

INSTITUT FÜR  
ENERGIETECHNIK UND  
THERMODYNAMIK  
Institute for Energy Systems and Thermodynamics

# Diplomarbeit

## *Theoretische und experimentelle Untersuchungen an ausgewählten TCS-Materialien*

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Diplom-Ingenieurs (Dipl. Ing oder DI) unter der Leitung von

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

Institut für Energietechnik und Thermodynamik

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

***Eduardo Ivan Vazquez Zamitiz***

***01129850 (E 066 445)***

***Schweglerstraße 58/16, 1150 Wien***

Wien, im September 2018

---

Eduardo Ivan, Vazquez Zamitiz

# Kurzfassung

Die Energieversorgung steht vor einer Reihe neuer Herausforderungen, eine von diesen ist die Vermeidung weiterer Klimaveränderungen und Umweltbelastungen, weswegen heutzutage neue Energiequellen gesucht und entwickelt werden. Zu diesen neuen Entwicklungen gehören die erneuerbaren und sauberen Energiequellen. Innerhalb dieses Bereichs findet sich auch die Energiespeicherung, in deren Bereich es viele neuen Entwicklungen und Forschungstätigkeit gibt.

Aktuelle Forschungen der Energiespeicherung konzentrieren sich auf die Suche nach neuen Reaktionssystemen, die eine gute Wärmespeicherung ermöglichen könnten. Im Rahmen dieser Forschungen wurde diese Arbeit ausgerichtet.

Diese Arbeit befasst sich mit den theoretischen und experimentellen Untersuchungen an ausgewählten TCS-Materialien zur Wärmespeicherung. Daher wurden mehrere Experimente mit Magnesiumoxid als Testmaterial durchgeführt, womit man das Potential der Wasser-direkt-Eindüsung in der Wirbelschicht untersuchen wollte. Andererseits wurde ein Wirbelschichtreaktor aufgebaut, mit dem weitere Fluidisierungsversuche durchgeführt wurden. Als Haupttestmaterial wurde Kalziumoxalat-Monohydrat verwendet.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	6
2.1 Energiewärmespeicher	6
2.1.1 Klassifizierung der thermischen Energiespeicher	7
2.1.2 Sensible Wärme	7
2.1.3 Latente Wärme	8
2.1.4 Thermochemische Wärmespeicherung	9
2.2 Reaktor	11
2.2.1 Wirbelschichtreaktor	12
2.2.2 Verschiedene Strömungsformen in einer Wirbelschicht	13
2.2.3 Durchmischung	14
2.2.4 Einteilung der Schüttgüter nach ihrer Fluidisierbarkeit	14
2.2.5 Lockerungsgeschwindigkeit	16
3 Aufgabenstellungen	17
4 Durchgeführte Arbeiten	18
4.1 Ausgewählte Materialien zur Untersuchung	18
4.1.1 Magnesiumoxid	18
4.1.2 Kalziumoxalat	19
4.2 Wassereinspritzungsversuche	20
4.2.1 AMMAG-Labor Wirbelschicht-Anlage	20
4.2.2 Stöchiometrische Wassermenge	21
4.2.3 Zeit für die Wassereinspritzung	22
4.2.4 Versuchsablauf	23
4.2.5 Reaktionsenthalpie	27
4.2.6 Auswertung der Versuche	28
4.3 Aufbau und Inbetriebnahme eines Wirbelschichtreaktors	35
4.3.1 Entwicklungsgeschichte des Reaktors	35
4.3.2 Aufbau des Versuchsreaktors	36
4.3.2.1 Gerüstaufbau	36
4.3.2.2 Zusammenbau des Wirbelschichtreaktors	37
4.3.3 Messtechnik	39

4.3.3.1	Anordnung der Messstellen	39
4.3.3.2	Beschreibung der Messgeräte	40
4.3.3.2.1	Differenzdruckmesser	40
4.3.3.2.2	Temperatursensoren	41
4.3.3.3	Überprüfung und Kalibrierung der Messgeräte	42
4.3.3.4	Einbau der Sensoren	48
4.3.3.5	Anschluss der Messtechnik	50
4.4	Fluidisierungsversuche	52
4.4.1	Lockerungsgeschwindigkeit von Magnesiumhydroxid	58
4.5	Stöchiometrische Wassermenge	60
4.6	Reaktionsenthalpie	61
5	Diskussion und Vorschlag für weiterführende Experimente	63
	Formelzeichen	66
	Literaturverzeichnis	67
	Anhang	69

# 1 Einleitung

Der weltweite Energiebedarf ist im Laufe der letzten Jahrhunderte stetig gestiegen und er wird wahrscheinlich weiterwachsen, Abb. 1. Dieser Bedarf wurde bis Ende der 90er Jahre meist mit fossilen Brennstoffen gedeckt, Abb. 1. Aufgrund der Herkunft und Entstehungsweise der fossilen Brennstoffe, die nicht erneuerbar und nicht nachhaltig sind, ist eines klar: die Welt muss lernen auf Kohle und Gas zu verzichten, damit die Zukunft der Menschheit langfristig und nachhaltig gewährleistet bleibt.

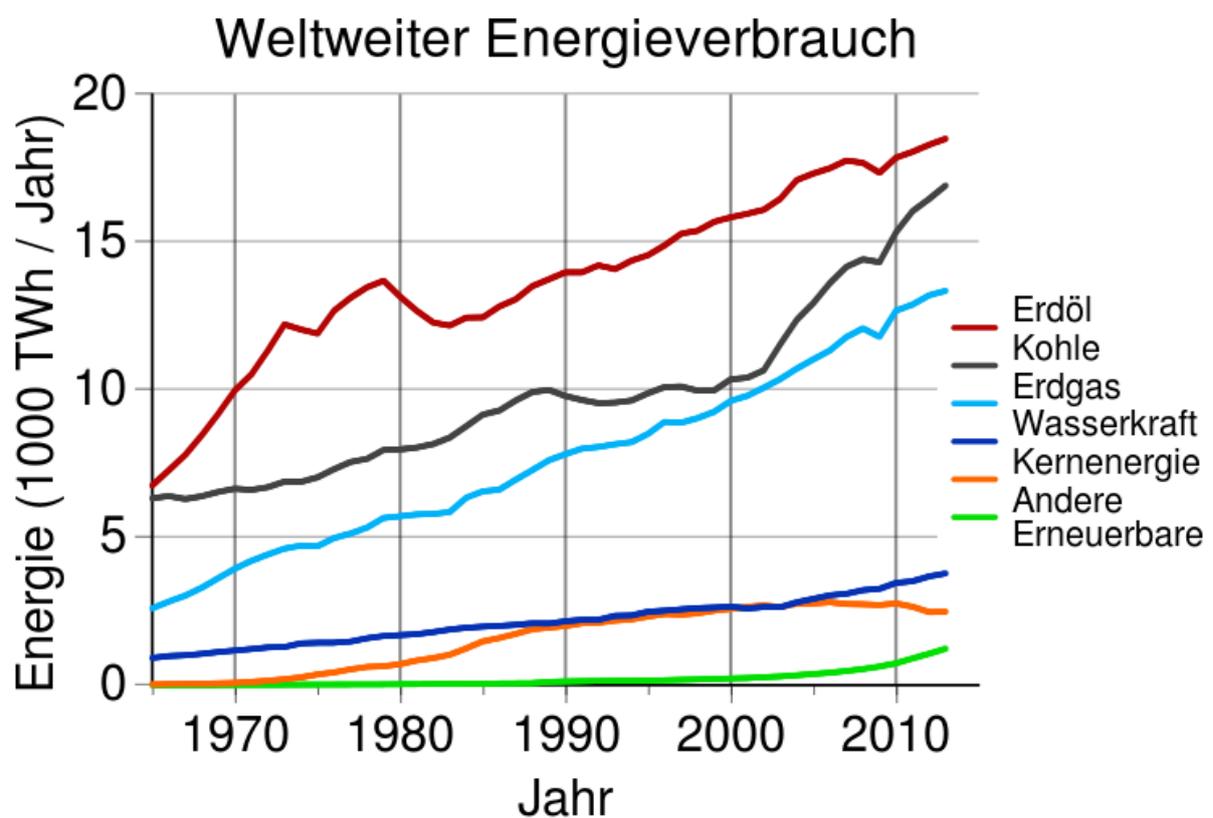


Abbildung 1. Anstieg des weltweiten Energieverbrauchs, [1].

In den letzten Jahrzehnten konzentrierte sich die Forschung im Bereich der Energietechnik auf der erneuerbaren Energien, z.B. alternative und erneuerbare Energiequellen: Wind, Wasser, Sonne und Biomasse.

Die Entwicklung der Energietechnik wurde und wird oft in verkanntem Umfang mitgeprägt, durch die Entwicklung und den Stand der Speichertechniken. Zwischen den einzelnen Stufen der Prozessketten, von der Gewinnung und der Umwandlung der Primärenergie bis zur Nutzenergiearbeitung, sind Speicher im weitesten Sinne oft entweder zwangsläufig nötig oder technisch und wirtschaftlich sehr nützlich und vorteilhaft. Mit ihnen wird der

unterschiedliche Zeitgang von Angebot und Nachfrage, von Input und Output, entkoppelt und damit wird es möglich:

- die zeitliche Disparität zwischen der Verfügbarkeit der Energieträger und dem Leistungsbedarf der Energieanwender auszugleichen;
- der oft aus ökonomischen Gründen eingeschränkten Flexibilität der Primärenergiebereitstellung, trotz unter Umständen starker saisonaler Nachfrageschwankung, Rechnung zu tragen;
- die installierte Leistung von Anlagen zur Energieerzeugung, zum Energietransport und zur Energiewandlung zu optimieren;
- energietechnische Anlagen auf oder in der Nähe des Bestpunktes mit höherer Ausnutzungsdauer zu fahren, als der Nutzungsdauer bei Anwendung ohne Speicher entspricht;
- die Sicherheit der Versorgung zu erhöhen, [2].

Energiespeicher sind überall dort erforderlich, wo eine Energieversorgung in Notfällen unbedingt aufrechterhalten werden muss, z.B. bei der Notstromversorgung für Beleuchtung und Alarmanlagen sowie bei unterbrechungsfreier Spannungsversorgung für Datenverarbeitungssysteme. Ein weiterer Grund für den Einsatz von Speichern liegt in den örtlichen Disparitäten von Lagerstätten und Energieverbrauchsschwerpunkten.

Wie bereits erwähnt wurde, gibt es einige Vorteile der Energiespeichernutzung. Heutzutage werden die Energiespeicher vor allem in einem EVU-Netz (Netz eines Elektrizitätsversorgungsunternehmens) genutzt, aber mit der Entwicklung neuer Speichertechnologien werden in Zukunft vielfältigere Anwendungen für Energiespeichersysteme erwartet. Die Palette der Einsatzmöglichkeiten reicht dabei von dezentralen Systemen, zur Überbrückung von kurzfristigen Versorgungsunterbrechungen bei sensiblen Kunden, bis hin zur Verbesserung der Stabilität der Energieübertragung in ausgedehnten Verbundsystemen, [3].

Hinsichtlich der Komplexität und des spezifischen Aufwandes der einzusetzenden Speichertechniken kann man für die einzelnen gespeicherten Energieträger bzw. -arten folgende Reihung angeben:

- Feste Brennstoffe
- Flüssige Brennstoffe
- Gasförmige Brennstoffe
- Potentielle Energie
- Elektrochemische Energie

- Kinetische Energie
- Latente Energie
- Sensible Energie
- Elektromagnetische Feldenergie

Bei der Speicherung der ersten drei genannten Energiearten wird Materie gespeichert, wobei die Speicherenergie mit der Masse der Speichermaterie linear verknüpft ist. Bei den Speichern für fühlbare oder latente Wärme und potentieller oder kinetischer Energie wird die Speicherenergie nicht nur von der Masse der Speichermaterie, sondern auch vom physikalischen Zustand dieser Masse (Temperatur, Aggregatzustand, Lage, Druck und Geschwindigkeit) entscheidend mitbestimmt. Die Speicherung einer bestimmten Energieart kann mit Hilfe unterschiedlicher Techniken geschehen. Insbesondere für elektrischen Strom entwickelte man eine Reihe verschiedener Speicherverfahren, die mit Ausnahme der Speicher für magnetische Feldenergie (Spulen) und elektrischer Feldenergie (Kondensatoren) mit einer Hin- und Rückwandlung des Stroms in eine andere Energieart verbunden sind (z.B. elektrochemische Speicher, Pumpspeicherkraftwerk, Schwungradspeicher, Druckluftspeicher).

Beim Speichern von Brennstoffen treten in der Regel nur geringe Verluste durch leakagebedingte Masseverluste oder durch Oxidation auf. Die Speicherung von Wärme und elektrischer Energie ist dagegen mit nennenswerten Verlusten verbunden, wobei im Hinblick auf die Anwendungsbereiche der Speicher unterschieden werden muss zwischen Verlusten durch Be- und Entladevorgänge (z.B. Pumpspeicherkraftwerk-Akkumulatoren) und Verluste durch Selbstentladung (z.B. Wärmespeicher und Akkumulatoren), [2].

Zudem bestehen hinsichtlich der Kapazität ausgeführter Speicher, für Brennstoffe oder Speicherkraftwerke einerseits und für fühlbare und latente Wärme andererseits, Unterschiede von mehreren Größenordnungen. Dies gilt in noch stärkerem Ausmaß beim Vergleich von Speichern für elektromechanische Energie oder elektromagnetische Feldenergie, [2].

Selbstverständlich hat jedes technische System von sich aus eine Speicherfähigkeit, die sich im transienten und im dynamischen Verhalten niederschlägt. Sie oder besser die Wirkungen dieser Speicherfähigkeit sind oft ein willkommener Effekt. So nutzt die Gasversorgung den beträchtlichen Speicherinhalt ihres Fernleitungsnetzes durch Variationen des Druckes im Rahmen des Loadmanagements. Manchmal ist die Speicherkapazität der Systeme unerwünscht, weil sie die Trägheit vergrößert und damit die Leistungsgradienten begrenzt, [2].

Diese systemimmanenten Speichereffekte überstreichen hinsichtlich der Zeitkonstanten viele Größenordnungen, die von Bruchteilen von Nanosekunden, z.B. bei elektronischen Systemen, bis hin zu hunderten von Stunden reichen können, [2].

Einen ähnlich weiten zeitlichen Bereich weisen die speziellen technischen Speicher auf, deren Zeitzyklen z.T. im Sekundenbereich, z.T. jedoch im Jahresablauf, in manchen Fällen sogar bei mehreren Jahren liegen, [2].

Wie schon erklärt wurde, können auf unterschiedlichen Technologien beruhende Energiespeicher unterschiedliche Anforderungen bedienen. Einige Energiespeichertechnologien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Speichertechnologie	Energieform Beladung	Energieform Entladung	Speicherung der Energie in Form von
Wasserpumpspeicher	Elektrische Energie	Elektrische Energie	Potenzieller Energie (Höhendifferenz)
Batterie	Elektrische Energie	Elektrische Energie	Elektrochemischem Potenzial (Ladungstrennung)
Schwungradspeicher	Elektrische Energie	Elektrische Energie	Kinetischer Energie (Geschwindigkeitsdifferenz)
Warmwasserspeicher	Wärme	Wärme	Sensible Wärme (Temperaturdifferenz)
Druckluftspeicher	Elektrische Energie	Elektrische Energie	Innere Energie (Druckdifferenz)
Phase-Change-Materials	Wärme	Wärme	Latenter Wärme (Phasenübergangsenthalpie)
Thermochemische Speicher	Wärme	Wärme	Chemischer Bindung (Reaktionsenthalpie)
Power-to-Gas/Liquid/X (Wasserstoff, Methan, Methanol, et.)	Elektrische Energie	Wärme, ggf. elektrische Energie oder mechanische Energie	Chemischer Bindung (Reaktionsenthalpie)
Fossile Energieträger: Kohle, Öl, Erdgas	Sonnenenergie	Wärme sowie ggf. elektrische Energie, und mechanische Energie.	Chemischer Bindung (Reaktionsenthalpie)
Biomasse	Sonnenenergie	Wärme und ggf. elektrische Energie	Chemischer Bindung (Reaktionsenthalpie)
Biodiesel	Sonnenenergie	Wärme und mechanische Energie	Chemischer Bindung (Reaktionsenthalpie)

**Tabelle 1. Beispiele für Energiespeicher, [4].**

Wie Tabelle 1 zeigt, gibt es heutzutage viele Energiespeichervarianten, aus denen man je nach Bedarf, Anforderung oder Anwendungsfall den richtigen Energiespeicher auswählen kann. Trotzdem sind noch viele weitere Kriterien bei der Auswahl von Energiespeichern maßgeblich, wie im Folgenden dargestellt:

- Kapazität
- Umweltverträglichkeit
- Leistung
- Kosten
- Verfügbarkeit
- Systemanwendung
- Materialverträglichkeit
- Handhabung
- Temperatur

Für die Wahl des Energiespeichers wird letztlich die Summe aller erwähnten Eigenschaften entscheidend sein, wobei aber einige Eigenschaften allein genügen können, um sich für eine bestimmte Speicherart zu entscheiden, [2].

Wie bereits erwähnt, gibt es verschiedene Energiespeichertechnologien mit unterschiedlichen Anforderungen und Anwendungen, aber im Rahmen dieser Diplomarbeit wird nur auf die thermochemische Wärmespeicherung eingegangen und genauer betrachtet.

---

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Energiespeicher

In der Thermodynamik wird Wärme als eine Energieform im Sinne einer Prozessgröße definiert. Diese Wärmeenergie kann in einem Speicher gespeichert und danach wiederverwendet werden. Bei der späteren Verwendung können die Bedingungen variieren, wie Temperatur, Ort und Bedarf. Der Zweck eines Wärmespeichers besteht darin, die Zeitverschiebung zwischen Energiewandlung und Verbrauch zu überwinden. Die Bewirtschaftung eines Wärmespeichers umfasst drei Schritte, welche den sogenannten Speicherzyklus (Beladung, Speicherung und Entladung), [5], [6].

Zur Wärmespeicherung benötigt man einen Behälter, der diese Energie enthält und geeignete Stoffe, die die Wärme aufnehmen können. Je nach zugeführter Wärmemenge und Ausgangstemperatur verhalten sich die Stoffe unterschiedlich:

- indem sie ihre Temperatur erhöhen - sensible Wärmespeicherung;
- indem sie ihren Aggregatzustand ändern, ohne die Temperatur zu ändern: latente Wärmespeicherung;
- indem sie mit einem anderen Stoff chemisch reagieren: (thermo)chemische Wärmespeicherung, [5].

## 2.1.1 Klassifizierung der thermischen Energiespeicher

Grundsätzlich kann Wärmeenergie auf drei Arten gespeichert werden: sensibel, latent oder auf thermochemische Weise, wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist.

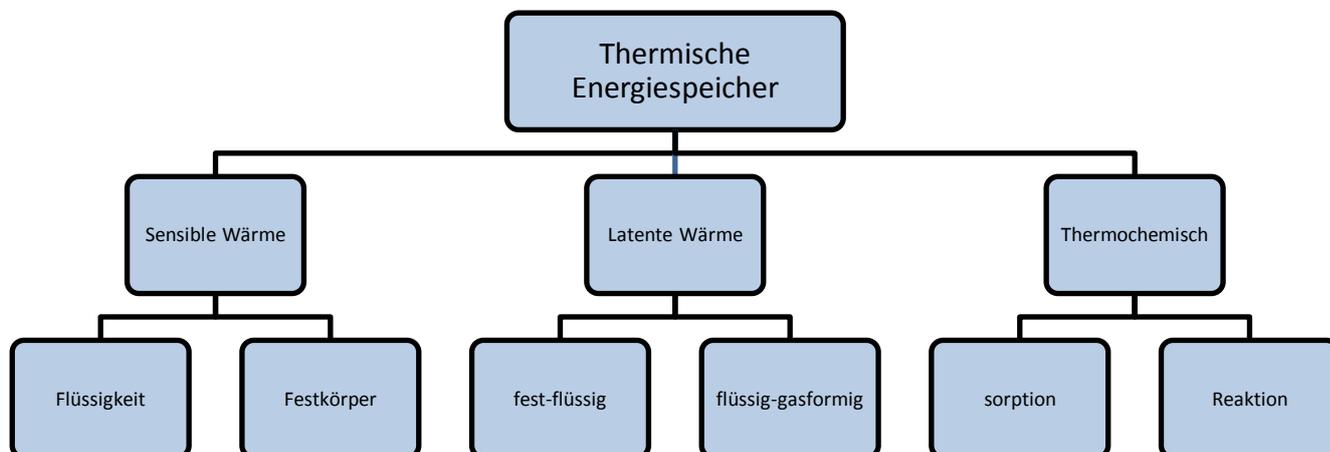


Abbildung 2. Einteilung der thermischen Energiespeicher, [7].

## 2.1.2 Sensible Wärmespeicher

Die sensible Speicherung beruht darauf, dass einem Speichermedium Wärme zugeführt wird und dadurch die Temperatur steigt. Der Speichereffekt besteht aus einer Erhöhung der inneren Energie, entsprechend der spezifischen Wärmekapazität des Materials. Unter Voraussetzung eines konstanten Behälterdrucks, ist die Änderung der inneren Energie unmittelbar an die Temperatur des Speichermediums gekoppelt, wobei das Produkt aus der spezifischen Wärmekapazität und der Masse ( $m \cdot c_p$ ) den Proportionalitätsfaktor darstellt und als Wärmekapazität  $C$  bezeichnet wird. Bei der Entnahme thermischer Energie bzw. durch Verluste während der Speicherung nimmt die Temperatur des Speichermediums ab. Die Temperaturerhöhung des Speichermediums ist über eine einfache Gleichung mit der gespeicherten Wärmemenge gekoppelt (Gleichung 1), [5], [8].

$$Q_{sp} = m \cdot c_p \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1) \quad (1)$$

Bei der Beurteilung der „Qualität“ des Wärmespeichers muss berücksichtigt werden, dass Wärme nur bei einer entsprechenden Temperaturdifferenz zur Umgebungstemperatur nutzbar ist. Eine große Herausforderung bei der Realisierung sensibler Wärmespeicher ist die Realisierung einer effizienten Wärmedämmung. Um Wärmeverluste zu reduzieren wird

zudem ein möglichst geringes Oberfläche-Volumen-Verhältnis angestrebt. Häufig wird als Speichermedium zur Speicherung sensibler Wärme Wasser eingesetzt, da es eine hohe spezifische Wärmekapazität aufweist, nämlich 4186 J/kgK bei 20 °C. Die Tabelle 2 zeigt die Speicherdichte von sensiblen Wärmespeichern.

### 2.1.3 Latente Wärmespeicher

Latente Wärme ist diejenige Wärme, die 1 kg eines Stoffs zur vollständigen Änderung seines Aggregatzustands bei konstanter Temperatur zugeführt werden muss. Als Abkürzung wird  $\Delta h_f$  verwendet, die Einheit ist kJ/kg, [5].

Bei der latenten Wärmespeicherung wird neben einer (linearen) Temperaturerhöhung zusätzlich die Schmelzenthalpie, die bei einer Phasenumwandlung aufgenommen/freigesetzt wird, genutzt. Diese Energie der Phasenumwandlung ist meist ein Mehrfaches jener Energiemenge, der zur Temperaturänderung in den beiden Phasenzuständen benötigt wird, sofern keine großen Temperaturdifferenzen dargestellt werden, [8].

Die Temperatur, bei der die Umwandlung stattfindet, wird mit  $\vartheta_f$  bezeichnet. Berücksichtigt man, dass das Latentspeichermaterial in einem Temperaturbereich zwischen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  beide Aggregatzustände (z. B. fest und flüssig) einnehmen kann, dann wird aus der Gleichung 1 durch Erweiterung die Gleichung 2, [5].

$$Q_{sp} = m \cdot [c_{p,1} \cdot (\vartheta_f - \vartheta_1) + \Delta h_f + c_{p,2} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_f)] \quad (2)$$

Nahezu alle Phase Change Materials (PCM) basieren auf drei Klassen:

- Paraffine
- Salzhydrate
- Eutektische Mischungen

Die Tabelle 2 zeigt die Speicherdichte von einigen PCM-Materialien.

Eine allgemeine Problematik bei der Verwendung von Latentwärmespeichern stellt der unzureichende Wärmetransport zwischen Speichermedium und Wärmeübertrager dar. Dieser resultiert hauptsächlich aus der schlechten Wärmeleitfähigkeit des

Phasenwechselmaterials. Wärmeübergangswiderstände und geringe Wärmetauscheroberfläche wirken sich zudem negativ auf den Wärmetransport aus, [8].

## 2.1.4 Thermochemische Wärmespeicherung

Die thermochemische Energiespeicherung beruht auf einer reversiblen chemischen Reaktion. Während des Speicherprozesses wird in einem endothermen Vorgang, das heißt unter Aufnahme der erforderlichen Reaktionswärme, eine Verbindung in ihre Komponenten zerlegt. Bei der späteren exothermen Rekombination wird die in chemischer Form gespeicherte Reaktionswärme wieder frei. Die Vorgänge der Speicherbeladung und -entladung lassen sich mit den Reaktionsgleichungen 3 und 4 schematisch darstellen, [5], [9]:



$\Delta H$  ist die sogenannte Reaktionsenthalpie/Reaktionswärme, die bei der Reaktion umgesetzt wird. Das gesamte System ist selbstregulierend und hängt nur von der jeweiligen Wärmezufuhr bzw. -abfuhr ab. Besonders geeignet sind Feststoff-Gas-Reaktionen, da Gas und Feststoff leicht getrennt und zwischengespeichert werden können, [5], [9].

Der große Vorteil thermochemischer Wärmespeicherung ist, dass die Reaktionspartner bei Umgebungstemperatur beliebig lange gelagert werden können, ohne dass es zu Verlusten kommt. Ein weiterer interessanter Aspekt der chemischen Wärmespeicherung ist die Tatsache, dass nicht nur die Reaktionswärme sondern auch die Reaktionspartner selbst interessante Anwendungen zulassen.

Materialien für die thermochemische Wärmespeicherung werden zumeist nach ihren Bindungsmechanismen klassifiziert, siehe Abb. 3. Hierbei werden Sorptions- und Dissoziationsprozesse sowie katalytische Reaktionen unterschieden, [8].

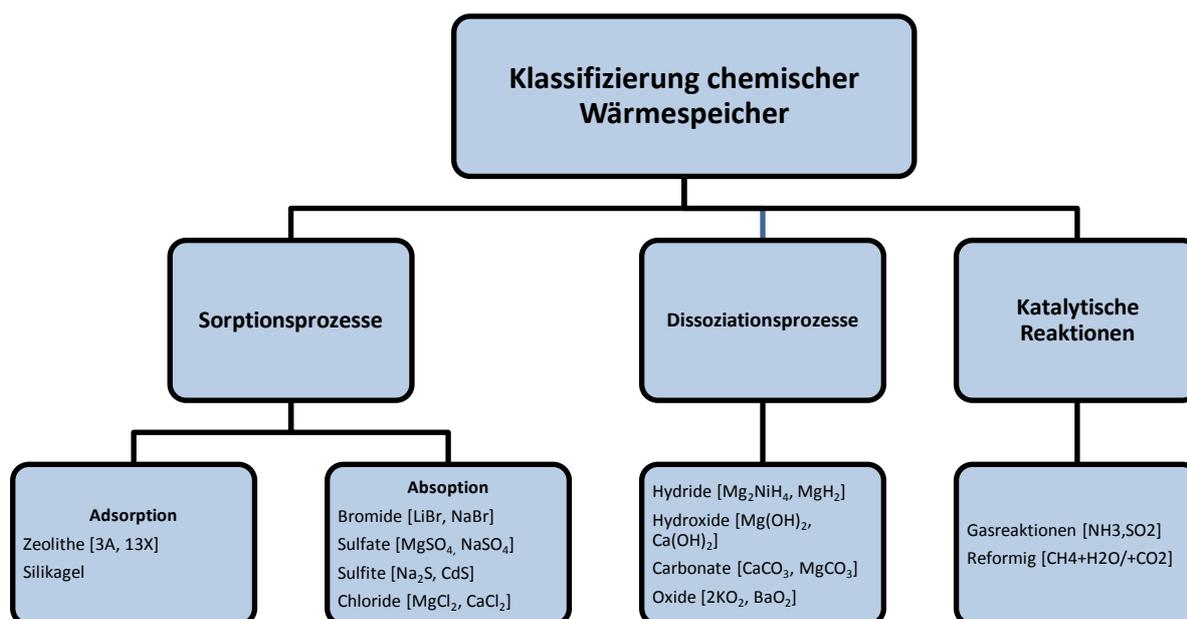


Abbildung 3. Klassifizierung thermochemischer Wärmespeicher, [8].

Unter dem Begriff Sorptionsprozesse fallen die physikalische Adsorption (Zeolithe, Silikagel) sowie die Absorption von Salzhydraten (Bromide, Sulfate, etc.). Dissoziationsprozesse: einige Metalle, Legierungen und intermetallische Verbindungen sind in der Lage, Wasserstoff unter Wärmeabgabe in ihr Kristallgitter einzulagern und unter Wärmeaufnahme wieder abzugeben. Diese bereits erwähnten Stoffe werden als Hydride bezeichnet. Nach ihrer chemischen Bindungsart werden sie in metallische, ionische und kovalente Hydride eingeteilt oder entsprechend ihrer Anwendungstemperaturen in Tieftemperaturhydride (-30 bis 80 °C), Mitteltemperaturhydride (80 bis 200 °C) und Hochtemperaturhydride (>200 °C) klassifiziert. Die Tabelle 2 zeigt die Speicherdichte verschiedener chemischer Reaktionen, [8].

Art des Wärmespeichers	Material	Speicherichte volumetrisch (MJ/m <sup>3</sup> )	Speicherichte gravimetrisch (kJ/kg)	Bemerkungen
<b>Sensibel</b>	Granit	50	17	$\Delta\vartheta = 20\text{ °C}$
	Wasser	84	84	
<b>Latent</b>	Wasser	306	330	$\vartheta_s = 0\text{ °C}$
	Paraffine	180	200	$\vartheta_s = 5 - 130\text{ °C}$
	Salzhydrate	300	200	$\vartheta_s = 5 - 130\text{ °C}$
	Salz	600 - 1500	300 - 700	$\vartheta_s = 300-800\text{ °C}$
<b>Chemisch</b>	H <sub>2</sub> gasf. (Oxidation)	11	120 000	300 K, 1 bar
	H <sub>2</sub> fasf. (Oxidation)	2 160	120 000	300 K, 200 bar
	H <sub>2</sub> fl. (Oxidation)	8 400	120 000	20 K, 1 bar
	Fossiles Gas	32	-	300 K, 1 bar
	Benzin	33 000	43 200	-
<b>Elektrischer Speicher</b>	Zn/Mn-Oxidbatt.	-	180	-
	Pb-Batterie	-	70 - 180	-

Tabelle 2. Vergleich der Speicherichte verschiedener Materialien, [6].

## 2.2 Reaktor

Zur Auslegung eines thermochemischen Speichersystems ist die Wahl des Reaktors von grundlegender Bedeutung. Die unterschiedlichen Reaktorkonzepte haben unter anderem Einfluss auf Dauer und Umsatz der Reaktion sowie auf die Größe und Anschaffungskosten der Gesamtanlage. Im Reaktor erfolgt die Zufuhr und Abfuhr der notwendigen Stoffströme sowie die endotherme oder exotherme Reaktion für den Lade- und Entladeprozess. Daher ist es notwendig verschiedene Reaktoren und Möglichkeiten der Reaktionsführung zu betrachten.

Die in Betracht kommenden Reaktortypen müssen die folgenden Kriterien erfüllen:

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

Bei großen Produktionskapazitäten wird meist ein kontinuierlicher Reaktorbetrieb angestrebt. Bei der kontinuierlichen Betriebsweise wird das Edukt regelmäßig zugeführt und reagiert im Reaktor laufend zum Produkt, welches ständig entnommen wird. Um den notwendigen chemischen Umsatz zu erreichen strebt man an die Verweilzeiten mittels sinnvoller Reaktorgrößen zu verkürzen, [10].

Da die materialspezifischen Rahmenbedingungen einen Feststoff als Reaktanden vorgeben, beeinflusst dies auch ausschlaggebend die Wahl des Reaktors. Mit beweglich angeordneten Fördereinrichtungen für Feststoffe lässt sich eine kontinuierliche Zufuhr und Abfuhr fester Edukte und Produkte realisieren. Neben der Möglichkeit des mechanischen Transports gibt es auch noch die Möglichkeit den Feststoff über eine Wirbelschicht zu transportieren. Hierbei wird der feinkörnige Feststoff durch die Zufuhr von Fluidisierungsgas, welches kontinuierlich über einen Gasverteiler einströmt, fluidisiert. Bei Beteiligung von gasförmigen Reaktionspartnern oder Produkten ist praktisch nur ein kontinuierlicher Betrieb möglich, [11], [12].

Es gibt verschiedene Reaktoren, welche sowohl einen kontinuierlichen als auch stationären Betrieb und eine Mehrphasenreaktion ermöglichen. Die Reaktortypen sind:

- Festbettreaktor
- Wirbelschichtreaktor
- Schneckenreaktor

Für dieses Vorhaben wird nur ein Reaktortyp betrachtet und analysiert, der Wirbelschichtreaktor, da für den experimentellen Teil zwei Wirbelschichtreaktoren verwendet wurden. Im Folgenden werden die Charakteristiken dieses Reaktorkonzeptes überblicksmäßig erläutert.

## 2.2.1 Wirbelschichtreaktor

Wirbelschichtreaktor ist ein Apparat zur Durchführung einer chem. Reaktion oder physikalischen Operation (z. B. Trocknen, Heizen, Kühlen) zwischen einer fluiden Phase (meist ein Gas) und einem aufgewirbelten feinkörnigen Feststoff (Wirbelbett). Der Wirbelschichtreaktor wird besonders dort eingesetzt, wo ein hoher Stoff- und Wärmeübergang erreicht werden muss.

Feststoffpartikel im Wirbelschichtreaktor werden bei der Fluidisierung in einen Zustand transformiert, der dem eines Fluides ähnelt. Dieser Zustand wird erreicht, wenn fein verteilte Feststoffpartikel von Gas oder Flüssigkeit durchströmt und dadurch in Schwebelage gehalten werden. Ist dies der Fall so kann bei dem vorliegenden System von einer Wirbelschicht gesprochen werden. Durch diese Technologie ist es möglich große Feststoffvolumina zu behandeln. Darüber hinaus zeichnet sich die Wirbelschicht durch eine gute Vermischung der Feststoffpartikel und einem hohen Wärmeaustausch zwischen Gas

und Feststoff aus. Durch die hervorragende Wärmeübergangscharakteristik, im Vergleich zu anderen Reaktortypen, stellt sich eine einheitliche Temperaturverteilung ein, [10].

Aus diesen anlagenspezifischen Daten ergeben sich folgende Vorteile:

- Der fluidähnliche Strom von Feststoffpartikeln erlaubt einen kontinuierlichen Betrieb. Eine Automatisierung und die Handhabung des Materials sind einfach zu realisieren.
- Partikeldurchmesser von 10 bis 800  $\mu\text{m}$  (abhängig von der Partikeldichte) können durch den Reaktor verarbeitet werden.
- Die Vermischung geschieht relativ schnell und ist radial und axial nahezu gleich verteilt. Das führt zu isothermen Betriebsbedingungen im gesamten Reaktor.
- Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha$  zwischen Reaktorwand und Fließbett sowie zwischen Partikel und Fluid sind groß im Vergleich zu anderen Wärmeübertragungsmethoden für Feststoffe.

Die daraus resultierenden Nachteile sind:

- Die Fluidodynamik ist komplex (z. B. Blasenbildung bzw. Kanalbildung).
- An den Reaktorwänden tritt Erosion auf.
- Zwischen den Partikeln entsteht Abrieb.

Da die Vorteile bei weitem überwiegen eignet sich die Wirbelschicht trotz der oben erwähnten Nachteile für eine thermochemische Energiespeicherung, [10].

## 2.2.2 Verschiedene Strömungsformen in einer

### Wirbelschicht

Befindet sich in einem zylindrischen Behälter mit einem porösen Boden ein körniges Gut und wird er von unten nach oben von einem Fluid (Gas, Flüssigkeit) durchströmt, dann können sich je nach Fluidgeschwindigkeit verschiedene Zustände einstellen. Vorausgesetzt wird dabei, dass die Dichte des Fluids  $\rho_g$  geringer ist als die Dichte des Feststoffes  $\rho_p$ , [10].

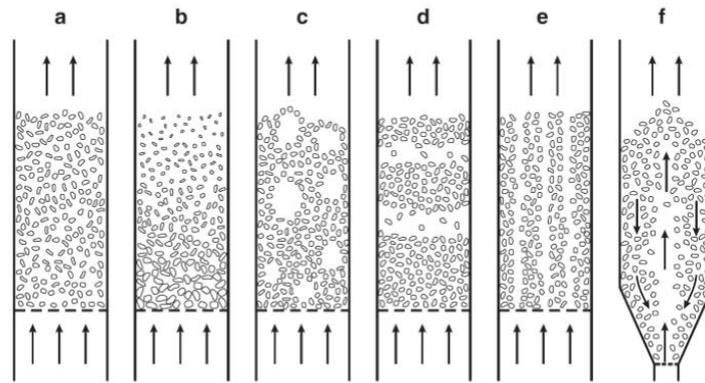


Abbildung 4. Zustandsformen von Wirbelschichten: a - homogen, b - klassierend, c - blasenbildend, d - stoßend, e – kanalbildend, f – Übergangspneumatischer Transport, [13].

## 2.2.3 Durchmischung

Ein Kennzeichen der Wirbelschicht ist die gute Durchmischung. Durch die vertikale Strömung des Fluids durch die Schüttung wird diese in einen fluidisierten Zustand übergeführt. Durch diese Methode besitzt die Feststoffschüttung einem Fluid ähnliche Eigenschaften. Ein sehr guter Kontakt von Wirbelgut und Fluidisierungsgas trägt dazu bei, dass ein sehr guter Wärmeaustausch und Stoffaustausch stattfindet. In Folge der Fluidisierung tauschen die Partikel in vertikaler sowie horizontaler Richtung ununterbrochen die Plätze, [10].

## 2.2.4 Einteilung der Schüttgüter nach ihrer Fluidisierbarkeit

Von Derek Geldart wurde eine Einteilung der Schüttgüter hinsichtlich ihrer Fluidisierbarkeit vorgenommen, wobei als Kriterien der Partikeldurchmesser und die Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid herangezogen werden. Es zeigt sich, dass sich die einzelnen Schüttgutarten durch Auftragendieser beiden Größen in einem Diagramm unterscheiden lassen. Geldart unterteilt die Schüttgüter in vier Gruppen (A - D), deren Bereiche in der Abbildung 5 dargestellt sind.

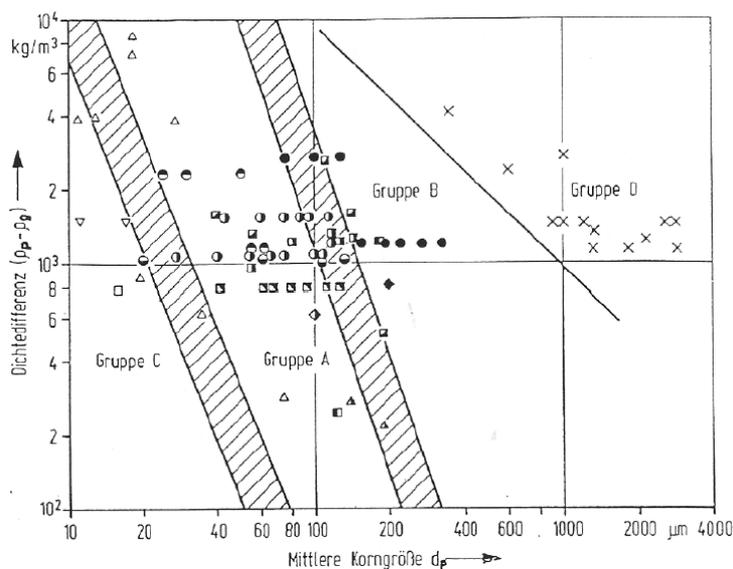


Abbildung 5. Klassifikation der Schüttgüter nach Geldart, [14].

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

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

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

**Gruppe D:** Große Partikel und/oder dichte Partikel gehören zu dieser Gruppe. Wirbelschichten dieser Gruppe werden meist als Sprudelschichten ausgeführt. Praktische Anwendungsfälle sind in der Nahrungsmittelindustrie zu finden oder bei der Fluidisierung von landwirtschaftlichen Produkten wie z. B. Getreide oder Kaffeebohnen, [14].

## 2.2.5 Lockerungsgeschwindigkeit

Erst durch das Durchströmen einer Partikelschüttung von einem gasförmigen oder flüssigen Fluid und durch das Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit  $u_L$  kann von einer Wirbelschicht gesprochen werden. Die Lockerungsgeschwindigkeit stellt die Grenzgeschwindigkeit zwischen dem Festbett und der Wirbelschicht dar. Die Festlegung dieser Grenze erfolgt mit Hilfe der Druckverläufe in Festbett und der Wirbelschicht, wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, [10].

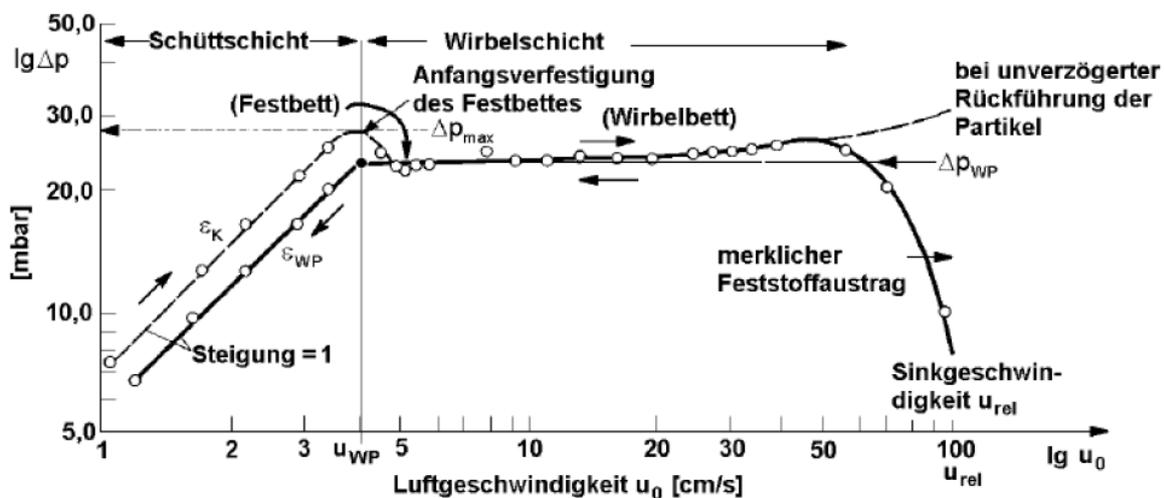


Abbildung 6. Druckverlust über die Wirbelschicht, [15].

## 3 Aufgabenstellungen

Das Institut für Energietechnik und Thermodynamik beschäftigt sich derzeit, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Synthesechemie der TU Wien, mit der Erforschung von optimierten chemischen Wärmespeichern. Beide Institute sind auf der Suche von Materialien und chemischen Reaktionen, die sich am besten zum Speicher und Abwärmen eignen.

Im Rahmen dieser Arbeit versucht man durch Berechnungen, Simulationen und Experimente die besten Materialien zu finden.

Diese Arbeit wird in folgende Hauptaufgaben aufgeteilt:

1. Aufbau eines Versuchsreaktors (Wirbelschichtreaktor), in dem man Fluidisierungs-, Kalzinierungs- und Hydratisierungsversuche mit Kalziumoxalat,  $\text{MgO/Mg(OH)}_2$  und Borsäure durchführen kann.
2. Wassereinspritzungsversuche (Hydratisierung) im AMMAG-Reaktor mit Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ), um den besten Parameter zu finden, mit welchem die chemische Reaktion stattfinden kann.

Für beide Aufgaben muss man bestimmen:

- Energiebilanz des Reaktors.
- Freigesetzte Energie der Reaktion.
- Blasenbildungsgeschwindigkeit.

Wichtig ist es sowohl eine klare Beschreibung der Vorgangsweise der durchgeführten Versuche als auch eine Auswertung der Versuche.

## 4 Durchgeführte Arbeiten

### 4.1 Ausgewählte Materialien zur Untersuchung

Heutzutage gibt es mehrere Reaktionssysteme, die bisher vorgeschlagen und untersucht wurden. Solche Reaktionssysteme basieren auf Stoffen wie Hydrate, Hydroxide und Oxide. Dennoch ist die Anzahl der Reaktionen, die für thermochemische Energiespeicherung geeignet sind, noch immer begrenzt. Um neue Materialien für die thermochemische Energiespeicherung zu finden, wurde ein systematischer Suchalgorithmus für potentielle thermochemische Energiespeichersysteme von mehreren Instituten der TU-Wien entwickelt.

Der Algorithmus identifiziert potentielle Reaktionen durch die notwendigen Reaktanten für den Reaktionszyklus, wobei dann diese Reaktionen durch die Speicherdichte eingeordnet werden. Eine Summe von 4528 Materialien wurde mit dem Algorithmus analysiert. Für die Analyse wurden nur Gas-Feststoff-Reaktionen berücksichtigt. Die reaktiven Gase wurden auf  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  begrenzt, [16].

Die Untersuchung mit  $\text{H}_2\text{O}$  als reaktives Gas identifizierte 553 geeignete Reaktionen. Innerhalb dieser Reaktionen befinden sich die Reaktionssysteme, die im Zuge dieses Vorhabens untersucht wurden; Kalziumoxalat mit Wasser ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) und Magnesiumoxid mit Wasser ( $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ ).

#### 4.1.1 Magnesiumoxid

Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) ist ein Salz, bestehend aus  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Es entsteht durch das Verbrennen von Magnesium und kann durch Fällung aus Meerwasser gewonnen werden oder es erfolgt über das Erhitzen einer Magnesiumverbindung.

Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) erfüllt alle Voraussetzungen die ein Wärmespeicher haben muss und bietet sich somit für Untersuchungen im Bereich der thermochemischen Energiespeicherung an.

Eigenschaften:

- Molare Masse: 40 g/mol
- Aggregatzustand: fest
- Dichte: 3,65 g/cm<sup>3</sup>
- Schmelzpunkt: 2800 °C
- Löslichkeit: praktisch unlöslich in Wasser

## 4.1.2 Kalziumoxalat

Kalziumoxalat ist das Kalziumsalz der Oxalsäure, die zur chemischen Stoffgruppe der Oxalate gehört. Bei Zimmertemperatur liegt das Molekül im festen Aggregatzustand vor. Kalziumoxalat stellt sich dann als farblose, kristalline Substanz dar.

Es ist ein Zwischenprodukt in der Synthese von Oxalsäure. Diese erfolgt durch Überführung von Kalziumhydroxid mit Natriumoxalat. Als Endprodukt dieser Reaktion entstehen Oxalsäure und Schwefelsäure. Kalziumoxalat ist ein Nebenprodukt dieser Reaktion.

Gemäß den angestellten Untersuchungen zeichnet sich Kalziumoxalat vor allem durch dessen vollständige Reversibilität des Hydratisierungsprozesses über viele Zyklen hinweg aus. So konnten im Rahmen eines 100 Zyklen umfassenden Langzeittests keinerlei Anzeichen von Materialermüdung oder Reaktivitätsverlust festgestellt werden. Zudem lässt sich die Reaktionsrichtung zwischen 25 °C und 200 °C rein durch Wahl des Wasserdampfpartialdruckes steuern. Diese Eigenschaften ermöglichen Kalziumoxalat als thermochemisches Speichermaterial, [17].

Eigenschaften:

- Molare Masse: 128,10 g/mol
- Aggregatzustand: fest
- Dichte: 2,12 g/cm<sup>3</sup>
- Schmelzpunkt: 200 °C
- Löslichkeit: praktisch unlöslich in Wasser

## 4.2 Wassereinspritzungsversuche

Das Ziel dieser Versuche war das Potential von Wasser-direkt-Eindüsung in die Wirbelschicht zu untersuchen, wofür als Testmaterial Magnesiumoxid (MgO) verwendet wurde. Es wurde versucht das MgO durch die Einspritzung von verdünntem Wasser zu hydratisieren.

Mit diesen Versuchen wollte man den Temperaturanstieg im Reaktor über Temperatur, Wasserstrom und Material auswerten. Dafür sind Temperaturverlauf, Versuchsdauer und Luftstrom die Daten, die beobachtet werden mussten.

Bei den Versuchen wollte man im Prinzip drei Parameter variieren: die Vorheiztemperatur (60, 80 und 100°C), den Wasserstrom und das verwendete MgO (Korngröße, Herstellungsprozess). Damit konnte man die besten Parameter finden mit denen eine chemische Reaktion stattfindet, sich die Reaktionsrate aber erhöhen kann, ohne dass es zu Agglomerationen, Anbackungen oder Verklumpungen kommt. Ein großes Problem, um das Ziel erreichen zu können, stellt die zuzuführende Wassermenge dar. Prinzipiell wollte man nur die stöchiometrische Wassermenge zuführen und dann, wie schon erwähnt wurde, die Wassermenge variieren. Allerdings je größer der Wasserstrom, desto höher die Reaktionsrate, deswegen wollte man zuerst den Wasserstrom so groß wie möglich wählen und dann die gleichen Versuche bei kleineren Massenströmen wiederholen um die Sensitivität der Reaktionsrate auf den Wasserstrom abschätzen zu können.

Für die Versuche wurde ein Wirbelschichtreaktor gewählt, da durch die Verwirbelung alle Partikel einzeln von Luft umströmt werden. Dadurch steht die gesamte Partikeloberfläche für den Wärme- und Stoffaustausch zur Verfügung und der Feststoff wird intensiv durchgemischt.

### 4.2.1 AMMAG-Labor Wirbelschicht-Anlage

Der verwendete Reaktor ist eine multifunktionelle Labor-Wirbelschichtanlage, A-WT25, von der AMMAG-Firma. Er ist ein kompakter, modular aufgebauter Wirbelschichtgranulator für Laboranwendungen. Die Gesamtanlage besteht aus einem Prozess- und einem Versorgungsteil. Die beiden Teile können unabhängig voneinander aufgestellt werden. Die Bedienung der Anlage erfolgt über einen 10“ Touch Screen, Abbildung 7.



Abbildung 7. Labor-Wirbelschichtenanlage A-WT25.

Die Wirbelschichtenanlage eignet sich für drei Hauptanwendungen: Agglomeration, Sprühgranulation und Coating. Die Wirbelschichtenanlage nutzt die intensive Vermischung der Partikel in der Wirbelschicht, um deren gleichmäßige Behandlung zu erreichen. In der Regel wird eine Flüssigkeit auf bzw. in das Wirbelbett verdünnt. Dabei kann die Düse sowohl oberhalb des Bettes als auch im Anströmboden eingesetzt werden, [18].

## 4.2.2 Stöchiometrische Wassermenge

Bei der stöchiometrischen Rechnung geht es darum, die Wassermenge zu berechnen, die notwendig ist, damit 1 kg Magnesiumoxid ( $MgO$ ) durch eine chemische Reaktion reagieren kann und Magnesiumhydroxid ( $Mg(OH)_2$ ) erhalten wird.

Es wird von der Reaktionsgleichung, Gleichung 5, und molaren Masse der Edukte ausgegangen, um die stöchiometrische Wassermenge zu berechnen.



$$M_{MgO} = 24,305 \frac{g}{mol} + 15,999 \frac{g}{mol} M_{H_2O} = 2 \times 1,008 \frac{g}{mol} + 15,999 \frac{g}{mol} M_{Mg(OH)_2} = 24,305 \frac{g}{mol} + 2(15,999 \frac{g}{mol} + 1,008 \frac{g}{mol})$$

$$M_{MgO} = 40,304 \frac{g}{mol} M_{H_2O} = 18,015 \frac{g}{mol} M_{Mg(OH)_2} = 58,318 \frac{g}{mol}$$

$$\frac{M_{H_2O}}{M_{MgO}} = \frac{18,015 \frac{g}{mol}}{40,304 \frac{g}{mol}} = \frac{x}{1 kg}$$

$$x = 0,446 kg$$

Das Ergebnis der stöchiometrischen Rechnung ist, dass für jedes eingesetzte Kilogramm MgO 0,446 kg Wasser notwendig sind, um  $Mg(OH)_2$  erhalten zu können. D. h. mit zwei Kilogramm MgO wird auch die Wassermenge verdoppelt (0,893 kg).

### 4.2.3 Zeit für die Wassereinspritzung

Mit Hilfe der stöchiometrischen Rechnung der Wassermenge ist es klar, dass für jedes Kilogramm MgO 0,446 kg Wasser notwendig sind, um die Hydratisierung des Materials erreichen zu können. Nun wird es berechnet, wie viel Zeit erforderlich für die Wassereinspritzung ist. Wichtig zu erwähnen ist, dass die Zeit vom Massenstrom abhängig ist: je höher der Massenstrom, desto schneller die Wassereinspritzung.

Für die Versuche werden zwei MgO kg verwendet, d. h. 0,892 kg (0,900 kg) Wasser muss eingespritzt werden. Die Masseströme, die in diesen Versuchen probiert werden, sind in Tabelle 3 erfasst. Außerdem werden die Berechnungen von anderen Wassermengen 5-fach (2,430 kg) und 10-fach (4,460 kg) bestimmt, da ein paar Versuche mit einer großen Wassermenge (Überschuss) auch durchgeführt werden müssen.

Zeit für die Wassereinspritzung			
Masse <i>m (g)</i>	Massenstrom <i>ṁ(g/min)</i>	Zeit für die Einspritzung	
		<i>t (min)</i>	<i>t (h)</i>
900	9	100	1,66
900	12	75	1,25
900	24	37,5	0,62
900	48	18,75	0,31
2430	100	24,3	0,40
4460	100	44,6	0,74
4460	120	37,16	0,61
900	120	7,5	0,12

Tabelle 3. Zeit für die Wassereinspritzung von verschiedenen Massenströmen.

## 4.2.4 Versuchsablauf

Wie oben erwähnt wurde, werden drei Parameter variiert: Vorheiztemperatur, Wasserstrom und Korngröße des Materials. Die Tabelle 4 erfasst die Parameter für die ersten 12 geplanten Versuche. Man kann beobachten, dass die Korngröße des Materials konstant bleibt und nur der Wasserstrom und die Vorheiztemperatur variiert werden. Für jede einzelne Korngröße werden ähnliche Tabellen verwendet.

<b>Versuchsplan mit dem AMMAG-Reaktor</b>			
<b>Korngröße: 0,5 mm</b>	<b>Luftstrom: 450 m<sup>3</sup>/h</b>		
<b>Temperatur (°C)</b>			
<b><math>\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}</math> (g/min)</b>	<b>60</b>	<b>80</b>	<b>100</b>
<b>9</b>	5	1	9
<b>12</b>	6	2	10
<b>24</b>	7	3	11
<b>48</b>	8	4	12

Tabelle 4. Versuchsplan mit dem AMMAG-Reaktor.

Mit den schon festgelegten Parametern und Mengen, wurden die Versuche durchgeführt. Anschließend werden alle wesentlichen Schritte des Ablaufs genannt und zeitlich aufgelistet.

1. Reaktor einschalten.
2. Dichtungen schließen.
3. Fluidisierungsmassenstrom einstellen.
4. Heizregister aktivieren und Reaktor auf Zieltemperatur vorheizen.
5. Pumpe und Waage einschalten und kalibrieren.
6. Materialien (MgO und H<sub>2</sub>O) vorbereiten.
7. Luftstrom reduzieren.
8. Filterreinigung aktivieren.
9. Material einfüllen; erste Probe entnehmen.
10. Luftstrom so einstellen, dass das Material vollständig fluidisiert ist.
11. Heizung auf Handbetrieb umstellen.
12. Wassermassenstrom einstellen.

13. Nach dem Einbringen des gesamten Wasser lässt man das System noch etwas wirbeln.
14. Heizung abschalten und abkühlen.
15. Gebläse und Filterreinigung abschalten.
16. Reaktor ausschalten.
17. Zweite Probe entnehmen.
18. Aufgezeichnete Daten auf Rechner übertragen.
19. Reaktor reinigen.

Die wichtigsten Beobachtungsdaten während des Versuchsablaufs sind:

- Temperatur, Wassermassenstrom, insgesamt zugeführte Wassermenge, verwendetes Material,
- die entnommenen Proben (daraus wird der erreichte Umsatz errechnet),
- aufgezeichneter Temperaturverlauf,
- Versuchsdauer, Luftstrom (sollte pro Material immer gleich gewählt werden).

Damit ist die Auswertung der Versuche möglich.

Vor und nach jedem Versuch wurde eine Probe entnommen, siehe Anhang 1, welche chemisch analysiert wurde. Damit wird überprüft, ob das Material reagiert hat und wieviel  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  erhalten wurde.

Die Auswertung der Probe des ersten Versuchs zeigte, dass das Material überhaupt nicht reagiert hatte. Scheinbar kommt es durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor kaum zum Flüssigkeits-Feststoff-Kontakt und daher nicht zur Reaktion.

Bevor mit den anderen Versuchen weiter gemacht werden konnte, musste herausgefunden werden, bei welchen Betriebsparametern es zur Reaktion kommt. Es wurden dazu Versuche mit geänderten Parametern durchgeführt. Für den nächsten Versuch wurde mit den folgenden Parametern experimentiert:

- Der Wassermassenstrom wurde stark auf ca. 50 g/min erhöht, in einem weiteren Versuch sogar auf 100 g/min.
- Es wurde mit Wasserüberschuss gearbeitet d. h. dass nicht nur die stöchiometrische Wassermenge zugeführt wird, sondern die 5-fache oder 10-fache Menge.

Die Parameter dieses Versuchs wurden in der Tabelle 4 zusammengestellt und entsprechen dem ersten Versuch.

Nach dem Experiment wurde wieder eine Probe entnommen und analysiert. Leider ergab die Analyse, dass auch bei diesem Versuch kaum Material reagiert hat. Offensichtlich kommen die Wassertropfen nicht oder kaum mit dem Material in Kontakt. Deswegen wurden für die nächsten Versuche folgende Maßnahmen vorgeschlagen:

- Das Wasser wird mit Hilfe eines Taucherhitzers vorgewärmt,
- der Sprühdruk wurde etwas reduziert. Das Ziel war, dass sich die Tropfengröße erhöht und so die Aufstiegsgeschwindigkeit reduziert und die Kollisionswahrscheinlichkeit mit den Feststoffpartikeln dadurch erhöht wird,
- Reduktion des Luftmassenstroms. Durch die reduzierte Fluidisierungsgeschwindigkeit sollte die Kollisionswahrscheinlichkeit erhöht werden. Das Wirbelverhalten darf aber nicht beeinträchtigt werden,
- Wassermassenstrom erhöhen auch diese Maßnahme sollte die Kollisionswahrscheinlichkeit erhöhen.

Die Parameter zu den Versuchen befinden sich in der Tabelle 5 und entsprechen den Versuchen 2 und 3.

Die Analyse der zwei Proben zeigte wieder, dass keine Reaktion stattgefunden hatte. Der Grund könnte diesmal sein, dass wenn die Umgebungsluft von der Raumtemperatur auf 80 °C aufgeheizt wird, sehr trocken ist. Es könnte auch sein, dass die Wassertröpfchen so schnell verdampfen, dass sie kaum Zeit haben mit den Partikeln in Kontakt zu treten. Weil die Luft so trocken ist, steigt der Partialdruck des Wasserdampfs nicht erwähnenswert an, sodass das Wasser einfach als feuchte Luft aus dem Reaktor ausgetragen wird, ohne mit dem Feststoff zu reagieren.

Um zu überprüfen, ob das der Fall ist, wurde der Versuch gestartet die Fluidisierungsluft auf nur 40 °C vorzuheizen und möglichst warmes Wasser einzuspritzen. Die Tropfengröße sollte größer werden, wenn man den Druck der Zerstäuberluft absenkt. Dadurch sollte auch die Kontaktwahrscheinlichkeit steigen. Die Parameter entsprechen dem Versuch 4 in der Tabelle 5.

Leider zeigte die Analyse der Probe wieder, dass das Material nicht reagiert hatte. Deswegen wurde für den fünften Versuch die Fluidisierungsluft nicht mehr vorgeheizt und sie blieb auf Raumtemperatur. Die anderen Parameter blieben wie bereits festgelegt.

Die Analyse der Versuchsprobe 5 bestätigt, dass das Material reagierte. Das Material war aber sehr patzig und feucht, d. h. man weiß nicht, ob sich das  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  schon im Reaktor oder mit der Zeit im feuchten Sumpf gebildet hat. Deswegen kam der Vorschlag, denselben

Versuch mit der stöchiometrischen Wassermenge durchzuführen, Versuch 6, zur Überprüfung, ob eine Reaktion stattfindet und das Material nicht mehr so feucht zusammenklebt.

Die Analyse der Versuchsprobe 6 ergab wieder vollständig MgO, d. h. das keine Reaktion im Reaktor stattgefunden hatte.

Betriebsparameter									
Versuch	Material	Lufttemperatur °C	Korngröße Mm	Wassermassenstrom g/min	Wassermenge g	Luftmassenstrom m³/h	Versuchsdauer Std.	Sprühdruk bar	Temperatur des eingebrachten Wassers °C
1	MgO	80	0,5 - 1	20	900	450	1,5	1,8	Raumtemperatur 20
2	MgO	80	0,5 - 1	100	2 430 5 x fach	450	1,5	1,8	Raumtemperatur 20
3	MgO	80	0,5 - 1	100	4 460 10 x fach	340	1,5	1	80
4	MgO	40	0,5 - 1	100	4 460 10 x fach	300	1,5	1	90
5	MgO	Raumtemperatur 20	0,5 - 1	120	4 460 10 x fach	250	1,5	0,8	90
6	MgO	Raumtemperatur 20	0,5 - 1	120	900	250	1,5	0,8	90

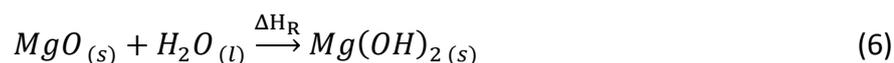
**Tabelle 5. Betriebsparameter der Versuche.**

Das Ziel des letzten Versuchs war es, die Prozessparameter zu finden, bei denen eine Reaktion stattfindet. Wie bereits erwähnt, wurde das Ziel nicht erreicht. In den folgenden Abschnitten wird durch die Energiebilanz und die Berechnung der Wasserverdampfung ermittelt, wieso das Wasser nicht in Kontakt mit dem Material gekommen ist, weiters erfolgt eine Auswertung der Versuche.

## 4.2.5 Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  gibt den Energieumsatz bei der Reaktion an, d. h. jene Energiemenge, die durch die Reaktion freigesetzt wird. Diese ist immer die Differenz der Enthalpie des Produktes und des Eduktes, Gleichung 7.

Der Ausgangspunkt zur Berechnung der Reaktionsenthalpie ist die Reaktionsgleichung, Gleichung 6, wo die Produkte und Edukte identifiziert werden können. Es ist auch wichtig den Aggregatzustand der Stoffe zu kennen, da manche Materialien in unterschiedlichen Aggregatzuständen verschiedene Bildungsenthalpien besitzen und vom Aggregatzustand des Materials abhängen, z. B. Wasser, das im gasförmigen Zustand eine Bildungsenthalpie von -241,8 kJ/mol und im flüssigen Zustand -285,84 kJ/mol besitzt. Im vorliegenden Fall wird nur mit Wasser im flüssigen Zustand gearbeitet.



Bildungsenthalpie der Produkte und Edukte

- $\text{MgO}_{(s)}$ : -601,838 kJ/mol
- $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ : -285,848 kJ/mol
- $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ : -924,668 kJ/mol

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_{f, \text{Produkte}}^0 - \sum \Delta H_{f, \text{Edukte}}^0 \quad (7)$$

$$\Delta H_R^0 = \left( -924,668 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left( -601,838 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 285,848 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

$$\Delta H_R^0 = -36,99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die Reaktionsenthalpie ist daher -36,99 kJ/mol. Das negative Vorzeichen gibt an, dass die Reaktion exotherm ist, d. h. Wärme wird freigesetzt.

Falls die Materialien MgO und Wasser bei den Versuchen mit Wasser in Kontakt gekommen wären und eine Reaktion stattgefunden hätte, müsste man auch diese Reaktionsenergie in der Energiebilanz berücksichtigen, Abbildung 8.

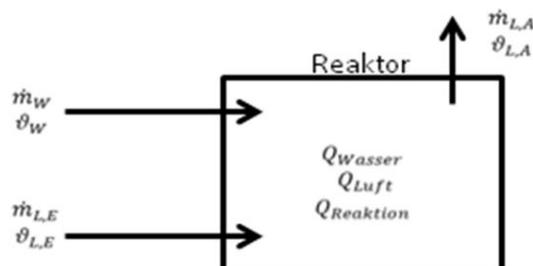


Abbildung 8. Energiebilanz mit Reaktion der Materialien im Reaktor.

Zur Formulierung der Gesamtenergiebilanz im Reaktor muss die Reaktionsenthalpie und die Enthalpie der Stoffströme von Wasser und Luft berücksichtigt werden.

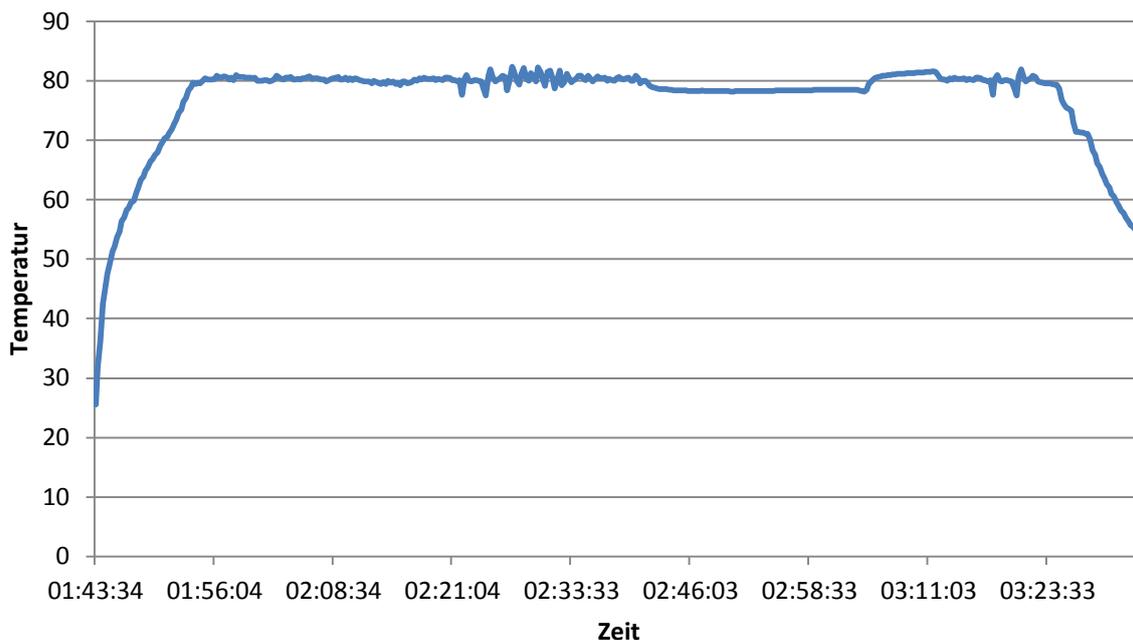
## 4.2.6 Auswertung der Versuche

Die Auswertung der Versuche wurde durch den Temperaturverlauf über die Zeit durchgeführt, d. h. der Temperaturverlauf im Reaktor über die gesamte Versuchsdauer. Es wurde schon erwähnt, dass die Temperatur im Reaktor konstant ist und während der Versuche könnte diese einen Anstieg oder einen Abfall zeigen, abhängig von folgenden Parametern: Wassermassenstrom, Luftstrom, Materialgröße und Materialtemperatur. Hierfür wurden die erhaltenen Daten aus dem Reaktor in Diagrammen dargestellt, um den Temperaturverlauf besser zu beobachten.

Versuch 1 und 2

Parameter:	Versuch 1	Versuch 2
Wassermassenstrom	9 g/min	20 g/min
Wassermenge	900 g	900 g
Luftmassenstrom	450 m <sup>3</sup> /h	450 m <sup>3</sup> /h
Lufttemperatur	80 °C	80 °C
Wassertemperatur	20 °C	20 °C
Sprühdruck	1,8 bar	1,8 bar
Korngröße	0,5-1 mm	0,5-1 mm

Da die Versuche 1 und 2 fast dieselben Parameter haben, außer dem Wassermassenstrom, wurde nur ein Diagramm erstellt. Abbildung 9 zeigt das Diagramm des Temperaturverlaufs dieser zwei Versuche.



**Abbildung 9. Diagramm des Temperaturverlaufs bei Versuch 2.**

Das Diagramm des Temperaturverlaufs zeigt wie die Temperatur bis 80 °C (Lufttemperatur im Reaktor) anstieg und konstant blieb, bis das Wasser hinzugeführt wurde. Genau in diesem Moment gab es einen kleinen Temperaturabfall. Danach stieg die Temperatur wieder bis 80 °C. Der Grund für den kleinen Temperaturabfall könnte die Wassertemperatur sein, die die Raumtemperatur hatte.

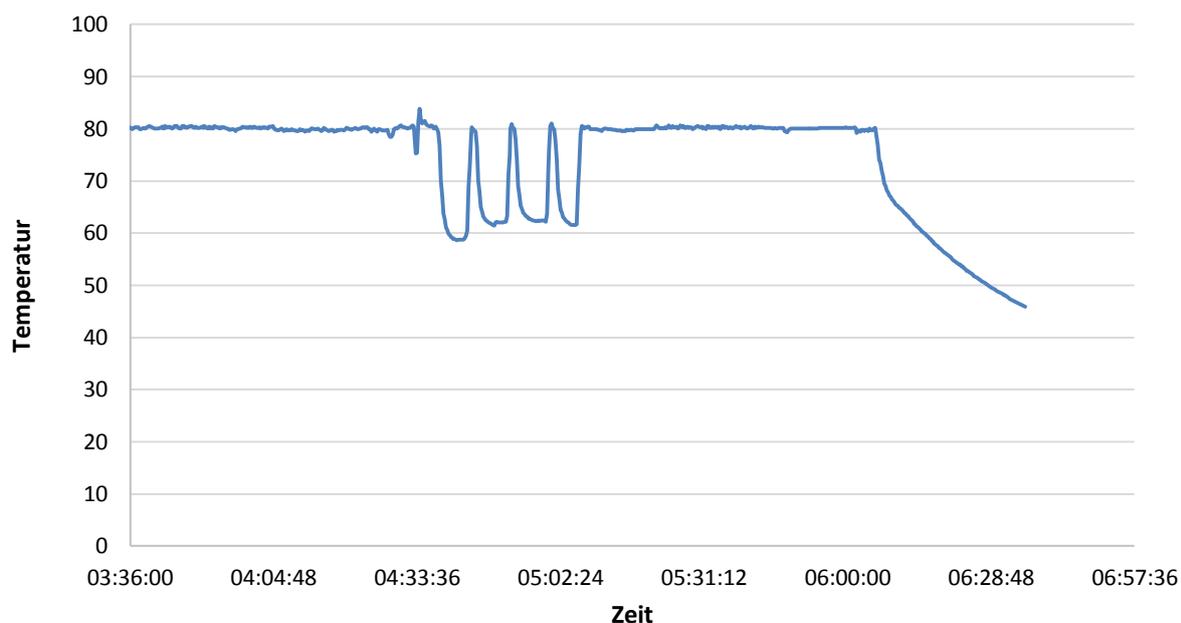
Aufgrund der Probeanalyse wusste man schon, dass das Material überhaupt nicht reagierte. Mit dem Temperaturverlauf konnte bewiesen werden, dass es keinen Temperaturanstieg gab. Der Temperaturanstieg würde die freigesetzte Wärme durch die Reaktion zeigen, weswegen die Beobachtung des Temperaturverlaufs so wichtig ist.

Scheinbar kam es durch die hohen Strömungsgeschwindigkeiten im Reaktor kaum zum Flüssigkeits-Feststoff-Kontakt und daher zur Reaktion. Dazu wird für den nächsten Versuch ein Wasserüberschuss, 5-fach oder 10-fach, und eine starke Wassermassenstromerhöhung, in Richtung 50 g/min oder 100 g/min, vorgeschlagen. Die Parameter des dritten Versuchs werden anschließend aufgelistet.

## Versuch 3

Parameter:	Versuch 3
Wassermassenstrom	100 g/min
Wassermenge	2430g
Luftmassenstrom	450 m <sup>3</sup> /h
Lufttemperatur	80 °C
Wassertemperatur	20 °C
Sprühdruck	1,8 bar
Korngröße	0,5-1 mm

Mit den neuen zwei Parametern wurde der dritte Versuch durchgeführt. Abbildung 10 zeigt das entsprechende Diagramm.



**Abbildung 10. Diagramm des Temperaturverlaufs bei Versuch 3.**

Die Veränderung von zwei Parametern beim dritten Versuch wies auch keinen Temperaturanstieg auf und daher auch kein Stattfinden der Reaktion. Die vier Temperaturabfälle geschahen während des Wassereinbringens, da die Wassertemperatur auf Raumtemperatur war. Die 2430 g Wasser wurde aus Dosierungsgründen in vier Phasen eingebracht, da das Becherglass nur für 900 g geeignet war.

Beim letzten Versuch wurde ein Wasserüberschuss eingestellt und trotzdem fand keine Reaktion statt. Deswegen mussten die Parameter für die nächsten Versuche wieder verändert werden. Es wurde vorgeschlagen:

- das Wasser vorwärmen, um die Temperaturabfälle zu verringern,
- den Sprühdruk zu reduzieren, um die Tropfengröße zu erhöhen,
- den Luftmassenstrom zu reduzieren, um die Kollisionswahrscheinlichkeit der Materialien zu erhöhen,
- den Wassermassenstrom zu erhöhen, was auch die Kollisionswahrscheinlichkeit erhöhen sollte.

#### Versuch 4

<b>Parameter:</b>	<b>Versuch 4</b>
Wassermassenstrom	100 g/min
Wassermenge	4460 g
Luftmassenstrom	340 m <sup>3</sup> /h
Lufttemperatur	80 °C
Wassertemperatur	80 °C
Sprühdruk	1 bar
Korngröße	0,5-1 mm

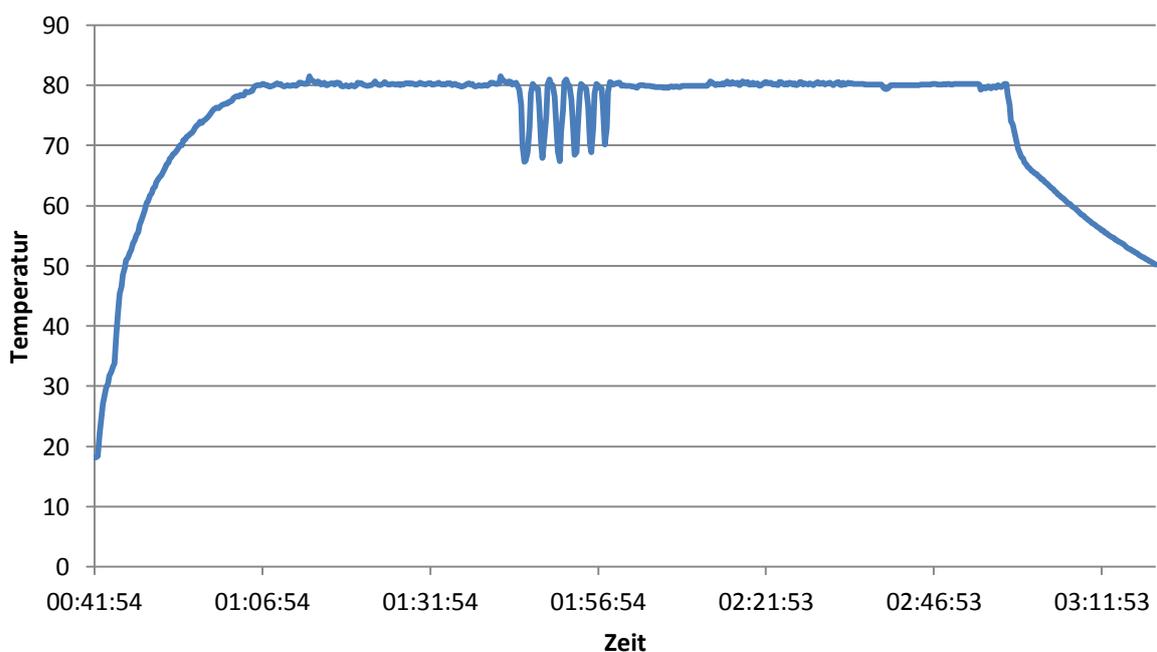


Abbildung 11. Diagramm des Temperaturverlaufs bei Versuch 4.

Beim Versuch 4 wurden Wasserüberschuss, Wasservorheizung, Luftmassenstromreduzierung und Sprühdrukreduktion getestet und trotzdem fand keine Reaktion statt. Aus dem Temperaturverlaufdiagramm kann man sehen, dass es sechs Temperaturabfälle gab, obwohl das Wasser auf 80 °C vorgeheizt worden ist. Der Grund könnte sein, dass das Wasser zuerst vorgeheizt und dann in den Reaktor eingebracht wurde. Während des Wassereinbringens verging eine bestimmte Zeit und die Temperatur reduziert sich wieder um 5 bis 10 °C. Das Ziel der Wasservorheizung war die Temperaturabfälle zu verhindern, trotzdem trat diese wieder auf.

Ein Grund, wieso das Material nicht reagierte, könnte die Umgebungsluft gewesen sein. Da sie auf 80 °C aufgeheizt wurde, war sie sehr trocken, d. h. die Luft konnte eine große Wassermenge aufnehmen und die Materialien hatten kaum Zeit in Kontakt zu treten.

Für Versuch 5 wurde die Lufttemperatur auf 40 °C aufgeheizt und Warmwasser eingespritzt. Diese Maßnahmen sollten die Tropfengröße vergrößern und die Kontaktwahrscheinlichkeit der Materialien steigern. Die Parameter waren:

#### Versuch 5

<b>Parameter:</b>	<b>Versuch 5</b>
Wassermassenstrom	100 g/min
Wassermenge	4460 g
Luftmassenstrom	300 m <sup>3</sup> /h
Lufttemperatur	40 °C
Wassertemperatur	90 °C
Sprühdruk	1 bar
Korngröße	0,5-1 mm

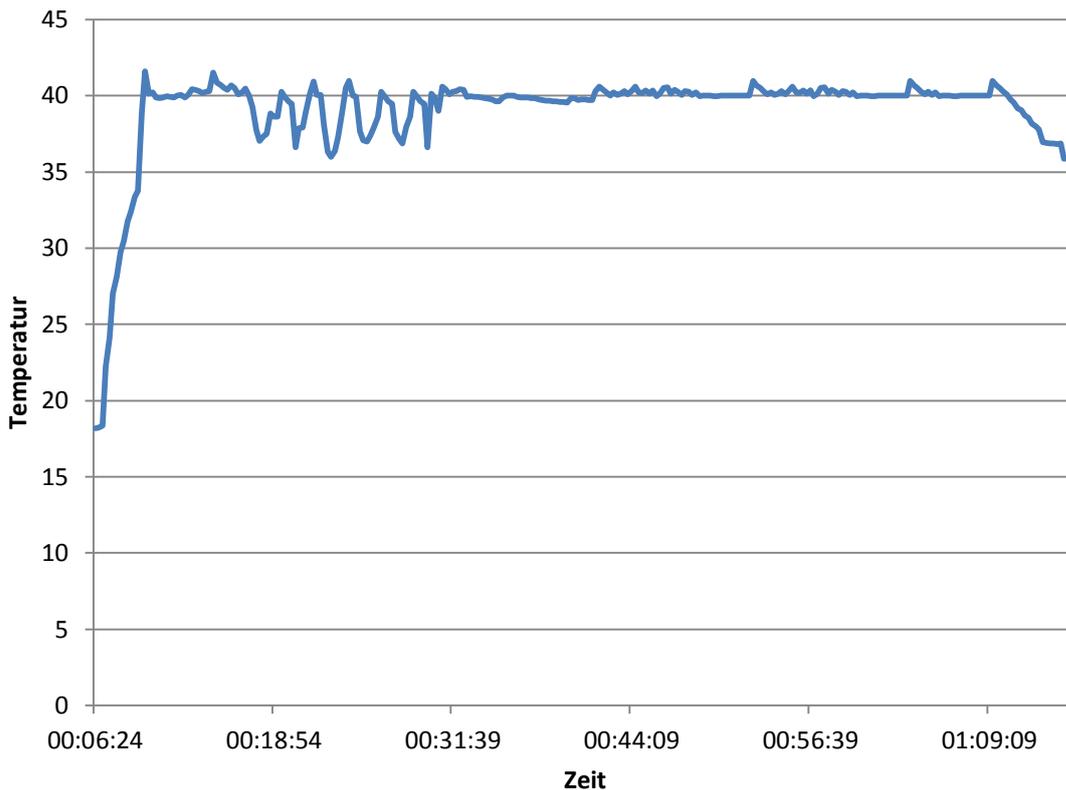


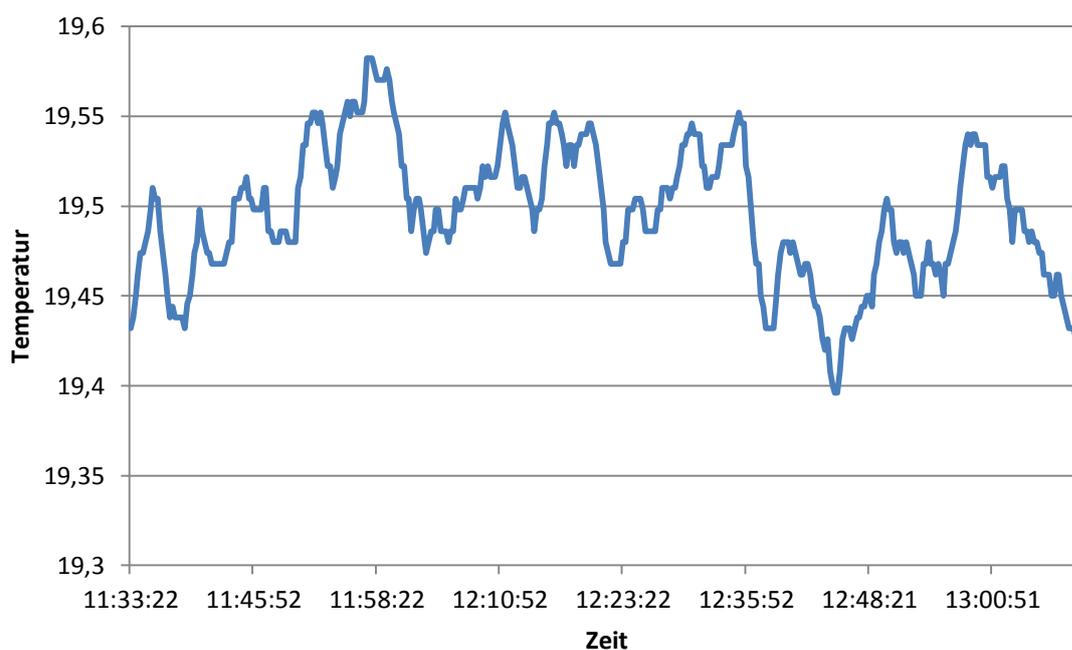
Abbildung 12. Diagramm des Temperaturverlaufs bei Versuch 5.

Aus dem Diagramm kann man erkennen, dass es keinen Temperaturanstieg gab, d. h. dass das Material nicht reagierte, im Gegenteil gab es wieder Temperaturabfälle während des Wassereinbringens.

Der Grund wieso die Materialien nicht in Kontakt mit dem Wasser kommen konnten ist die Verdampfung, weswegen für Versuch 6 die Luft im Reaktor nicht mehr vorgeheizt wurde und auf Raumtemperatur blieb. Die Parameter für diesen Versuch waren:

Versuch 6

Parameter:	Versuch 6
Wassermassenstrom	120 g/min
Wassermenge	4460 g
Luftmassenstrom	250 m <sup>3</sup> /h
Lufttemperatur	20 °C
Wassertemperatur	90 °C
Sprühdruck	0,8 bar
Korngröße	0,5-1 mm



**Abbildung 13. Diagramm des Temperaturverlaufs bei Versuch 6.**

Für diesen Versuch wurde der Massenstrom erhöht, der Luftmassenstrom und Sprühdruk zusätzlich verringert und die Luft nicht mehr vorgeheizt. All diese Maßnahmen sollten den Kontakt der Materialien ermöglichen und als Resultat eine chemische Reaktion auslösen.

Die Analyse der Probe zeigte, dass das Material reagiert hat und als Resultat wurde  $Mg(OH)_2$  erhalten. Nach dem Versuch war das Material sehr feucht und patzig. Es kam die Frage auf, ob das Material im Reaktor oder über die Zeit im Schlamm reagierte. Aufgrund des Temperaturverlaufs muss geschlossen werden, dass das Material nicht im Reaktor sondern nach dem Austrag reagierte.

Da beim letzten Versuch das Material sehr feucht war, wurde der gleiche Versuch mit der stöchiometrischen Wassermenge wiederholt. Die Parameter für den Versuch 7 waren:

Versuch 7

<b>Parameter:</b>	<b>Versuch 7</b>
Wassermassenstrom	120 g/min
Wassermenge	900 g
Luftmassenstrom	250 m <sup>3</sup> /h
Lufttemperatur	20 °C
Wassertemperatur	90 °C

Sprühdruck 0,8 bar  
Korngröße 0,5-1 mm

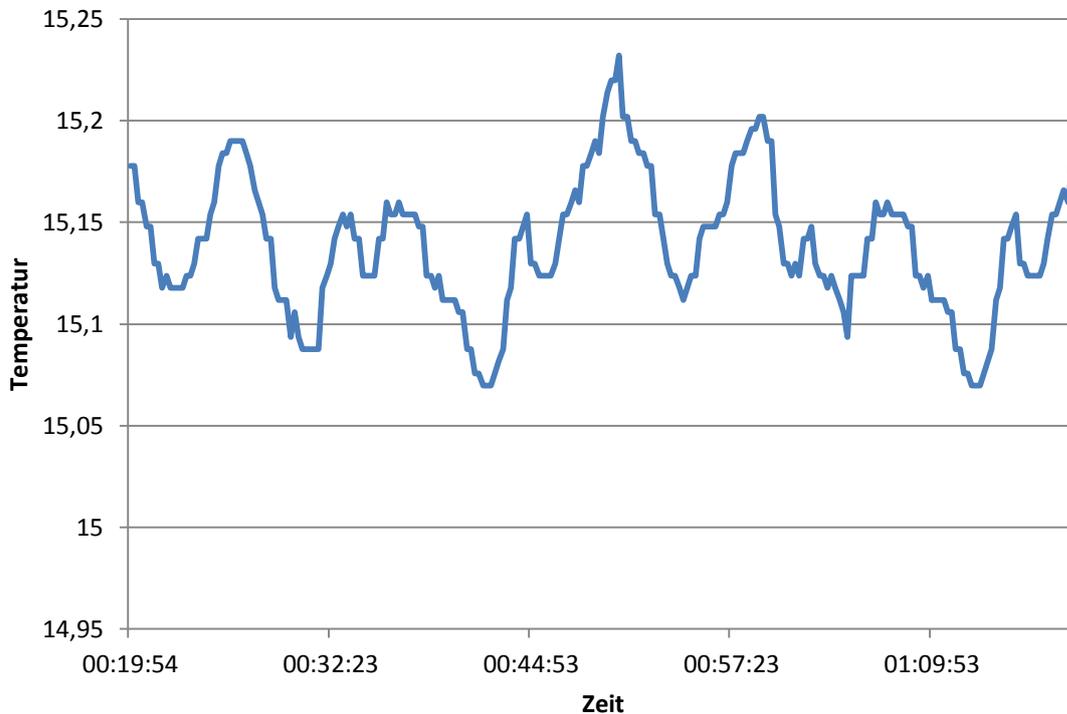


Abbildung 14. Diagramm des Temperaturverlaufs bei Versuch 7.

Aus dem Temperaturverlaufdiagramm kann man erkennen, dass die Temperatur mit kleinen Abweichungen relativ konstant blieb. Der Grund dafür könnte dieses Mal sein, dass die Wassermenge zu gering war und die Tropfen nicht in Kontakt mit dem Material kamen.

## 4.3 Aufbau und Inbetriebnahme eines Wirbelschichtreaktors

### 4.3.1 Entwicklungsgeschichte des Reaktors

Als Basis für den aufzubauenden Reaktor dienten die Komponenten einer druckaufgeladenen Labor-Wirbelschichtanlage, die am damaligen Institut für Technische Wärmelehre an der Technischen Universität Wien aufgebaut worden war.

Das Grundprinzip der druckaufgeladenen Wirbelschichtanlage funktioniert folgendermaßen: Auf der Steigrohrseite werden Brennstoffe (Steinkohle, Braunkohle oder Biomasse) und Quarzsand eingeblasen. Der Feststoff sorgt für gute Wärme- und Stoffübergangsverhältnisse, was eine gleichmäßige Temperaturverteilung über dem Querschnitt und die Reaktorhöhe bedeutet.

Der Vorteil der Druckaufladung liegt in der höheren erzielbaren Leistungsdichte und damit kompakteren Abmessungen der Anlage sowie einem hohen Wirkungsgrad, [19].

Der Reaktor, samt Steigrohr und Rückführzweig, war in einem Druckbehälter verbaut. Die von außen angesaugte und gefilterte Fluidisierungsluft wurde von zwei Schraubenkompressoren auf 14 bar verdichtet und über zwei in Serie geschaltete, ebenfalls innerhalb des Druckbehälters verbaute Luftherhitzer erwärmt, um anschließend durch den Düsenboden an der Unterseite des Steigrohres auszutreten. Ein oberhalb des Düsenbodens angeordneter Erdgasbrenner diente der Regelung des Luftüberschusses. Eine Wasserkühlung in den teils doppelmantelig ausgeführten Reaktormodulen sorgte für eine konstant niedrige, und dank der guten Stoffdurchmischung in der Wirbelschicht, vergleichsweise homogene Brennraumtemperatur von 850 °C mit damit ein hergehender Reduktion der Schadstoffemissionen, [19].

Da die Wirbelschichtanlage als zirkulierende Wirbelschicht ausgelegt war, wurden aus dem Brennraum ausgetragene Partikel mittels zweier Zyklone aus dem Rauchgas abgeschieden und dem Rückführzweig zugeführt, [19].

## **4.3.2 Aufbau des Versuchsreaktors**

Der Reaktor entspricht dem stationären Wirbelschichtreakortyp. Diese Aufgabe wurde in mehreren Schritten durchgeführt. Anschließend werden alle Schritte aufgelistet und kurz beschreiben.

### **4.3.2.1 Gerüstaufbau**

Der erste Schritt war der Aufbau des Gerüsts, in welches der Reaktor eingehängt wurde. Dieses besteht aus Aluminium und stammt von der Firma Item, siehe Anhang 2; es hat die folgenden Massen:

- Höhe: 2,3 m
- Breite: 0,7 m
- Länge: 1 m

### 4.3.2.2 Zusammenbau des Wirbelschichtreaktors

Der nächste Schritt war der Zusammenbau des Reaktors. Der Reaktor besteht aus 4 Hauptbauteilen:

- 3 Module
- 1 Lufterhitzer

Das erste Modul ist der Reaktorunterteil, in dem sich ein Düsenboden zur Zuführung von Fluidisierungsgas befindet. Dieses Modul wurde zuerst in das Gerüst eingebaut und stromaufwärts folgte danach der Lufterhitzer, der mit dem ersten Modul verbunden wurde. Im nächsten Schritt wurden die anderen 2 Module auf den Reaktorunterteil. Im Anhang 3 sieht man die Bilder des Zusammenbaus. Abbildung 15 zeigt den schon zusammengebauten Reaktor.



Abbildung 15. Wirbelschichtreaktor für thermochemische Wärmespeicherung.

Zwischen dem Anschluss an die lokale Luftversorgung und dem Lufterhitzer wurden ein Luftfilter (Abb. 16 a), ein Druckminderungsventil mit Manometer zur Einstellung des Luftmassenstroms (Abb. 16 b) und ein Durchflussmessschwebekörper-Messgerät eingebaut, vgl. (Abb. 16 c). Als Verbindungen wurden pneumatische Schläuche mit einem Innendurchmesser  $d_i = 8 \text{ mm}$  verwendet. Ein Laborthermostat (Abb. 16 d) wurde auch an den Kühlwasseranschluss der Reaktormodule angeschlossen. Damit können die Hydratisierungsversuche durchgeführt werden.

Der Lufterhitzer wurde vorerst nicht an die Stromversorgung angeschlossen, da am Anfang nur Kaltversuche durchgeführt werden sollten. Der Lufterhitzer war vorgesehen um die Kalzinierungsversuche zu ermöglichen.

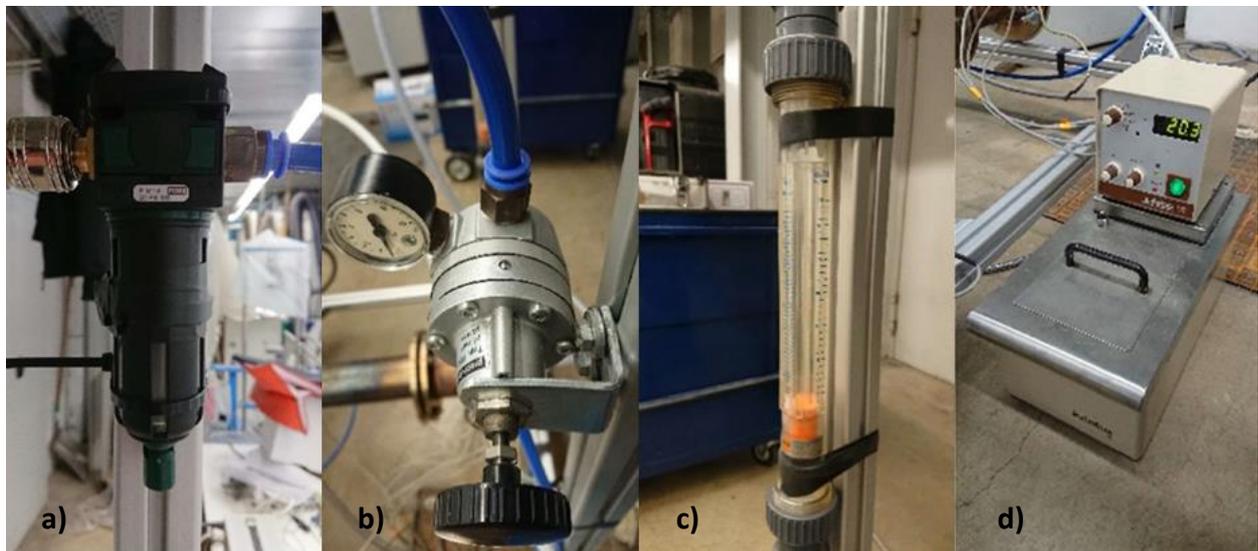


Abbildung 16. a) Luftfilter, b) Druckminderungsventil, c) Schwebekörper-Durchflussmessgerät, d) Laborthermostat.

### 4.3.3 Messtechnik

Die Messtechnik beschränkte sich vor allem auf die Temperatur- und Druckmessung im Reaktor.

#### 4.3.3.1 Anordnung der Messstellen

Um den Druck und die Temperatur in allen wichtigen Reaktorkomponenten messen zu können, sind 4 Temperaturmessstellen und 3 Druckmessstellen notwendig, wie in Abbildung 17 zu erkennen ist.

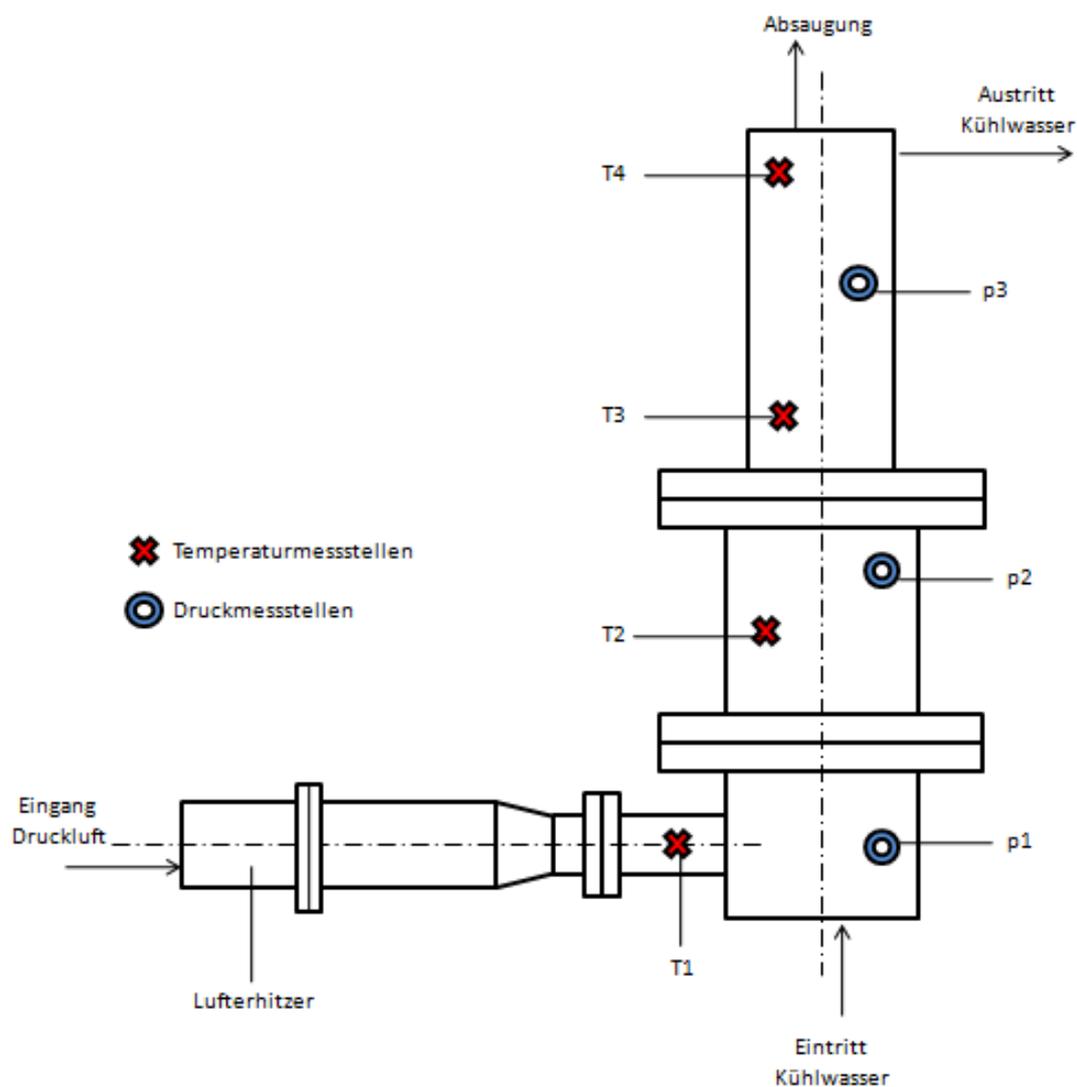


Abbildung 17. Festlegung der Messstellen am Reaktor.

Die Messstellen (Abb. 17) sind im Folgenden aufgelistet:

Temperaturmessstellen:

- T1: Wirbelsichteintritt: max. 450 °C
- T2: Reaktormodul 1: max. 450 °C
- T3: Reaktormodul 2 unten: < 400 °C
- T4: Reaktormodul 2 oben: < 400 °C

Druckmessstellen:

- p1: Differenzdruck vor Düsenboden – Atm.: < 20 mbar
- p2: Differenzdruck Reaktormodul 1 – Atm.: < 20 mbar
- p3: Differenzdruck Reaktormodul 2 – Atm.: < 2 mbar

Für die Kalzinierungsversuche werden noch weitere Messstellen und Messgrößen erforderlich, welche die die Temperatur am Lufterhitzereintritt, am Kühlwassereintritt und Kühlwasseraustritt sowie den Druck vor und hinter der Messblende, messen sollen.

### **4.3.3.2 Beschreibung der Messgeräte**

Um Druck und Temperatur im Reaktor messen zu können, wurden Pt 100-Sensoren (Temperaturfühler) und Druckdifferenzsensoren ausgewählt, da von beiden Sensortypen genug im Labor vorhanden waren und auch die Spezifikationen den Anforderungen entsprachen.

#### **4.3.3.2.1 Differenzdruckmesser**

Die Differenzdruckmesser sind Sensoren der Firma Honeywell. Es werden zwei verschiedene Modellsensoren benutzt: 142PC05D (Abb. 18) und 164PC01D37.



Abbildung 18. Differenzdrucksensor von der Firma Honeywell, Serie 142PC05D, [20].

Diese Sensoren messen die Differenz zweier an den Stutzen anliegender Drücke. Es können gasförmige und flüssige Medien eingesetzt werden. Die Eigenschaften dieser Differenzdrucksensoren werden anschließend aufgelistet:

- Maximaler Betriebsdruck: 15 bar
- Stromversorgung: 20 mA
- Nennspannung: 8 V
- Sensor Output1: Spannung

### 4.3.3.2 Temperatursensoren

Die Pt 100-Sensoren, Abb. 19, sind Widerstandsthermometer, die als Widerstand einen Platindraht benutzen, welcher die anliegende Temperatur in einen temperaturabhängigen Widerstand verwandelt (der Widerstand beträgt bei 0 °C 100 Ω).



Abbildung 19. Pt 100 Sensor.

Der Thermistor Pt 100 zeichnet sich durch eine hohe Linearität aus. Er besitzt eine Empfindlichkeit von ca. 0,4 %/K und wird im Temperaturbereich zwischen -200°C und 850°C eingesetzt.

### 4.3.3.3 Überprüfung und Kalibrierung der Messgeräte

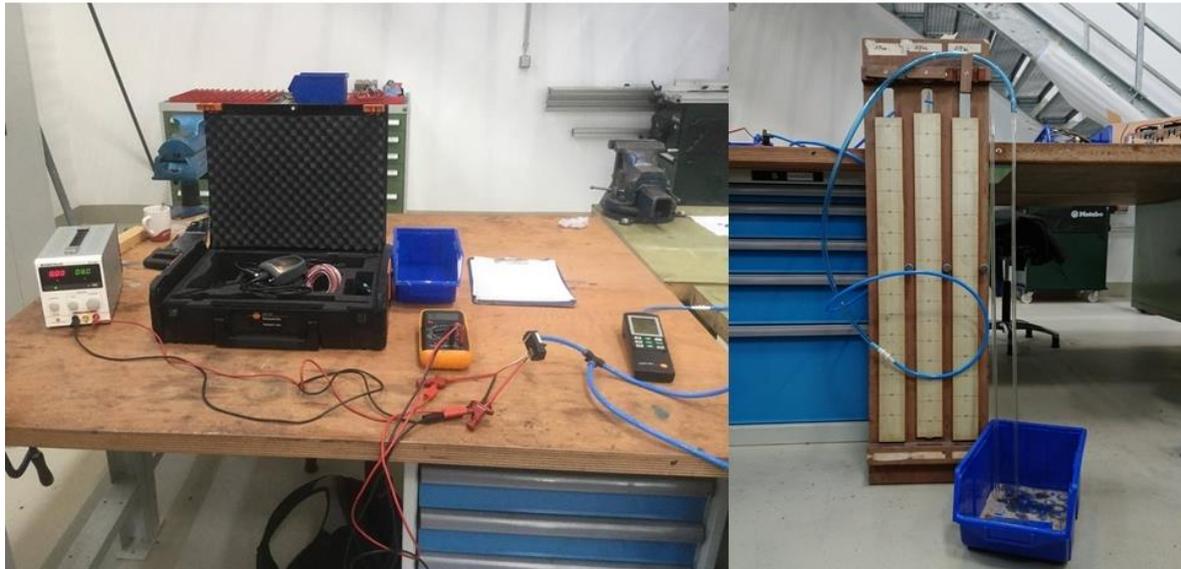
Bevor die Messgeräte am Reaktor montiert werden, mussten sie überprüft und kalibriert werden.

Im Folgenden wird die Vorgangsweise zur Kalibrierung beschreiben:

Zur Überprüfung und Kalibrierung der Differenzdrucksensoren ist folgendes Equipment notwendig:

- Labornetzgerät
- Druckmessgerät
- Multimeter
- U-Rohrmanometer
- Kabel und Schlauch (Verbindungen)

Die Differenzdrucksensoren wurden mithilfe des U-Rohrmanometers mit Druck beaufschlagt, indem dieses einseitig mit Wasser befüllt wurden, Abb. 20. Dabei wurde an jedem der überprüften Sensoren der Differenzdruck gegenüber der Atmosphäre gemessen und der Druck innerhalb des Systems zusätzlich über ein separates Druckmessgerät ermittelt, Abb. 20. Der maximal erreichbare Überdruck war durch die begrenzte Füllhöhe des U-Rohrmanometers gegeben. Da jedoch bei den Sensoren des Typs 164PC01D37 die maximale Ausgangsspannung gemäß Datenblatt bereits unterhalb dieses Wertes erreicht worden ist, wurde bei diesen Sensoren der Maximaldruck entsprechend reduziert.



**Abbildung 20. Verbindung des Equipments mit dem Sensor und dem U-Rohrmanometer.**

Das Ziel war die Kennlinie von jedem Sensor aufzunehmen. Dadurch kann der Zustand des Sensors beurteilt werden. Falls die Kennlinie nicht linear ist, bedeutet dies, dass die Sensoren nicht mehr zur Verwendung geeignet sind. Für die Messungen wurde das Equipment in der Abb. 20 dargestellten Weise mit dem Sensor verbunden.

Es ist zu beachten, dass die Ausgangsspannung eine Funktion der Eingangsspannung ist, weshalb sowohl für die Überprüfung und Kalibrierung als auch für die spätere Messdatenerfassung über eine Konstantspannungsquelle eine für Kalibrierung und Experiment gleichbleibende Eingangsspannung von 8 V festgelegt wurde.

Jeder Sensor wurde separat überprüft. Die Ergebnisse wurden in der Tabelle 6 erfasst. Mit diesen Werten wurden die Kennlinien jedes Sensors gezeichnet.

Insgesamt wurden 5 Sensoren überprüft. Für jeden Sensor wurden 4 Messungen (Druck und Spannung) durchgeführt. Insgesamt wurden 40 Messungen durchgeführt, siehe Tabelle 6. In der Tabelle 6 sind die folgenden Daten aufgelistet:

- Sensortyp,
- interne Nummer,
- Versorgungsspannung,
- Differenzdruck,
- Ausgangsspannung.

Die ersten zwei Daten helfen zur Identifizierung der Sensoren. Wie schon in der Beschreibung der Sensoren erwähnt wurde, haben diese Sensoren eine Spannung als

Ausgangssignal. Das bedeutet, dass jede Ausgangsspannung einem bestimmten Druck entspricht. Mit dieser Information wurden die Kennlinien jedes Drucksensors gezeichnet, vgl. Abb. 21 und 22.

Wie in beiden Diagrammen herausgelesen werden kann, zeigen die Kennlinien eine starke Linearisierung auf, d. h. alle 5 Drucksensoren sind in einem perfekten Zustand und geeignet für das vorliegende Vorhaben.

Sensortyp	Interne Nummer	Versorgungssp. [V]	Druckdifferenz [hPa]	Ausgangssp. [V]
142PC05D	2	8,0	0,0	1,0
		8,0	25,3	1,4
		8,0	34,7	1,5
		8,0	60,1	1,9
142PC05D	3	8,0	0,0	1,0
		8,0	8,7	1,1
		8,0	26,0	1,4
		8,0	35,1	1,5
142PC05D	4	8,0	0,0	1,0
		8,0	19,7	1,3
		8,0	40,9	1,6
		8,0	61,5	1,9
164PC01D37	5	8,0	0,0	1,0
		8,0	5,2	2,0
		8,0	18,4	4,8
		8,0	26,0	6,3
164PC01D37	6	8,0	0,0	1,0
		8,0	9,0	2,9
		8,0	14,5	3,9
		8,0	22,6	5,5

**Tabelle 6. Messungen der Drucksensoren.**

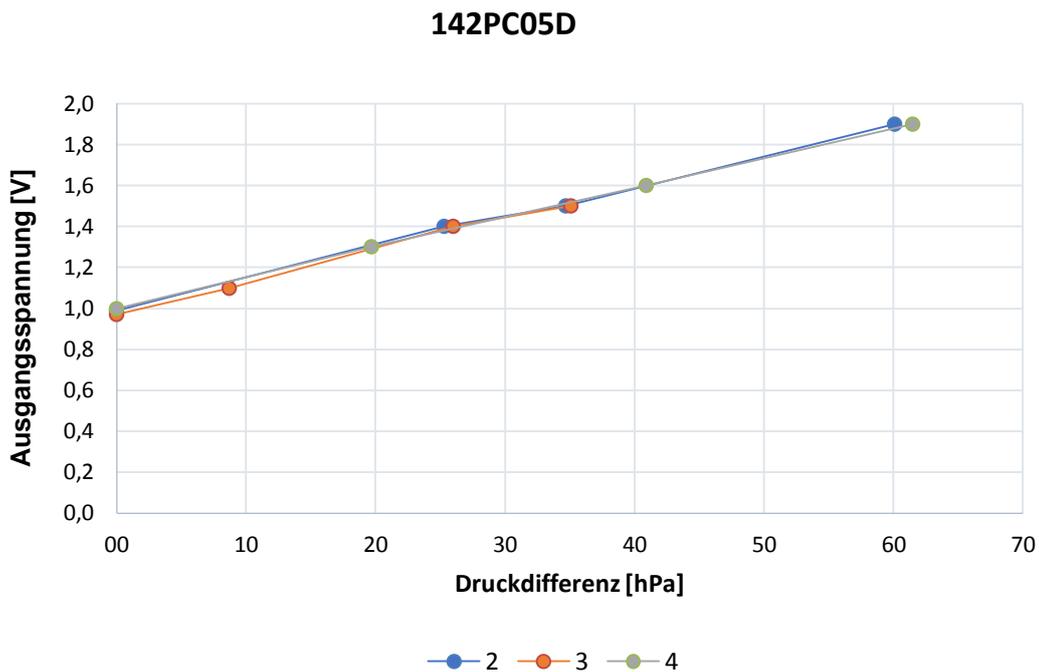


Abbildung 21. Kennliniendiagramm des Sensortyps 142PC05D, 2, 3 und 4.

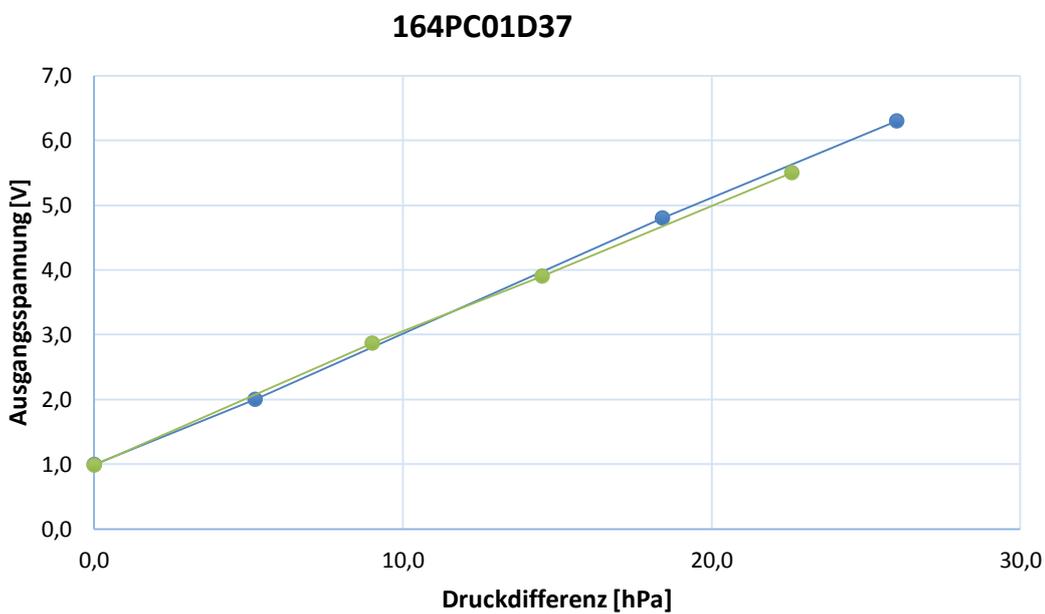


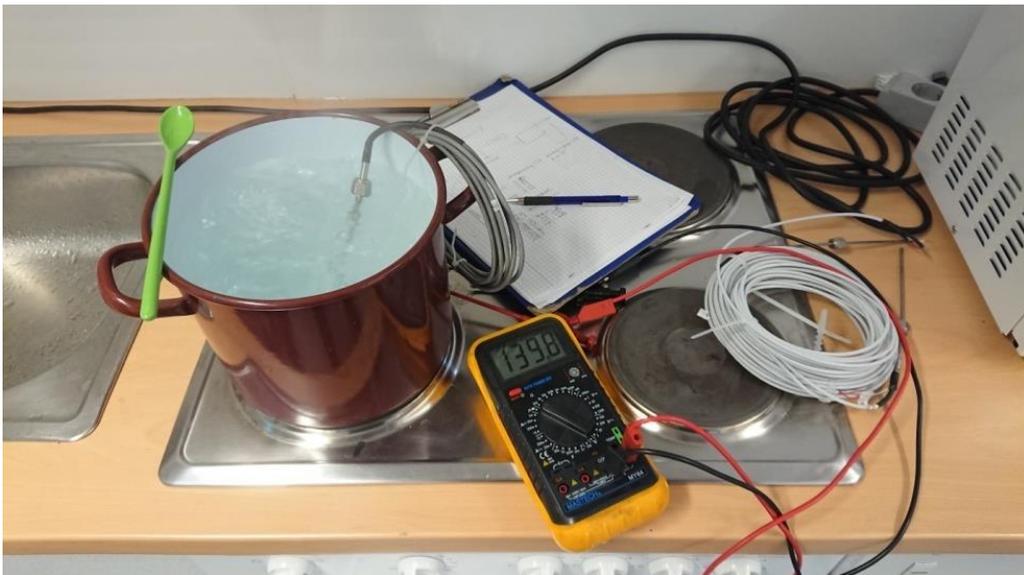
Abbildung 22. Kennliniendiagramm des Sensortyps 164PC01D37, 5 und 6.

Mittels einfacher linearer Regression wurden anhand der aufgenommen Messwerte für beide Sensortypen Kennlinien innerhalb des Messbereichs angenähert, vgl. Anhang 4.

Die anderen Messaufnehmer, die überprüft werden mussten, waren die Pt 100-Thermofühler.

Durch die Messung des elektrischen Widerstandes der Pt 100 bei einer bestimmten Temperatur kann man die Funktionsfähigkeit der Sensoren überprüfen. Bei 0 °C sollte ein Widerstand von 100  $\Omega$  gemessen werden. Die erhaltenen Werte dieser Messungen müssen eine Konsistenz aufweisen; d. h. die Messungen müssen ähnliche Werte haben. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Tabellen. In den Tabellen befinden sich die Werte des elektrischen Widerstandes auf bestimmte Temperaturen. Solche Tabellen werden bei den Herstellern besorgt.

Das einzige erforderliche Equipment für die Überprüfung war ein Multimeter um den Widerstand bei Raumtemperatur und bei siedendem Wasser messen zu können, siehe Abb. 23.



**Abbildung 23. Messung des elektrischen Widerstands der Pt 100-Elemente.**

Zuerst wurden die Widerstände bei Raumtemperatur (21 °C) gemessen und danach mit Hilfe von gekochtem Wasser noch einmal bei 100 °C (Abb. 23). Die erhaltenen Werte wurden in Tabelle 7 erfasst.

Widerstände der Pt 100			
Interne Nr.	Nr.	21 °C	100 °C
1	81	109,2Ω	139,3 Ω
2	87	109,1 Ω	139,4 Ω
3	86	109,3 Ω	139,7 Ω
4	5	109,5 Ω	139,6 Ω
5	84	109,1 Ω	139,7 Ω
6	9	110,6 Ω	141,4 Ω
7	15	110,9 Ω	141,8 Ω
8	85	108,4 Ω	139,1 Ω

Tabelle 7. Elektrische Widerstände der Thermofühler.

Insgesamt wurden 8 Thermoelemente überprüft und 16 Messungen durchgeführt. Die Werte werden im nächsten Diagramm (Abb. 24) dargestellt. Aus dem Diagramm kann man die Konsistenz der Messungen bei beiden Temperaturen feststellen. Damit kann man sagen, dass die Pt 100-Widerstandselemente für die Messungen geeignet sind. Die Abweichungen zum Sollwert, bei den angegebenen Temperaturen, sind für den späteren Anwendungsfall als hinreichend gering einzustufen.

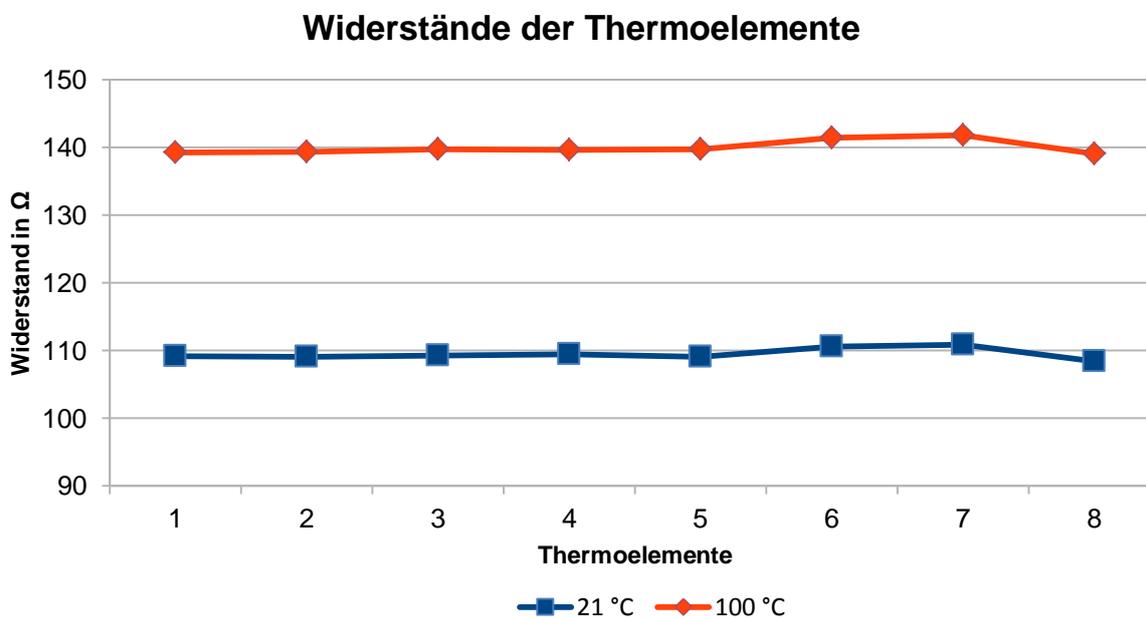


Abbildung 24. Darstellung der elektrischen Widerstände der Pt 100-Temperaturfühler.

### 4.3.3.4 Einbau der Sensoren

Da die Anordnung der Messstellen schon festgelegt und die Kalibrierung und Überprüfung der Messgeräte erledigt wurde, war der nächste Schritt das Einbauen aller Sensoren am Prüfstand. Alle Sensoren mussten laut der Skizze, Abbildung 17, eingebaut werden, siehe Anhang 5.

Die Sensoren mussten, da weitergehende Umbauarbeiten nicht geplant waren, an den Reaktorwänden vorhandenen Messstellen montiert werden. Zu diesem Zweck wurden einige der ehemaligen Druckmessstellen zu Temperaturmessstellen umfunktioniert, indem die Pt 100-Elemente anstelle der dortigen Schutzhülsen eingeführt und die Messstellen nach außen hin abgedichtet wurden, vgl. Abb. 25.



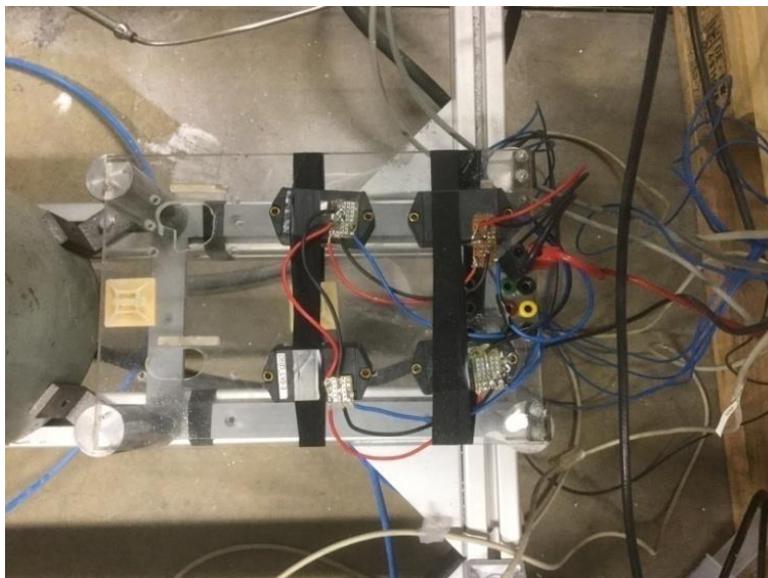
**Abbildung 25. Einbau eines Pt 100-Elemente indie Reaktorwand.**

An den verbliebenen Druckmessstellen wurden die vorhandenen Schutzhülsen ausgebaut und von Anbackungen befreit. Da die an den Enden befindlichen Staubschutzgitter, welche altersbedingt teils undurchlässig waren, wurden durch neue ersetzt, vgl. Abb. 26.



**Abbildung 26. Schutzhülse mit neuem Gitter.**

Die Differenzdrucksensoren wurden auf einem gemeinsamen Messboard befestigt, Abb. 27, und konnten nun via Parallelschaltung durch die bei der Kalibrierung schon verwendete Konstantspannungsquelle mit Strom versorgt werden. Die Verbindung zu den Druckmessstellen erfolgt über Schläuche.



**Abbildung 27. Messboard mit den Differenzdrucksensoren.**

Um die Funktionstüchtigkeit der Differenzdrucksensoren und die Kohärenz der bei der Kalibrierung ermittelten Kennlinie zu überprüfen, wurden die druckseitigen Eingänge der vier Sensoren über T-Stücke zu einem einzigen Druckraum zusammengeschlossen und mithilfe einer Spritze mit Druck beaufschlagt. Aus den gemessenen Ausgangsspannungen wurde anhand der ermittelten Kennlinien für jeden Sensor der angezeigte Druck errechnet,

vgl. Tabelle 8. Die Auswertung ergab eine relative Abweichung von lediglich 5 % zwischen den einzelnen Sensoren.

Sensortyp	142PC05D		164PC01D37	
Interne Nummer	2	3	5	6
Ermittelter Druck [hPa]	0,0	-0,1	0,2	0
	10,0	9,5	10,0	10,0
	20,0	19,6	21,1	20,0

Tabelle 8. Ermittelte Drücke bei der Kalibrierung der Sensoren.

### 4.3.3.5 Anschluss der Messtechnik

Alle im Reaktor eingebaut Sensoren wurden an eine Messkarte von B&R angeschlossen, vgl. Abbildung 28. Die Messkarte arbeitet mit einer Virtual Network Computing (VNC Viewer) Software, mit der die Druck- und Temperaturwerte in Echtzeit über eine Ethernet-Verbindung abgerufen werden können. D. h. der Output der Messgeräte wird auf dem Bildschirm eines Computers angezeigt, vgl. Abb. 29.

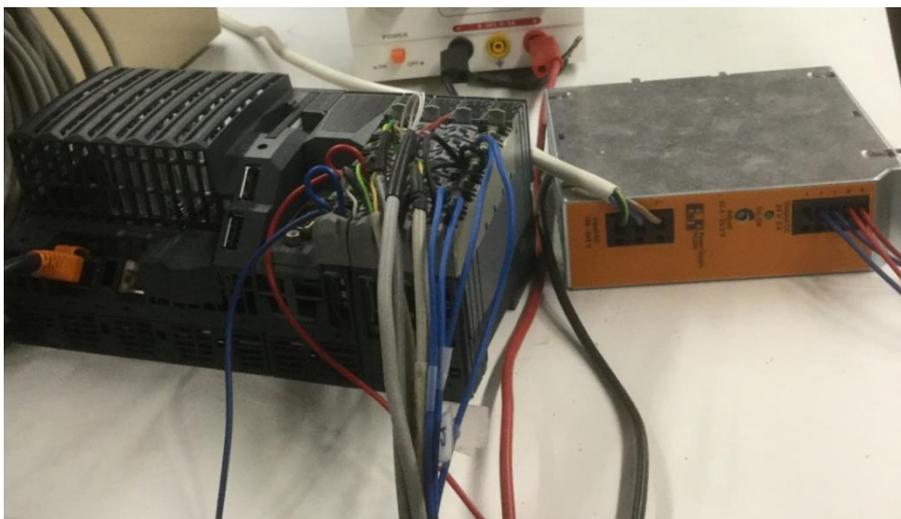


Abbildung 28. Messkarte.

Nach dem Anschluss der Messtechnik wurde die erste dynamische Messung durchgeführt, indem Sensoren paarweise druckseitig zusammengeschlossen und mittels einer Spritze mit variierendem Druck beaufschlagt wurden. Das nächste Diagramm, Abb. 30, zeigt beispielhaft die ausgegebenen Druckverläufe beim gemeinsamen Anschluss der Sensoren Nr. 2 und Nr. 5. Es zeigt sich, dass trotz Verwendung verschiedener Sensortypen und mit der Berechnung über unterschiedliche Kennlinien, die ausgegebenen Drücke auch bei dynamischen Druckverläufen nur marginal voneinander abweichen. Die einzige Ausnahme bildet bei dieser Messung das bei etwa 28 hPa liegende Plateau des Sensors Nr. 5, das aus dessen geringem Messbereich resultiert. Ein eventuelles Abweichen von der Linearität innerhalb der Messbereiche ist nicht erkennbar.



Abbildung 29. Verwendung der VNC Viewer-Software.

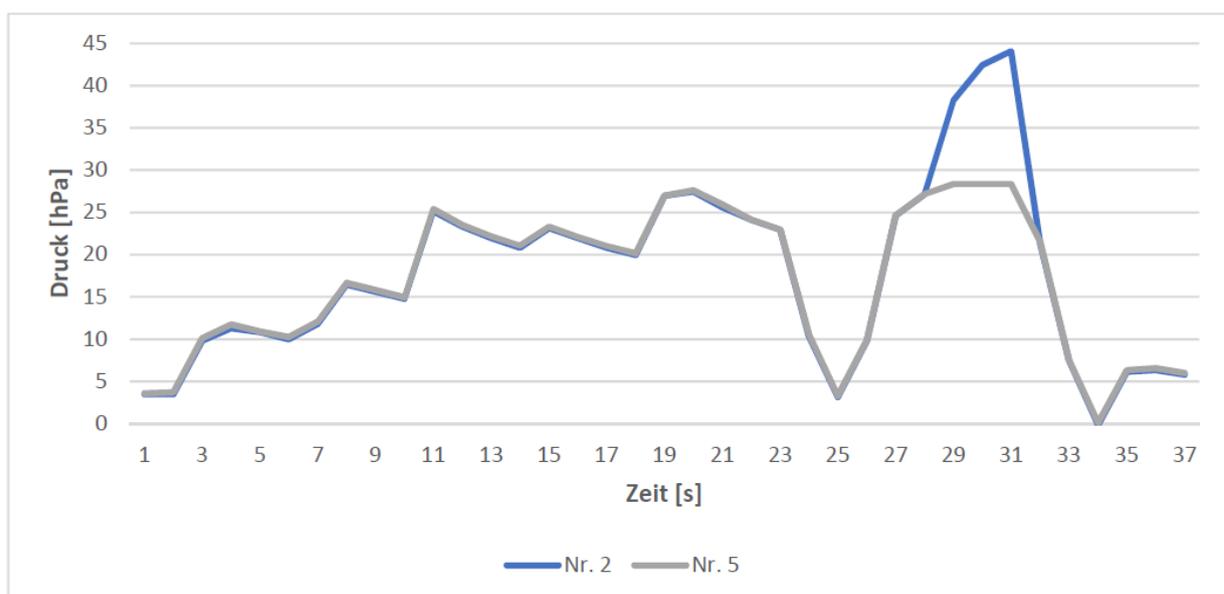


Abbildung 30. Diagramm der ersten dynamischen Messungen.

## 4.4 Fluidisierungsversuche

Für den ersten Fluidisierungsversuch (Vorversuch), wurde Staubzucker als Feststoffmedium ausgewählt, aufgrund der Kosten und der hinreichenden Ähnlichkeit in den Eigenschaften zu den eigentlich zu testenden Materialien. Die ersten Vorversuche hatten zwei Ziele: die Funktionstüchtigkeit des Reaktors und der Messtechnik zu überprüfen und den Staubzucker zu fluidisieren.

Vor der Durchführung des ersten Versuchs wurde das zweite Reaktormodul wieder abgenommen, um das Erreichen des Lockerungspunkts (Fluidisierung) auch optisch erkennen zu können. Aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit wurde die verbliebende Rohrhöhe als ausreichend erachtet, um ein Austragen des Materials bei der Fluidisierung zu verhindern.

Um der Versuch machen zu können, musste die Staubzuckermenge zuerst bestimmt werden, die in den Reaktor gefüllt wird:

$$\frac{h}{d_{\text{Reaktor}}} \approx 0,5 \div 1 \quad (8)$$

h... Füllhöhe des Materials im Inneren des Reaktors.

d... Reaktordurchmesser.

Da der Durchmesser des Reaktors  $d_R = 10$  cm beträgt, musste die Höhe der Schüttung mit  $h_R = 5$  cm Testmaterial im Reaktor gewählt.

Die notwendige Staubzuckermenge betrug 0,628 kg.

Folgende Vorgangsweise wurde zur Versuchsdurchführung festgelegt:

1. Spannungsversorgung für Messdatenerfassung einschalten, (Spannungsquelle),
2. Material einfüllen,
3. Luftstrom einstellen,
4. Luftstrom wählen, sodass sich gutes Wirbelverhalten einstellt,
5. Material etwas wirbeln lassen,
6. Material optisch kontrollieren,
7. Luftstrom abschalten,
8. Aufgezeichnete Daten auf Rechner übertragen,

9. Spannungsversorgung für Messdatenerfassung abschalten,
10. Reaktor reinigen.

Da der Reaktor über keine zusätzliche Öffnung für das Befüllen und die Entnahme von Testmaterial verfügt, wurde der Staubzucker durch die obere Austrittsöffnung eingefüllt, Abb. 31.

Beim ersten Fluidisierungsversuch zeigte sich sofort, dass schon geringste Strömungsgeschwindigkeiten zum Austrag von Partikeln über die Austrittsöffnung und damit zu beträchtlicher Staubentwicklung führten. Noch bevor ein Erreichen des theoretischen Lockerungspunkts erkennbar gewesen wäre, musste der Versuch abgebrochen werden.

Um den Austrag von Partikeln über die Austrittsöffnung bei künftigen Versuchen zu vermeiden, wurde beschlossen, eine Absaugung am Reaktoraustritt anzubringen.



**Abbildung 31. Einfüllen des Testmaterials.**

Das Ziel dieses Versuchs wurde erreicht, da sowohl der Reaktor als auch die Messtechnik in Betrieb gesetzt wurden. Leider kam es zu keiner zufriedenstellenden Fluidisierung des Testmaterials.

Aufgrund der Gefahr einer Staubzuckerexplosion (ähnlich einer Mehlstaubexplosion) durch eine mögliche Zündquelle in den Rohrleitungen des Absaugungssystems wurde jedoch nun, anstatt des Staubzuckers, inertes Natriumsulfat als Testmaterial verwendet.

Beim ersten Versuch mit Natriumsulfat wurde eine Füllmenge von 650 g verwendet. Die Vorgangsweise dieses Versuchs war genau dieselbe wie beim Staubzuckerversuch.

Beim Versuch trat ein maximaler Bettdruckabfall von 18 hPa auf, bis es zu einem drastischen Abfall des Differenzdruckes auf 4 hPa kam und ein deutlicher Austrag des Testmaterials beobachtet werden konnte, Abb. 32.

Ein anschließender Blick in den Reaktor zeigte, dass sich ein beinahe bis auf den Düsenboden hinabreichender Kanal, Abb. 33, gebildet hatte, durch den die Luft nach Überschreiten eines bestimmten Luftmassenstroms ungehindert strömen konnte. Dieses Ergebnis ließ sich bei mehrmaligem Wiederholen des Versuchs mit vorangegangener Vergleichmäßigung der Schüttung reproduzieren, wobei zusätzlich eine zunehmende Verklumpung des Materials erkennbar wurde, vermutlich verursacht durch die Feuchtigkeitsaufnahme aus der Fluidisierungsluft, Abb. 33.

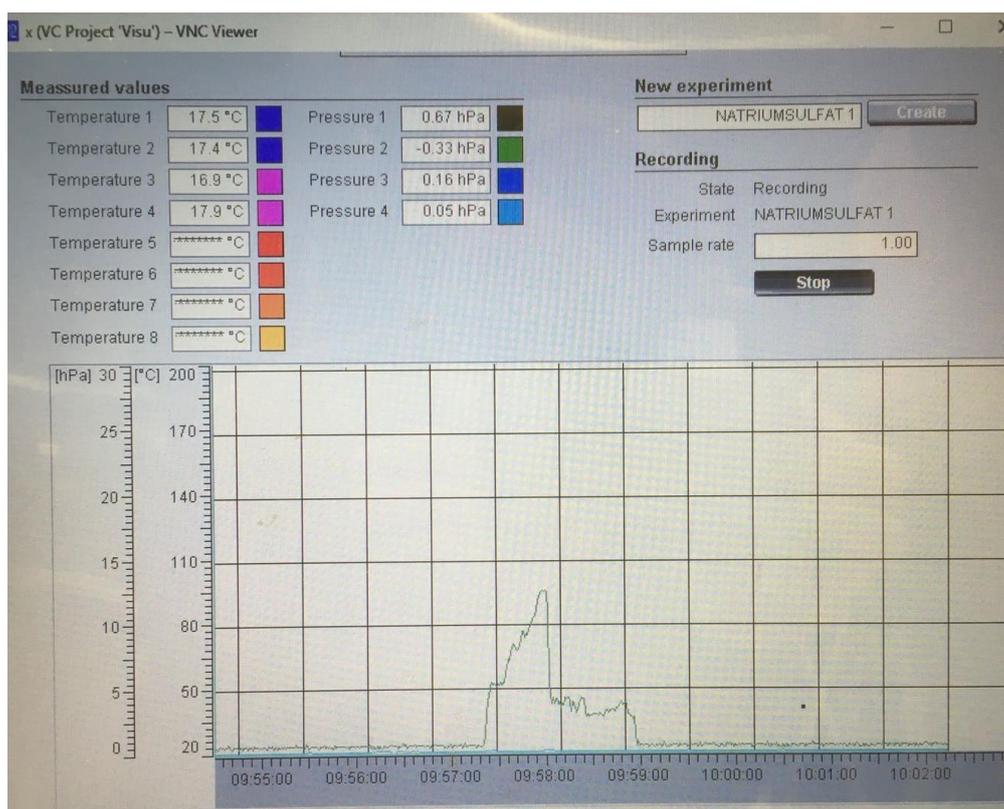
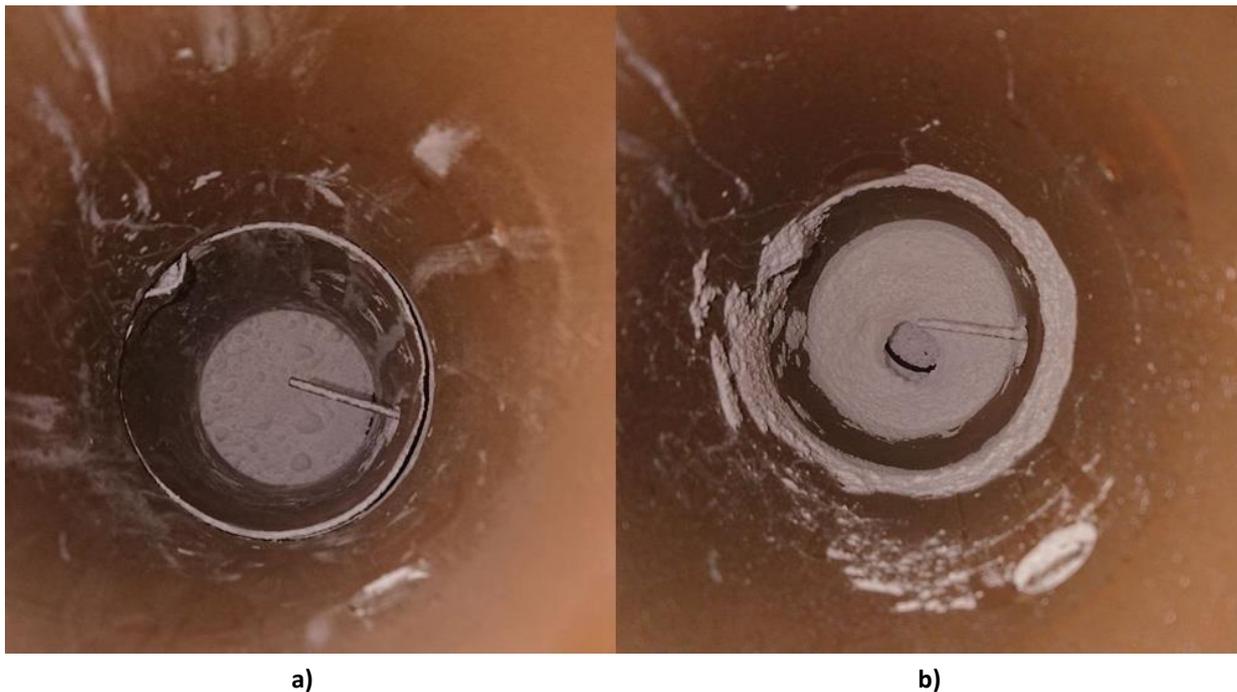


Abbildung 32. Diagramm des Druckverlaufs beim Fluidierungsversuch mit Natriumsulfat.

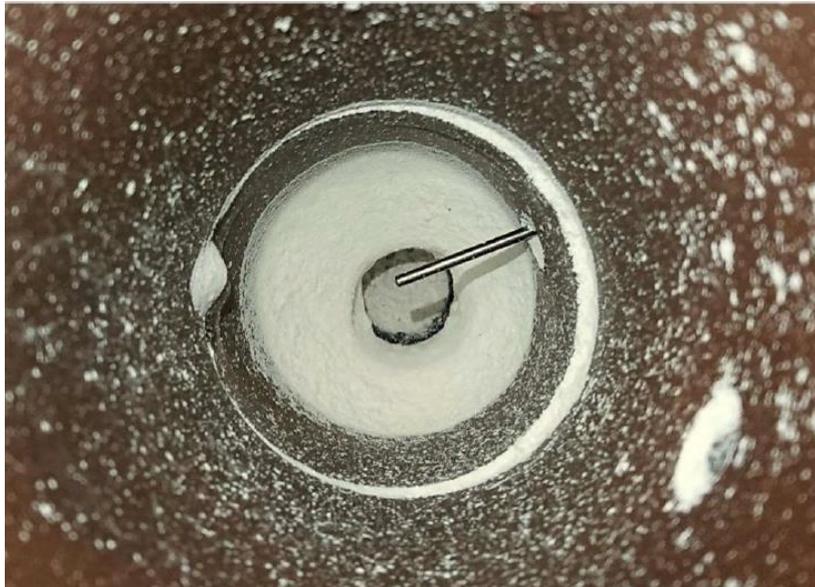


**Abbildung 33. a) Vor dem Versuch, Festbett. b) Nach dem Versuch, gebildeter Kanal.**

Aus dieser Beobachtung lässt sich ableiten, dass sich aufgrund hoher kohäsiver Kräfte zwischen den äußerst feinen Partikeln zunächst eine deutliche Anfangsverfestigung des Bettes bildete, bis diese mit Übersteigen eines bestimmten Differenzdruckes lokal zusammenbrach und sich ein durchgängiger Kanal formte, durch den der Luftmassenstrom fortan unter Mitnahme von Partikeln strömen konnte. Die zunehmende Verklumpung des Materials führte von Versuch zu Versuch zu einem höher werdenden Vordruck, welcher erforderlich war um das Bett zu durchströmen.

Als nächstes Testmaterial kam Kalziumoxalat-Monohydrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) zum Einsatz. Ursprünglich war das Kalziumoxalat-Monohydrat das ausgewählte Testmaterial für die Versuche. Zuerst wollte man Kalziumoxalat fluidisieren und danach, abhängig von den Ergebnissen, mit den Kalzinierungs- und Hydratisierungsversuchen fortsetzen.

Sofort zeigte sich ein, dem getesteten Natriumsulfat ähnliches Verhalten mit deutlicher Kanalbildung und hohem Materialaustrag bei geringen Luftmassenströmen. Aufgrund fehlender Informationen zum mittleren Partikeldurchmesser des verwendeten Testmaterials, konnte die vermeintliche Zuordnung zu Klasse C nach Geldart nicht überprüft werden.



**Abbildung 34. Kanalbildung bei Kalziumoxalat Monohydrat.**

Beim Fluidisierungsversuch von Kalziumoxalat war das Ergebnis aber nicht das zu erwartende. Das Kalziumoxalat klumpte genauso stark, wie das Natriumsulfat und es setzte wieder Kanalbildung ein, vgl. Abb. 34.

Die letzten drei Testmaterialien konnten nicht fluidisiert werden. Einer der Gründe liegt in der Materialgröße, da alle drei Testmaterialien sehr feinkörnig waren. Eine Fluidisierung solcher Materialien ist fast unmöglich, trotzdem weisen aber mehrere TCS-Materialien diesbezüglich ähnliche Eigenschaften auf. Deswegen war das nächste Testmaterial das Magnesiumhydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), auch ein relevantes Material für die Untersuchung neuer TCS-Materialien.

Für den Versuch mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wurde die Materialmenge zuerst berechnet, wie beim Staubzucker. Die Dichte des Materials beträgt  $2340 \text{ kg/m}^3$  und die berechnete Menge wiegt  $0,918 \text{ kg}$ .

Für die Versuche mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wurde mit derselben Vorgangsweise gewählt, wie bei den Experimenten davor. Beim ersten Versuch wurde der Luftstrom stufenweise von 0 bis  $20 \text{ Nm}^3/\text{h}$  gesteigert. Es wurde beobachtet, dass es dabei zu keiner Kanalbildung kam, d. h. das Material konnte fluidisiert werden.

Beim Versuch wurden Luftstrom und Druck beobachtet, besser gesagt der Druckverlauf in Abhängigkeit vom Luftmassenstrom. Man wollte feststellen, bei welchen Luftströmen das Material anfängt zu fluidisieren (Lockerungspunkt). Tabelle 9 zeigt die Daten des

Druckverlaufs und man kann erkennen, dass die Fluidisierung des Materials ab  $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  beginnt.

Der Druck steigt bis auf  $14,3 \text{ hPa}$  bei  $9 \text{ Nm}^3/\text{h}$  und dann ab  $10 \text{ Nm}^3/\text{h}$  gibt es einen Druckabfall von  $3$  bis  $6 \text{ hPa}$ . Das bedeutet, dass das Material komplett fluidisiert und in den Wirbelschichtzustand übergeführt werden konnte.

Luftstrom $\text{Nm}^3/\text{h}$	Druck $\text{hPa}$	Verhalten
2	2,3	Keine Fluidisierung
4	4,57	Keine Fluidisierung
5	5,99	Fluidisierung
6	7,82	Fluidisierung
7	10,3	Fluidisierung
8	11,8	Fluidisierung
9	14,3	Fluidisierung
10	3-6	Fluidisierung

**Tabelle 9. Druckverlauf beim  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Versuch.**

Aus dem Diagramm (Abb. 35) kann man den Druckverlauf beobachten. Der Druck weist den erwähnten Anstieg im Festbettbereich auf; sobald der Lockerungspunkt erreicht wird, erfolgt ein Druckabfall, da die kohäsiven Kräfte zwischen den Partikeln nicht mehr so stark sind und der Druck während der Fluidisierung relativ konstant bleibt, d. h. das Material befindet sich im Zustand der stationären Wirbelschicht.

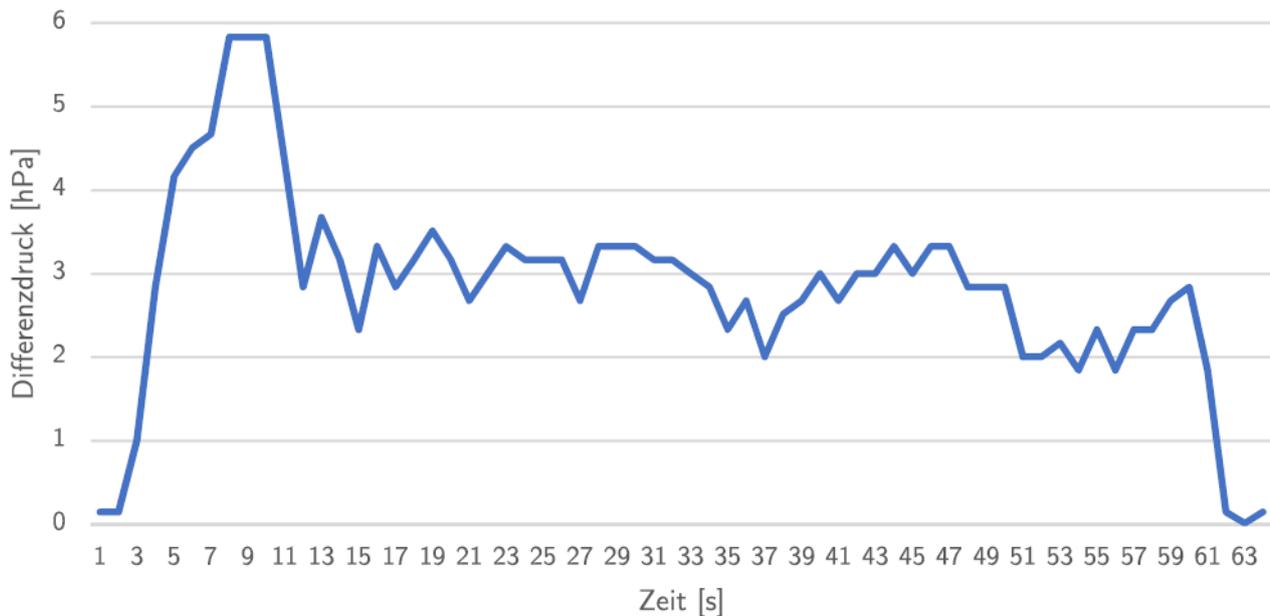


Abbildung 35. Verlauf des Differenzdruckes beim Fluidisierungsversuch von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

#### 4.4.1 Lockerungsgeschwindigkeit von $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Vergleicht man die gemessene Druckdifferenz mit jener, die idealerweise unter Vernachlässigung des hydrostatischen Druckverlustes im Fluid durch das Anheben des gesamten Bettes entstanden wäre, zeigt sich dass diese Werte nicht übereinstimmen. Schuld hierfür war vermutlich eine im Mittel zu feinkörnige Struktur des verwendeten Magnesiumhydroxid-Probenmaterials.

In der Folge wird die Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit durchgeführt, die den Übergang von der Festbettdurchströmung zur Wirbelschicht (unter Vernachlässigung einer Anfangsverfestigung) darstellt. Dazu wird der mittlere Partikeldurchmesser des Testmaterials mangels Herstellerdaten auf etwas  $20 \mu\text{m}$  geschätzt und die Kennwerte der Luft bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1,2 \text{ bar}$  genommen.

Die Archimedes-Zahl, Gleichung 9, welche das Verhältnis von Auftriebskraft zur Reibungskraft der Partikel beschreibt, lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{3v}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad (9)$$

$\rho_g$ ... Dichte des Fluids

$\rho_p$ ... Dichte der Partikel

$d_{sv}$ ... mittlerer Partikeldurchmesser

$\mu$ ... dynamische Viskosität des Fluids

$$Ar = \frac{1,428 \frac{kg}{m^3} \cdot (0,00002m)^3 \cdot \left(2,34 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} - 1,428 \frac{kg}{m^3}\right) \cdot \frac{9,81m}{s^2}}{\left(1,824 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot s}\right)^2} = 0,788$$

Daraus ergibt sich die theoretische Lockerungsgeschwindigkeit  $u_L$ :

$$u_L = \frac{\mu_g}{\rho_g \cdot d_{sv}} \cdot \left(\sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7\right) \quad (10)$$

$$u_L = \frac{1,824 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m}}{1,428 \frac{kg}{m^3} \cdot (0,00002)m} \cdot \left(\sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot 0,788} - 33,7\right) = 0,000305 \frac{m}{s}$$

Zur Kontrolle der Gültigkeit der obigen Abschätzungsformel wird die Reynolds-Zahl berechnet:

$$Re = \frac{u_L \cdot \rho_g \cdot d_{sv}}{\mu_g} \quad (11)$$

$$Re = \frac{0,000305 \frac{m}{s} \cdot 1,428 \frac{kg}{m^3} \cdot (0,00002)m}{1,824 \cdot 10^{-5} \frac{kg}{m \cdot s}} = 4,776 \cdot 10^{-4}$$

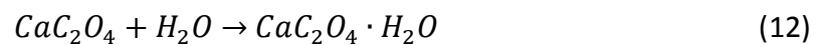
Die Reynolds-Zahl liegt somit knapp außerhalb des von  $Re = 0,001$  bis  $Re = 4000$  reichenden Gültigkeitsbereichs der Abschätzungsformel.

Dennoch lässt sich feststellen, dass derartig niedrige Geschwindigkeiten nicht erreicht werden konnte, da aufgrund der beträchtlichen Kohäsionskräfte zwischen den feinkörnigen Partikeln hohe Vordrücke zum Durchbrechen der Anfangsverfestigung nötig waren.

## 4.5 Stöchiometrische Wassermenge

Das ausgewählte Material zur Untersuchung ist, wie bereits erwähnt, das Kalziumoxalat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ). Um die erforderliche Wassermenge, welche für die Hydratisierung zuzuführen ist zu bestimmen, wurden folgende stöchiometrische Berechnungen durchgeführt.

Es wird von der Reaktionsgleichung und der molaren Masse der Edukte ausgegangen, um die stöchiometrische Wassermenge zu berechnen.



$$M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 40,078 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 2(12,011) \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 4(15,999) = 128,096 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 1,008 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 15,999 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 40,078 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 2(12,011) \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 4(15,999) + 2 \times 1,008 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 15,999 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$M_{\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 146,111 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CaC}_2\text{O}_4}} = \frac{18,015 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{146,111 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \frac{x}{1 \text{ kg}}$$

$$x = 0,123 \text{ kg}$$

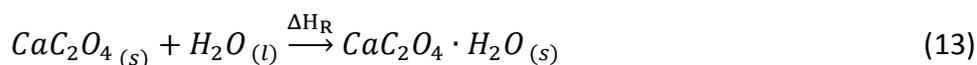
Die Berechnung zeigt, dass für ein 1 kg Kalziumoxalat 0,123 kg Wasser erforderlich sind um die Hydratisierung stöchiometrisch durchzuführen.

## 4.6 Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  gibt den Energieumsatz bei der Reaktion an, d. h. die Wärme (Energie), die durch die Reaktion freigesetzt wird oder zugeführt werden muss, je nach dem, ob man den Wärmefreisetzungs- oder den Speichervorgang betrachtet. Die Reaktionsenthalpie ist immer die Differenz der Enthalpie der Produkte und der Edukte.

Der Ausgangspunkt zur Berechnung der Reaktionsenthalpie ist die Reaktionsgleichung, vgl. Glg. 13, wo die Produkte und Edukte identifiziert werden können. Es ist auch wichtig den Aggregatzustand der Stoffe zu kennen, da unterschiedliche Aggregatzustände unterschiedliche Bildungsenthalpien und damit Reaktionsenthalpien verursachen. So z. B. besitzt Wasser, im gasförmigen Zustand eine Standardbildungsenthalpie von  $-241,8 \text{ kJ/mol}$  und im flüssigen Zustand  $-285,84 \text{ kJ/mol}$ .

Reaktionsenthalpie bei der Verwendung von flüssigem Wasser:



Bildungsenthalpie der Produkte und Edukte

- $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$ :  $-1360,6 \text{ kJ/mol}$
- $\text{H}_2\text{O}(l)$ :  $-285,848 \text{ kJ/mol}$
- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(s)$ :  $-1674,9 \text{ kJ/mol}$

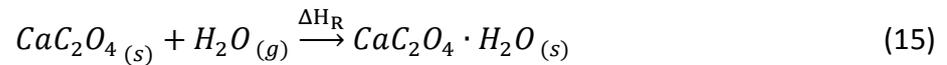
$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_{f, \text{Produkte}}^0 - \sum \Delta H_{f, \text{Edukte}}^0 \quad (14)$$

$$\Delta H_R^0 = \left( -1674,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left( -1360,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 285,848 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

$$\Delta H_R^0 = -28,452 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die Reaktionsenthalpie unter Verwendung von flüssigem Wasser beträgt daher  $-28,852 \text{ kJ/mol}$ .

Reaktionsenthalpie bei der Verwendung von Dampf:



- $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$ : -1360,6 kJ/mol
- $\text{H}_2\text{O} (g)$ : -241,8 kJ/mol
- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} (s)$ : -1674,9 kJ/mol

$$\Delta H_R^0 = \left( -1674,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left( -1360,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 241,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$$

$$\Delta H_R^0 = -72,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Mit der Verwendung von Wasser im gasförmigen Zustand beträgt die Reaktionsenthalpie -72,5 kJ/mol. Man kann erkennen, dass beide Reaktionen exotherm (negatives Vorzeichen) sind. Wichtig zu erwähnen ist, dass die Verwendung von Wasser im gasförmigen Zustand einen größeren Energieumsatz bei der Reaktion aufweist, also circa 2,5 mal mehr als bei der Verwendung von Wasser im flüssigen Zustand.

## 5 Diskussion und Vorschlag für weiterführende Experimente

Im Zuge dieser Arbeit wurden drei Hauptaufgaben durchgeführt:

- Wassereinspritzungsversuche,
- Aufbau eines Versuchsreaktors und
- Fluidisierungsversuche.

Der Zweck dieser Hauptaufgaben war die experimentelle Untersuchung von Magnesiumoxid und Kalziumoxalat-Monohydrat als potentielle TCS-Materialien.

Bei den Wassereinspritzungsversuchen wurde versucht das Magnesiumoxid durch die Einspritzung von zerstäubtem Wasser zu hydratisieren. Damit konnte das Potential der Wasser-direkt-Eindüsung in der Wirbelschicht untersucht werden.

Am Anfang sollte drei Parameter variiert werden:

- die Vorheiztemperatur,
- der Wasserstrom und
- die Korngröße des Materials.

Da bei den ersten Versuchen bei 80 °C mit einem Wassermassenstrom von 20 und 100 g/min keine Reaktion stattfand, mussten die geplanten Versuche modifiziert werden. Ziel war nun abzuklären, ob eine zweckmäßige Hydratisierung in der Wirbelschicht erfolgen kann. Dafür wurden mehrere Versuche mit unterschiedlichen Parametern und Maßnahmen durchgeführt.

Die erste Maßnahme war eine Wassermassenstromerhöhung auf 100 g/min. Hinsichtlich des Temperaturverlaufs wurde kein Temperaturanstieg beobachtet, im Gegenteil die Temperatur nahm während der Wassereinspritzung ab.

Zur Vermeidung des Temperaturabfalls wurde das Wasser für weitere Versuche bis auf 80 und 90 °C vorgewärmt. Außerdem wurden weitere Betriebsparameter verändert; wie die Reduktion des Sprühdruks, und des Luftmassenstroms sowie die weitere Erhöhung des Wassermassenstroms.

Die Analyse der Proben und die Auswertung der Temperaturverlaufsdiagramme zeigten, dass alle durchgeführten Versuche nicht den gewünschten Erfolg brachten. Da bislang keine Reaktion festgestellt werden konnte, liegt der Schluss nahe, dass der Grund dafür die Verdampfung des Wassers sein könnte. Da die Temperatur im Reaktor auf 80 °C eingestellt wurde, war das Ergebnis eine sehr trockene (überhitzte) Luft, die eine schnelle Wasserverdampfung förderte.

Als Maßnahme gegen die Wasserverdampfung wurde die Temperatur der Luft im Reaktor von 80 auf 40 °C bzw. Raumtemperatur (20 °C) abgesenkt. Das Wasser wurde auf bis zu 90 °C vorgewärmt. Beim fünften Versuch reagierte das Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid bildete sich. Nach dem Experiment war das Material sehr feucht und patzig. Es konnte nicht festgestellt werden, ob die Reaktion im Reaktor oder wegen des Wasserüberschusses, im Bodenbereich des Reaktors nach Versuchsende stattgefunden hatte. Eine Temperaturerhöhung als Zeichen für den Hydratisierungsvorgang konnte nicht beobachten werden.

Nach den Versuchen wurde eine Analyse durchgeführt, um zu zeigen, welchen Einfluss die Verdampfung des Wassers auf den Reaktionsablauf hat. Die Ergebnisse zeigten, dass bei den ersten fünf Versuchen das Wasser tatsächlich verdampfte, wodurch wegen des niedrigen Partialdrucks in der Gasphase eine Reaktion verhindert wurde. Nur bei den Versuchen 6 und 7 trat keine Wasserverdampfung auf.

Für fortführende Versuche wird empfohlen die Betriebsparameter von Versuch 7 zu verwenden:

- Massenstrom 120 g/min,
- Luftmassenstrom 250 m<sup>3</sup>/h,
- Lufttemperatur 20 °C,
- Wassertemperatur 90 °C,
- Sprühdruk 0,8 bar,
- Korngröße 0,5-1 mm.

Aus den bisherigen Erfahrungen kann empfohlen werden die Wassermenge in einem Bereich der 2-5 fach erforderlichen Menge zu halten. In diesem Bereich kann eine Verdampfung vermeiden werden. Basierend auf diesen Parameter sollten Versuche mit grobkörnigerem Material durchgeführt werden.

Alle Versuche wurden mit der Düse durchgeführt, die im unteren Teil des Reaktors platziert ist. Die Wirbelschichtanlage ermöglicht es, dass die Düse umgestellt werden kann. Damit

---

könnte untersucht werden, ob die Düse im oberen Teil des Reaktors einen positiven Einfluss bei der Suche nach den richtigen Betriebsparametern hat.

Beim Aufbau des Versuchsreaktors wurde ein Reaktor aus bestehenden Komponenten in für den Zweck abgewandelter Form wiederaufgebaut. Die für den Betrieb des Reaktors erforderlichen messtechnischen Komponenten mussten kalibriert, verbaut und getestet werden. Für die Messtechnik wurden Differenzdrucksensoren, Pt 100-Elemente, eine Messkarte und der VNC-Viewer als Software benutzt.

Für die Fluidisierungsversuche wurden Staubzucker, Natriumsulfat, Kalziumoxalat Monohydrat und Magnesiumhydroxid als Schüttgutmaterial verwendet, da alle diese Materialien Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften aufweisen. All die genannten Materialien erwiesen sich aufgrund ihrer zu geringen mittleren Korngröße als ungeeignet für das Erreichen eines klar erkennbaren Fluidisierungszustandes.

Bei den Fluidisierungsversuchen sollte das Kalziumoxalat getestet werden, es zeigte sich aber, dass dieses Material stark zur Kanalbildung neigt und nicht fluidisiert werden kann. Das einzige getestete Material, das bei der Durchströmung wirbelschichtähnliches Verhalten zeigte, war das Magnesiumhydroxid.

Für zukünftige Versuche sollte daher grobkörnigeres Material verwendet werden, das eine entsprechende Fluidisierung ermöglicht.

Laut der Klassifikation der Schüttgüter nach Geldart gehören alle getesteten Materialien zu der Gruppe C, die in sehr kohäsiv sind, weshalb die Fluidisierung dieser Materialien extrem schwierig ist, da sie zu Kanalbildung neigen. In den Fällen, in denen eine Fluidisierung erforderlich ist, kann diese durch mechanisches Rühren oder Vibrieren verbessert werden.

Der aktuelle Versuchsreaktor hat keine Einbringöffnung, die weder die Abführung des verwendeten Materials noch die Reinigung ermöglichen könnte. Eine mögliche Lösung wäre eine Seitenöffnung im unteren Teil des Moduls.

# Formelzeichen

## Symbole:

Symbol	Einheit	Größe, Bezeichnung
$Ar$		Archimedes-Zahl
$c_p$	kJ/kgK	spez. Wärmekapazität
$d_R$	cm	Reaktordurchmesser
$d_{sv}$	m	mittlerer Partikeldurchmesser
$g$	m/s <sup>2</sup>	Gravitation
$h$	cm	Füllhöhe des Materials im Inneren des Reaktors
$m$	kg	Masse
$Q_{sp}$	kJ/kgK	gespeicherte Wärme
$Re$		Reynolds-Zahl
$\mu_g$	kg/ms	dynamische Viskosität des Fluids
$u_L$	m/s	Lockerungsgeschwindigkeit
$\Delta h_f$	kJ/kg	Schmelzenthalpie
$\Delta H_R$	kJ/mol	Reaktionsenthalpie
$\vartheta$	°C	Temperatur
$\rho_g$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte des Fluids
$\rho_p$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte der Partikel

---

# Literaturverzeichnis

[1] Spencer Dale. BP Statistical Review of World Energy. Review in the field of energy economics, Nr. 66<sup>th</sup>, Pureprint Group Limited, 2017.

[2] H. Schaefer. Energiespeicherung zur Leistungssteuerung. VDI Berichte; 652, VDI Verlag, Düsseldorf, 1987.

[3] M. Kleimaier. Energiespeicherung für elektrische Netze. VDI Berichte; 1404, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.

[4] F. Ausfelder und C. Beilmann. Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung. DOI: 10.1002/cite.201400183, Wiley-VCH Verlag, 2015.

[5] R. Kübler, N. Fisch. *Wärmespeicher*. TÜV-Verlag, Köln, 3. Auflage, 1998.

[6] Luisa F. Cabeza. *Advances in Thermal Energy Storage Systems*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2015.

[7] Kerskes, H / Bertsch, F./ Mette, B. / Wörner, A. Thermochemische Energiespeicher. Übersichtsbeitrag, Chemie Ingenieur Technik, Willey-VCH Verlag Weinheim, 2011.

[8] M. Jakobi und S. Dvorak. Restwärmenutzung im Fahrzeuge durch thermochemische Energiespeicher. Forschungsvorhaben: R962 (2012), R 963 (2012), Wien, 2015.

[9] Schölkopf Wolfgang. *Statusseminar Thermische Energiespeicherung*. Akademischer Verlag München, München, 1993.

[10] Johannes Widhalm. *Die thermochemische Energiespeicherung bezogen auf realitätsnahe Anwendungsfälle*. Dissertation, Technische Universität Wien, 2016.

[11] Erwin Müller-Erlwein. *Chemischen Reaktionstechnik: Chemische Reaktionstechnik*. Teubner, Wiesbaden, 2 edition, 2007.

[12] Jens Hagen. *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*. Wiley, Weinheim, 1 edition, 2004.

- 
- [13] Daniel S. Christen. *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik-Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2010.
- [14] Hermann Hofbauer. *Wirbelschichttechnik*. TU-Wien, Wien, 2012.
- [15] Ulbricht Mathias. Chemische Reaktionstechnik ii: Kapitel 4 Klassifizierung Chemischer Reaktoren: Uni Duisburg - Essen. *Skriptum*, 2011.
- [16] M. Deutsch, Danny. Müller und A. Werner. Systematic search algorithm for potential thermochemical energy store systems. *Applied Energy*, 183, (0306-2619): 113-120, 2016.
- [17] Knoll, Christian, et al. Probing cycle stability and reversibility in thermochemical energy storage –  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as perfect match. *Applied Energy*, 2017, 187.
- [18] Multifunktionelle Labor-Wirbelschicht-Anlage A-WT 25. *Datenblatt: A-WT 25d/03*. UID-Nr.: ATU 24886407, Firmenbuch-Nr.: 108821 g – Wels, DVR-Nr.: 0469670.
- [19] Binder, Franz. *Aufbau und Inbetriebnahme einer druckaufgeladenen Labor-Wirbelschichtanlage, Diplomarbeit*. Wien: Institut für Technische Wärme, Technische Universität, Wien, 2002.
- [20] Honeywell Inc. *Honeywell-Katalog*. Sensig and Control, Freeport, Illinois 61032.

# Anhang

Anhang 1. Tabelle der entnommenen Proben.

Entnommene Proben										
Probe	Material	Lufttemperatur °C	Nach oder vor der Reaktion	Korngröße mm	Wassermassenstrom g/min	Wassermenge g	Luftmassenstrom m³/h	Versuchsdauer Std.	Sprühdruck bar	Temperatur des eingebrachten Wassers °C
1	MgO	80	vor	0,5 - 1	9 20	900	450		1,8	Raumtemperatur 20
2	MgO	80	nach	0,5 - 1	9 20	900	450	0,5 1	1,8	Raumtemperatur 20
3	MgO	80	vor	0,5 - 1	100	2 430 5 x fach	450		1,8	Raumtemperatur 20
4	MgO	80	vor	0,5 - 1	100	2 430 5 x fach	450	1,5	1,8	Raumtemperatur 20
5	MgO	80	vor	0,5 - 1	100	4 460 10 x fach	340	1,5	1	80
6	MgO	80	nach	0,5 - 1	100	4 460 10 x fach	340	1,5	1	80
7	MgO	40	vor	0,5 - 1	100	4 460 10 x fach	300	1,5	1	90
8	MgO	40	nach	0,5 - 1	100	4 460 10 x fach	300	1,5	1	90
9	MgO	Raumtemperatur 20	vor	0,5 - 1	120	4 460 10 x fach	250	1,5	0,8	90
10	MgO	Raumtemperatur 20	nach	0,5 - 1	120	4 460 10 x fach	250	1,5	0,8	90
11	MgO	Raumtemperatur 20	vor	0,5 - 1	120	900	250	1,5	0,8	90
12	MgO	Raumtemperatur 20	nach	0,5 - 1	120	900	250	1,5	0,8	90

Anhang 2. Bilder des Gerüstaufbaus.



Anhang 3. Bilder des Zusammenbaus des Reaktors.



Luftherhitzer und Düsenboden auf dem Gerüst eingehängt.



Steigrohr: Festschrauben der restlichen Module.

## Anhang 4. Messwerte für beide Sensortypen

T+J28:K57yp 142 (Nr. 2-4):

Ausgangssp. [V]	Druckdifferenz [hPa]
1,00	0,68
1,01	1,35
1,02	2,02
1,03	2,68
1,04	3,35
1,05	4,02
1,06	4,68
1,07	5,35
1,08	6,01
1,09	6,68
1,10	7,35
1,11	8,01
1,12	8,68
1,13	9,35
1,14	10,01
1,15	10,68
1,16	11,34
1,17	12,01
1,18	12,68
1,19	13,34
1,20	14,01
1,21	14,67
1,22	15,34
1,23	16,01
1,24	16,67
1,25	17,34
1,26	18,01
1,27	18,67
1,28	19,34
1,29	20,00
1,30	20,67
1,31	21,34
1,32	22,00
1,33	22,67

Typ 164 (Nr. 5-6):

Ausgangssp. [V]	Druckdifferenz [hPa]
1,00	0,08
1,05	0,32
1,10	0,57
1,15	0,82
1,20	1,06
1,25	1,31
1,30	1,55
1,35	1,80
1,40	2,04
1,45	2,29
1,50	2,54
1,55	2,78
1,60	3,03
1,65	3,27
1,70	3,52
1,75	3,76
1,80	4,01
1,85	4,26
1,90	4,50
1,95	4,75
2,00	4,99
2,05	5,24
2,10	5,49
2,15	5,73
2,20	5,98
2,25	6,22
2,30	6,47
2,35	6,71
2,40	6,96
2,45	7,21
2,50	7,45
2,55	7,70
2,60	7,94
2,65	8,19

---

1,34	23,34	2,70	8,44
1,35	24,00	2,75	8,68
1,36	24,67	2,80	8,93
1,37	25,33	2,85	9,17
1,38	26,00	2,90	9,42
1,39	26,67	2,95	9,66
1,40	27,33	3,00	9,91
1,41	28,00	3,05	10,16
1,42	28,66	3,10	10,40
1,43	29,33	3,15	10,65
1,44	30,00	3,20	10,89
1,45	30,66	3,25	11,14
1,46	31,33	3,30	11,38
1,47	32,00	3,35	11,63
1,48	32,66	3,40	11,88
1,49	33,33	3,45	12,12
1,50	33,99	3,50	12,37
1,51	34,66	3,55	12,61
1,52	35,33	3,60	12,86
1,53	35,99	3,65	13,11
1,54	36,66	3,70	13,35
1,55	37,33	3,75	13,60
1,56	37,99	3,80	13,84
1,57	38,66	3,85	14,09
1,58	39,32	3,90	14,33
1,59	39,99	3,95	14,58
1,60	40,66	4,00	14,83
1,61	41,32	4,05	15,07
1,62	41,99	4,10	15,32
1,63	42,65	4,15	15,56
1,64	43,32	4,20	15,81
1,65	43,99	4,25	16,06
1,66	44,65	4,30	16,30
1,67	45,32	4,35	16,55
1,68	45,99	4,40	16,79
1,69	46,65	4,45	17,04
1,70	47,32	4,50	17,28
1,71	47,98	4,55	17,53
1,72	48,65	4,60	17,78

1,73	49,32
1,74	49,98
1,75	50,65
1,76	51,32
1,77	51,98
1,78	52,65
1,79	53,31
1,80	53,98
1,81	54,65
1,82	55,31
1,83	55,98
1,84	56,65
1,85	57,31
1,86	57,98
1,87	58,64
1,88	59,31
1,89	59,98
1,90	60,64

4,65	18,02
4,70	18,27
4,75	18,51
4,80	18,76
4,85	19,00
4,90	19,25
4,95	19,50
5,00	19,74
5,05	19,99
5,10	20,23
5,15	20,48
5,20	20,73
5,25	20,97
5,30	21,22
5,35	21,46
5,40	21,71
5,45	21,95
5,50	22,20
5,55	22,45
5,60	22,69
5,65	22,94
5,70	23,18
5,75	23,43
5,80	23,68
5,85	23,92
5,90	24,17
5,95	24,41
6,00	24,66
6,05	24,90
6,10	25,15
6,15	25,40
6,20	25,64
6,25	25,89
6,30	26,13

Anhang 5. Bilder des Einbaus der Sensoren.

