abgesenkt werden. Die Simulation wird hier trotzdem mit dem Atmosphärendruck durchgeführt. Auf die Abhängigkeit zwischen Druck und Temperatur dieses Salzes wird hier nicht näher eingegangen.

Der Aufbau des Modells ist der gleiche, wie bei dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen System siehe Abbildung 5.5. Für 1 kW benötigte Reaktorwärme ergibt sich der Massenstrom des Zulaufes in das System zu 4.694 kg/h an $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ und 2.012 kg/h an Thermoöl. Durch die Reaktion wird ein Massenstrom von 3.366 kg/h an $CaCl_2$ und 0.2347 kg/h an $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ umgesetzt. Bei diesem System ergibt sich die bei der chemischen Konversation gespeicherte Energie zu 0.307 kW.

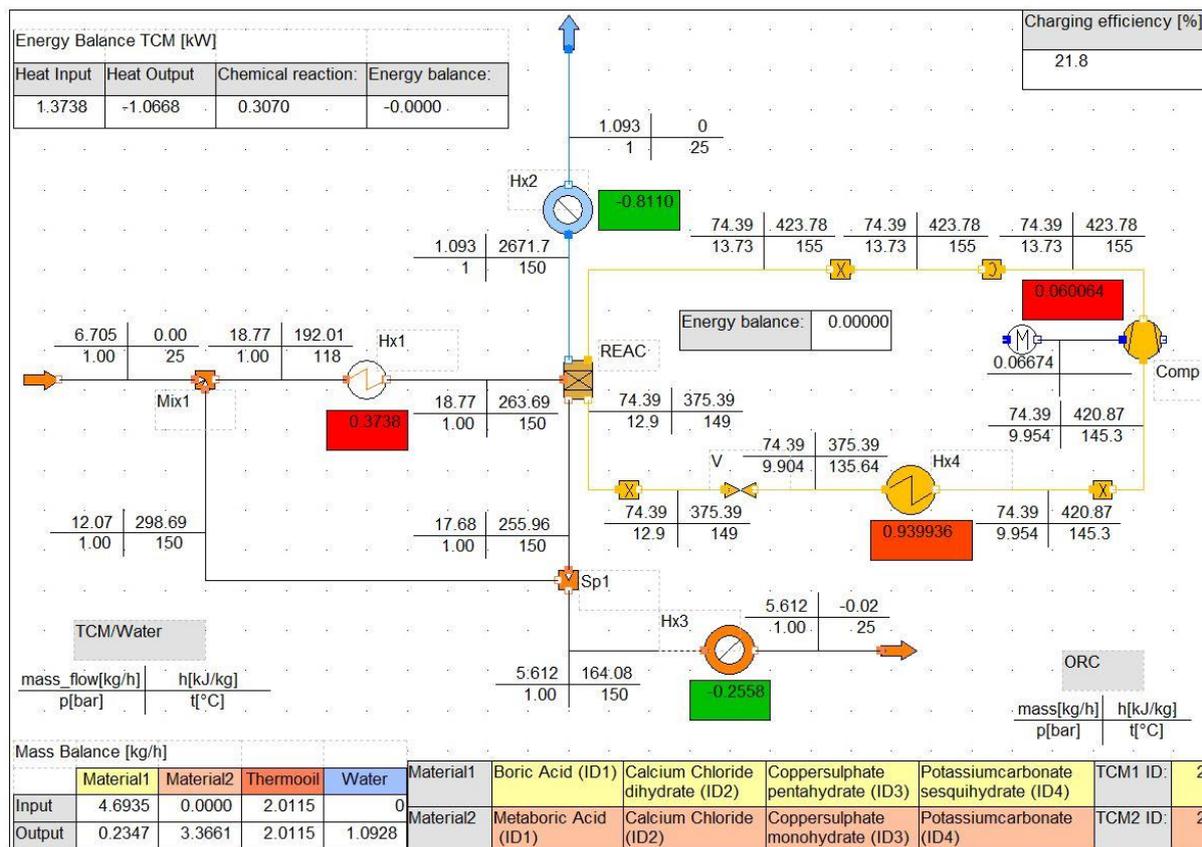


Abbildung 5.5 Simulation des einfachen Ladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$.

Die Massenanteile des TCM am Auslass aus dem System werden in der folgenden Tabelle gezeigt.

$w_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O},out}$	$w_{\text{CaCl}_2,out}$	$w_{\text{Sonnenblumenöl},out}$
0.0418	0.5998	0.3584

Tabelle 5.15 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$.

Der Kühl- und Heizbedarf, welcher für ein System mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ benötigt wird, kann in Tabelle 5.16 abgelesen werden. Die benötigte Energie bei der Wärmequelle Hx1 liegt mit 0.374 kW auch ein wenig unterhalb jener, aus dem vorherigen System. Auch die anfallende Wärme an der Wärmesenke 2 liegt mit 0.8 kW unterhalb derer von $\text{H}_3\text{BO}_3 / \text{HBO}_2$.

Hx1 (Wärmequelle TCM)	Hx2 (Wärmesenke Wasser)	Hx3 (Wärmequelle TCM)
0.3738 kW	-0.8110 kW	-0.2558 kW

Tabelle 5.16 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Ladeprozess $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$.

Wie man aus Abbildung 5.5 erkennen kann, hat sich an den Werten des ORC- Kreislaufes nichts geändert. Da die Ein- bzw. Austrittstemperatur des Wärmeträgerfluides in diesem Kreislauf gleich bleibt wie bei 5.1.1 ergeben sich die gleichen Ergebnisse, siehe Tabelle 5.17.

Hx4 (Wärmequelle ORC)	Kompressor	T_Reaktor,in	T_Reaktor,au	p_max
0.9399 kW	0.06006 kW	155 °C	149 °C	13.73 bar

Tabelle 5.17 Wichtigste Parameter im ORC Kreislauf mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$ beim Ladeprozess.

5.2.2 Einfacher Entladeprozess

Die Suspension des Entladeprozesses mit CaCl_2 wird ebenfalls wie beim Ladeprozess mit Sonnenblumenöl ausgeführt. Bei diesem Schritt wird CaCl_2 unter Zufuhr von Wasser und Freisetzung von Energie zu $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ umgewandelt. Die Massenanteile im Zulauf in das System werden durch Tabelle 5.15 verdeutlicht.

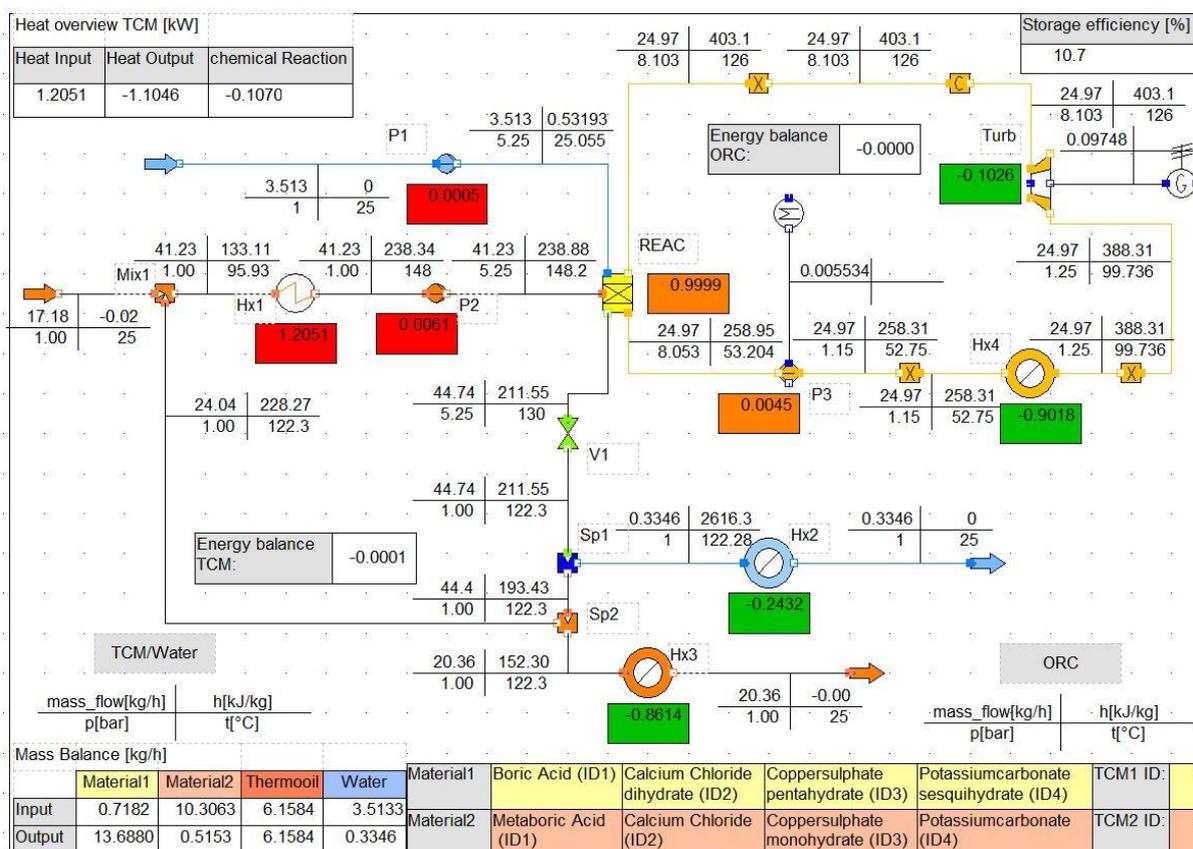


Abbildung 5.6 Simulation des einfachen Entladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$.

Damit mit dem Reaktor 1 kW an Leistung abgegeben werden kann, muss sich ein Massenstrom von 10.306 kg/h an dehydratisiertem Material und 3.513 kg/h an Wasser, einstellen. Nach der Reaktion stellt sich ein Massenstrom von 13.688 kg/h, des hydratisierten Materials ein, der aus dem System abgeführt wird. Somit ergeben sich die Massenanteile bei der Abfuhr aus dem System zu den in Tabelle 5.18 gezeigten Werten.

$W_{CaCl_2,out}$	$W_{CaCl_2 \cdot 2H_2O,out}$	$W_{Sonnenblumenöl,out}$
0.6722	0.0253	0.3025

Tabelle 5.18 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf mit $CaCl_2 \cdot 2H_2O / CaCl_2$ beim Entladeprozess.

Der Heizbedarf, wie er in Tabelle 5.19 gezeigt wird, liegt bei 1.2 kW. Die abgegebene Kondensationswärme des Wassers ist mit rund 0.24 kW nicht sehr hoch. Die knapp 0.9 kW des dritten Wärmetauschers gilt es durch geschickte Wärmeintegration auf einen niedrigeren Wert zu bringen.

Hx1 (Wärmequelle TCM)	Hx2 (Wärmesenke Wasser)	Hx3 (Wärmesenke TCM)
1.2051 kW	-0.2432 kW	-0.8614 kW

Tabelle 5.19 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM-Kreislauf beim Entladeprozess mit $CaCl_2 \cdot 2H_2O / CaCl_2$.

5.2.3 Wärmeintegration des Ladeprozesses

Bei diesem System wurde dasselbe Layout, wie beim System mit H_3BO_3 verwendet. Durch den Wärmetauscher Hx5 wird das dem System zugeführte TCM auf eine Temperatur von 109.5 °C vorgeheizt. Im Wärmetauscher Hx6 wird das zuvor schon vorgewärmte TCM dann weiter aufgeheizt. Dabei wird eine Temperatur von 116.5 °C erreicht. Im Gegensatz dazu wird der heiße Wasserdampfstrom im Wärmetauscher Hx6 von 150 °C auf 114.52 °C abgekühlt.

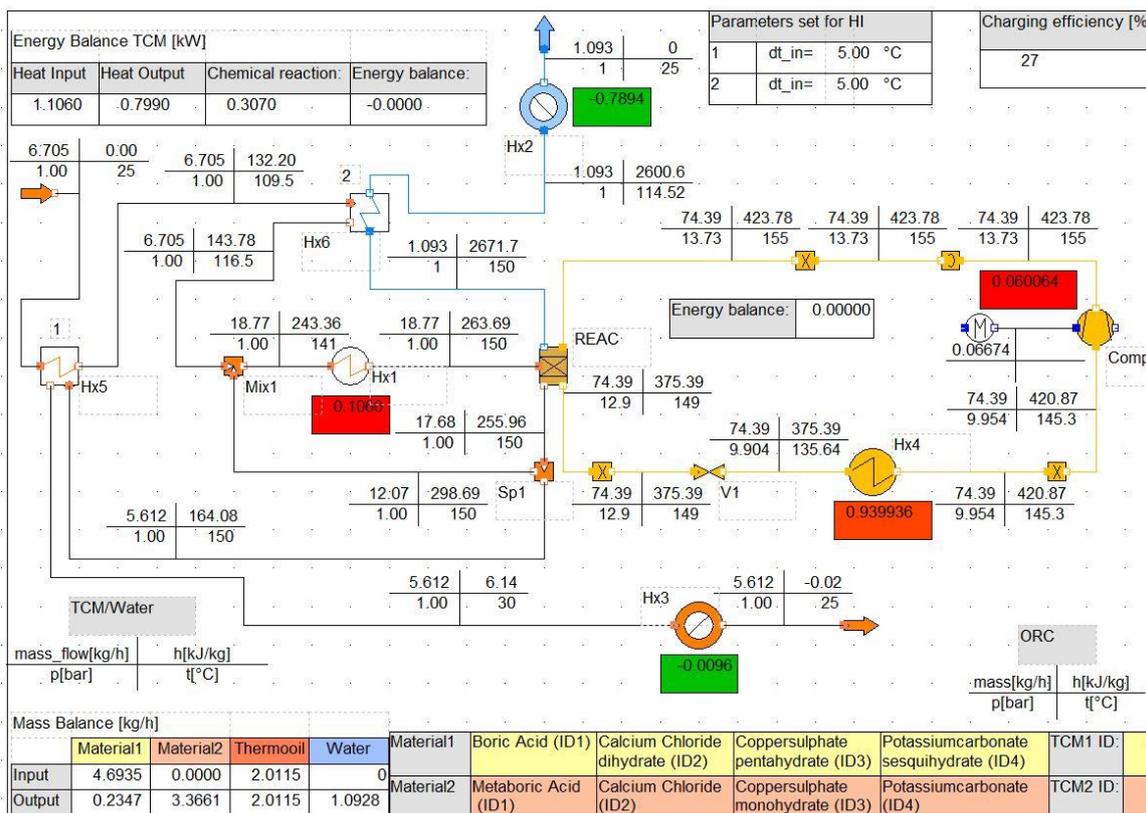


Abbildung 5.7 Wärmeintegration des Ladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$.

Die Tabelle 5.20 zeigt die Leistungen der Wärmequelle Hx1, des Kondensators Hx2 und der Wärmesenke Hx3 mit und ohne Wärmeintegration. Hierbei ist sehr gut ersichtlich, dass der Energiebedarf der Wärmequelle Hx1 von ca. 0.37 kW auf 0.1 kW gesenkt werden konnte. Dies entspricht einer Reduktion um 71.6 %. Beim Kondensator Hx2 konnten 2.7 %, der durch die Kondensation freigesetzten Energie, in das System zurückgespeist werden. Ein größerer Anteil der Wärmenutzung konnte bei der Wärmesenke Hx3 erzielt werden. Hierbei konnte die abgegebene Leistung von 0.2558 kW auf 0.0096 kW reduziert werden. Somit ergibt sich hier eine Reduktion um 96.2 %.

Wärmetauscher	ohne	mit
	Wärmeintegration	Wärmeintegration
Hx1 (Wärmequelle TCM):	0.3738 kW	0.1060 kW
Hx2 (Wärmesenke Wasser):	-0.8110 kW	-0.7894 kW
Hx3 (Wärmesenke TCM):	-0.2558 kW	-0.0096 kW

Tabelle 5.20 Vergleich des Ladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$ mit und ohne Wärmeintegration.

Durch die folgende Tabelle werden die, an den Wärmetauschern Hx5 und Hx6 transferierten Leistungen gezeigt.

Hx5 (Wärmetauscher TCM/TCM)	Hx6 (Wärmetauscher TCM/Wasser)
0.2462 kW	0.0216 kW

Tabelle 5.21 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Ladeprozess mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$.

5.2.4 Wärmeintegration des Entladeprozesses

Durch die Wärmeintegration ergibt sich eine Temperatur des TCMs vor dem Mixer von 120.9 °C und eine, vor der Wärmesenke Hx3 vorliegende Temperatur von 59.47 °C.

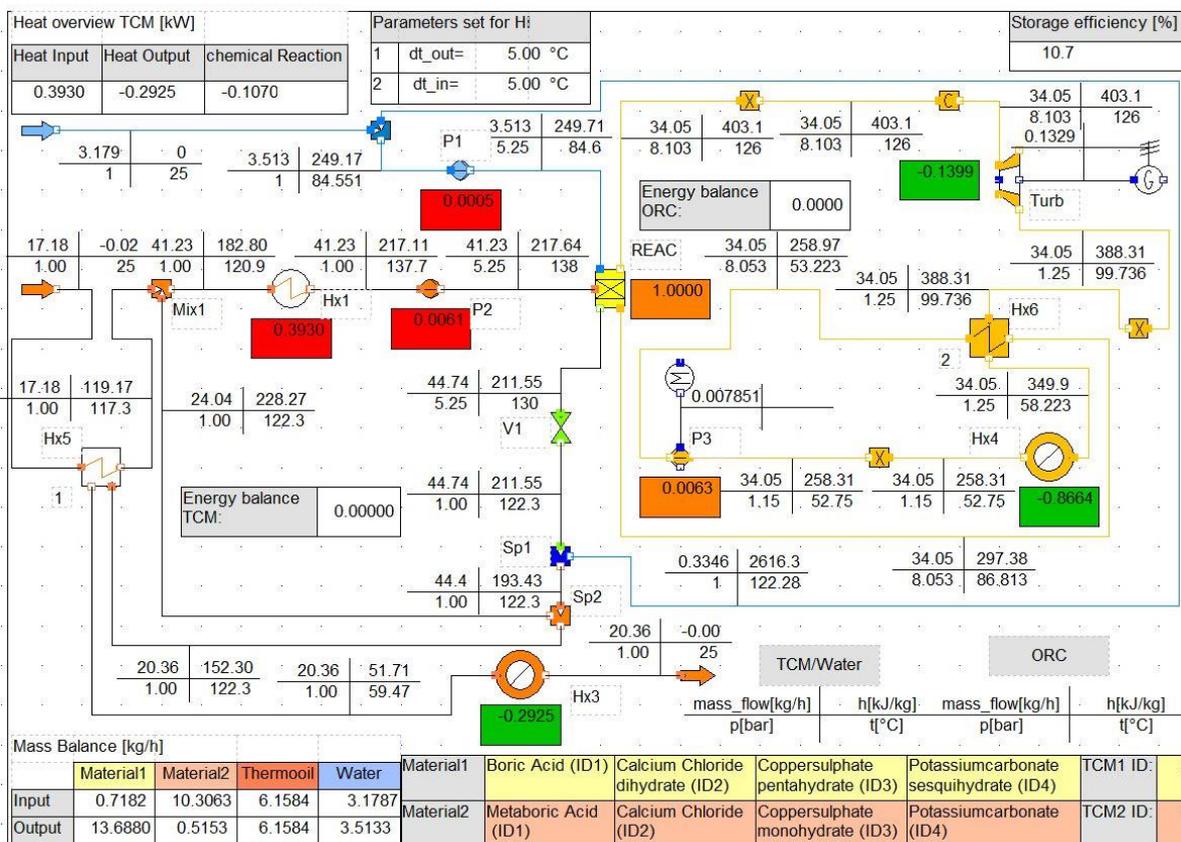


Abbildung 5.8 Wärmeintegration des Entladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$.

Durch die Rückgewinnung der Wärme konnte in diesem System eine Reduktion von 67.4 % an der Wärmequelle nach dem Mixer erzielt werden. Somit wurde die benötigte Energie für die Vorwärmung mittels der Wärmequelle Hx1 auf 0.3930 kW reduziert. Weiters konnte die an die Umgebung abgegebene Energie zur Kühlung des austretenden TCM auf 0.2925 kW gesenkt werden. Dies entspricht einer Verringerung der Leistung um 56.4 %.

<i>Wärmetauscher</i>	<i>ohne Wärmeintegration</i>	<i>mit Wärmeintegration</i>
<i>Hx1 (Wärmequelle TCM):</i>	1.2051 kW	0.3930 kW
<i>Hx3 (Wärmesenke TCM):</i>	-0.8614 kW	-0.2925 kW

Tabelle 5.22 Vergleich des Entladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / CaCl_2 mit und ohne Wärmeintegration.

Durch die Implementierung des Wärmetauschers Hx5 konnte eine Wärmeleistung von 0.5689 kW rekuperiert werden, wodurch die extern zugeführte Leistung in das System erheblich reduziert werden konnte.

5.3 Simulationen mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

5.3.1 Einfacher Ladeprozess

Im nun beschriebenen System handelt es sich um jenes, welches $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ umwandelt. Die Suspension wird hierbei mit Fragoltherm® Q-32-N gebildet. Die Massenanteile sind ebenfalls die gleichen wie in den zuvor beschriebenen Systemen, siehe Tabelle 5.2. Die Startparameter sind bis auf die geänderte Reaktionstemperatur $T_{\text{Reac}}=130$ °C ebenfalls gleich wie in Tabelle 5.3.

Wie in der Abbildung 5.9 zu erkennen ist, wird für dieses Stoffsystem ein Massenstrom von 4.2192 kg/h an $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 1.8082 kg/h an Thermoöl benötigt. Weiters wird bei der Reaktion im Reaktor ein Massenstrom von 2.8515 kg/h an $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ umgewandelt. Der hierbei gespeicherte chemische Reaktionsenergiestrom ergibt sich zu 0.2246 kW.

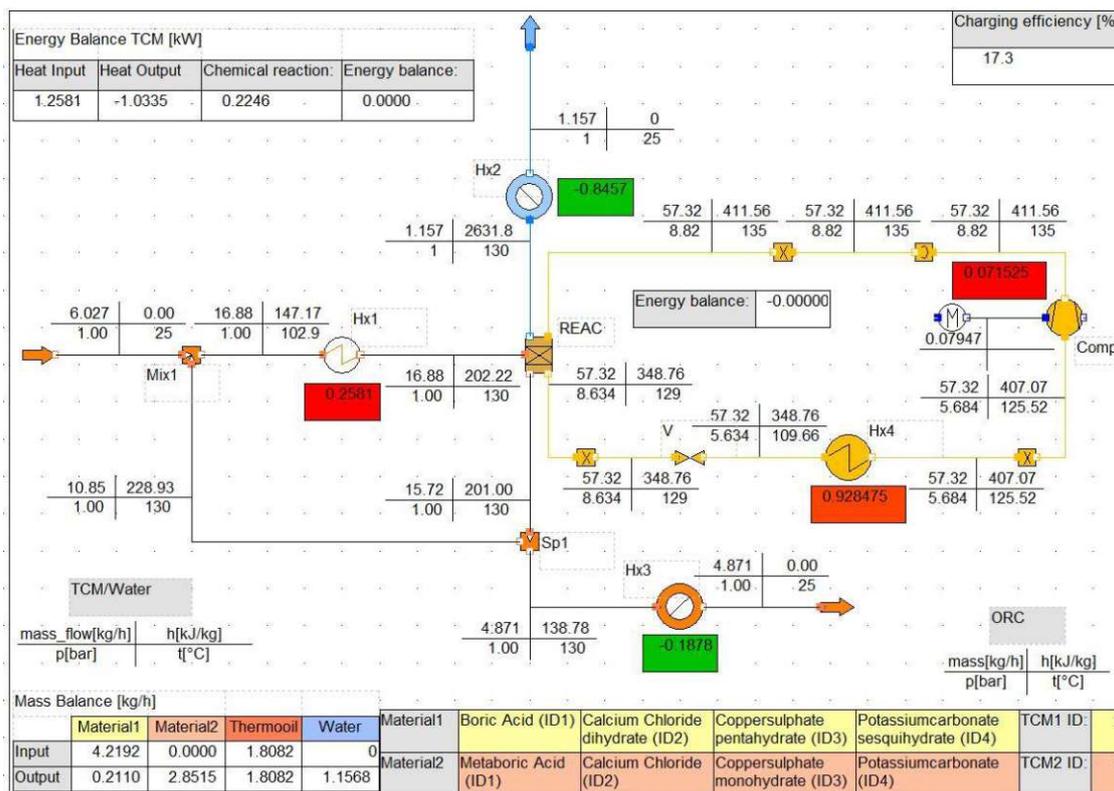


Abbildung 5.9 Simulation des einfachen Ladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die sich nach der Reaktion ergebenden Massenanteile des TCM werden in der Tabelle 5.23 gezeigt.

$W_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O},out}$	$W_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O},out}$	$W_{\text{FragolQ32},out}$
0.0433	0.5854	0.3713

Tabelle 5.23 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Ladeprozess.

Der, an dem System mit dieser Ausführung, anfallende Kühl- und Heizbedarf ergibt sich wie in der Tabelle 5.24 gezeigt wird. Die bei diesem System notwendige Wärmestrom ist im Vergleich zu den bisher besprochenen mit knapp 0.26 kW die geringste und auch die freigesetzte Energie durch die Kondensation des Wassers ist nur minimal größer als beim vorherigen Stoffsystem.

HS1 (Wärmequelle TCM)	Hx2 (Wärmesenke Wasser)	Hx3 (Wärmesenke TCM)
0.2581 kW	-0.8457 kW	-0.1878 kW

Tabelle 5.24 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Die Reaktionstemperatur dieses Materials beträgt $130\text{ }^\circ\text{C}$. Dementsprechend musste auch die Ein- bzw. Austrittstemperatur des Reaktors von der ORC- Seite angepasst werden. Hierbei ergeben sich jene Werte, die in der Tabelle 5.25 aufgezeigt werden.

Hx4 (Wärmequelle ORC)	Kompressor	T_Reaktor,in	T_Reaktor,aus	p_max
0.9285 kW	0.07153 kW	135 °C	129 °C	8.82 bar

Tabelle 5.25 Wichtigste Parameter im ORC Kreislauf mit CuSO₄*5H₂O/ CuSO₄*H₂O beim Ladeprozess.

5.3.2 Einfacher Entladeprozess

In diesem Stoffsystem wird das dehydratisierte CuSO₄*H₂O unter Zugabe von Wasser bei einer Reaktion zum CuSO₄*5H₂O umgewandelt. Die Suspension besteht hierbei wie auch im Ladeprozess aus dem Salz und dem Thermoöl Fragoltherm® Q-32-N. Die Massenverteilung von einem Kilogramm an TCM wird in Tabelle 5.23 gezeigt.

Folgend ist der Aufbau des Entladeprozesses mit CuSO₄*H₂O dargestellt. Hierbei wurden die Parameter auf die soeben genannten Werte angepasst und anschließend die Simulation durchgeführt.

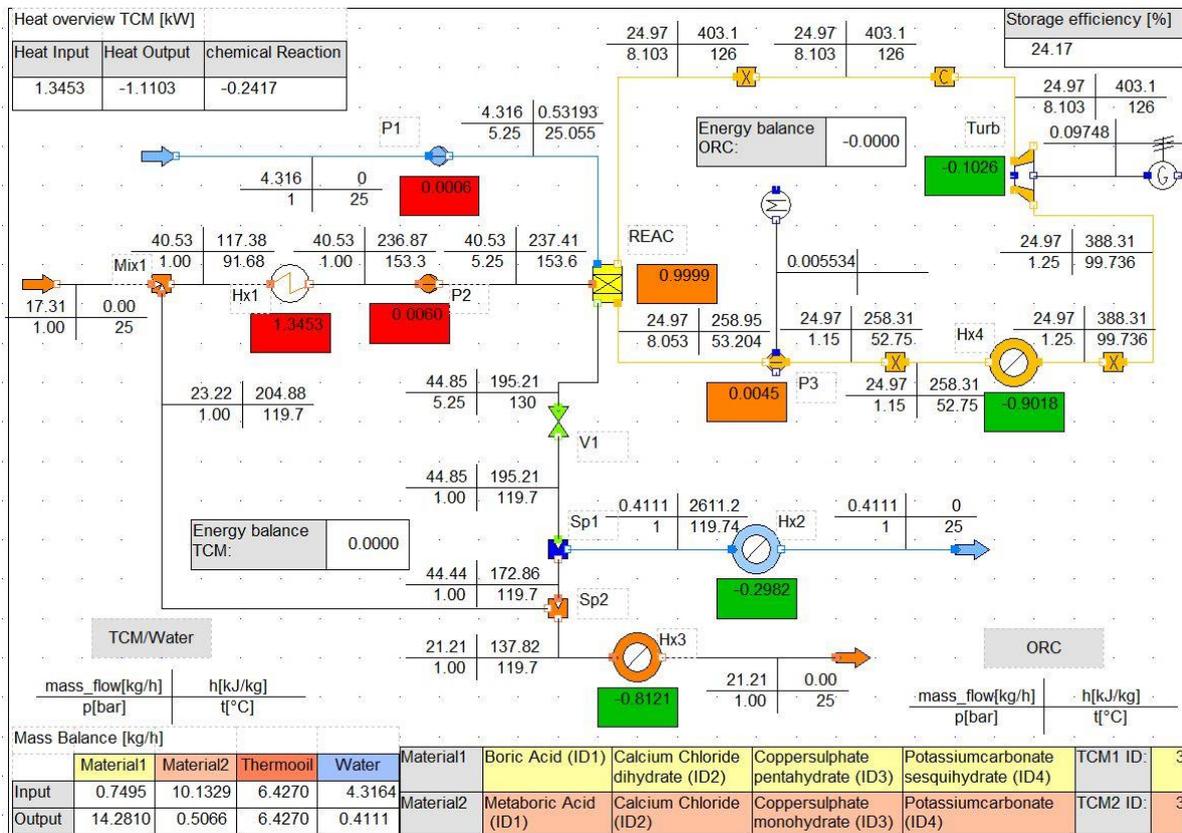


Abbildung 5.10 Simulation des einfachen Entladeprozesses mit CuSO₄*5H₂O/ CuSO₄*H₂O.

Bei dieser Simulation muss dem System ein Massenstrom von 10.1329 kg/h an dehydratisiertem Material und 4.3164 kg/h an Wasser zugeführt werden, um die Leistung von 1 kW innerhalb des Reaktors zu erzielen. Nach der Abscheidung des im Massenstrom enthaltenen Wassers, stellt sich eine Menge von 14.281 kg/h an hydratisiertem Material ein, welches aus dem System abgeführt wird. Die Massenanteile ergeben sich wie in Tabelle 5.26 gezeigt wird.

Damit nun die Werte vor und nach der Wärmeintegration miteinander verglichen werden können, sind die Werte der Wärmetauscher in der Tabelle 5.28 aufgezeigt. In dieser ist ersichtlich, dass der Heizbedarf der Wärmequelle Hx1 von 0.2581 kW auf 0.0618 kW reduziert werden konnte. Dies entspricht einer Reduktion von 76.1%. Am Kondensator konnte die abgegebene Leistung um knapp 2% verringert werden. Die Reduktion des Kühlbedarfes an der Wärmesenke Hx3 von 0.1878 kW auf 0.0083 kW beträgt 95.6%.

Wärmetauscher	ohne Wärmeintegration	mit Wärmeintegration
Hx1 (Wärmequelle TCM):	0.2581 kW	0.0618 kW
Hx2 (Wärmesenke Wasser):	-0.8457 kW	-0.8289 kW
Hx3 (Wärmesenke TCM):	-0.1878 kW	-0.0083 kW

Tabelle 5.28 Vergleich des Ladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit und ohne Wärmeintegration.

Die übertragenen Leistungen der beiden zusätzlichen Wärmetauscher werden in der Tabelle 5.29 gezeigt.

Hx5 (Wärmetauscher TCM/TCM)	Hx6 (Wärmetauscher TCM/Wasser)
0.1795 kW	0.0168 kW

Tabelle 5.29 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Ladeprozess mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.3.4 Wärmeintegration des Entladeprozesses

Durch die Wärmeintegration des Entladeprozesses konnte ohne von außen eingebrachter Energie, das vom Zulauf kommende TCM auf eine Temperatur von 114.7 °C vorgewärmt werden. Dadurch konnte der heiße Massenstrom vor der Wärmesenke Hx3 auf eine Temperatur von 54.93 °C gesenkt werden, siehe Abbildung 5.12

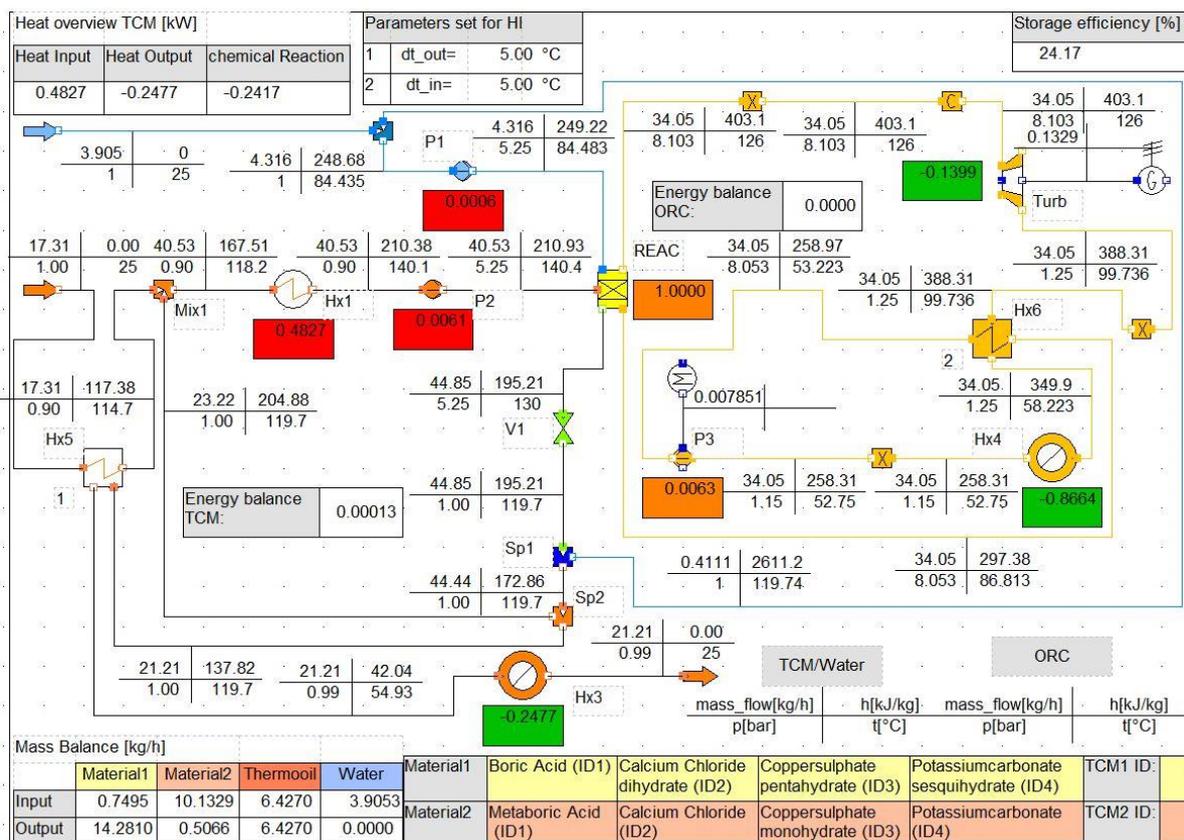


Abbildung 5.12 Wärmeintegration des Entladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Durch die Tabelle 5.30 wird ersichtlich, welchen Einfluss eine Wärmerückgewinnung bei diesem System hat. Durch den Wärmetauscher Hx5 konnte der Energiebedarf des Wärmequelle Hx1 um 64.1 % reduziert werden. Somit wird nur noch eine Leistung von 0.4827 kW bei dieser Wärmequelle benötigt. Weiters konnte eine Reduktion um 69.5 % bei der Kühlung des, aus dem System abgeführten TCM, erzielt werden. Die nun bei der Kühlung abgegebene Wärmeleistung beträgt somit 0.2477 kW.

Wärmetauscher	ohne Wärmeintegration	mit Wärmeintegration
Hx1 (Wärmequelle TCM):	1.3453 kW	0.4827 kW
Hx3 (Wärmesenke TCM):	-0.8121 kW	-0.2477 kW

Tabelle 5.30 Vergleich des Entladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit und ohne Wärmeintegration.

Der im Wärmetauscher Hx5 übertragene Wärmestrom beträgt 0.5644 kW.

Der benötigte Heiz- bzw. Kühlbedarf für dieses System ergibt sich zu den Werten, die in der Tabelle 5.32 gezeigt werden. Dabei ist zu erkennen, dass bei diesem Materialsystem nur rund 0.72 kW durch die Kondensation des Wassers an die Umgebung abgegeben werden. Dieser Wert ist im Verhältnis zu der Leistung von 1 kW des Reaktors immer noch sehr groß, jedoch ist dieser Wert der geringste von allen Systemen.

Hx1 (Wärmequelle TCM)	Hx2 (Wärmesenke Wasser)	Hx3 (Wärmesenke TCM)
0.4210 kW	-0.7219 kW	-0.3723 kW

Tabelle 5.32 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$.

Da die Werte des ORC- Kreislaufes nicht verändert wurden, stimmen diese mit jenen des in Abschnitt 5.1.1 erwähnten Systems mit H_3BO_3 / HBO_2 überein, siehe Tabelle 5.33.

Hx4 (Wärmequelle ORC)	Kompressor	T_Reaktor,in	T_Reaktor,aus	p_max
0.9399 kW	0.06006 kW	155 °C	149 °C	13.73 bar

Tabelle 5.33 Wichtigste Parameter im ORC Kreislauf mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$ beim Ladeprozess.

5.4.2 Einfacher Entladeprozess

In diesem Kapitel wird die Simulation des Entladeprozesses mit K_2CO_3 beschrieben. Dabei wird das dehydratisierte Anhydrat mit Wasser im Reaktor zu Sesquihydrat, unter Freisetzung von Wärme, umgewandelt. Die Massenanteile im Zulauf in das System werden durch die Tabelle 5.31 gezeigt.

In der Abbildung 5.14 ist der Aufbau des Systems abgebildet. Das Layout ist hierbei ebenfalls gleich wie bei den vorherigen Entladesimulationen.

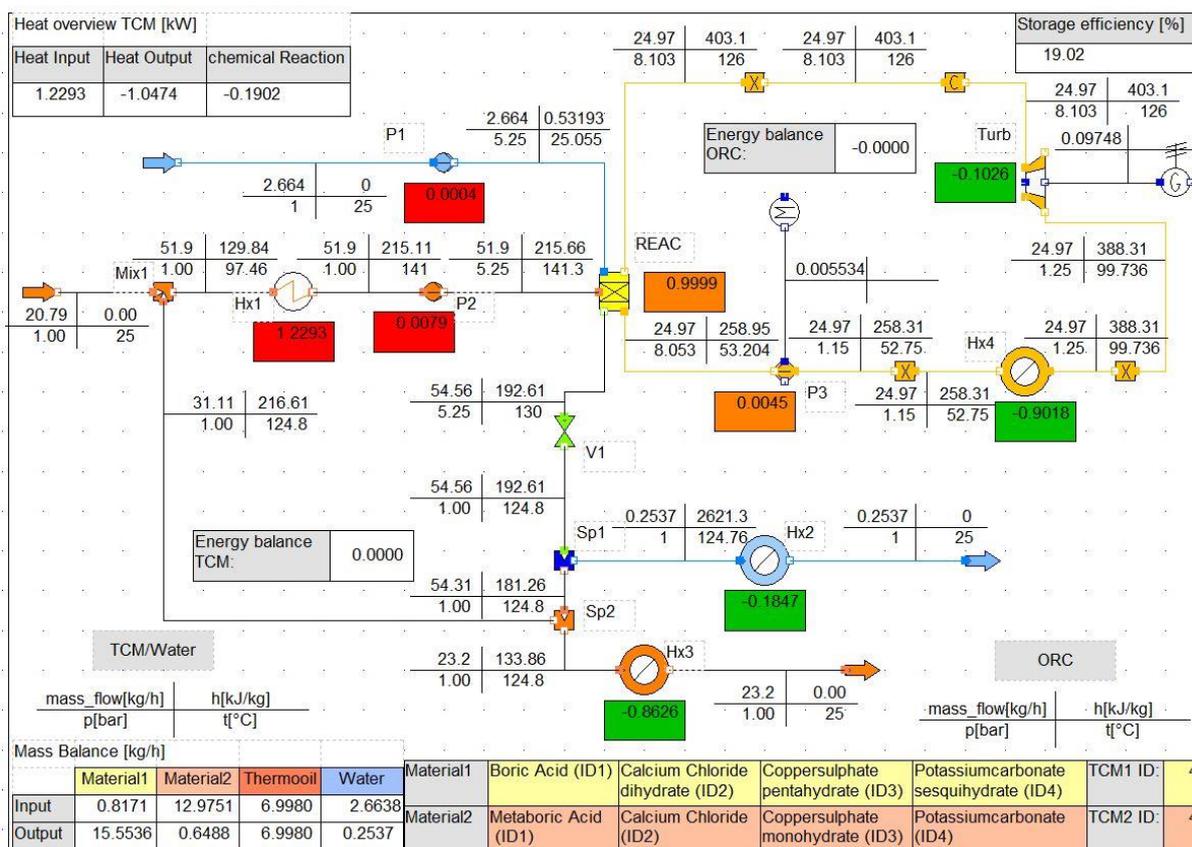


Abbildung 5.14 Simulation des einfachen Entladeprozesses mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$.

Um nun am Reaktor eine Leistung von 1 kW mit diesem Stoffsystem erzielen zu können, muss dem System ein Massenstrom von 12.9751 kg/h an dehydratisiertem Salz und 2.6638 kg/h an Wasser zugeführt werden. Durch die Reaktion ergibt sich am Splitter 2 ein ausgehender Massenstrom des hydratisierten Materials von 15.5536 kg/h. Somit lauten die Massenanteile im ausströmenden TCM wie durch die Tabelle 5.34 gezeigt wird.

$W_{K_2CO_3,out}$	$W_{K_2CO_3 \cdot 1.5_2O,out}$	$W_{FragolQ32,out}$
0.0280	0.6704	0.3016

Tabelle 5.34 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$ beim Entladeprozess.

Die, für die Vorwärmung, notwendige Energie beträgt bei diesem System ein wenig mehr als 1.2 kW, was nur minimal höher ist als die an den ORC- Kreislauf abgegebene Leistung. Die Leistung der Wärmesenke 3 liegt bei etwa 0.86 kW und wird an die Umgebung abgegeben, dies gilt es im Zuge der Wärmeintegration zu minimieren, siehe Tabelle 5.35.

Hx1(Wärmequelle TCM)	Hx2 (Wärmesenke Wasser)	Hx3 (Wärmesenke TCM)
1.2293 kW	-0.1847 kW	-0.8626 kW

Tabelle 5.35 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Entladeprozess mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$.

5.4.3 Wärmeintegration des Ladeprozesses

Die Platzierung der Wärmetauscher für dieses System ist gleich wie in den zuvor besprochenen. Hierbei wurde jedoch bei dem Wärmetauscher Hx5 eine Temperaturdifferenz zwischen den einströmenden „kalten“ TCM und dem ausströmenden „heißen“, von 14 °C gewählt. Grund hierfür ist die Abhängigkeit der übertragenen Leistung vom Wärmedurchgangskoeffizienten, der Temperaturdifferenz und der Wärmetauscherfläche. Da die Wärmetauscherfläche in ihren Dimensionen begrenzt ist und auch der Wärmedurchgangskoeffizient in diesem Fall nicht geändert werden kann, musste die Temperaturdifferenz angepasst werden. Somit konnte das, vom Zulauf kommende TCM auf 125.1 °C aufgewärmt und das vom Reaktor kommende heiße TCM auf 39 °C abgekühlt werden. Im nachgeschalteten Wärmetauscher Hx6 konnte das TCM schlussendlich auf 128.2 °C aufgewärmt werden. Der Wasserdampf konnte hierbei von 150 °C auf 130.1 °C abgekühlt werden.

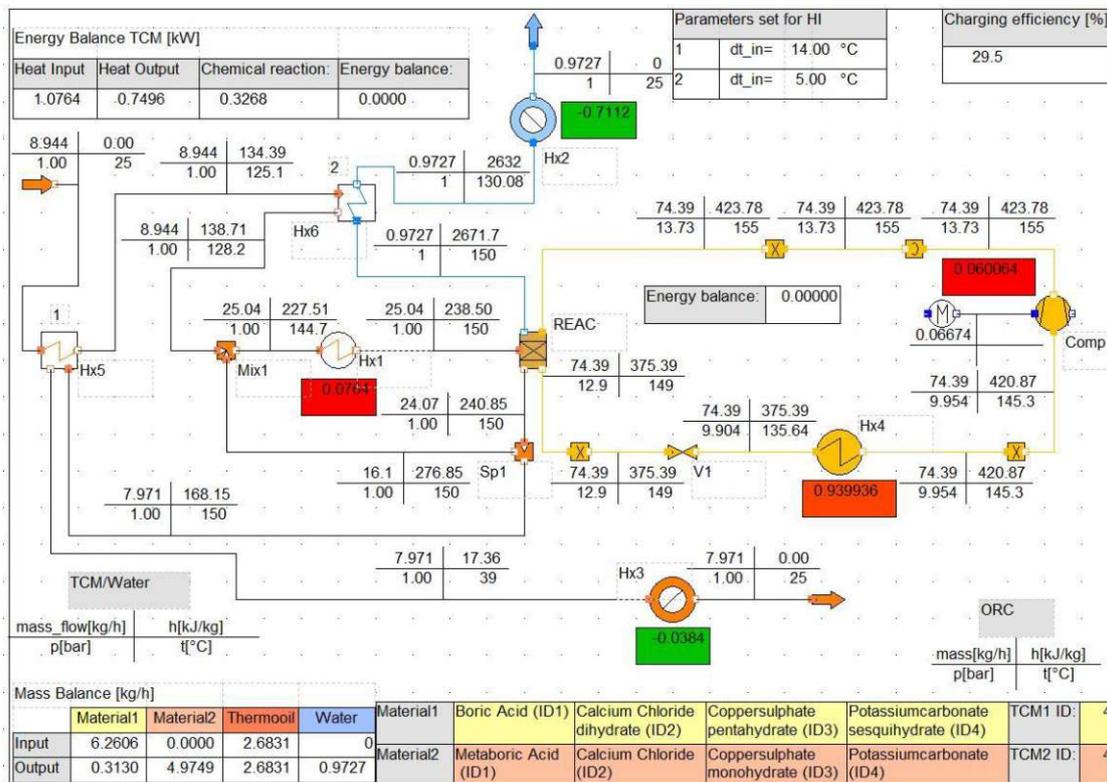


Abbildung 5.15 Wärmeintegration des Ladeprozesses mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{CO}_3$.

Durch die geschickte Platzierung der beiden zusätzlichen Wärmetauscher im System, konnte die Leistung der Wärmequelle Hx1 von 0.4210 kW auf 0.0764 kW reduziert werden. Dies entspricht einer Einsparung von 81.9 % an Wärmeenergie. Die eher gering ausfallende Reduktion der Kondensationswärme um 1.5 % ist durch die hohe Energiefreisetzung bei der Kondensation bedingt. An der Wärmesenke Hx3 konnte hingegen eine Einsparung von 0.3723 kW auf 0.0384 kW erzielt werden. Diese Verringerung entspricht einem Wert von 89.7 %.

Wärmetauscher	ohne Wärmeintegration	mit Wärmeintegration
Hx1 (Wärmequelle TCM):	0.4210 kW	0.0764 kW
Hx2 (Wärmesenke Wasser):	-0.7219 kW	-0.7112 kW
Hx3 (Wärmesenke TCM):	-0.3723 kW	-0.0384 kW

Tabelle 5.36 Vergleich des Ladeprozesses mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$ mit und ohne Wärmeintegration.

Die an den beiden Wärmetauschern übertragenen Leistungen ergeben sich zu den in Tabelle 5.37 gezeigten Werten.

Hx5 (Wärmetauscher TCM/TCM)	Hx6 (Wärmetauscher TCM/Wasser)
0.3339 kW	0.0107 kW

Tabelle 5.37 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Ladeprozess mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$.

5.4.4 Wärmeintegration des Entladeprozesses

Durch die Wärmeintegration konnte am Austritt des Wärmetauschers Hx5 vor dem Mixer 1 eine Temperatur von 119.8 °C und vor der Wärmesenke Hx3 eine Temperatur von 41.99 °C erzielt werden.

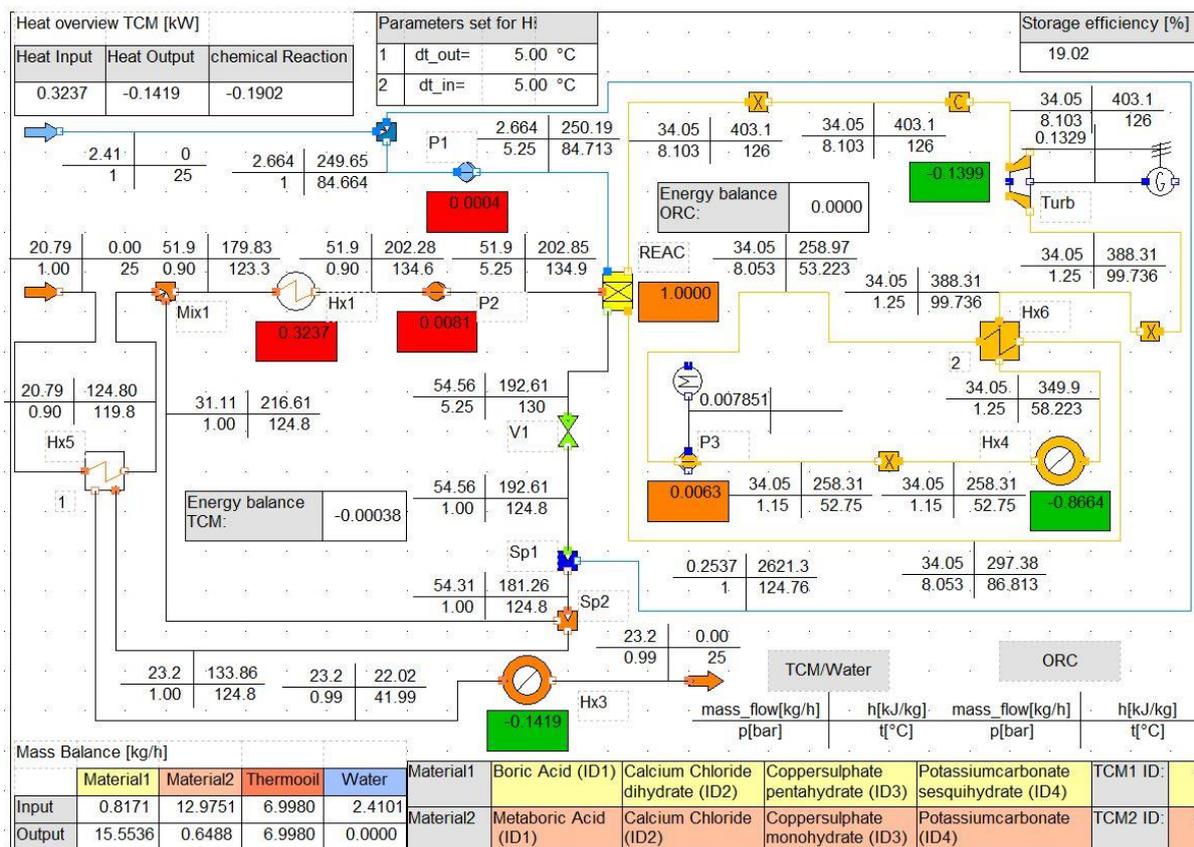


Abbildung 5.16 Wärmeintegration des Entladeprozesses mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$.

Durch die folgende Tabelle ist ersichtlich, dass mittels dieser Maßnahme eine Reduktion der notwendigen Wärmezufuhr von 73.7 % erzielt werden konnte. Somit wird nur noch eine Leistung von 0.3237 kW für die Vorwärmung mittels der Wärmequelle Hx1 benötigt. Der zweite positive Aspekt ist, dass die durch die Kühlung freigesetzte Wärmeenergie ebenfalls um 83.5 % gesenkt werden konnte.

Durch die Implementierung des Wärmetauschers konnten somit 0.7207 kW, innerhalb des Systems, genutzt werden, um die Effizienz des Gesamtprozesses zu steigern.

Wärmetauscher	ohne	mit
	Wärmeintegration	Wärmeintegration
Hx1 (Wärmequelle TCM):	1.2293 kW	0.3237 kW
Hx3 (Wärmesenke TCM):	-0.8626 kW	-0.1419 kW

Tabelle 5.38 Vergleich des Entladeprozesses mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$ mit und ohne Wärmeintegration.

5.5 Vergleich der Ladeprozesse

In diesem Kapitel wird kurz auf die Performance zwischen den Systemen ohne Wärmeintegration zueinander eingegangen. Wie man aus der Abbildung 5.17 erkennen kann, weist $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, mit 4.9749 kg/h, den größten und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit 2.8515 kg/h, den geringsten Massenstrom an dehydratisiertem TCM auf. Weiters wird im ORC-Kreislauf, bei der Reaktion mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, nur ein Massenstrom von 57.314 kg/h benötigt, was ebenfalls mehr als 20 kg/h weniger ist als bei den anderen Stoffsystemen.

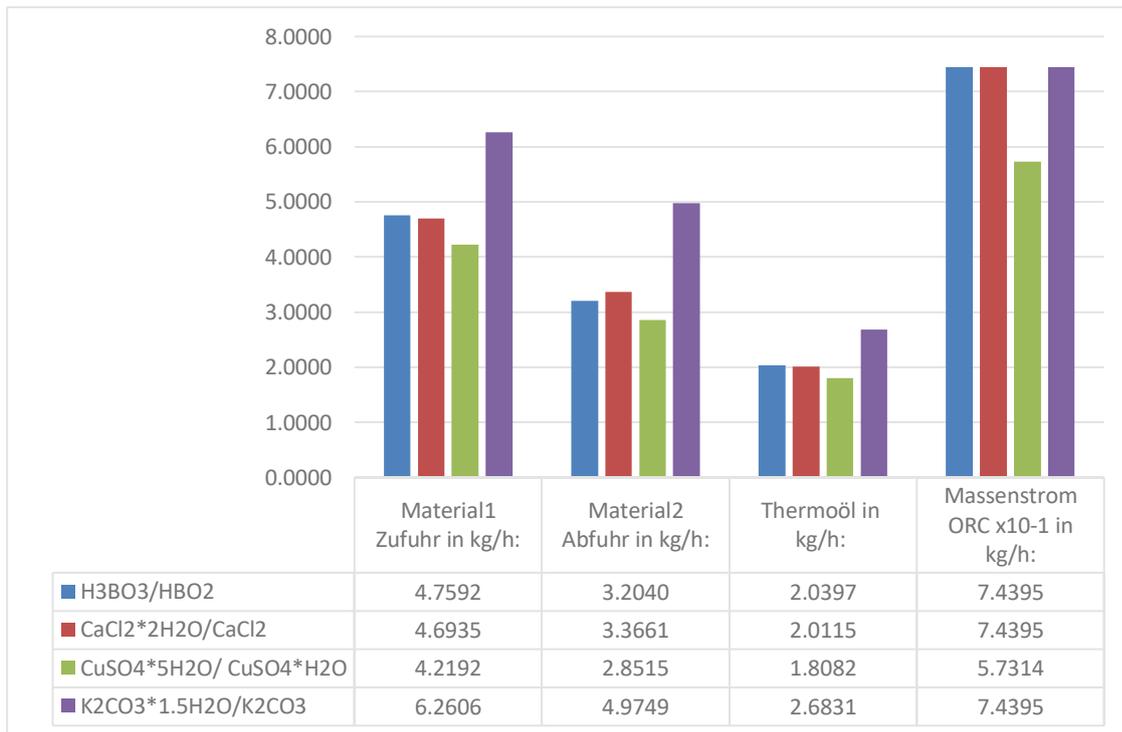


Abbildung 5.17 Vergleich der Massenströme des TCM- und ORC-Kreislaufes.

Die größten Unterschiede der Systeme zueinander erkennt man an der Vorheiz- bzw. an der freigesetzten Kühlleistung, siehe Abbildung 5.18. Hierbei fällt vor allem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ positiv auf. Bei diesem System wird lediglich eine Heizleistung von 0.2587 kW benötigt. Das sind 38.6 % weniger Leistungsbedarf als bei $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, welches mit 0.4210 kW den größten Heizbedarf aufweist. Bei der abgegebenen Kühlleistung liegt ebenfalls $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ um 20.3 % unter H_3BO_3 , welche zum Kühlen eine Gesamtleistung von 1.2968 kW abgibt. Bei der Energiespeicherung liegt das System mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ an erster Stelle. Die hierbei gespeicherte Leistung ist mit 0.3268 kW die höchste von allen Systemen und liegt um 66.6 % über jener von H_3BO_3 , wo der vom Material aufgenommene Energiestrom 0.1093 kW beträgt und den letzten Platz belegt. Die Heizleistung für den ORC Kreislauf beträgt beim System mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.9285 kW, was um 1.2 % geringer ist als bei den restlichen Systemen mit 0.9399 kW.

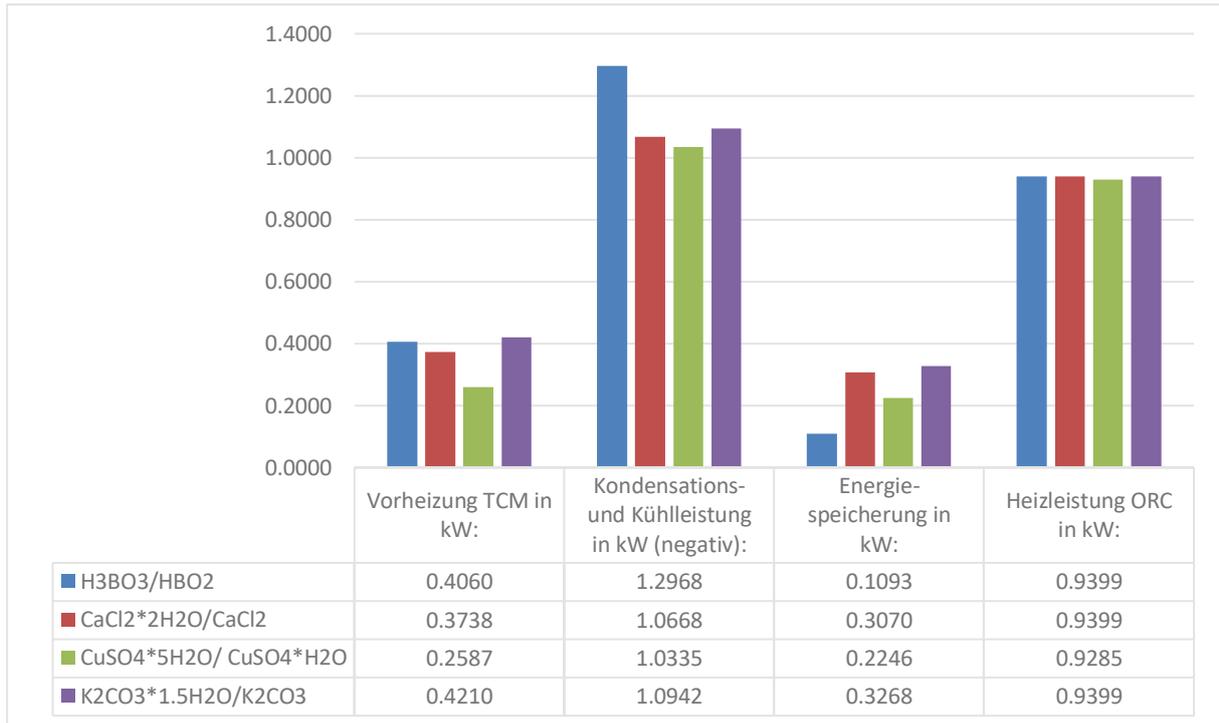


Abbildung 5.18 Vergleich der Kühl- und Heizleistungen, sowie der gespeicherten Energie.

Die Leistung des Kompressors im ORC-Kreislauf, welche bei $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.0715 kW beträgt, liegt somit um 15.9 % höher als bei den restlichen Systemen mit 0.0604 kW. Dies ist auf den erhöhten Arbeitsdruck von 8.82 bar bei $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 13.73 bar, bei den anderen Materialien zurückzuführen.

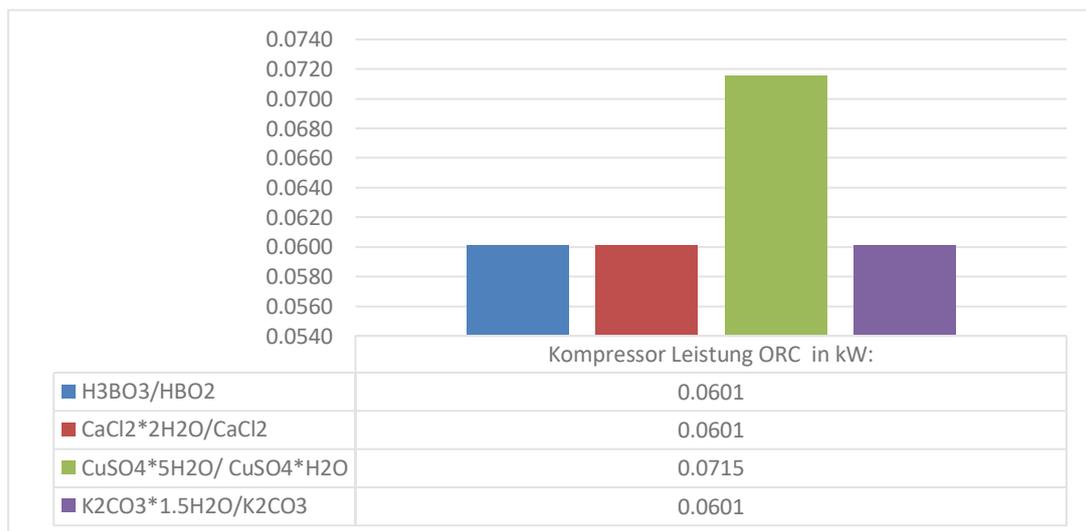


Abbildung 5.19 Vergleich der Leistungen des Kompressors im ORC Kreislauf.

Weiters soll hier kurz ein Vergleich bezüglich der Ladeeffizienz gezogen werden. In Abbildung 5.20 wird diese dargestellt und es ist ersichtlich, dass bei einem Ladeprozess ohne Wärmeintegration das System mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, die höchste Ladeeffizienz aufweist. Wie diese berechnet wird, wird in Gleichung 5.1 gezeigt.

$$\text{Ladeeffizienz} = \frac{\dot{Q}_{\text{Speicherung}}}{\dot{Q}_{\text{Vorheizung,TCM}} + \dot{Q}_{\text{Heizung,ORC}} * P_{\text{Motor,Komp}}} \quad (5.1)$$

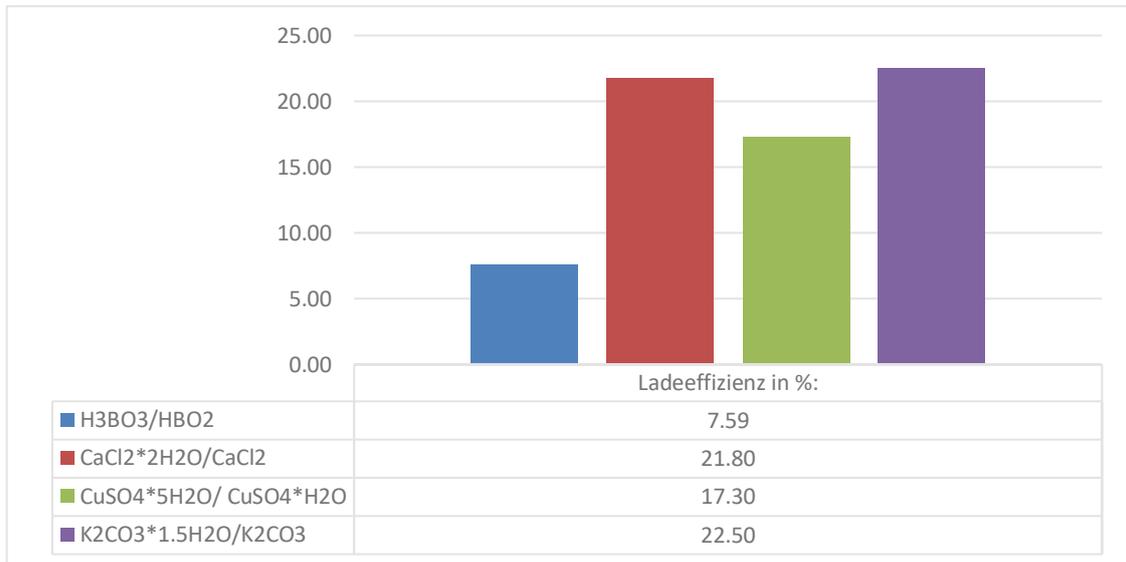


Abbildung 5.20 Ladeeffizienzen der einfachen Ladeprozesse.

5.6 Vergleich der Entladeprozesse

In diesem Kapitel werden die einzelnen Systeme der Entladeprozesse ohne Wärmeintegration miteinander verglichen. In Abbildung 5.21 ist ersichtlich, dass beim Entladeprozess mit $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ein Massenstrom von 10.1329 kg/h an dehydratisiertem Material benötigt wird, welcher der geringste von allen vier Stoffen ist. Dem gegenüber steht das System mit HBO_2 , welches mit 16.7862 kg/h den größten Verbrauch an dehydratisiertem TCM aufweist.

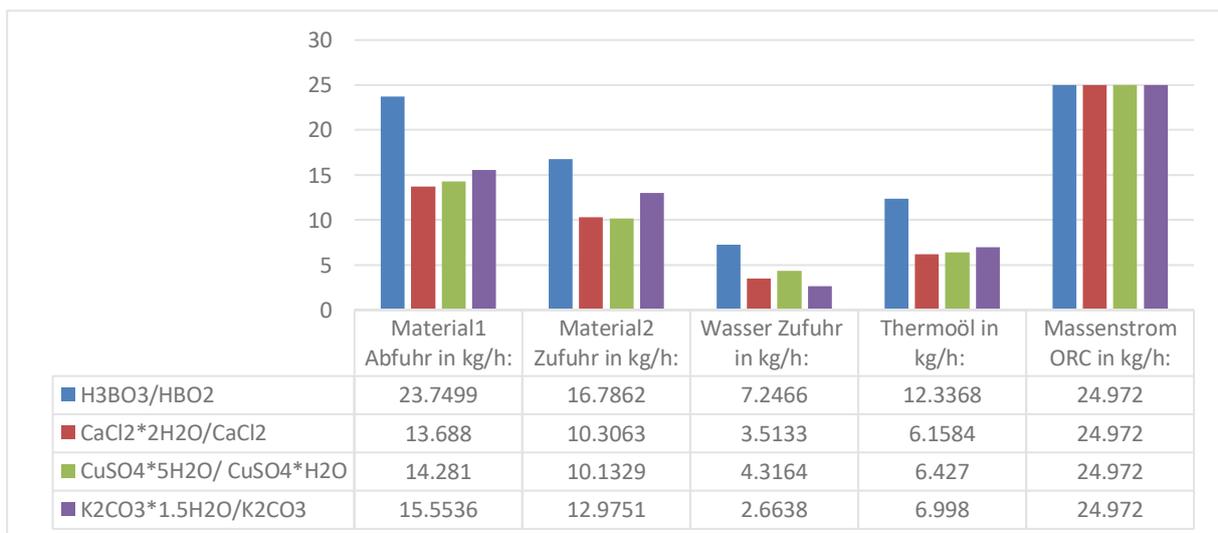


Abbildung 5.21 Vergleich der TCM- und ORC-Massenströme des Entladeprozesses.

Ein weiterer wichtiger Vergleich, der gemacht werden muss, ist jener, der im System auftretenden Leistungen, wie sie in Abbildung 5.22 dargestellt sind. Hierbei sticht vor allem CaCl_2 positiv hervor, da

hier der Bedarf der Heizleistung nur bei 1.2051 kW liegt. Im Gegensatz dazu schneidet das System, welches mit HBO₂ betrieben wird, am schlechtesten ab, da die notwendige Heizleistung hier bei 2.6039 kW liegt. Somit benötigt man mit CaCl₂ 53.7 % weniger Energie für die Vorwärmung im Vergleich zu HBO₂.

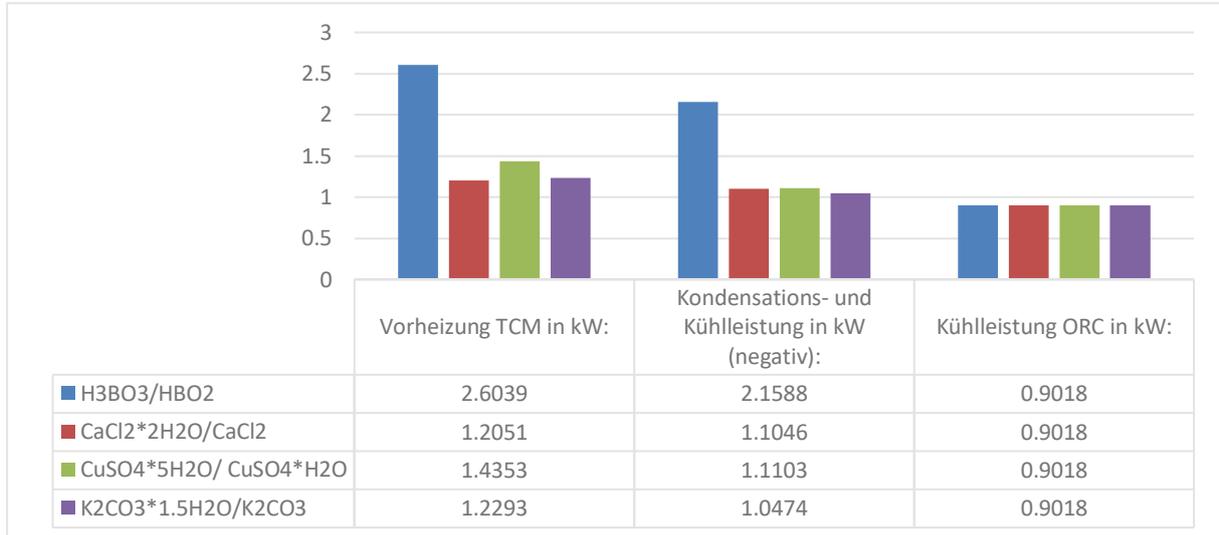


Abbildung 5.22 Vergleich des Leistungsbedarfs beim Entladeprozess.

In Abbildung 5.23 wird der freigesetzte Reaktionsenergiestrom sowie die Leistung an der Turbine gezeigt. Hierbei kann man erkennen, dass durch das System HBO₂, die meiste Energiefreisetzung mit 0.4562 kW erzielt wurde. Dem gegenüber steht das System CaCl₂, welches mit 0.107 kW am wenigsten Energie durch die Reaktion freisetzt.

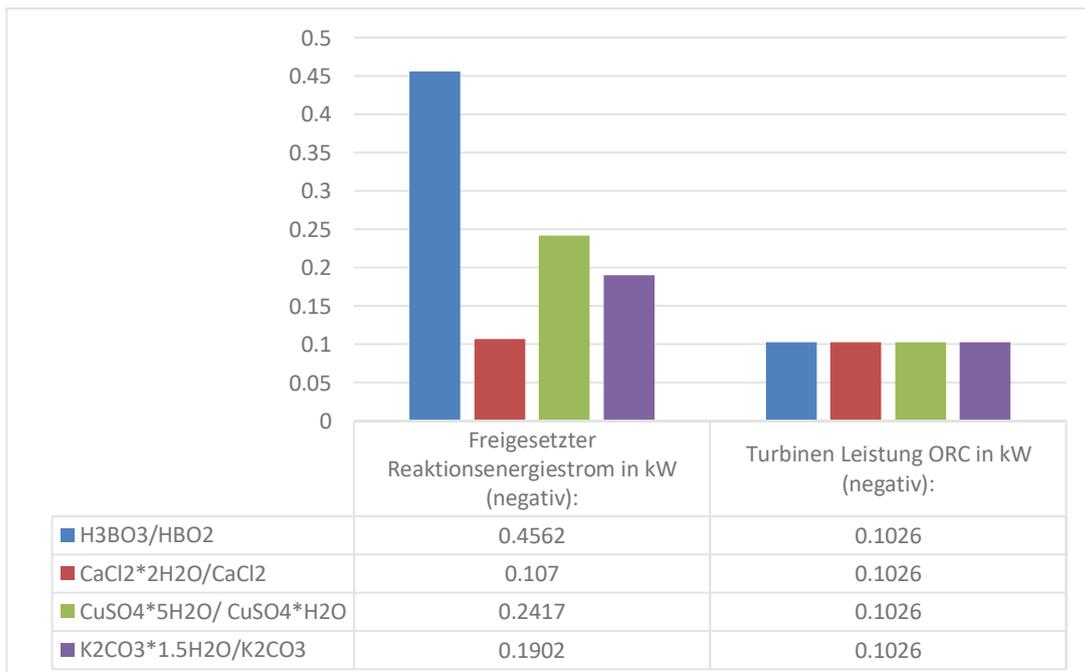


Abbildung 5.23 Vergleich der freigesetzten Reaktionsenergiestrom und der Turbinenleistung.

Die durch Abbildung 5.24 dargestellte Speichereffizienz zeigt, dass hier das System mit HBO₂ mit 46.62 % als klarer Sieger hervor geht. Die geringste Speichereffizienz weist das System mit CaCl₂ auf. Da dieser Wert das Verhältnis der durch die Reaktion freigesetzten Reaktionsenergieströme des Entladeprozesses zu Reaktorleistung des Ladeprozesses bei gleichen Massenströmen ist, ändert sich dieser nicht durch die Wärmeintegration. Die Berechnung der Speichereffizienz wird durch die Gleichung 5.2 gezeigt.

$$\text{Speichereffizienz} = \frac{\dot{Q}_{\text{Freigesetzt}}}{\dot{Q}_{\text{Reac}}} \quad (5.2)$$

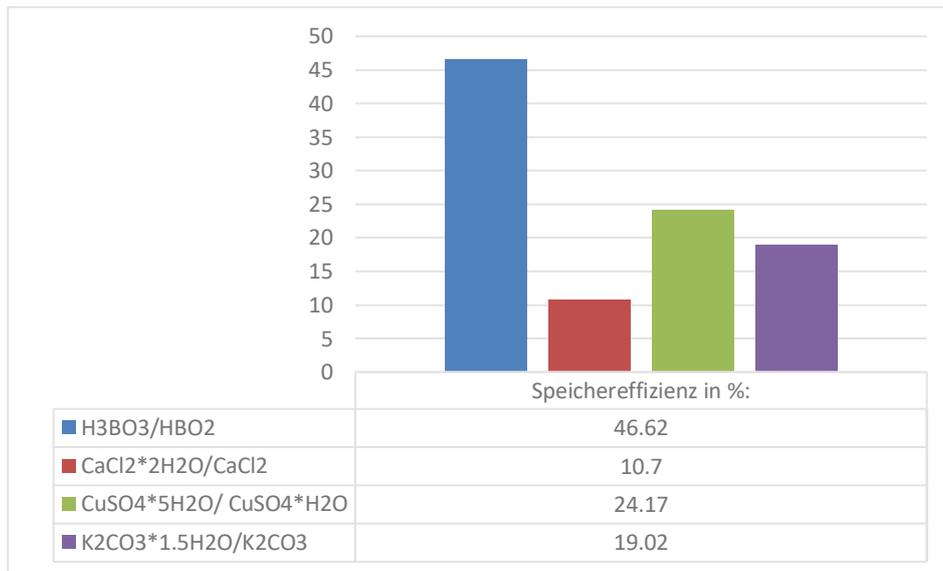


Abbildung 5.24 Speichereffizienz der Entladeprozesse.

5.7 Vergleich der Ladeprozesse mit Wärmeintegration

In diesem Kapitel wird auf den Vergleich, der einzelnen Systeme mit Wärmeintegration, zueinander eingegangen. Hierbei steht die größte Energieersparnis im Vordergrund. Das System mit dem größten Einsparungspotential ist wie in Abbildung 5.25 zu sehen ist, jenes welches Kaliumkarbonat nutzt. Hierbei konnte die notwendige Heizleistung um 81.9 % reduziert werden. Den geringsten Effekt der Wärmerückgewinnung, brachte dabei das System mit CaCl₂*2H₂O. Hierbei konnten nur 71.6 % durch die Wärmeintegration nutzbar gemacht werden.

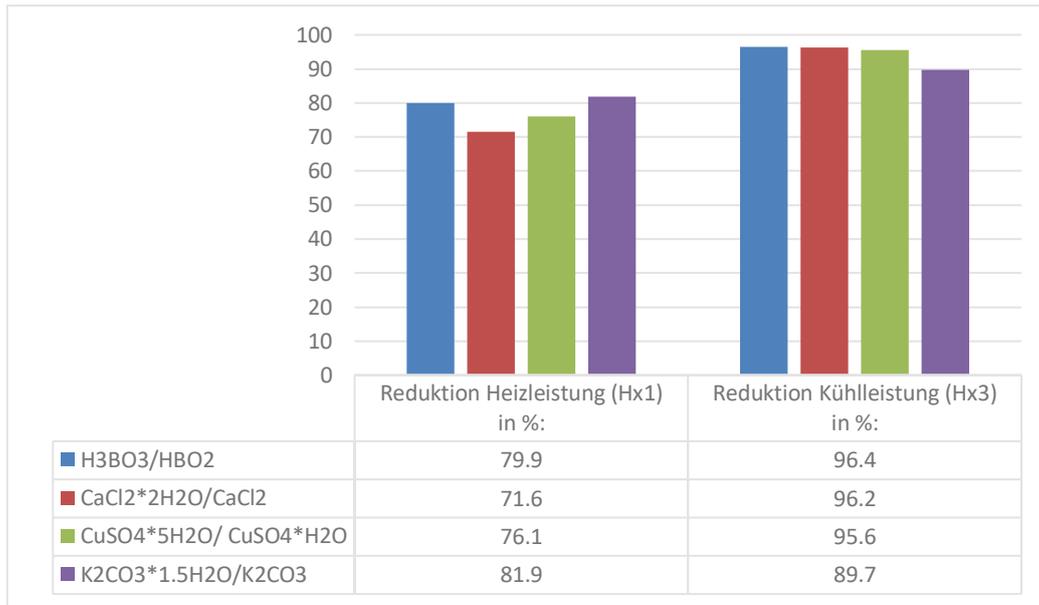


Abbildung 5.25 Reduktionen der Energieströme der Wärmequelle Hx1 und der Wärmesenke Hx3.

Bei der Reduktion der Wärmesenke Hx2 konnte laut Abbildung 5.26 bei dem System mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit 2.7 % am meisten Kondensationsenergie eingespart werden.

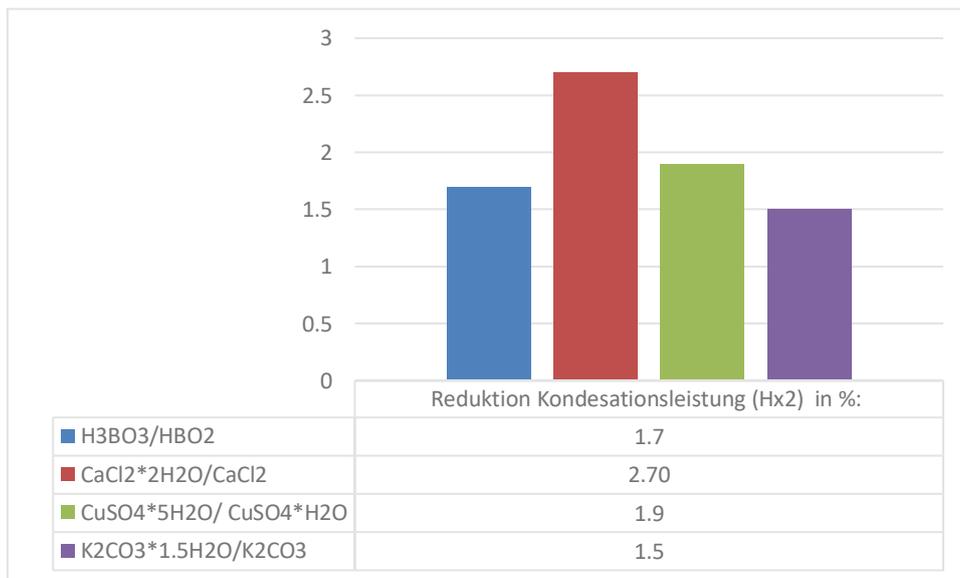


Abbildung 5.26 Reduktion der Kondensationsleistung bei der Wärmesenke Hx2.

Durch die Reduktion der einzelnen Wärmeströme folgen die Kühl- und Heizleistungen nach der Wärmeintegration wie in den Abbildungen 5.27 und 5.28 dargestellt. Die geringste Heizleistung nach der Wärmeintegration konnte somit bei dem Stoffsystem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erzielt werden.

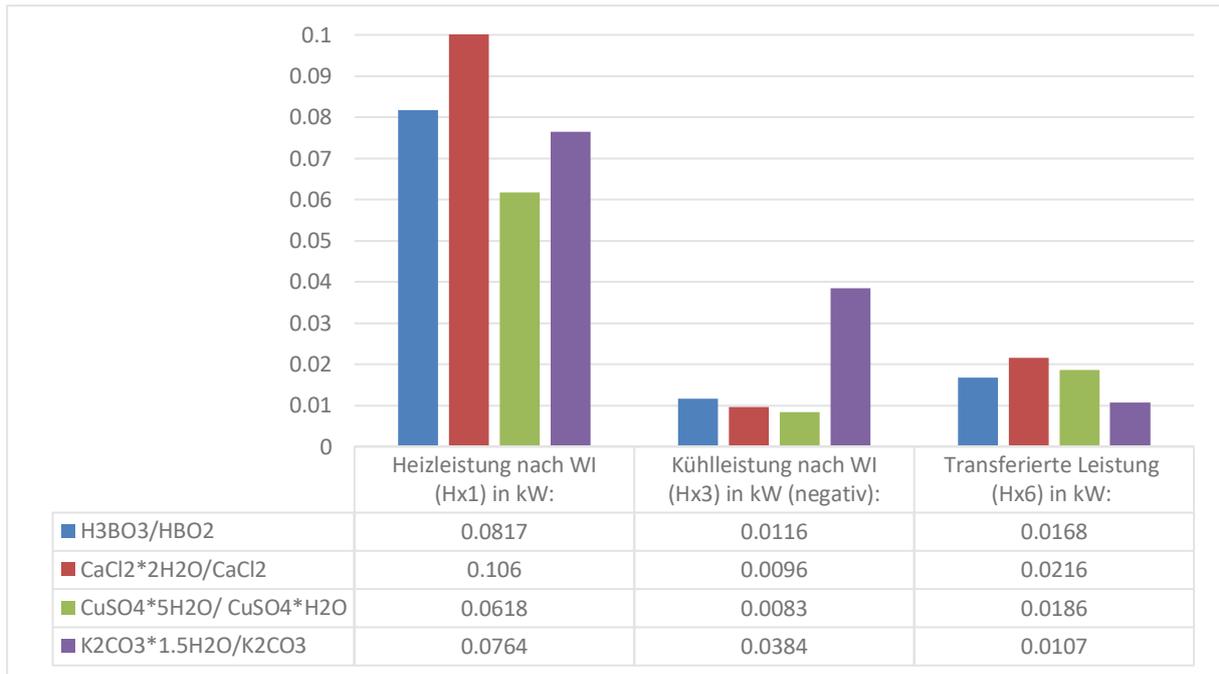


Abbildung 5.27 Vergleich der Kühl- und Heizleistungen nach der Wärmeintegration, sowie die am Wärmetauscher Hx6 transferierte Leistung.

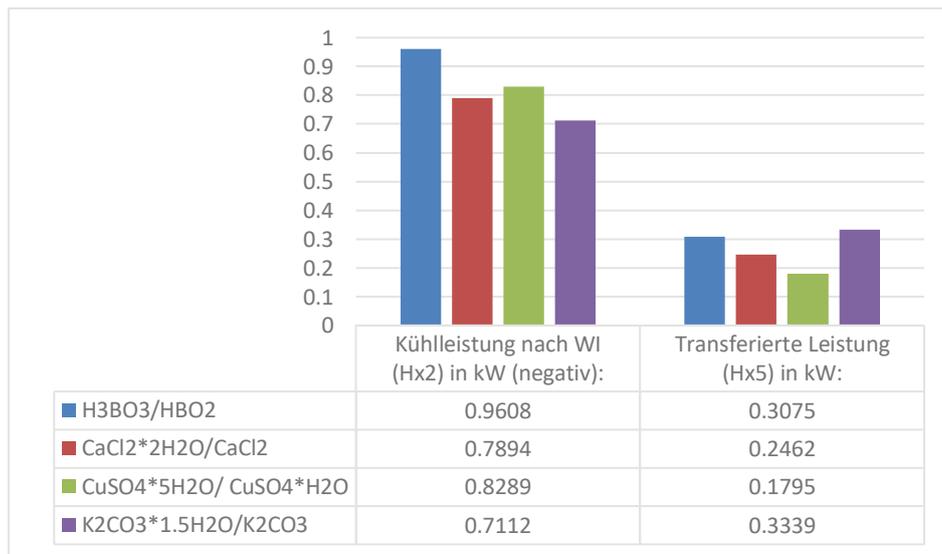


Abbildung 5.28 Vergleich der Kondensationsleistung der Wärmesenke Hx2 und der am Wärmetauscher Hx5 transferierten Leistungen.

Bei der Ladeeffizienz der Systeme mit Wärmeintegration, kann man sehr gut die Auswirkungen der Rekuperation erkennen. Hierbei sticht wieder $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O$ mit einer Ladeeffizienz von 29.50 % hervor, siehe Abbildung 5.29.

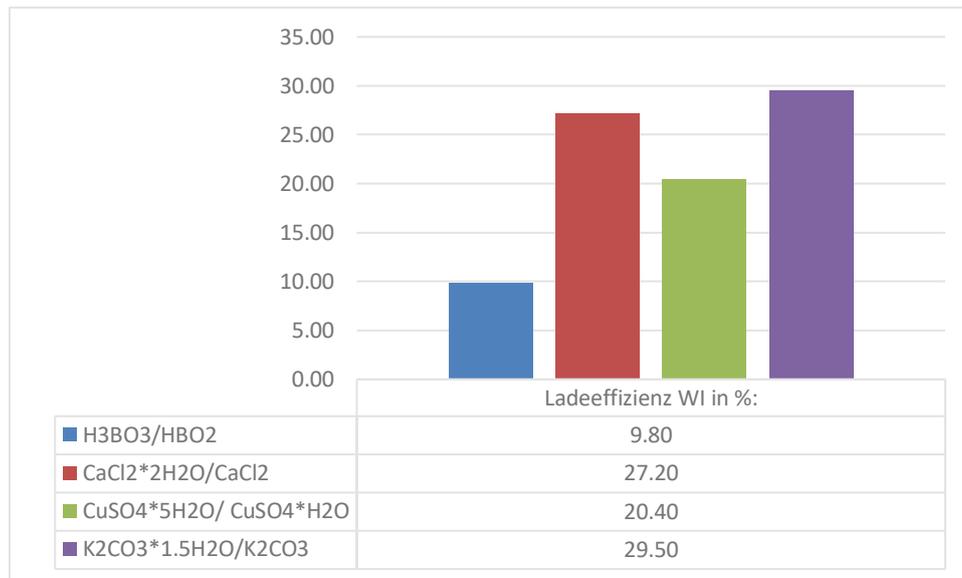


Abbildung 5.29 Ladeeffizienzen der wärmeintegrierten Systeme.

5.8 Vergleich der Entladeprozesse mit Wärmeintegration

In diesem Kapitel wird ein Vergleich der einzelnen Systeme des Entladeprozesses mit der Wärmeintegration aufgestellt. In diesem geht es primär darum, herauszufinden wie viel Energie für die Vorwärmung eingespart werden konnte bzw. wie viel an, der durch Abkühlung des TCMs freigegebener Wärmeenergie, innerhalb des Systems nutzbar gemacht werden konnte. Hierbei fällt das System, welches mit K_2CO_3 betrieben wird, besonders positiv auf, da hier eine Reduktion der Heizleistung um 73.7 % erzielt werden konnte. Die geringste Reduktion der Heizleistung wurde bei dem System mit $CuSO_4 \cdot H_2O$ erzielt. Hierbei konnten nur 64.1 % an Leistung eingespart werden. Bei der Wärmesenke Hx3 konnten ebenfalls hohe Reduktionen der Kühlleistung erzielt werden. Hierbei war ebenfalls das System mit K_2CO_3 mit einer Reduktion von 83.5 % an erster Stelle. Die geringste Rekuperation der Leistung erbrachte $CaCl_2$ mit 66 %. Die durch wärmeintegration erzielten Reduktionen der Wärmeleistungen sind in Abbildung 5.30 dargestellt.

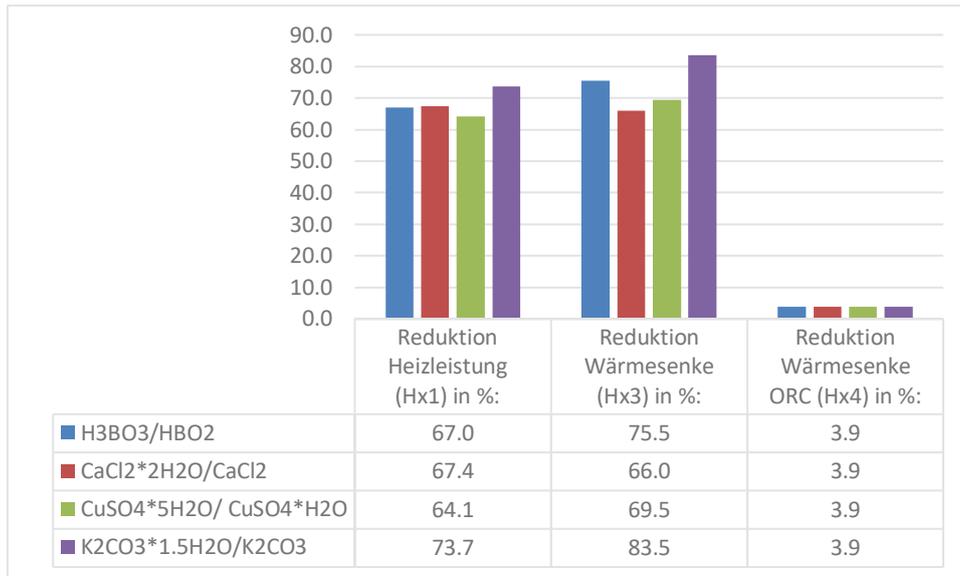


Abbildung 5.30 Reduktionen der Energieströme der Wärmequelle Hx1 und der Wärmesenke Hx3 und Hx4.

Durch die Wärmeintegration im Entladeprozess konnte die Heizleistung bei allen Stoffsystemen gesenkt werden. Den geringsten Wert nimmt hierbei K_2CO_3 mit einem Wert von 0.3237 kW an, siehe Abbildung 5.31.

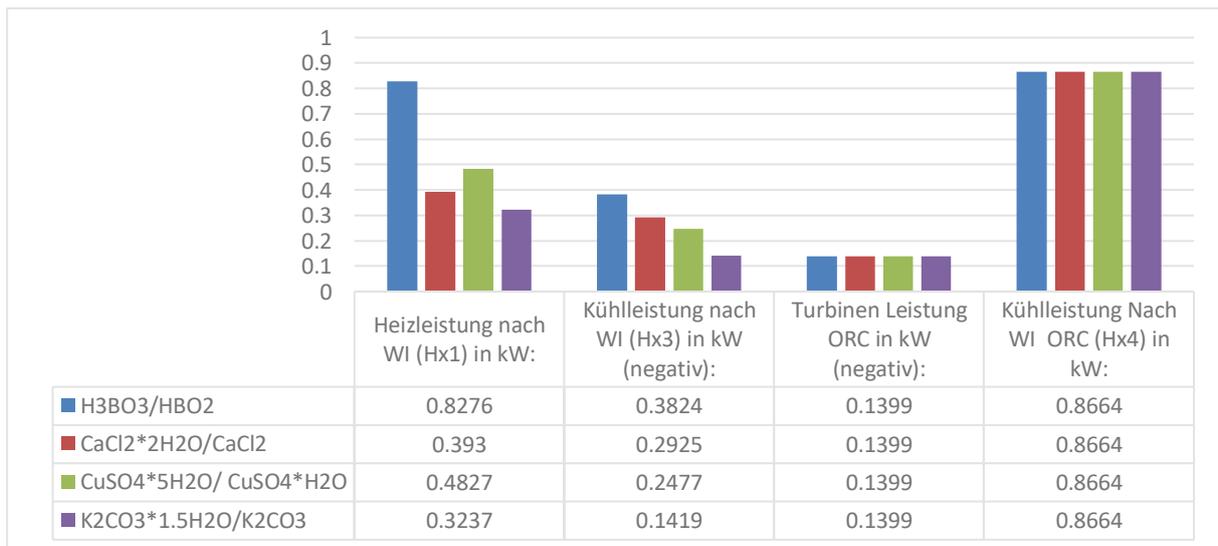


Abbildung 5.31 Vergleich der Kühl- und Heizleistungen nach der Wärmeintegration sowie Leistungen an der Turbine.

5.9 Kombiniertes System der einfachen Prozesse

In diesem Kapitel wird die Simulation des kombinierten Systems gezeigt. Das bedeutet, dass direkt an den Ladeprozess der Entladeprozess angehängt wird. Somit wird das dehydratisierte Material direkt dem Reaktor des Entladeprozesses zugeführt, ohne davor in einem Tank gelagert zu werden. Dadurch bekommt man einen Gesamtüberblick über das kombinierte System ohne der Wärmeintegration.

Da diese Simulation für alle vier Systeme, den Aufwand dieser Arbeit übersteigen würde, wurde hier nur eine Simulation durchgeführt. Dafür wurde $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$ verwendet, da dieses den größten thermischen und elektrischen Round-Trip Wirkungsgrad ($RTE_{el}=31.39\%$, $RTE_{th}=18.98\%$) aufweist.

In dieser Simulation sind die Eingangsparameter gleich wie jene die in Abschnitt 5 beschrieben wurden. Der Vollständigkeit halber werden diese jedoch noch einmal durch die Tabellen 5.39 und 5.40 gezeigt.

$W_{K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O, in}$	$W_{K_2CO_3, in}$	$W_{FragolQ32, in}$
0.7000	0.0000	0.3000

Tabelle 5.39 Zusammensetzung von 1kg der Suspension mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$ am Zulauf in das System.

\dot{Q}_{Reac}	T_{Reac}	X_{deh}	$W_{K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O, Reac, in}$
1 kW	150 °C	0.95 kg/kg	0.25 kg/kg

Tabelle 5.40 Startparameter im Reaktor beim Ladeprozess mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$.

Wie man in Abbildung 5.32 erkennen kann, hier die Simulation der kombinierten Prozesse ohne Wärmeintegration dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung befindet sich der Zulauf aus einem Tank mit hydratisiertem TCM. Danach wird, wie im Kapitel des einfachen Ladeprozesses, dieser normal durchgeführt, jedoch ist der Auslass aus dem Reaktor, nach der Wärmesenke, mit einem Puffertank verbunden. Von diesem Puffertank wird der Zulauf des Entladeprozesses gespeist. Durch diese Koppelung der beiden Systeme miteinander, kann die Leistung am Entladereaktor nicht mehr eingestellt werden. Diese ergibt sich aus der, vom Ladeprozess, bereitgestellten Menge an dehydratisiertem TCM.

Die Massenanteile direkt nach dem Ladeprozess ergeben sich somit zu den in der Tabelle 5.41 gezeigten werten. Es ergibt sich somit ein Massenstrom von 4.9749 kg/h an dehydratisiertem TCM und 0.3130 kg/h an dehydratisiertem. Der Gesamtmassenstrom, der in den Reaktor des Entladeprozesses eintritt, beläuft sich auf 7.9713 kg/h.

$w_{K_2CO_3 \cdot 1.5_2O, out}$	$w_{K_2CO_3, out}$	$w_{FragolQ32, out}$
0.0393	0.6241	0.3366

Tabelle 5.41 Massenanteile vor dem Puffertank nach dem Ladeprozess mit $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$.

Die gewählten Parameter für den Entladeprozess im Reaktor haben sich zu jenen wie in Abschnitt 5 beschrieben, nicht verändert und ergeben sich zu den in der folgenden Tabelle gezeigten Werten.

\dot{Q}_{Reac}	T_{Reac}	X_{deh}	$w_{K_2CO_3, Reac, in}$	λ_{H_2O}
1 kW	130 °C	0.95 kg/kg	0.25 kg/kg	1.05

Tabelle 5.42 Gewählte Parameter für den Reaktor des Entladeprozesses.

Somit ergibt sich im Reaktor eine umgesetzte Leistung von 0.3834 kW. Durch diese kann an der Turbine des ORC- Kreislaufes eine Leistung von 0.0393 kW erzielt werden.

An diesem System kann man gut erkennen, dass die im Entladereaktor umgesetzte Leistung um knapp 62% geringer ist als jene des Systems mit Zwischenlagerungen des dehydratisierten Materials. Dies ergibt sich durch den vorgegeben Massenstrom am Ende des Ladeprozesses. Diese Simulation dient rein der Veranschaulichung eines kombinierten Systems.

6 Ergebnisse der Simulationen

Da in den vorherigen Kapiteln mehrere Simulationen durchgeführt wurden, soll hier eine abschließende Zusammenfassung der Ergebnisse stattfinden.

Die wichtigsten Werte der Simulationen sind die im Ladeprozess umgewandelte, sowie die vom Entladeprozess benötigte Menge an dehydratisiertem Material, als auch der Leistungsbedarf bei Ladung und Entladung. Die Auswertung für erfolgte über den Gesamtenergiebedarf des Lade- und Entladeprozesses.

$$\dot{Q}_{gesamt} = \frac{\dot{m}_{Material2,entladen,ein}}{\dot{m}_{Material2,laden,aus}} * \dot{Q}_{gesamt,laden} + \dot{Q}_{heizen,entladen} \quad (6.1)$$

Durch Formel 6.1 wird der gesamte Energiebedarf berechnet, welcher notwendig ist, um im Entladereaktor eine Leistung von 1 kW umzusetzen. Hierzu wurde das Verhältnis des, für den Entladeprozess benötigten Massenstrom an dehydratisiertem Material und jenem der durch den Ladeprozess bereitgestellt wird, gebildet. Dieses Verhältnis wird anschließend mit dem kompletten Leistungsbedarf des Ladeprozesses multipliziert. Da der ORC-Kreislauf im Entladeprozess bei allen Stoffsystemen die gleichen Leistungen aufweist und sich nur die Heizleistungen der Wärmequelle Hx1 sowie die Pumpenleistungen des TCM Kreislaufes ändern, fließen hier nur diese Leistungen mittels $P_{heizen,entladen}$ in die Berechnung mit ein. Alle Werte für die Berechnung nach Formel 6.1, beziehen sich auf die Simulationen mit Wärmeintegration (WI).

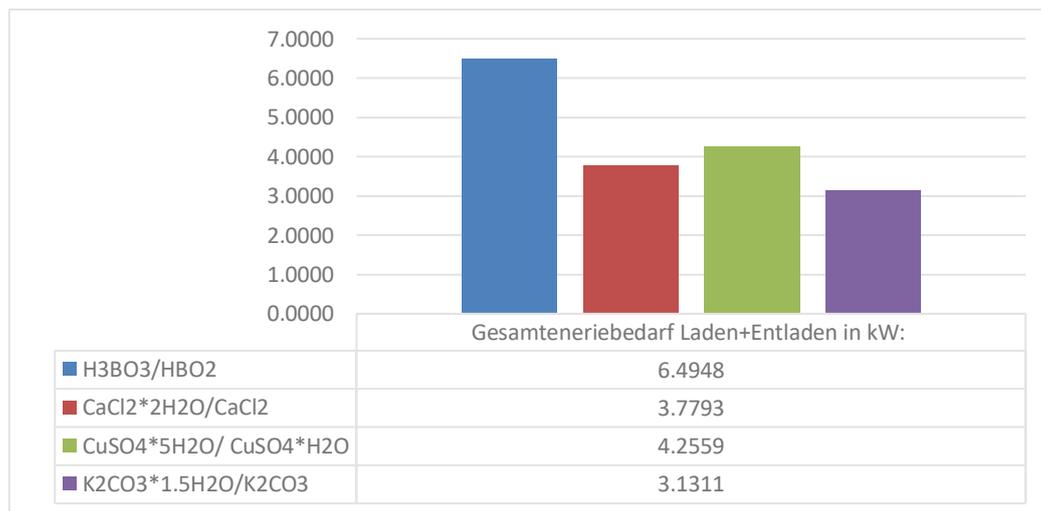


Abbildung 6.1 Gesamtenergiebedarf für eine Leistung von 1 kW im Entladereaktor.

Wie man durch Abbildung 6.1 erkennen kann, weist das System welches mit H₃BO₃/ HBO₂ betrieben wird, den größten Gesamtenergiebedarf auf. Da bei CaCl₂*2H₂O/ CaCl₂ der Energiebedarf um 17.15 % größer ist als bei K₂CO₃*³/₂H₂O/ K₂CO₃, ist die Wahl für ein System, welches mit diesem Aufbau betrieben wird, ganz klar K₂CO₃*³/₂H₂O/ K₂CO₃.

6.1 $K_2CO_3 \cdot \frac{3}{2}H_2O / K_2CO_3$

Wie schon zuvor beschrieben eignet sich diese Chemikalie am besten für die Nutzung in einem System mit einem Aufbau, wie er hier beschrieben wurde. Um die Massen- und Energieströme besser nachvollziehen zu können, werden diese in den folgenden Abbildungen mittels Sankey-Diagramme visualisiert. Somit wird der Massenfluss bzw. der Energiefluss nachvollziehbar dargestellt.

In den Abbildungen 6.1 bis 6.4 sind die Massenströme der einfachen Lade- und Entladeprozesse, sowie jene der wärmeintegrierten Prozesse dargestellt.

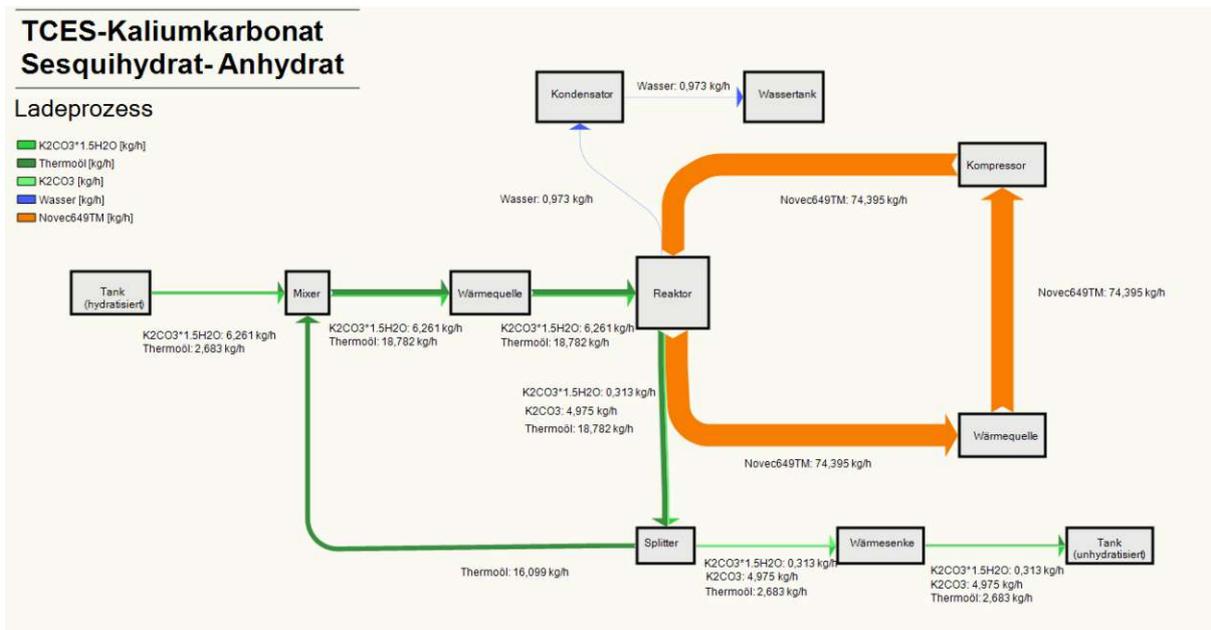


Abbildung 6.2 Massenströme des einfachen Ladeprozesses.

TCES-Kaliumkarbonat Sesquihydrat- Anhydrat

Entladeprozess

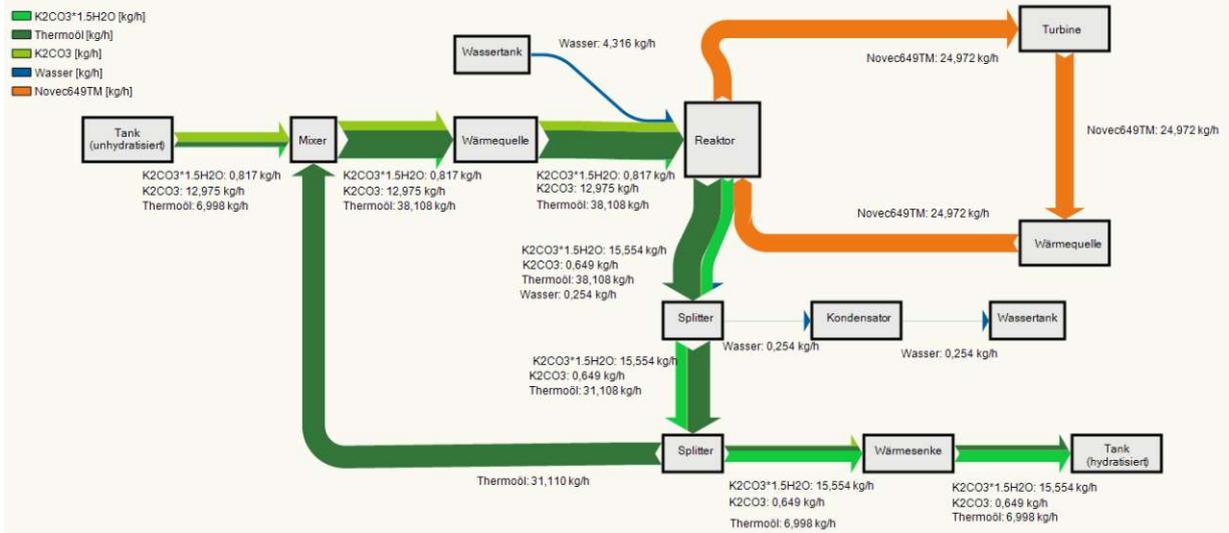


Abbildung 6.3 Massenströme des einfachen Entladeprozesses.

TCES-Kaliumkarbonat Sesquihydrat- Anhydrat

Ladeprozess mit Wärmeintegration

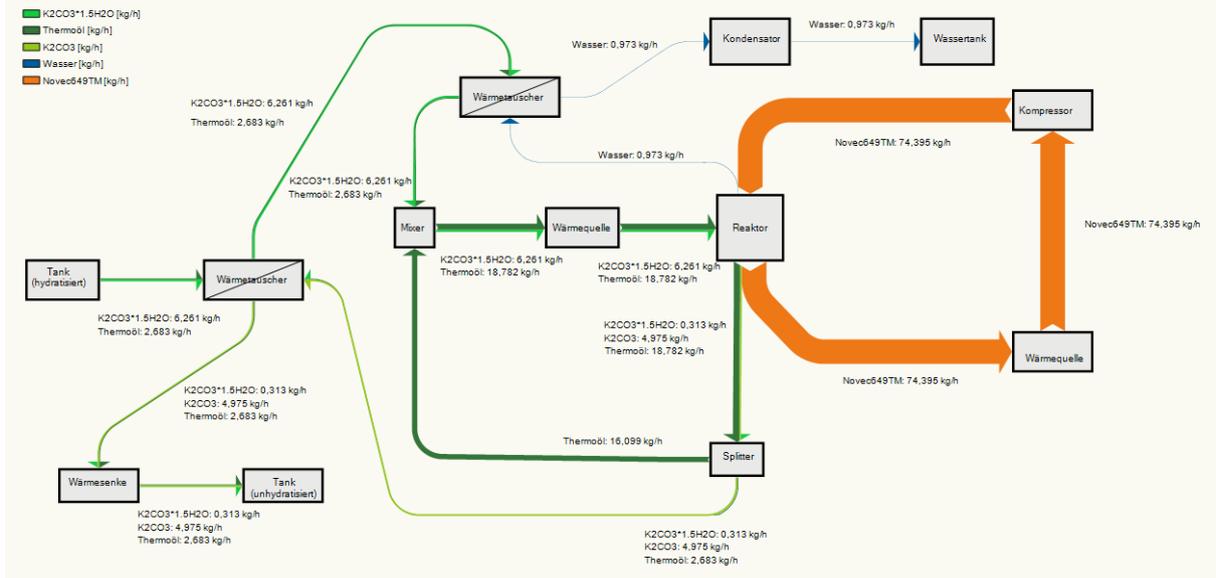


Abbildung 6.4 Massenströme des wärmeintegrierten Ladeprozesses.

**TCES-Kaliumkarbonat
Sesquihydrat- Anhydrat**

Entladeprozess mit Wärmeintegration

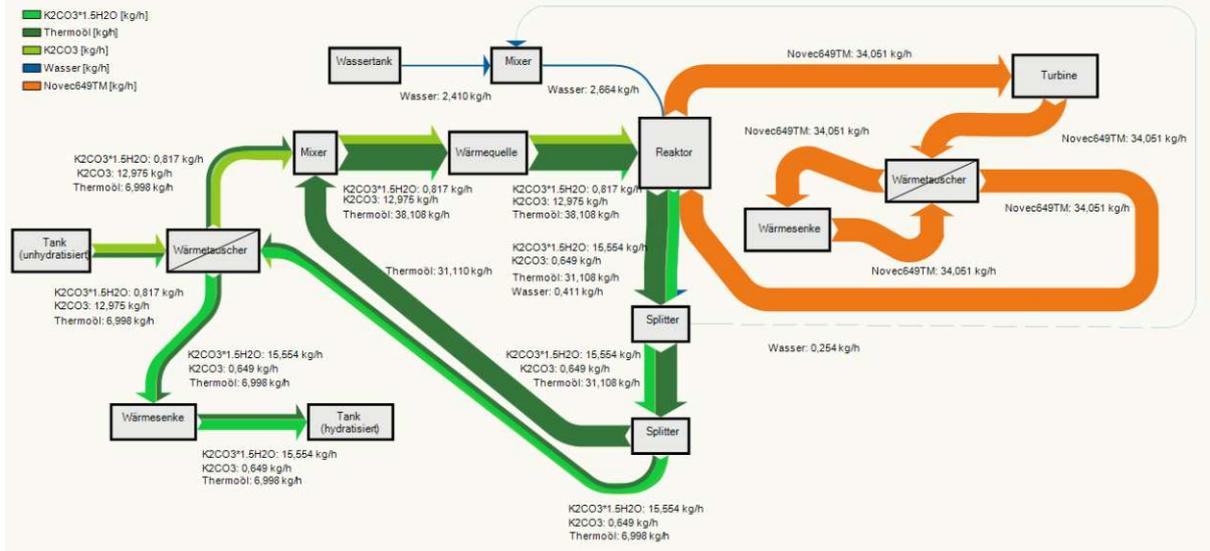


Abbildung 6.5 Massenströme des wärmeintegrierten Entladeprozesses.

Aufgrund der oben dargestellten Massenströme wurden die Enthalpieströme errechnet. Außerdem werden in bestimmten Bauteilen Wärmeströme übertragen, beide (Enthalpie- und Wärmeströme) sind in den folgenden Energieflussbildern dargestellt. Die äußere Wärmezufuhr wird auf der TCM- Seite durch die Wärmequelle Hx1 realisiert, und auf der ORC-Seite des Ladeprozesses durch die Wärmequelle Hx4.

TCES-Kaliumkarbonat Sesquihydrat- Anhydrat

Ladeprozess

- █ Enthalpie- und Wärmestrom
- █ Reaktionsenthalpiestrom
- █ Enthalpie- und Kondensationswärmestrom
- █ mechanische Leistung

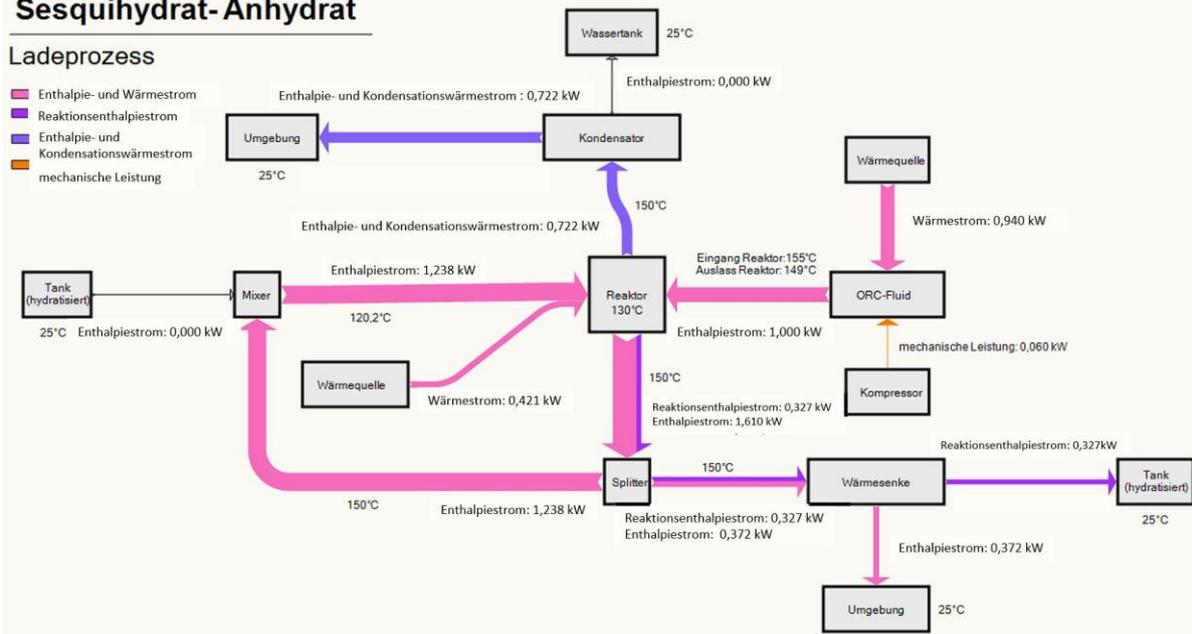


Abbildung 6.6 Energieflussdiagramm des einfachen Ladeprozesses.

TCES-Kaliumkarbonat Sesquihydrat- Anhydrat

Entladeprozess

- █ Enthalpie- und Wärmestrom
- █ Reaktionsenthalpiestrom
- █ Enthalpie- und Kondensationswärmestrom
- █ mechanische Leistung

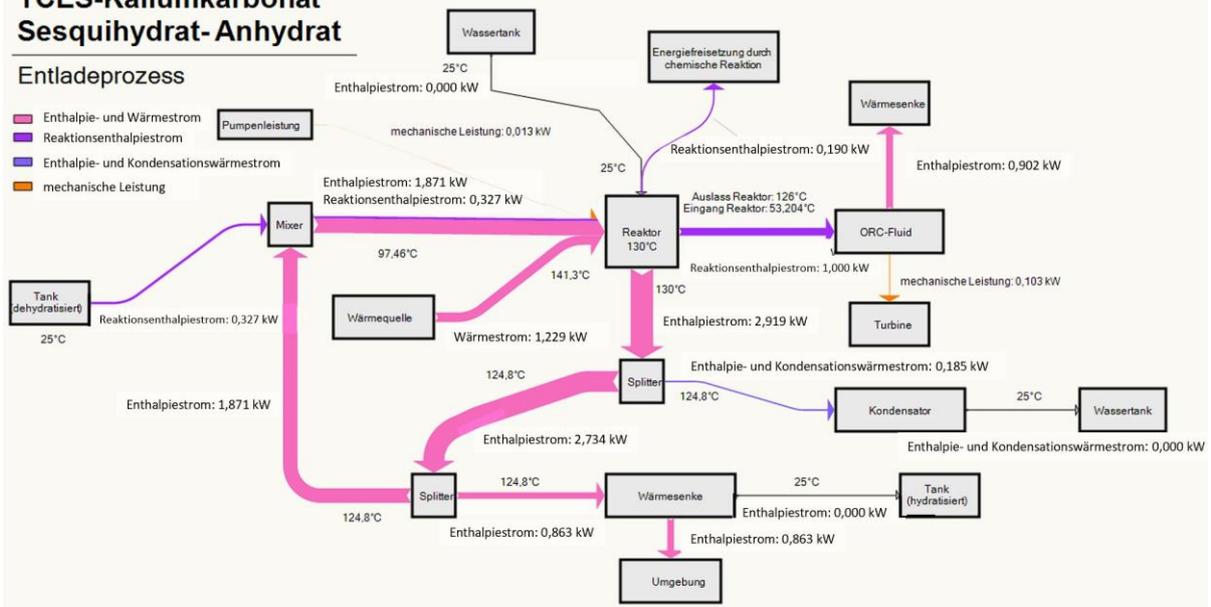


Abbildung 6.7 Energieflussdiagramm des einfachen Entladeprozesses.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es, herauszufinden welches Stoffsystem für einen thermochemischen Energiespeicher in einem PTEES-System, am besten geeignet ist. Dazu war es notwendig mittels einer Simulationssoftware wesentlichen Vorgänge im Gesamtsystem darzustellen, um die notwendigen Massen-, Energieströme und Leistungen zu berechnen. Hierzu wurde eine Datenbank, in denen die Einheiten mathematisch beschrieben werden, dahingehend bearbeitet, dass man zwischen den Stoffsystemen einfach wechseln kann, ohne das gesamte Modell ändern zu müssen.

Die Simulationen wurden hierbei in einfachen Lade- bzw. Entladeprozesse und in wärmeintegrierten Lade- bzw. Entladeprozesse durchgeführt. Für die Auswertung des am besten geeigneten Systems, wurden die Ergebnisse der wärmeintegrierten Simulationen herangezogen, da diese an einen realen Aufbau eines solchen Systems am ehesten Nahekommen. Für die Auswertung wurde der Gesamtenergiebedarf für den Ladevorgang und anschließenden Entladevorgang errechnet.

Die Ergebnisse der Simulationen haben gezeigt, dass die Stoffsysteme $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{CaCl}_2$ und $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{CO}_3$ aufgrund des benötigten Energiebedarfes für den Lade- und Entladebetrieb am ehesten geeignet sind. Da jedoch der Energiebedarf bei gleicher Energieabgabe an Wärmesenke und Turbine bei $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{CO}_3$ um 17.15 % geringer ist, fällt die Wahl für das beste Stoffsystem hierbei auf $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2\text{CO}_3$.

Weiters wurde durch diese Arbeit aufgezeigt, dass durch die Wärmeintegration ein großer Anteil an Energie im System rekuperiert werden konnte, um somit die benötigte Leistung für die Vorheizung zu reduzieren. Dadurch konnte im Ladebetrieb bei allen Stoffsystemen die Heizleistung um mehr als 70 % gesenkt werden. Beim Entladen konnten die Heizleistungen durch Integration von Wärmetauschern um mindestens 64.1 % gesenkt werden.

Ebenfalls soll an dieser Stelle noch einmal kurz auf das kombinierte System eingegangen werden. Wie schon im Abschnitt 5.9 beschrieben, handelt es sich hierbei um ein System, wo der Entladereaktor direkt vom Ladereaktor beschickt wird. Somit kommt es zu keiner Zwischenlagerung des dehydratisierten Materials. Da der Massenstrom an dehydratisiertem Material am Zulauf des Entladereaktors geringer ist, fällt an diesem auch die, an den ORC Kreislauf abgegebene Leistung um ein Vielfaches geringer aus. Durch gut überlegte Wärmeintegration, kann hier noch einiges verbessert werden, jedoch ist von so einem Betrieb abzuraten.

Zurzeit ist ein Forschungsteam der RESTORE Gruppe an der TU WIEN damit beschäftigt, einen solchen Energiespeicher für Testzwecke zu realisieren, daher soll diese Arbeit dazu dienen eine Hilfestellung für die erforschten Materialien unter realen Bedingungen zu bieten. Um einen solchen Speicher auch für eine größere Leistung auszulegen, ist es in der Simulation möglich diese, um einen

Faktor X zu skalieren, da dies jedoch unter realen Bedingungen nicht so einfach ist, müssen hierfür noch Testreihen an dem Testsystem durchgeführt werden.

Bis ein solches System unter realen Bedingungen maßgeblich zur Energiespeicherung beitragen kann sollte jedoch noch mehr Aufwand in Hinblick auf die Optimierung des Systems betrieben werden. Durch die, in dieser Arbeit beschriebenen, Wärmeintegration konnte schon ein Großteil der Energie rekuperiert werden, jedoch sollte weiteres Augenmerk auf diese Schritte gelegt werden, um den gesamten Wirkungsgrad eines solchen Systems weiter zu erhöhen.

Der Schritt der Optimierung hat in weiterer Folge auch einen Einfluss auf die Kosten, welche in dieser Arbeit nicht berücksichtigt wurden. Daher sollte auch diesbezüglich weiter daran geforscht werden, wie sich die Kosten eines solchen Speichersystems in Hinblick auf den Betrieb auswirken.

Weiters wurden die Energiequellen zur Vorwärmung nicht explizit vorgegeben. Hierbei besteht viel Potential eine detailliertere Simulation bezogen auf die Energiequelle durchzuführen. Diese könnten zum Beispiel elektrische Heizer sein, die von Windkraftwerken mit Strom beliefert werden. Es könnte jedoch auch direkte Abwärme eines Prozesses genutzt werden um die Vorwärmung, bzw. den ORC-Kreislauf auf die notwendige Temperatur zu bringen.

Es wäre wünschenswert, wenn diese Arbeit eine Hilfestellung für weitere Forschungsmaßnahmen bietet, damit diese Speichermethode in einigen Jahren unsere Stromversorgung mit erneuerbaren Energien unterstützen kann.

Viel Erfolg!

8 Notation

8.1 Symbole

$A_{(f)}$	Material A	mol
$B_{(f)}$	Material B	mol
$C_{(g)}$	Material C	mol
ΔH_r	molare Reaktionsenthalpie	kJ/mol
C_{A0}	Konzentration des Materials A vor der Reaktion	-
C_A	Konzentration des Materials A nach der Reaktion	-
χ	partielle Umwandlungsrate der Reaktanten im Reaktor	-
ΔH_X	molare Reaktionsenthalpie bei Reaktion (X...deh, reh)	kJ/mol
$\Delta_f H$	Bildungsenthalpie	kJ/mol
$\Delta_f H^0$	Standardbildungsenthalpie	kJ/mol
H	molare Enthalpie	kJ/mol
$\dot{m}_{X,Y}$	Massenstrom (X...feed, drain)(Y...Material1, Material2)	kg/h
M_X	Molmasse (X...Material1, Material2)	mol
X_Y	Umwandlungsrate (Y...deh, reh)	kg/kg
$\nu_{H_2O,Material_ID}$	Stöchiometrischer Koeffizient des Wassers (Material_ID...1, 2, 3, 4)	-
$h_{X,ORC}$	Enthalpie (X...feed, drain)	kJ
\dot{Q}_{reac}	Reaktionsenergie	kW
$\dot{Q}_{preheat}$	Wärmezufuhr durch Vorheizung	kW
$l_{Q,Verlust}$	Wärmeverluste	%
$w_{X,in}$	Massenanteil des Stoffes X in der Suspension (X...Material1, Thermoöl)	kg/kg
X_Y	Umwandlungsrate im Reaktor (Y...deh, reh)	kg/kg
λ_{Wasser}	Faktor des, im abfließenden Massenstrom verbleibenden Wassers	-
Π_{comp}	Verdichtungsverhältnis	-
η_{mech}	mechanischer Wirkungsgrad	%
P_{schaft}	Leistung an der An- bzw. Abtriebswelle	kW
Δh_s	isentrope Enthalpiedifferenz	kJ/kg
η_s	isentroper Wirkungsgrad	%
Δt	Temperaturdifferenz	°C
t_X	Temperatur (X...feed, drain)	°C
h_X	Enthalpie (X...feed, drain)	kJ/kg
ΔT_m	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz	°C

k_{HtEx}	Wärmedurchgangszahl	W/m ² K
A_{HtEx}	Wärmetauscheffläche	m ²
$\dot{Q}_{Speicherung}$	Speicherleistung des verwendeten Materials	kW
$\dot{Q}_{Vorheizung,TCM}$	Wärmeleistung der Vorheizquelle TCM	kW
$\dot{Q}_{Heizung,ORC}$	Wärmeleistung der Heizquelle im ORC	kW
$P_{Motor,Kompr}$	Motorleistung des Kompressors im ORC	kW
$\dot{Q}_{Freigesetzt}$	Freigesetzte Reaktionsenergiestrom des verwendeten Materials	kW
\dot{Q}_{gesamt}	Gesamtenergiebedarf	kW
$\dot{Q}_{gesamt,laden}$	benötigter Energiebedarf für den gesamten Ladeprozess	kW
$\dot{Q}_{heizen,entladen}$	Wärmestrombedarf für die Vorwärmung des Entladeprozesses	kW

8.2 Abkürzungen

TCES	thermochemischer Energiespeicher
TES	thermischer Energiespeicher
ORC	organischer Rankine Kreisprozess (engl. organic Rankine cycle)
TCM	thermochemisches Material
TCM1	thermochemisches Material1
TCM2	thermochemisches Material2
IPSEpro	Prozesssimulationssoftware der Firma Simtech
(g)	gasförmiger Aggregatzustand
(fl)	flüssiger Aggregatzustand
(s)	fester Aggregatzustand
BA	Borsäure (engl. <u>B</u> oric <u>A</u> cid)
MB	Metaborsäure (engl. <u>M</u> etaboric <u>A</u> cid)
K	Kelvin
Hx1	Wärmequelle 1
Hx2	Wärmesenke/Kondensator 2
Hx3	Wärmesenke 3
Hx4	Wärmequelle/Kondensator 4
Hx5	Wärmetauscher 5
Hx6	Wärmetauscher 6
Mix1	Mixer 1
Sp1	Splitter 1
Sp2	Splitter 2
V1	Ventil 1
Comp	Kompressor

Notation

Turb	Turbine
P1	Pumpe 1
P2	Pumpe 2
P3	Pumpe 3
WI	Wärmeintegration

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 Vergleich theoretischer Speichersysteme bezüglich Energiespeicherdichte und Arbeitstemperatur. [11].....	4
Tabelle 2.2 Namen und Summenformeln der verwendeten TCMs und Bezeichnung der Thermoöle. ...	5
Tabelle 2.3 Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer nach [17].	7
Tabelle 2.4 Werte der Koeffizienten zur Berechnung der molaren Enthalpie laut [17].....	7
Tabelle 2.5 Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer nach [17].	9
Tabelle 2.6 Werte der Koeffizienten zur Berechnung der molaren Enthalpie laut [17].....	10
Tabelle 2.7 Stoffdaten des Thermoöls [23].	11
Tabelle 2.8 Physikalische Stoffdaten von Novec™649. [34].....	16
Tabelle 3.1 Temperaturen am Ein- bzw. Austritt des Reaktors während des Ladeprozesses.	18
Tabelle 4.1 Zuordnung der TCM_IDs zu den Materialsystemen.	23
Tabelle 4.2 Vorkommende Streams und deren Verwendung.	23
Tabelle 4.3 Stöchiometrische Koeffizient des ausgetriebenen Wassers.	27
Tabelle 5.1 Farbkodierung der einzelnen Streams.....	31
Tabelle 5.2 Zusammensetzung von 1kg der Suspension am Zulauf, beim Ladeprozess.	31
Tabelle 5.3 Startparameter im Reaktor beim Ladeprozess.....	31
Tabelle 5.4 Startparameter im Reaktor beim Entladeprozess.....	32
Tabelle 5.5 Massenanteil am Auslauf aus dem TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit H ₃ BO ₃ / HBO ₂	33
Tabelle 5.6 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit H ₃ BO ₃ / HBO ₂	34
Tabelle 5.7 Wichtigste Parameter im ORC Kreislauf mit H ₃ BO ₃ / HBO ₂ beim Ladeprozess.....	34
Tabelle 5.8 Massenanteil am Auslauf aus dem TCM-Kreislauf mit H ₃ BO ₃ / HBO ₂ beim Entladeprozess	36
Tabelle 5.9 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Entladeprozess mit H ₃ BO ₃ / HBO ₂	36

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.10 Werte des ORC- Kreislaufes beim Entladeprozess.	36
Tabelle 5.11 Vergleich des Ladeprozesses mit $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$ mit und ohne Wärmeintegration.	38
Tabelle 5.12 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Ladeprozess mit $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$	38
Tabelle 5.13 Vergleich des Entladeprozesses mit $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$ mit und ohne Wärmeintegration.	39
Tabelle 5.14 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Entladeprozess mit $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$	40
Tabelle 5.15 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$	41
Tabelle 5.16 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Ladeprozess $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$	41
Tabelle 5.17 Wichtigste Parameter im ORC Kreislauf mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$ beim Ladeprozess.	42
Tabelle 5.18 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$ beim Entladeprozess.	43
Tabelle 5.19 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM-Kreislauf beim Entladeprozess mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$	43
Tabelle 5.20 Vergleich des Ladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$ mit und ohne Wärmeintegration.	44
Tabelle 5.21 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Ladeprozess mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$	45
Tabelle 5.22 Vergleich des Entladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$ mit und ohne Wärmeintegration.	46
Tabelle 5.23 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Ladeprozess.	47
Tabelle 5.24 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	47
Tabelle 5.25 Wichtigste Parameter im ORC Kreislauf mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Ladeprozess.	48
Tabelle 5.26 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Entladeprozess.	49
Tabelle 5.27 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Entladeprozess mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	49

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.28 Vergleich des Ladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit und ohne Wärmeintegration.	50
Tabelle 5.29 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Ladeprozess mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50
Tabelle 5.30 Vergleich des Entladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit und ohne Wärmeintegration.	51
Tabelle 5.31 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3 beim Ladeprozess.	52
Tabelle 5.32 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Ladeprozess mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3	53
Tabelle 5.33 Wichtigste Parameter im ORC Kreislauf mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3 beim Ladeprozess.	53
Tabelle 5.34 Massenanteile am Auslauf aus dem TCM Kreislauf mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3 beim Entladeprozess.	54
Tabelle 5.35 Anfallender Heiz- bzw. Kühlbedarf im TCM Kreislauf beim Entladeprozess mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3	54
Tabelle 5.36 Vergleich des Ladeprozesses mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3 mit und ohne Wärmeintegration.	56
Tabelle 5.37 Leistung der zusätzlichen Wärmetauscher im Ladeprozess mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3	56
Tabelle 5.38 Vergleich des Entladeprozesses mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3 mit und ohne Wärmeintegration.	57
Tabelle 5.39 Zusammensetzung von 1kg der Suspension mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3 am Zulauf in das System.	67
Tabelle 5.40 Startparameter im Reaktor beim Ladeprozess mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3	67
Tabelle 5.41 Massenanteile vor dem Puffertank nach dem Ladeprozess mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ / K_2CO_3	69
Tabelle 5.42 Gewählte Parameter für den Reaktor des Entladeprozesses.	69

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Schematische Darstellung eines TCES-Systems in Anlehnung an [9].	4
Abbildung 2.2 Schematische Darstellung der Reaktortypen in Anlehnung an [29].	13
Abbildung 2.3 Schematischer Aufbau des kontinuierlichen Rührreaktors mit internem Wärmetauscher in Anlehnung an [24].	13
Abbildung 2.4 Aufbau eines einfachen ORC-Prozesses in Anlehnung an [25].	15
Abbildung 3.1 Blockschaltbild des einfachen Ladeprozesses.	18
Abbildung 3.2 Blockschaltbild des einfachen Entladeprozesses.	19
Abbildung 3.3 Temperaturen am Ein- bzw. Austritt des Reaktors während des Entladeprozesses.	20
Abbildung 4.1 Auswahl des TCM in PSE.	23
Abbildung 4.2 T-h- Tabelle von $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ von 0 °C bis 90 °C in IPSEpro.	24
Abbildung 5.1 Simulation des einfachen Ladeprozesses mit $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$.	33
Abbildung 5.2 Simulation des einfachen Entladeprozesses mit $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$.	35
Abbildung 5.3 Wärmeintegration des Ladeprozesses mit $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$.	37
Abbildung 5.4 Wärmeintegration des Entladeprozesses mit $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HBO}_2$.	39
Abbildung 5.5 Simulation des einfachen Ladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$.	41
Abbildung 5.6 Simulation des einfachen Entladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$.	42
Abbildung 5.7 Wärmeintegration des Ladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$.	44
Abbildung 5.8 Wärmeintegration des Entladeprozesses mit $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CaCl}_2$.	45
Abbildung 5.9 Simulation des einfachen Ladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	47
Abbildung 5.10 Simulation des einfachen Entladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	48
Abbildung 5.11 Wärmeintegration des Ladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	49
Abbildung 5.12 Wärmeintegration des Entladeprozesses mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	51
Abbildung 5.13 Simulation des einfachen Ladeprozesses mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$.	52
Abbildung 5.14 Simulation des einfachen Entladeprozesses mit $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{CO}_3$.	54

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5.15 Wärmeintegration des Ladeprozesses mit $K_2CO_3 \cdot 32H_2O / K_2CO_3$	55
Abbildung 5.16 Wärmeintegration des Entladeprozesses mit $K_2CO_3 \cdot 32H_2O / K_2CO_3$	57
Abbildung 5.17 Vergleich der Massenströme des TCM- und ORC-Kreislaufes.	58
Abbildung 5.18 Vergleich der Kühl- und Heizleistungen, sowie der gespeicherten Energie.	59
Abbildung 5.19 Vergleich der Leistungen des Kompressors im ORC Kreislauf.	59
Abbildung 5.20 Ladeeffizienzen der einfachen Ladeprozesse.	60
Abbildung 5.21 Vergleich der TCM- und ORC-Massenströme des Entladeprozesses.....	60
Abbildung 5.22 Vergleich des Leistungsbedarfs beim Entladeprozess.	61
Abbildung 5.23 Vergleich der freigesetzten Reaktionsenergiestrom und der Turbinenleistung.	61
Abbildung 5.24 Speichereffizienz der Entladeprozesse.	62
Abbildung 5.25 Reduktionen der Energieströme der Wärmequelle Hx1 und der Wärmesenke Hx3....	63
Abbildung 5.26 Reduktion der Kondensationsleistung bei der Wärmesenke Hx2.....	63
Abbildung 5.27 Vergleich der Kühl- und Heizleistungen nach der Wärmeintegration, sowie die am Wärmetauscher Hx6 transferierte Leistung.....	64
Abbildung 5.28 Vergleich der Kondensationsleistung der Wärmesenke Hx2 und der am Wärmetauscher Hx5 transferierten Leistungen.	64
Abbildung 5.29 Ladeeffizienzen der wärmeintegrierten Systeme.....	65
Abbildung 5.30 Reduktionen der Energieströme der Wärmequelle Hx1 und der Wärmesenke Hx3 und Hx4.	66
Abbildung 5.31 Vergleich der Kühl- und Heizleistungen nach der Wärmeintegration sowie Leistungen an der Turbine.....	66
Abbildung 5.32 Simulation des kombinierten Systems mit $K_2CO_3 \cdot 32H_2O / K_2CO_3$	68
Abbildung 6.1 Gesamtenergiebedarf für eine Leistung von 1 kW im Entladereaktor.....	70
Abbildung 6.2 Massenströme des einfachen Ladeprozesses.....	71
Abbildung 6.3 Massenströme des einfachen Entladeprozesses.....	72
Abbildung 6.4 Massenströme des wärmeintegrierten Ladeprozesses.....	72

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 6.5 Massenströme des wärmeintegrierten Entladeprozesses.....	73
Abbildung 6.6 Energieflussdiagramm des einfachen Ladeprozesses.	74
Abbildung 6.7 Energieflussdiagramm des einfachen Entladeprozesses.	74
Abbildung 6.8 Energieflussdiagramm des wärmeintegrierten Ladeprozesses.	75
Abbildung 6.9 Energieflussdiagramm des wärmeintegrierten Entladeprozesses.	75

11 Literaturverzeichnis

- [1] World Meteorological Organization, „State of the Global Climate 2021,“ Chair Publications Board, CH-1211 Geneva 2, Switzerland, 2022.
- [2] U. Nations, „Paris Agreement,“ in *United Nations*, 2015.
- [3] „www.wind-energie.de,“ Bundesverband WindEnergie e.V., [Online]. Available: <https://www.wind-energie.de/themen/anlagentechnik/funktionsweise/leistungsbegrenzung/>. [Zugriff am 10 06 2023].
- [4] A. Aktaş und Y. Kirçiçek, *Solar Hybride Systems, Design and Application*, Ankara: Academic Press, 2021, p. 25.
- [5] I. Muslu, O. Konur, O. Yuksel, S. A. Korkmaz, C. O. Colpan und O. Y. Saatcioglu, „Thermal design and analysis of an organic rancine cycle system utilizing the main engine and cargo oil pump turbine based waste heats in large tanker ships,“ *Journal of Cleaner Production*, Nr. 368, pp. 2-4, 2022.
- [6] L. Marie, S. Landini, D. Bae, V. Francia und T. O’Donovan, „Advances in thermochemical energy storage and fluidised beds for domestic heat,“ *Journal of Energy Storage*, Nr. 53, pp. 2-3, 2022.
- [7] „Restore-dhc,“ [Online]. Available: <https://www.restore-dhc.eu/about-us/h2020-restore-project/>. [Zugriff am 04 08 2023].
- [8] M. Deutsch, „A systematic approach to identify new thermochemical energy storage systems,“ p. 12, 2017.
- [9] M. Deutsch, D. Müller, C. Aumeyr, C. Jordan, C. Gierl-Mayer, P. Weinberger, F. Winter und A. Werner, „Systematic search algorithm for potential thermochemical energy storage systems,“ *Applied Energy*, Nr. 183, p. 114, 2016.
- [10] C. Pfefferkorn, R. Pitchumani, J. Stekli und L. Irwin, „Thermochemical energy storage for concentrating solar thermal (CST) systems,“ in *Advances in Concentrating Solar Thermal Research and Technology*, Woodhead Publishing Series in Energy, 2017, p. 251.
- [11] C. Huber, C. Jordan, M. Schreiner, M. Harasek, A. Werner, F. Winter und S. S. Jahromy, „Boric Acid: A High Potential Candidate for Thermochemical Energy Storage,“ *Energies*, Nr. 12, p. 4,

2019.

- [12] L. Garofalo, F. Valerio, F. Montagnaro, H. Bürgmayr und F. Winter, „Salt Hydrates for Thermochemical Storage of Solar Energy: Modeling the Case Study of Calcium Oxalate Monohydrate Dehydration/Rehydration under Suspension Reactor Conditions,“ *I&EC Research*, Nr. 60, p. 11359, 2021.
- [13] M. Berlinger, *Thermochemical Energy Storage–Basic design of a lab-scale test plant for oil-suspended boric acid cycles*, Wien, 2022, p. 17.
- [14] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie: Band I*, Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1975.
- [15] W. Zachariasen, *The Crystal Structure of Monoclinic Metaboric Acid*, Bde. 1 von 2 vol.16, no. 5, *Acta Cryst*, 1963, pp. 385-389.
- [16] C. C. Freyhardt, M. Wiebcke und J. Felsche, *The monoclinic and cubic phases of metaboric acid (precise redeterminations)*, Bde. 1 von 2 Volume 56, Issue3, *Acta Crystallographia Section C*, 2004, pp. 276-278.
- [17] „NIST Chemistry Webbook, SRD69,“ National Institute of Standards and Technology, [Online]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C10043353&Units=SI>. [Zugriff am 13 04 2023].
- [18] „Chemie.de,“ [Online]. Available: <https://www.chemie.de/lexikon/Kupfersulfat.html>. [Zugriff am 19 04 2023].
- [19] „Chemie.de,“ [Online]. Available: https://www.chemie.de/lexikon/Calciumchlorid.html#_note-BGIA_GESTIS/. [Zugriff am 20 04 2023].
- [20] K. S. Karunadasa, C. Manoratne, H. Pitawala und R. Rajapakse, „Relative stability of hydrated/anhydrous products of calcium chloride during complete dehydration as examined by high-temperature X-ray powder diffraction,“ *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Nr. 120, p. 169, 2018.
- [21] D. Verdonck, *Thermochemical Energy Storage- Process simulation for different oil-suspended reactants*, T. Wien, Hrsg., Wien, 2022, pp. 11-15.
- [22] M. Gaeini, S. Shaik und C. Rindt, „Characterization of potassium carbonate salt hydrate for thermochemical energy storage in buildings,“ *Energy & Buildings*, Nr. 196, p. 179, 2019.

- [23] „fragol.de,“ Fragol, [Online]. Available: <https://www.fragol.de/waermetraeger/waermetraeger/produkte/fragolthermr-q-32-n.html>. [Zugriff am 22 04 2023].
- [24] W. L. Luyben, CHEMICAL REACTOR DESIGN AND CONTROL, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007, p. 20.
- [25] G. Zsembinszki, Sol, A. Solè, C. Barreneche, C. Prieto, A. I. Fernández und L. F. Cabeza, „Review of Reactors with Potential Use in Thermochemical Energy Storage in Concentrated Solar Power Plants,“ *Energies*, Nr. 11, 2018.
- [26] L. Team, „Linqip Technews,“ Linqip, 1 July 2021. [Online]. Available: <https://www.linqip.com/blog/what-is-a-continuous-stirred-tank-reactor/>. [Zugriff am 5 12 2022].
- [27] A. Baehr, D. W. Agar, J. Jörissen und A. J. Vorholt, Einführung in die Technische Chemie, Bd. 2. Auflage, Springer Verlag, 2016, p. 22.
- [28] W. Reschetilowski und E. Borovinskaya, Handbuch Chemische Reaktoren, Bd. 1, Springer, 2020, p. 159.
- [29] D. B. Gent, J. L. Johnson, D. R. Felt, G. O’Conner, E. Holland, S. May und S. L. Larson, „Laboratory Demonstration of Abiotic Technologies for Removal of RDX from Process Waste Stream,“ *US Army Corps of Engineers*, Bd. ERDC/EL, Nr. TR-10-8, p. 6, 2010.
- [30] K. Strauß, Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und alternativer brennstoffe, Bd. 7, Dortmund: Springer Verlag, 2016, pp. 73-75.
- [31] Turboden, „www.Turboden.com,“ Turboden S.p.A., 2022. [Online]. Available: <https://www.turboden.com/products/2463/orc-system>. [Zugriff am 15 11 2022].
- [32] M. Astolfi, „Technical options for Organic Rankine Cycle systems,“ in *Organic Rankine Cycle (ORC) Power Systems, Technologies and Applications*, Bd. 107, Woodhead Publishing, 2017, pp. 76-77.
- [33] S. Staub, P. Bazan, K. Braimakis, D. Müller, C. Regensburger, D. Scharrer, B. Schmitt, D. Steger, R. German, S. Karellas, M. Pruckner, E. Schlücker, S. Will und J. Karl, „Reversible Heat Pump-Organic Rankine Cycle Systems for Storage of Renewable Electricity,“ *Energies*, Nr. 11, pp. 5-6, 2018.
- [34] „3MDeutschland.de,“ 3M, [Online]. Available:

https://www.3mdeutschland.de/3M/de_DE/p/d/b5005005025/. [Zugriff am 26 04 2023].

- [35] A. Baehr, D. W. Agar, J. Jörissen und A. J. Vorholt, Einführung in die Technische Chemie, Bd. 2. Auflage, Springer Verlag, 2016, pp. 62-65.
- [36] O. Fasina und Z. Colley, „Viscosity and Specific Heat of Vegetable Oils as a Function of Temperature: 35°C to 180°C,“ *International Journal of Food Properties*, Bd. 11, Nr. 4, pp. 741-743, 2008.
- [37] I. Obernberger und M. Gaia, „Biomasse- Kraft-Wärme-Kopplung auf Basis des ORC-Prozesses- Stand der Technik und Möglichkeiten zur Prozessoptimierung,“ VDI-Verlag, 2005.
- [38] „Avantor,“ J.T.Baker, [Online]. Available: <https://at.vwr.com/store/product/22018230/kaliumcarbonat-sesquihydrat-98-5-101-0-kristalle-baker-analyzed-ac-s-j-t-baker>. [Zugriff am 03 05 2023].
- [39] „Merckmillipore_BA,“ Merck, [Online]. Available: https://www.merckmillipore.com/AT/de/product/Boric-acid,MDA_CHEM-100165?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fduckduckgo.com%2F. [Zugriff am 03 05 2023].
- [40] „Merckmillipore_CaCl2*2H2O,“ Merck, [Online]. Available: https://www.merckmillipore.com/AT/de/product/Calcium-chloride-dihydrate,MDA_CHEM-102382?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fduckduckgo.com%2F. [Zugriff am 03 05 2023].
- [41] „Merckmillipore_CuSO4*5H2O,“ Merck, [Online]. Available: https://www.merckmillipore.com/AT/de/product/CopperII-sulfate-pentahydrate,MDA_CHEM-102780?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fduckduckgo.com%2F. [Zugriff am 03 05 2023].
- [42] „Fragol,“ Fragol, [Online]. Available: <https://www.fragol.de/waermetraeger/waermetraeger/produkte/fragolthermr-q-32-n.html>. [Zugriff am 03 05 2023].
- [43] B. Esteban, J.-R. Riba, G. Baquero, A. Rius und R. Puig, „Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils,“ *Biomass and Bioenergy*, Nr. 42, pp. 164-171, 2012.
- [44] „Chemie.de,“ [Online]. Available: <https://www.chemie.de/lexikon/Calciumchlorid.html>. [Zugriff am 15 05 2023].
- [45] „Chemsrc.com,“ [Online]. Available: https://www.chemsrc.com/en/cas/13460-50-9_669213.html. [Zugriff am 15 05 2023].

- [46] „Seilnacht.com,“ [Online]. Available: https://www.seilnacht.com/Chemie/ch_cuso4.htm. [Zugriff am 15 05 2023].
- [47] „Chemie.de,“ [Online]. Available: https://www.chemie.de/lexikon/Kaliumcarbonat.html#_note-BGIA_GESTIS/. [Zugriff am 15 05 2023].

12 Anhang

Anhang 1: Tabelle der von der Temperatur abhängigen Enthalpien

T C	CuSO ₄ *H ₂ O		CuSO ₄ *5H ₂ O		K ₂ CO ₃		K ₂ CO ₃ *1.5H ₂ O	
	H kJ/mol	H-H _{298.15} kJ/kg	H kJ/mol	H-H _{298.15} kJ/kg	H kJ/mol	H-H _{298.15} kJ/kg	H kJ/mol	H-H _{298.15} kJ/kg
0.000	-1086.022	-18.0406	-2283.472	-27.8747	-1154.311	-20.346	-1617.010	-24.6894
5.000	-1085.393	-14.4987	-2282.092	-22.3468	-1153.756	-16.333	-1616.194	-19.7515
10.000	-1084.758	-10.9225	-2280.705	-16.7945	-1153.198	-12.292	-1615.378	-14.8136
15.000	-1084.117	-7.31318	-2279.313	-11.2187	-1152.635	-8.223	-1614.562	-9.87576
20.000	-1083.470	-3.67199	-2277.915	-5.62031	-1152.069	-4.126	-1613.746	-4.93788
25.000	-1082.818	0.000	-2276.512	0.000	-1151.499	0.000	-1612.930	0.000
30.000	-1082.160	3.701744	-2275.103	5.641443	-1150.925	4.154	-1612.114	4.937881
35.000	-1081.498	7.432284	-2273.690	11.30334	-1150.347	8.336	-1611.298	9.875761
40.000	-1080.830	11.19072	-2272.271	16.98505	-1149.765	12.547	-1610.483	14.81364
45.000	-1080.158	14.97621	-2270.848	22.68598	-1149.179	16.786	-1609.667	19.75152
50.000	-1079.481	18.78795	-2269.420	28.40555	-1148.589	21.053	-1608.851	24.6894
55.000	-1078.799	22.62521	-2267.987	34.14326	-1147.996	25.348	-1608.035	29.62728
60.000	-1078.113	26.48728	-2266.550	39.89858	-1147.398	29.672	-1607.219	34.56516
65.000	-1077.423	30.3735	-2265.109	45.67107	-1146.796	34.024	-1606.403	39.50305
70.000	-1076.729	34.28327	-2263.663	51.46028	-1146.191	38.404	-1605.587	44.44093
75.000	-1076.030	38.21598	-2262.214	57.26579	-1145.582	42.813	-1604.771	49.37881
80.000	-1075.328	42.1711	-2260.760	63.08722	-1144.969	47.250	-1603.956	54.31669
85.000	-1074.621	46.1481	-2259.303	68.92419	-1144.351	51.715	-1603.140	59.25457
90.000	-1073.911	50.14649	-2257.842	74.77636	-1143.730	56.208	-1602.324	64.19245
95.000	-1073.197	54.1658	-2256.377	80.6434	-1143.106	60.730	-1601.508	69.13033
100.000	-1072.480	58.2056	-2254.908	86.52499	-1142.477	65.280	-1600.692	74.06821
105.000	-1071.758	62.26546	-2253.436	92.42083	-1141.844	69.859	-1599.876	79.00609
110.000	-1071.034	66.345	-2251.961	98.33066	-1141.207	74.465	-1599.060	83.94397
115.000	-1070.306	70.44383	-2250.482	104.2542	-1140.567	79.100	-1598.244	88.88185
120.000	-1069.574	74.5616	-2249.000	110.1912	-1139.922	83.763	-1597.429	93.81973
125.000	-1068.840	78.69798	-2247.514	116.1414	-1139.274	88.455	-1596.613	98.75761
130.000	-1068.102	82.85264	-2246.025	122.1046	-1138.621	93.175	-1595.797	103.6955
135.000	-1067.361	87.02528	-2244.533	128.0806	-1137.965	97.923	-1594.981	108.6334
140.000	-1066.616	91.21561	-2243.038	134.0691	-1137.305	102.699	-1594.165	113.5713
145.000	-1065.869	95.42335	-2241.539	140.0701	-1136.641	107.504	-1593.349	118.5091
150.000	-1065.119	99.64823	-2240.038	146.0832	-1135.973	112.337	-1592.533	123.447
155.000	-1064.365	103.89	-2238.534	152.1083	-1135.301	117.198	-1591.717	128.3849
160.000	-1063.609	108.1484	-2237.026	158.1453	-1134.626	122.088	-1590.901	133.3228
165.000	-1062.849	112.4233	-2235.516	164.1939	-1133.946	127.006	-1590.086	138.2607
170.000	-1062.087	116.7144	-2234.003	170.254	-1133.262	131.952	-1589.270	143.1985
175.000	-1061.322	121.0215	-2232.487	176.3256	-1132.575	136.926	-1588.454	148.1364
180.000	-1060.554	125.3443	-2230.968	182.4083	-1131.883	141.929	-1587.638	153.0743
185.000	-1059.784	129.6828	-2229.447	188.5022	-1131.188	146.960	-1586.822	158.0122
190.000	-1059.010	134.0367	-2227.923	194.607	-1130.489	152.019	-1586.006	162.9501
195.000	-1058.234	138.4059	-2226.396	200.7226	-1129.786	157.107	-1585.190	167.8879
200.000	-1057.456	142.7901	-2224.866	206.849	-1129.079	162.223	-1584.374	172.8258
205.000	-1056.674	147.1893	-2223.334	212.986	-1128.368	167.367	-1583.559	177.7637
210.000	-1055.890	151.6032	-2221.799	219.1335	-1127.653	172.540	-1582.743	182.7016
215.000	-1055.104	156.0318	-2220.261	225.2914	-1126.934	177.740	-1581.927	187.6395
220.000	-1054.315	160.4748	-2218.721	231.4595	-1126.211	182.969	-1581.111	192.5773
225.000	-1053.523	164.9322	-2217.179	237.6379	-1125.485	188.227	-1580.295	197.5152
230.000	-1052.729	169.4038	-2215.633	243.8264	-1124.754	193.513	-1579.479	202.4531
235.000	-1051.932	173.8895	-2214.086	250.0249	-1124.020	198.826	-1578.663	207.391
240.000	-1051.133	178.3892	-2212.536	256.2333	-1123.281	204.169	-1577.847	212.3289

245.000	-1050.331	182.9027	-2210.983	262.4516	-1122.539	209.539	-1577.032	217.2667
250.000	-1049.527	187.4299	-2209.428	268.6797	-1121.793	214.938	-1576.216	222.2046

Anhang 2: Abbildungen der T-h- Tabellen in MDK

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.

Anhang 3: Code für T-s-Diagramm im Reaktor beim Ladeprozess

```
# pressure drop is assumed to be linear between feed and drain
# intermediate point is either inlet conditions (if already 2-phase) or where condensation starts (saturated vapour)
f_h_II_aux: h_II_aux = feed_OR.Composition.o_h_px(feed_OR.p, 1.0);
f_h_II: if (feed_OR.h > h_II_aux) then
    h_II = feed_OR.Composition.o_h_px(p_II, 1.0);
else
    h_II = feed_OR.h;
f_p_II: if (feed_OR.h > h_II_aux) then
    p_II = drain_OR.p + (h_II-drain_OR.h)/(feed_OR.h-drain_OR.h)*(feed_OR.p - drain_OR.p);
else
    p_II = feed_OR.p;
f_t_II: if (feed_OR.h > h_II_aux) then
    t_II = feed_OR.Composition.o_tsat_p(p_II);
else
    t_II = feed_OR.t;
f_s_II: if (feed_OR.h > h_II_aux) then
    s_II = feed_OR.Composition.o_s_px(p_II, 1.0);
else
    s_II = feed_OR.s;

# condensation end point is saturated liquid
f_h_sl: h_sl = feed_OR.Composition.o_h_px(p_sl, 0.0);
f_p_sl: p_sl = drain_OR.p + (h_sl-drain_OR.h)/(feed_OR.h-drain_OR.h)*(feed_OR.p - drain_OR.p);
f_t_sl: t_sl = feed_OR.Composition.o_tsat_p(p_sl);
f_s_sl: s_sl = feed_OR.Composition.o_s_px(p_sl, 0.0);
```

Anhang 4: Code für T-s-Diagramm im Reaktor beim Entladeprozess

```
# additional calculations and data for operating points inside the boiler
p_crit: p_crit = feed_OR.Composition.o_pcrit();
s_crit: s_crit = feed_OR.Composition.o_scrit();

# mean evaporation pressure
p_evap: p_evap = feed_OR.p-delta_p;

# discriminating subcritical and supercritical boiler conditions
f_x_feed: if (p_evap <= p_crit) then
    x_feed = (feed_OR.h - feed_OR.Composition.o_h_px(p_evap, 0) - x_feed*(feed_OR.Composition.o_h_px(p_evap, 1.0) - feed_OR.Composition.o_h_px(p_evap, 0))) / 0.0;
else
    x_feed = 999.0;

f_x_drain: if (p_evap <= p_crit) then
    x_drain = (drain_OR.h - drain_OR.Composition.o_h_px(p_evap, 0) - x_drain*(drain_OR.Composition.o_h_px(p_evap, 1.0) - drain_OR.Composition.o_h_px(p_evap, 0))) / 0.0;
else
    x_drain = -999;

# start of evaporation resp. intermediate point I
f_s_I_aux: s_I_aux = feed_OR.s + (drain_OR.s - feed_OR.s) * 4.0/9.0;
f_s_I: if (x_feed <= 0.0) then
    s_I = feed_OR.Composition.o_s_px(p_evap, 0.0);
else
    if (s_I_aux <= s_crit) then
        s_I = s_crit;
    else
        s_I = feed_OR.s + (drain_OR.s - feed_OR.s) * 4.0/9.0;

f_p_I: if (p_evap <= p_crit && x_feed <= 1.0) then
    p_I = p_evap;
else
    p_I = feed_OR.p - delta_p*8/9;

f_t_I: t_I = feed_OR.Composition.o_t_ps(p_I, s_I);

# end of evaporation resp. intermediate point II
f_s_II_aux: s_II_aux = feed_OR.s + (drain_OR.s - feed_OR.s) * 5.0/9.0;
f_s_II: if (x_drain >= 1) then
    if (x_feed <= 1.0) then
        s_II = drain_OR.Composition.o_s_px(p_evap, 1.0);
    else
        if (s_II_aux < s_crit) then
            s_II = s_crit;
        else
            s_II = feed_OR.s + (drain_OR.s - feed_OR.s) * 5/9;
else
    if (x_feed <= 1.0) then
        s_II = feed_OR.Composition.o_s_px(p_II, 0.0);
    else
        if (s_II_aux < s_crit) then
            s_II = s_crit;
        else
            s_II = feed_OR.s + (drain_OR.s - feed_OR.s) * 5/9;

f_p_II: if (p_evap <= p_crit && x_feed <= 1.0) then
    p_II = p_evap;
else
    p_II = drain_OR.p + delta_p*8/9.0;

f_t_II: t_II = drain_OR.Composition.o_t_ps(p_II, s_II);
```

```
# calculating intermediate data points to obtain a temperature profile (6 in total for each property)
# subcritical design gives additional points in liquid and vapour region (3 each)
# supercritical design evenly spreads entropy s between inlet and outlet

f_s_1: s_1 = feed_OR.s + (s_I-feed_OR.s)*1/4;
f_p_1: p_1 = feed_OR.p - (feed_OR.p-p_I)*1/4;
f_t_1: t_1 = feed_OR.Composition.o_t_ps(p_1, s_1);

f_s_2: s_2 = feed_OR.s + (s_I-feed_OR.s)*2/4;
f_p_2: p_2 = feed_OR.p - (feed_OR.p-p_I)*2/4;
f_t_2: t_2 = feed_OR.Composition.o_t_ps(p_2, s_2);

f_s_3: s_3 = feed_OR.s + (s_I-feed_OR.s)*3/4;
f_p_3: p_3 = feed_OR.p - (feed_OR.p-p_I)*3/4;
f_t_3: t_3 = feed_OR.Composition.o_t_ps(p_3, s_3);

f_s_4: s_4 = s_II + (drain_OR.s-s_II)*1/4;
f_p_4: p_4 = p_II - (p_II-drain_OR.p)*1/4;
f_t_4: t_4 = feed_OR.Composition.o_t_ps(p_4, s_4);

f_s_5: s_5 = s_II + (drain_OR.s-s_II)*2/4;
f_p_5: p_5 = p_II - (p_II-drain_OR.p)*2/4;
f_t_5: t_5 = feed_OR.Composition.o_t_ps(p_5, s_5);

f_s_6: s_6 = s_II + (drain_OR.s-s_II)*3/4;
f_p_6: p_6 = p_II - (p_II-drain_OR.p)*3/4;
f_t_6: t_6 = feed_OR.Composition.o_t_ps(p_6, s_6);
```

Anhang 5: Code für T-s-Diagramm in der Wärmequelle beim Entladeprozess

```
# additional calculations and data for operating points inside the boiler
p_crit: p_crit = feed.Composition.o_pcrit();
s_crit: s_crit = feed.Composition.o_scrit();

# mean evaporation pressure
p_evap: p_evap = feed.p_delta_p;

# discriminating subcritical and supercritical boiler conditions
f_x_feed: if (p_evap <= p_crit) then
    feed.h - feed.Composition.o_h_px(p_evap, 0) - x_feed*(feed.Composition.o_h_px(p_evap, 1.0) - feed.Composition.o_h_px(p_evap, 0)) = 0.0;
else
    x_feed = 999.0;

f_x_drain: if (p_evap <= p_crit) then
    drain.h - drain.Composition.o_h_px(p_evap, 0) - x_drain*(drain.Composition.o_h_px(p_evap, 1.0) - drain.Composition.o_h_px(p_evap, 0)) = 0.0;
else
    x_drain = -999;

# start of evaporation resp. intermediate point I
f_s_I_aux: s_I_aux = feed.s + (drain.s - feed.s) * 4.0/9.0;
f_s_I: if (x_feed <= 0.0) then
    s_I = feed.Composition.o_s_px(p_evap, 0.0);
else
    if(s_I_aux <= s_crit) then
        s_I = s_crit;
    else
        s_I = feed.s + (drain.s - feed.s) * 4.0/9.0;

f_p_I: if (p_evap <= p_crit && x_feed <= 1.0) then
    p_I = p_evap;
else
    p_I = feed.p - delta_p*8/9;

f_t_I: t_I = feed.Composition.o_t_ps(p_I, s_I);

# end of evaporation resp. intermediate point II
f_s_II_aux: s_II_aux = feed.s + (drain.s - feed.s) * 5.0/9.0;
f_s_II: if (x_drain >= 1) then
    if (x_feed <= 1.0) then
        s_II = drain.Composition.o_s_px(p_evap, 1.0);
    else
        if(s_II_aux < s_crit) then
            s_II = s_crit;
        else
            s_II = feed.s + (drain.s - feed.s) * 5/9;
    else
        if (x_feed <= 1.0) then
            s_II = feed.Composition.o_s_px(p_II, 0.0);
        else
            if(s_II_aux < s_crit) then
                s_II = s_crit;
            else
                s_II = feed.s + (drain.s - feed.s) * 5/9;

f_p_II: if (p_evap <= p_crit && x_feed <= 1.0) then
    p_II = p_evap;
else
    p_II = drain.p + delta_p*8.0/9.0;

f_t_II: t_II = drain.Composition.o_t_ps(p_II, s_II);

# calculating intermediate data points to obtain a temperature profile (6 in total for each property)
# subcritical design gives additional points in liquid and vapour region (3 each)
# supercritical design evenly spreads entropy s between inlet and outlet

f_s_1: s_1 = feed.s + (s_I-feed.s)*1/4;
f_p_1: p_1 = feed.p - (feed.p-p_I)*1/4;
f_t_1: t_1 = feed.Composition.o_t_ps(p_1, s_1);

f_s_2: s_2 = feed.s + (s_I-feed.s)*2/4;
f_p_2: p_2 = feed.p - (feed.p-p_I)*2/4;
f_t_2: t_2 = feed.Composition.o_t_ps(p_2, s_2);

f_s_3: s_3 = feed.s + (s_I-feed.s)*3/4;
f_p_3: p_3 = feed.p - (feed.p-p_I)*3/4;
f_t_3: t_3 = feed.Composition.o_t_ps(p_3, s_3);

f_s_4: s_4 = s_II + (drain.s-s_II)*1/4;
f_p_4: p_4 = p_II - (p_II-drain.p)*1/4;
f_t_4: t_4 = feed.Composition.o_t_ps(p_4, s_4);

f_s_5: s_5 = s_II + (drain.s-s_II)*2/4;
f_p_5: p_5 = p_II - (p_II-drain.p)*2/4;
f_t_5: t_5 = feed.Composition.o_t_ps(p_5, s_5);

f_s_6: s_6 = s_II + (drain.s-s_II)*3/4;
f_p_6: p_6 = p_II - (p_II-drain.p)*3/4;
f_t_6: t_6 = feed.Composition.o_t_ps(p_6, s_6);
```

Anhang 6: Code für T-s-Diagramm in der Wärmesenke beim Ladeprozess

```

# pressure drop is assumed to be linear between feed and drain
# intermediate point is either inlet conditions (if already 2-phase) or where condensation starts (saturated vapour)
f_h_II_aux: h_II_aux = feed.Composition.o_h_px(feed.p, 1.0);
f_h_II: if (feed.h > h_II_aux) then
    h_II = feed.Composition.o_h_px(p_II, 1.0);
    else
        h_II = feed.h;
f_p_II: if (feed.h > h_II_aux) then
    p_II = drain.p + (h_II-drain.h)/(feed.h-drain.h)*(feed.p - drain.p);
    else
        p_II = feed.p;
f_t_II: if (feed.h > h_II_aux) then
    t_II = feed.Composition.o_tsat_p(p_II);
    else
        t_II = feed.t;
f_s_II: if (feed.h > h_II_aux) then
    s_II = feed.Composition.o_s_px(p_II, 1.0);
    else
        s_II = feed.s;

# condensation end point is saturated liquid
f_h_sl: h_sl = feed.Composition.o_h_px(p_sl, 0.0);
f_p_sl: p_sl = drain.p + (h_sl-drain.h)/(feed.h-drain.h)*(feed.p - drain.p);
f_t_sl: t_sl = feed.Composition.o_tsat_p(p_sl);
f_s_sl: s_sl = feed.Composition.o_s_px(p_sl, 0.0);

```