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

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

DIPLOMARBEIT

Erstellung eines Simulationsmodells zur Untersuchung von thermochemischen Speicherprozessen in einem Wirbelschichtreaktor

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades
eines Diplomingenieurs

unter Anleitung von
Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Andreas Werner

eingereicht an der Technischen Universität Wien,
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von
Georg Kanitschar
Seidengasse 13/8
1070 Wien

Wien, im Februar 2013

Vorwort

Ich danke meinen Eltern, meinen Schwestern, Nichten und dem ganzen Rest, meinen Freunden, meinen Studienkollegen, meinen beiden Betreuern und vor allem meiner Yvi.

Kurzfassung

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde ein Reaktormodell im Simulationsprogramm „IPSEpro“ erstellt, um thermochemische Speicherprozesse (TCSP) untersuchen zu können. Als Speichermedien wurden Calciumhydroxid und Magnesiumhydroxid bzw. Calciumoxid und Magnesiumoxid betrachtet. Das Ziel des Modells ist es, Energieaufwand und Wirkungsgrad von TCSP in verschiedenen Prozessarchitekturen abschätzen zu können.

Als Reaktor wurde eine Wirbelschicht ausgewählt. Diese weist ausgezeichnete Wärme- und Stoffübergangseigenschaften auf und kann weiters für die Reaktionstechnik als idealer Rührkessel angesehen werden. Aufgrund dieser Eigenschaften ist eine Modellbildung mit guter Aussagekraft bei gleichzeitig kurzer Rechenzeit möglich. Um in der Anwendung größtmögliche Flexibilität zu gewährleisten, ist das Modell mit der PGP-Library von „IPSEpro“ kompatibel.

In dieser Arbeit wird die Modellbildung erläutert, sowie das Modell an Beispielprozessen angewandt und diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **4**

2.1 Thermochemische Feststoffspeicher (TCS) 4

2.1.1 Charakterisierung 4

2.1.2 Reaktivität $MgO/Mg(OH)_2$ 5

2.1.2.1 Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ 5

2.1.2.2 Hydratisierung von MgO 6

2.1.3 Reaktivität $CaO/Ca(OH)_2$ 6

2.1.3.1 Hydratisierung von CaO 6

2.1.3.2 Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ 7

2.1.4 Ermittlung der Reaktionsenthaplie 8

2.2 Gas - Feststoffeaktionen am Partikel 8

2.3 Der kontinuierliche ideale Rührkessel 9

2.4 Berechnung der Wirbelschicht 12

2.4.1 Wärmetauscherabschätzung in der Wirbelschicht 14

3 Anwendung in „IPSEpro“ **18**

3.1 Aufbau von „IPSEpro“ 18

3.1.1 Process Simulation Environment (PSE) 18

3.1.1.1 Global Object 18

3.1.1.2 Connections 20

3.1.1.3 Units 20

3.1.2 Aufbau einer Simulation 21

3.2 Modelle für TCSP 22

3.2.1 Feststoffmodelle 24

3.2.2 Modellierung des Wirbelschichtreaktors 26

3.2.2.1 Beschreibung des Quellcodes des Wirbelschichtreaktors . . 28

3.2.2.2 Beschreibung des Quellcodes des Feststoffstroms 39

3.2.2.3 Beschreibung des Quellcodes des Feststoffwärmetauschers 41

4 Parameterstudien **42**

4.1 Hydratisierung von MgO 42

4.2 Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ 46

4.3 Hydratisierung von CaO 50

4.4 Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ 52

5 Zusammenfassung und Ausblick **55**

Abbildungsverzeichnis

1 Prozessschema eines thermochemischen Speicherkreislaufes (Fellner 2012) . 1

2 Prinzip der thermochemischen Energiespeicherung (Kato 2011) 2

3 Einstellungsmöglichkeiten für das „Global Object“ „Dust“ 19

4 Beispiel der Einstellungsmöglichkeiten für eine „Connection“ 20

5 Eine „Unit“ inklusive Einstellungen 21

6 PSE mit geladener Modellbibliothek 22

7 Beispiel für ein fertiges Simulationsmodell („IPSEpro“ Demo File Dampfkraftprozess) 22

8 Beispiel für ein „Global Object“ („IPSEpro“ Demo File Dampfkraftprozess) 23

9 Icon und Elemente des Wirbelschichtmodells im „Model Development Kit“ 27

10 Aufbau der Simulation der Hydratisierung von MgO in „IPSEpro“ 43

11 Aufbau der Simulation der Hydratisierung von MgO in „IPSEpro“, inklusive „Settings“ 44

12 Definition der Gaszusammensetzung für die Hydratisierung von MgO . . . 45

13 Abhängigkeit von Verweilzeit und Wirkungsgrad von der Temperatur bei der Hydratisierung von MgO 45

14 Aufbau der Simulation der Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ in „IPSEpro“ . 47

15 Einstellungen der Simulation der Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ in „IPSEpro“ 48

16 Abhängigkeit von Verweilzeit und Wirkungsgrad von der Temperatur bei der Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ 49

17 Aufbau der Simulation der Hydratisierung von CaO in „IPSEpro“ 51

18 Aufbau der Simulation der Hydratisierung von CaO in „IPSEpro“, inklusive gewählten Einstellungen 52

19 Abhängigkeit von Verweilzeit und Wirkungsgrad von der Temperatur bei der Hydratisierung von CaO 52

20 Aufbau der Simulation der Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ in „IPSEpro“ . 54

21 Aufbau der Simulation der Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ in „IPSEpro“, inklusive gewählten Einstellungen 55

22 Abhängigkeit von Verweilzeit und Wirkungsgrad von der Temperatur bei der Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ 55

Tabellenverzeichnis

1 Zustandsgrößen in der Rohrleitung zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten Wasser-Rohrwand 15

2 Wärmeübergangskoeffizienten zur Abschätzung der Wärmetauscherfläche . 17

3 Beschreibung der Elemente des Wirbelschichtmodells 28

4 Vorgabe für den Abgasstrom 46

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a	m^2/s	Temperaturleitfähigkeit
A	m^2	Querschnittsfläche der Wirbelschicht
$A - H$	–	Koeffizienten der Shomate-Gleichung
A_1	m^2	Innenfläche Wärmetauscherrohr
A_2	m^2	Außenfläche Wärmetauscherrohr
A_m	m^2	mittlere Fläche des Wärmetauscherrohres
A_{WT}	m^2	Wärmetauscherfläche
Ar	–	Archimedeszahl
$c_{A,0}$	mol/l	Eingangskonzentration des Stoffes A
c_i	mol/l	Konzentration der Spezies i
d_1	m	Innendurchmesser
d_2	m	Außendurchmesser
d_m	m	mittlerer Durchmesser
d_{sv}	m	Sauterdurchmesser
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
h_{solid}^{in}	kJ/mol	Enthalpie Feststoff am Eingang
h_{solid}^{out}	kJ/mol	Enthalpie Feststoff am Ausgang
H^0	kJ/mol	Bildungsenthalpie
$H_{298.15}^0$	kJ/mol	Bildungsenthalpie bei 25°C
ΔH^0	kJ/mol	Standardreaktionsenthalpie
H_L	m	Höhe am Lockerungspunkt
k	1/s	Reaktionskonstante
k_{therm}	W/m^2K	Wärmedurchgangskoeffizient
l	m	Länge Wärmetauscherrohr
$\dot{m}$	kg/s	Massenstrom
M	kg/kmol	(mittlere) molare Masse
M_B	kg	stationäre Bettmasse
M_i	kg/kmol	molare Masse der Spezies i
$\dot{n}_{A,0}$	mol/s	eingehender Molenstrom des Stoffes A
$\dot{n}_A$	mol/s	ausgehender Molenstrom des Stoffes A
$\dot{n}_{solid}$	mol/s	Molenstrom Feststoff
Nu_∞	–	Nusseltzahl
p	Pa	Druck (allgemein)
p_{H_2O}	Pa	Partialdruck Wasser
P_{eq}	Pa	Gleichgewichtsdruck
Δp	Pa	Druckverlust
P	Pa	Druck
Pr	–	Prandtlzahl
$\dot{Q}_h$	kW	Wärmestrom
$\dot{Q}_{trans}$	kW	Wärmestrom

(wird fortgesetzt)

Zeichen	Einheit	Bedeutung
r_A	mol/s*m^3	Reaktionsrate des Stoffes A
R	J/molK	universelle Gaskonstante
Re	–	Reynoldszahl
t	s	Zeit
Δt	s	Zeitschrittweite
t	k/1000	Temperatur
T	K	Temperatur (allgemein)
T_{eq}	K	Gleichgewichtstemperatur
ΔT	K	Temperaturdifferenz
$T_{H_2O}^{in}$	K	Wassertemperatur am Eingang
$T_{H_2O}^{out}$	K	Wassertemperatur am Ausgang
T_{Bett}	K	Temperatur im Wirbelbett
T_M	K	mittlere Temperatur
T_{H_2O}	K	Wassertemperatur
u	m/s	Strömungsgeschwindigkeit
U_L	m/s	Lockerungsgeschwindigkeit
U^{real}	m/s	real ausgeführte Geschwindigkeit
V	m^3	Reaktionsvolumen
$\dot{V}_0$	m^3/s	eingehender Volumenstrom
$\dot{V}_G$	m^3/s	Gasvolumenstrom am Betriebspunkt
w_i	kg/kg	Massenanteil der Spezies i
X	–	Umsatz
y_i	mol/mol	Molanteil der Spezies i
α_1	W/m^{2}K	Wärmeübergangskoeff. Rohrinnenwand
α_2	W/m^{2}K	Wärmeübergangskoeff. Rohraußenwand
α_{max}	W/m^{2}K	maximaler Wärmeübergangskoeffizient
δ	m	Rohrdicke
ϵ_L	–	Porosität am Lockerungspunkt
λ	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
λ_{St}	W/mK	Wärmeleitfähigkeit Stahl
$\Delta\Theta_m$	K	mittlere Temperaturdifferenz
μ	Pa*s	dynamische Viskosität
ν	m^2/s	kinematische Viskosität
ξ	–	Strömungsbeiwert
ρ_p	kg/m^3	Feststoffdichte
ρ_g	kg/m^3	Gasdichte
τ	s	Verweilzeit
ϕ	–	allgemein eine Zustands- bzw. physikalische Größe

Index	Bedeutung
Al_2O_3	Aluminiumoxid
CaO	Calciumoxid
$Ca(OH)_2$	Calciumhydroxid
g	Gas
G	Gas
H_2O	Wasser
i	Platzhalter für passende Aufzählung
in	eingehend
MgO	Magnesiumoxid
$Mg(OH)_2$	Magnesiumhydroxid
out	ausgehend
p	Partikel
s	fest
$solid$	fest
St	Stahl
$trans$	Übertragung

1 Einleitung

Bei Prozessen in der Zementindustrie sowie bei der thermischen Energiebereitstellung fallen oft erhebliche Abwärmeströme an, die mit konventionellen Methoden nicht immer genutzt werden können. Dies betrifft insbesondere Wärmeströme unter 300°C . Die Nutzung als Wärmequelle für Fernwärmenetze ist im ländlichen Raum aufgrund der Entfernungen schwer möglich, beziehungsweise mit sehr hohen Kosten verbunden.

Eine Möglichkeit diese Abwärmeströme dennoch zu nutzen ist die thermochemische Energiespeicherung (TCS). Dabei wird ein Feststoff durch einen Wärmestrom in einen energetisch höheren Zustand gebracht. Diese Form ist idealerweise anschließend leicht lager- und transportierbar. Diese gespeicherte Energie kann anschließend bei einem Verbraucher durch umkehren des chemischen Prozesses freigesetzt und genutzt werden. Ein derartiger Prozess ist schematisch in Bild 1 zu sehen.

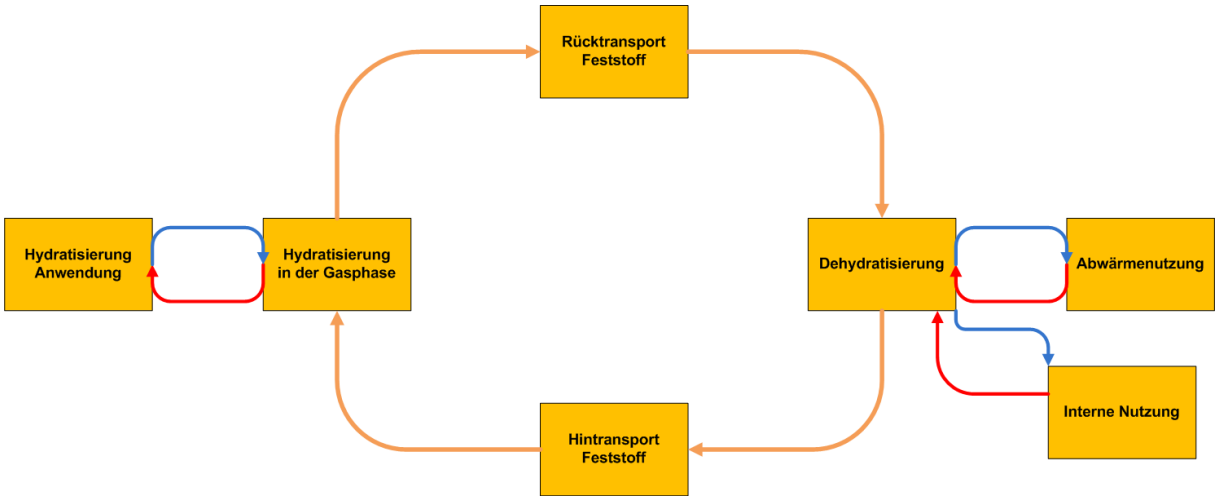

Bild 1: Prozessschema eines thermochemischen Speicherkreislaufes (Fellner 2012)

Der prinzipielle Ablauf der thermochemischen Energiespeicherung ist in Bild 2 dargestellt. Die Temperaturniveaus sind dabei ebenso wie die eingesetzten Stoffe Gegenstand laufender Untersuchungen.

Die Anforderungen an die Speichermedien sind dabei umfassend. Neben hoher Reaktivität bei niedrigen Temperaturen im Ladeprozess, sowie hohen Temperaturen im Entladepro-

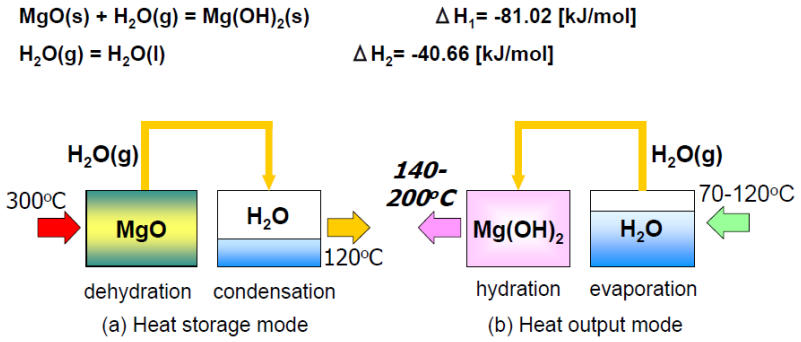

Bild 2: Prinzip der thermochemischen Energiespeicherung (Kato 2011)

zess, soll das Medium während der Lagerung weitestgehend inert sein. Zusätzlich soll die spezifische Wärmekapazität gering sein, schließlich soll die Wärmeenergie als Reaktionsenthalpie gespeichert werden und nicht in Latentwärme oder sensibler Wärme. Ebenso wird eine hohe Energiedichte verlangt, um Transport- und Lagerkosten gering zu halten. Dazu kommen Umweltverträglichkeit, physiologische Unbedenklichkeit sowie geringe Kosten.

Als Materialien für die Untersuchung in dieser Arbeit wurden die Systeme Magnesiumhydroxid/Magnesiumoxid sowie Calciumhydroxid/Calciumoxid ausgewählt. Diese beiden Stoffpaarungen erfüllen oben genannte Randbedingungen unterschiedlich gut, siehe dazu Kapitel 2.1.1 dieser Arbeit.

Die Eckdaten eines TCS-Prozesses werden neben dem Material wesentlich vom verwendeten Reaktor bestimmt. In dieser Arbeit soll eine kontinuierliche Prozessführung betrachtet werden. Als Reaktortyp wurde dafür eine Wirbelschicht ausgewählt. Diese zeichnet sich durch ausgezeichneten Wärme- und Stoffübergang aus. Auf der Kehrseite steht die mäßige chemische Umsetzung, da ein Wirbelschichtreaktor einem idealen Rührkessel entspricht, wobei der kontinuierliche ideale Rührkessel die geringsten Umsatzraten von allen Idealreaktoren bei identem Reaktionsvolumen aufweist.

Gegenstand dieser Arbeit ist es, ein Simulationsmodell in „IPSEpro“ zu erstellen mit dem das generelle Verhalten der thermochemischen Speicherprozesse in Wirbelschichtreaktoren untersucht werden kann. Folgende Anforderungen werden an das Modell gestellt:

- Einfachheit
- Stabilität der Lösungsfindung
- geringe Rechenzeiten
- Gültigkeit für einen großen Parameterbereich

2 Grundlagen

2.1 Thermochemische Feststoffspeicher (TCS)

Ein TCS ist ein Feststoff, der reversibel zwei (oder mehr) Zustände mit unterschiedlichen Energieniveaus annehmen kann. Der eigentliche Mechanismus für die Wärmeaufnahme und Abgabe ist dabei die Reaktionsenthalpie der Umwandlungsreaktionen. Dabei ist der „Ladeprozess“ endotherm und der „Entladeprozess“ exotherm. Aus der Vielzahl an möglichen Stoffen wurden in dieser Arbeit Magnesiumhydroxid und Calciumhydroxid, sowie deren dehydratisierte Formen betrachtet. Diese Stoffe unterscheiden sich in den reaktiven Temperaturniveaus sowie in den Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Energiedichte hingegen ist auf ähnlich hohem Niveau.

2.1.1 Charakterisierung

Die Daten der Charakterisierung basieren auf der „GESTIS-Stoffdatenbank“ [4].

Magnesiumoxid (MgO) ist ein weißer, nicht brennbarer und in Wasser praktisch unlöslicher Feststoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 2800℃, der Siedepunkt bei 3600℃. Die Dichte bei 25℃ beträgt $3.58\frac{g}{cm^3}$. Das Material liegt unterhalb des Schmelzpunktes in Form von Kristallen oder als Pulver vor. Beim Umgang mit Magnesiumoxid ist auf eine leichte Reizwirkung in den Augen und Atemwegen Rücksicht zu nehmen.

Magnesiumhydroxid ($Mg(OH)_2$) liegt bei Raumtemperatur in Form von farblosen Kristallen vor. Es ist nicht brennbar und in Wasser praktisch nicht löslich. Die Dichte bei 25℃ beträgt $2.38\frac{g}{cm^3}$. Der Stoff ist schwach giftig. Reines Magnesiumhydroxid zersetzt sich bei 350℃ zu Magnesiumoxid und Wasser.

Calciumoxid (CaO) ist ein weißer, nicht brennbarer Feststoff. Mit Wasser geht Calciumoxid eine heftige Reaktion mit starker Wärmeentwicklung ein. Liegt es in Pulverform vor besteht Explosionsgefahr. Die wässrige Lösung ist stark alkalisch. Dementsprechend

ist Konakt mit Augen und Schleimhäuten auf alle Fälle zu vermeiden. Die Dichte bei 20℃ beträgt $3.37\frac{g}{cm^3}$. Der Schmelzpunkt liegt bei 2570℃, der Siedepunkt bei 2850℃.

Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$) ist ein weißer, nicht brennbarer und in Wasser unlöslicher Feststoff. Die wässrige Lösung ist stark alkalisch. Die Dichte bei 20℃ beträgt $2.24\frac{g}{cm^3}$. Der Stoff zersetzt sich bei 580℃, vor dem Schmelzpunkt.

Bei thermochemischen Speicherprozessen (TCSP) liegen die Stoffe im Allgemeinen als Partikel kleiner $10\mu m$ vor, dementsprechend ist auf Schutz der Atemwege zu achten, da die Feinstaubfraktion lungengängig ist.

2.1.2 Reaktivität $MgO/Mg(OH)_2$

Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:

$$\mathrm{MgO_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Mg(OH)_{2(s)} \quad \Delta H^0 = -81\frac{kJ}{mol}}$$

In der Literatur sind bisher nur wenige kinetische Untersuchungen vorhanden.

2.1.2.1 Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$

Die vorhandenen Daten für die Dehydratisierung wurden unter Vakuum an sehr kleinen Probemengen aufgenommen [5]. Die Reaktion wurde als Reaktion erster Ordnung erkannt. Daraus wurde ein Arrhenius-Ansatz für die Reaktionskonstante ermittelt:

$$k\ s^{-1} = 1.9 * 10^9\ s^{-1} * exp\left(\frac{-139 * 10^3\ \frac{J}{mol}}{R\ \frac{J}{molK} * T\ K}\right) \tag{1}$$

Diese Reaktionskonstante beschreibt die Gesamtreaktion der Dehydratisierung. Somit wird zwischen den Reaktionsregimen von Adsorbtion/Desorbtion, Diffusion zu und von den Partikeln sowie der eigentlichen Umwandlungsreaktion nicht unterschieden. Da diese

Daten in vacuo aufgenommen wurden, bleibt auch der Einfluss von Druck allgemein, sowie Wasserdampfpartialdruck im Speziellen unberücksichtigt.

2.1.2.2 Hydratisierung von MgO

Für die Hydratisierung von Magnesiumoxid zu Magnesiumhydroxid liegt ein Arrhenius-Ansatz für die Reaktionskonstante vor, wobei hier auch der Wasserdampfpartialdruck berücksichtigt wird [6]:

$$k\ s^{-1} = p_{H_2O}\ Pa * 5.85 * 10^{-20}\ s^{-1}Pa^{-1} * exp\left(\frac{8.43 * 10^4\ \frac{J}{mol}}{R\ \frac{J}{molK} * T\ K}\right) \tag{2}$$

Diese Reaktion wurde ebenfalls als Reaktion erster Ordnung identifiziert. Auch hier wurden eventuelle Wechsel im Reaktionsregime nicht berücksichtigt.

2.1.3 Reaktivität $CaO/Ca(OH)_2$

Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:

$$\mathrm{CaO_{(s)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(s)}} \quad \Delta\mathrm{H}^0 = -104.4\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Für diese Reaktion wurden bereits umfassende Versuche durchgeführt [9]. Für die Beschreibung wird der folgende empirisch gefundene Zusammenhang zwischen Gleichgewichtspartialdruck und Gleichgewichtstemperatur für das System $CaO/Ca(OH)_2$ verwendet:

$$ln\left(\frac{P_{eq}}{10^5}\right) = -\frac{12845}{T_{eq}} + 16.508 \tag{3}$$

2.1.3.1 Hydratisierung von CaO

Für die Hydratisierung von CaO wurde ein modifizierter Arrhenius-Ansatz mit Druckkorrektur verwendet [9]. Dieser wurde weiterhin in zwei Bereiche geteilt, die von der Differenz

der Reaktionstemperatur zur Gleichgewichtstemperatur abhängen.

Für den Bereich $T_{eq} - T \geq 50K$ gilt:

$$\frac{dX}{dt} = 13945 * exp\left(\frac{-89.486 * 10^3}{R * T}\right)\left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right)^{0.83} * 3 * (1 - X) * \left(-ln\,(1 - X)^{0.666}\right) \quad (4)$$

Für den Bereich $T_{eq} - T \leq 50K$ und $P \geq P_{eq}$ gilt:

$$\frac{dX}{dt} = 1.0004 * 10^{-34} * exp\left(\frac{55.332 * 10^3}{T}\right)\left(\frac{P}{10^5}\right)^6 * (1 - X) \quad (5)$$

Dabei ist T_{eq} die Gleichgewichtstemperatur im Reaktionsraum, welche dem vorhandenen Wasserdampfpartialdruck zugeordnet werden kann. P_{eq} ist der zur Reaktionstemperatur korrespondierende Wasserdampfpartialdruck. Diese Größen können jeweils mittels Gleichung (3) ermittelt werden.

Aus den Gleichungen (4) und (5) ist ersichtlich, dass keine Reaktionsordnung angegeben werden kann. Der Term $\frac{dX}{dt}$ auf der linken Seite der Gleichungen weist darauf hin, dass dieser Zusammenhang für den diskontinuierlichen idealen Rührkessel gilt. Die Übertragung auf den kontinuierlichen idealen Rührkessel wird in Kapitel 2.3 behandelt.

2.1.3.2 Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$

Ähnlich der Hydratisierung von CaO in Kapitel 2.1.3.1 wurde ein eigener Ansatz verwendet [9]. Dieser ist ebenfalls in zwei Bereiche unterteilt, allerdings in Bezug auf den Umsatz:

Für $X < 0.2$ gilt:

$$\frac{dX}{dt} = 1.9425 * 10^{12} * exp\left(-\frac{187.88 * 10^3}{R * T}\right) * \left(1 - \frac{P}{P_{eq}}\right)^3 * (1 - X) \quad (6)$$

Für $X > 0.2$ gilt:

$$\frac{dX}{dt} = 8.9588 * 10^9 * exp\left(-\frac{162.62 * 10^3}{R * T}\right) * \left(1 - \frac{P}{P_{eq}}\right)^3 * 2 * (1 - X)^{0.5} \tag{7}$$

Für die Übertragung auf den kontinuierlichen idealen Rührkessel sei auf Kapitel 2.3 verwiesen. Der Druck P_{eq} auf der rechten Seite in Gleichungen (6) und (7) ist der zur Reaktionstemperatur zugehörige Gleichgewichtswasserdampfpartialdruck, ermittelt nach Gleichung (3).

2.1.4 Ermittlung der Reaktionsenthaplie

Die Reaktionsenthalpie wird als Differenz der Enthalpie der Produkte und der Edukte ermittlet:

$$\Delta H_r = \sum_{Produkte} H_{f,i} - \sum_{Edukte} H_{f,i} \tag{8}$$

Die Enthalpien wurden mittels Shomate-Gleichungen [7] temperaturabhängig ermittelt. Dabei ist zu beachten, dass das Wasser immer dampfförmig angenommen wird. Somit ist die Verdampfungsenthalpie bereits berücksichtigt.

2.2 Gas - Feststoffeaktionen am Partikel

Bei der Reaktion von gasförmigen mit festen Stoffen laufen im Wesentlichen folgende Prozesse ab:

1. Diffusion der Reaktanden durch die Gasphase zur Partikeloberfläche
2. Bei porösen Partikeln: Diffusion in die Poren
3. Adsorbtion an der Feststoffoberfläche
4. Reaktion mit dem Feststoff

5. Desorbtion von der Feststoffoberfläche

6. Diffusion aus den Poren und in die Gasphase

Diese Vorgänge finden gleichzeitig mit dem Wärmeübergang zwischen Gasphase und Feststoff statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von jedem dieser Vorgänge abhängig. Welcher dieser Schritte der langsamste, und somit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hängt vom konkret vorliegenden System ab. Wesentliche Einflussfaktoren sind:

- Konzentration des gasförmigen Reaktanden in der Gasphase
- Porenvolumen und Porenstruktur des Partikels
- Adsorbtionsverhalten der Gaskomponenten mit dem Feststoff
- Reaktionsgeschwindigkeit
- Bei stark porösen Partikeln: Verhältnis von Diffusionsgeschwindikeit und Reaktionsgeschwindigkeit

Reaktionsversuche können immer nur eine Gesamtreaktionsrate liefern. Durch Variation der Reaktionsbedingungen können Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit auf einen Wechsel des langsamsten Schrittes hinweisen. Sind die Geschwindigkeiten von mehreren Schritten von ähnlicher Größenordnung können diese nicht unterschieden werden.

2.3 Der kontinuierliche ideale Rührkessel

Als Reaktormodell der Wirbelschicht wurde der kontinuierliche ideale Rührkessel (CPSR) gewählt. Dieses Modell beruht auf folgenden Annahmen:

- Homogene Zustandsgrößen (p, T, c_i) im gesamten Reaktor, sowohl örtlich als auch zeitlich

- Zustand im Reaktoraustritt ident mit Reaktormasse
- Sofortige Vermischung und Reaktion beim Eintritt in den Reaktor
- Im Schnitt idente Verweilzeit für jedes eintretende Teilchen

Die allgemeine Definition des Umsatzes X folgt mit diesen Voraussetzungen zu:

$$X = \frac{\dot{n}_{A,0} - \dot{n}_A}{\dot{n}_{A,0}} \tag{9}$$

Wobei der Index „0“ den Eingangszustand bezeichnet und „A“ die Komponente für die der Umsatz angegeben wird.

Andererseits gilt die globale Stoffbilanz:

$$\dot{n}_{A,0} - \dot{n}_A = -V * r_A \tag{10}$$

Mit V als Reaktionsvolumen und r_A als Reaktionsrate. Die Stoffmengendifferenz ist genau die reagierende Menge im Reaktor.

In Verbindung mit folgenden Gleichungen:

$$\dot{n}_{A,0} = \dot{V}_0 * c_{A,0} \tag{11}$$

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_0} \tag{12}$$

ergibt sich

$$\frac{\tau}{X} = \frac{-c_{A,0}}{r_A} \tag{13}$$

Gleichung (13) stellt den Zusammenhang zwischen Umsatz X, Verweilzeit τ und Reaktionsrate r_A dar. Für eine Reaktion erster Ordnung ergibt sich:

$$\tau = \frac{1}{k}\frac{X}{1-X} \tag{14}$$

Mit k als Reaktionskonstante. Falls keine Reaktionsordnung und Reaktionskonstante angegeben werden kann (siehe Kapitel 2.1.3) muss der Ausdruck auf der rechten Seite von Gleichung (13) entsprechend eingesetzt werden. Dabei kann es hilfreich sein zu beachten, dass beim diskontinuierlichen idealen Rührkessel der Umsatz über folgende Beziehung mit der Reaktionsrate zusammenhängt:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_A}{-c_{A,0}} \tag{15}$$

Wobei die rechte Seite gerade dem Kehrwert aus Gleichung (13) entspricht.

Um die Gleichungen der Reaktionskinetik der Ca-Reaktionen (Gleichungen (6) und (7) sowie (4) und (5)) vom diskontinuierlichen auf den kontinuierlichen idealen Rührkessel zu übertragen, muss lediglich folgende Substitution vorgenommen werden:

$$\frac{dX}{dt} \rightarrow \frac{X}{\tau}$$

Daraus folgt für die Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$:

Für $X < 0.2$:

$$\frac{X}{\tau} = 1.9425 * 10^{12} * exp\left(-\frac{187.88 * 10^3}{R * T}\right) * \left(1 - \frac{P}{P_{eq}}\right)^3 * (1 - X) \tag{16}$$

Für $X > 0.2$:

$$\frac{X}{\tau} = 8.9588 * 10^9 * exp\left(-\frac{162.62 * 10^3}{R * T}\right) * \left(1 - \frac{P}{P_{eq}}\right)^3 * 2 * (1 - X)^{0.5} \tag{17}$$

Sowie für die Hydratisierung von CaO:

Für den Bereich $T_{eq} - T \geq 50K$:

$$\frac{X}{\tau} = 13945 * exp\left(\frac{-89.486 * 10^3}{R * T}\right)\left(\frac{P}{P_{eq}} - 1\right)^{0.83} * 3 * (1 - X) * \left(-ln\,(1 - X)^{0.666}\right) \quad (18)$$

Für den Bereich $T_{eq} - T \leq 50K$ und $P \geq P_{eq}$:

$$\frac{X}{\tau} = 1.0004 * 10^{-34} * exp\left(\frac{55.332 * 10^3}{T}\right)\left(\frac{P}{10^5}\right)^6 * (1 - X) \quad (19)$$

Die Mg-Reaktionen können direkt durch Einsetzen der Reaktionskonstanten nach Gleichungen (1) beziehungsweise (2) in Gleichung (14) beschrieben werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, jene Verweilzeit zu bestimmen, die zum Erreichen eines bestimmten Umsatzes erforderlich ist.

2.4 Berechnung der Wirbelschicht

Die reaktionstechnische Auslegung wurde im vorhergehenden Kapitel erläutert. Für die Prozessanalyse sind darüber hinaus der Energieaufwand für den Betrieb, sowie die überschägigen Abmessungen des Reaktors von Interesse. Um diese Größen zu ermitteln wird eine grobe Auslegung des Wirbelschichtreaktors vorgenommen.

Der Zusammenhang zwischen Druckverlust und Schütthöhe am Lockerungspunkt lautet nach einem Kräftegleichgewicht:

$$\Delta p = (1 - \epsilon_L) * (\rho_p - \rho_g) * g * H_L \quad (20)$$

Wobei der Index „L“ die Größen am Lockerungspunkt bezeichnet. Dieser Druckverlust bleibt von der Lockerungsgeschwindigkeit bis zur Austragungsgeschwindigkeit weitgehend konstant. Lediglich der zusätzliche Druckverlust über den Verteilerboden muss separat berücksichtigt werden. Dafür wird ein Wert von 30% des Bettdruckverlustes angenommen. Für ϵ_L wurde 0.5 angenommen. Weiters gilt folgender Zusammenhang:

$$A * \Delta p = M_B * g \tag{21}$$

A ist dabei die Querschnittsfläche der Wirbelschicht und M_B die stationäre Bettmasse. M_B kann über folgende Gleichung mit Hilfe der Verweilzeit τ und dem Massenstrom im Ausgang $\dot{m}$ ermittelt werden.

$$M_B = \tau * \dot{m} \tag{22}$$

Durch die Verweilzeit τ ist die Verbindung zwischen Reaktionstechnik und Wirbelschichtauslegung hergestellt. Weiterhin wird nach Geldart [2] die mit Gleichung (23) gefundene Beziehung für die Lockerungsgeschwindigkeit verwendet:

$$U_L = \frac{\mu}{\rho_g * d_{sv}} * \left[\sqrt{33.7^2 + 0.0408 * Ar} - 33.7\right] \tag{23}$$

Diese hat sich für eine große Anzahl an Problemen in der Praxis als tauglich erwiesen. Dabei ist Ar die Archimedeszahl:

$$Ar = \frac{\rho_g * d_{sv}^3 * (\rho_p - \rho_g) * g}{\mu^2} \tag{24}$$

Weiters tritt in Gleichung (23), bereits aufgelöst, die Reynoldszahl auf:

$$Re = \frac{\rho_g * d_{sv} * U_L}{\mu} \tag{25}$$

Dabei bezeichnet d_{sv} den Sauterdurchmesser der Partikel, ρ_g bzw. ρ_p die Gas- bzw. Partikeldichte sowie μ die dynamische Viskosität.

Schließlich besteht noch der Zusammenhang zwischen Querschnittsfläche A, Gasgeschwindigkeit U^{real} und Volumenstrom $\dot{V}_G$ des Fluidisierungsgases:

$$U^{real} * A = \dot{V}_G \tag{26}$$

Hier bezeichnet der Superscript *real*, die tatsächlich im Betrieb angelegte Gasgeschwindigkeit. Diese kann das bis zu hundertfache der Lockerungsgeschwindigkeit betragen. Der Druckverlust bleibt von der Änderung dieser Geschwindigkeit hingegen im Wesentlichen unbeeinflusst.Durch die Änderung des Verhältnisses $\frac{U^{real}}{U_L}$ kann sich die Querschnittsfläche A verändern.

2.4.1 Wärmetauscherabschätzung in der Wirbelschicht

Um die Nutzwärmeströme zu- beziehungsweise abführen zu können wird in dem Modell ein Wärmetauscher im Wirbelbett verwendet. Dieser besteht aus einer Rohrschlange. Als Wärmeträgermedium wird Wasser verwendet. Die nötige Wärmemenge für die Dehydratisierung wird großteils über diesen Wärmetauscher zugeführt. Die freiwerdende Wärmemenge bei der Hydratisierung wird über diesen Wärmetauscher abgeführt.

Zur Ermittlung der Austauschfläche wird für jede der vier Reaktionen ein Wärmedurchgangskoeffizient k_{therm} abgeschätzt.

Betrachtet man die allgemeine Gleichung für den Wärmeübergang,

$$\dot{Q}_h = A_{WT} * k_{therm} * \Delta\Theta_m \tag{27}$$

müssen die Größen k_{therm} und ΔT vorgegeben werden. $\dot{Q}$ wird durch die erwünschte Leistung des Prozesses vorgegeben, A_{WT} ist die interessierende Wärmetauscherfläche.

Die charakteristische Temperaturdifferenz ΔT wird durch das arithmetische Mittel zwischen Wassereintritts- und Austrittstemperatur sowie der Betttemperatur gebildet:

$$\Delta T = \frac{T^{out}_{H_2O} + T^{in}_{H_2O}}{2} - T_{Bett} \tag{28}$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k_{therm} setzt sich aus drei Anteilen zusammen, dem Wärmeübergang zwischen Wasser-Rohr $\alpha 1$, der Wärmeleitung durch die Rohrwand λ sowie dem Wärmeübergang Rohr-Wirbelbett $\alpha 2$.

$$\frac{1}{k_{therm} * A_1} = \frac{1}{\alpha_1 * A_1} + \frac{\delta}{\lambda * A_m} + \frac{1}{\alpha_2 * A_2} \tag{29}$$

Bezieht man diesen Zusammenhang auf die Außenfläche A_{WT} erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{1}{k_{therm}} = \frac{d_2}{\alpha_1 * d_1} + \frac{\delta * d_2}{\lambda * d_m} + \frac{1}{\alpha_2} \tag{30}$$

Der Index m bezeichnet dabei die mittlere Austauschfläche beziehungsweise den mittleren Durchmesser des Wärmetauscherrohres nach folgender Definition:

$$d_m = \frac{d_2 - d_1}{ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)} \tag{31}$$

Die mittlere Austauschfläche wird analog berechnet. Das Wärmetauscherrohr aus St 35.8 wird mit $d_1 = 30mm$ und Wandstärke $\delta = 1mm$ festgelegt, somit folgt $d_m \approx 31mm$.

Der Wärmeübergangskoeffizient Wasser-Rohr wird nach der Methode für turbulent durchströmte Rohre ermittelt [3]. Die Zustände werden entsprechend Tabelle 1 festgelegt.

Reaktion	Druck Wasser	Temperatur Wasser	Temperatur Wirbelbett	Pr $= \frac{\nu}{a}$	λ Wasser
	bar	℃	℃	1	$Wm^{-1}K^{-1}$
Hydratisierung MgO	1	70	100	2.565	0.6589
Dehydratisierung $Mg(OH)_2$	160	325	270	1.78366	0.5113
Hydratisierung CaO	1	70	100	2.565	0.6589
Dehydratisierung $Ca(OH)_2$	160	700	600	0.92044	0.1038

Tabelle 1: Zustandsgrößen in der Rohrleitung zur Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten Wasser-Rohrwand

Die Wassertemperatur ist hier bereits das arithmetische Mittel aus Eingangs- und Ausgangstemperatur. Weiterhin wurde für die Berechnung eine Reynoldszahl von $Re = 10^6 =$

const angenommen. Das entspricht einer voll turbulenten Strömung und liegt im Gültigkeitsbereich von $10^4 \leq Re \leq 10^6$.

Die Gleichung von Hausen [3] lautet:

$$Nu_\infty = \frac{\left(\frac{\xi}{8}\right) * Re * Pr}{1 + 12.7 * \sqrt{\frac{\xi}{8}} * Pr^{2/3} - 1} * \left[1 + \left(\frac{d_i}{l}\right)^{2/3}\right] \tag{32}$$

Hier bedeuten:

$$Re = \frac{u * d_i}{\nu} \qquad \text{die Reynoldszahl} \tag{33}$$

$$Pr = \frac{\nu}{a} \qquad \text{die Prandtlzahl} \tag{34}$$

$$Nu_\infty = \frac{\alpha * d_i}{\lambda} \qquad \text{die Nusseltzahl} \tag{35}$$

$$\xi = (1.8 * log_{10}(Re) - 1.5)^{-2} \qquad \text{Druckbeiwert} \tag{36}$$

Zusätzlich wird die Annahme getroffen, dass der Rohrdurchmesser stets klein im Vergleich zur Rohrlänge ist, also $1 + \left(\frac{d_i}{l}\right)^{2/3} = 1$ in Gleichung (32) gesetzt werden kann. Daraus ergibt sich:

$$Nu_\infty = \frac{\left(\frac{0.0116}{8}\right) * 10^6 * Pr}{1 + 12.7 * \sqrt{\frac{0.0116}{8}} * Pr^{2/3} - 1} \tag{37}$$

Mit den Werten aus Tabelle 1 und der Definition der Nusselt-Zahl kann somit für alle vier Fälle der Wärmeübergangskoeffizient an der Rohrinnenwand berechnet werden.

Die Wärmeleitfähigkeit des Rohres aus St 35.8 kann nach folgender Gleichung ermittelt werden [8]:

$$\lambda_{St35.8} = 58.4 - 0.0221 * T - 2.33 * 10^{-5} * T^2 \tag{38}$$

Als Temperatur wurde dabei das arithmetische Mittel zwischen Wasser- und Wirbelbett-temperatur gewählt:

$$T_M = \frac{T_{H_2O} + T_{Bett}}{2} \tag{39}$$

Für den Wärmeübergang zwischen Rohr und Wirbelbett wird die Formel von Zadbrodsky [10] verwendet:

$$\alpha_{max} = 35.8 * \rho_p^{0.2} * \lambda_g^{0.6} * d_{sv}^{-0.36} \tag{40}$$

Diese Gleichung ist im Bereich von $100\mu m$ bis $800\mu m$ ein annehmbarer Zusammenhang [10]. Somit kann für jede Reaktion ein Wärmedurchgangskoeffizient berechnet werden. Mit den genannten Annahmen ergeben sich die Werte nach Tabelle 2.

Reaktion	k_{therm} $Wm^{-2}K^{-1}$
Hydratisierung MgO	754
Dehydratisierung $Mg(Oh)_2$	912
Hydratisierung CaO	754
Dehydratisierung $Ca(OH)_2$	2714

Tabelle 2: Wärmeübergangskoeffizienten zur Abschätzung der Wärmetauscherfläche

Die hohen Werte spiegeln die hervorragende Eignung der Wirbelschicht für thermische Anwendungen wieder.

3 Anwendung in „IPSEpro“

Die in Abschnitt 2 erworbenen Kenntnisse sollen nun mittels der Prozesssimulationssoftware „IPSEpro“ (Version 4.0) umgesetzt werden. Das Programm liefert eine einfach zu handhabende Umgebung um stationäre thermische Prozesse zu simulieren. Dabei kann auf vorgegebene Modellbibliotheken zurückgegriffen werden. Diese Bibliotheken können dabei editiert und um eigene Modelle erweitert werden.

3.1 Aufbau von „IPSEpro“

Der Anwendungsumfang von „IPSEpro“ besteht aus dem „Process Simulation Environment“ (PSE), dem „Model Developement Kit“ (MDK) sowie diversen Bibliotheken.

3.1.1 Process Simulation Environment (PSE)

Das PSE ermöglicht es, die in den Bibliotheken enthaltenen Modelle zu verschalten und Randbedingungen für die Berechnungen zu setzen. Beim Lösungsvorgang wird zuerst überprüft, ob die Anzahl an Gleichungen und Variablen übereinstimmt. Sollten mehr Gleichungen als Variablen vorhanden sein, werden eigenständig Dummy-Variablen eingeführt, welche im Ergebnis Null werden sollten, anderenfalls wird ein Fehler ausgegeben. Sind mehr Variablen als Gleichungen vorhanden, wird die Berechnung durchgeführt, allerdings können nicht alle Größen ermittelt werden. Die errechneten Werte werden in einem Protokoll ausgegeben und können, falls gewünscht, in die Modelle importiert werden. Somit stehen für weitere Berechnungen bessere Startwerte zur Verfügung.

Die Modelle unterteilen sich dabei in „Connections“, „Global Objects“ und „Units“. Auf diese wird im Folgenden genauer eingegangen.

3.1.1.1 Global Object

Die in einem Prozess verwendeten Stoffe werden in „IPSEpro“ als „Global Object“ angelegt.

Das können sein:

- Gase, sowohl rein als auch Mischungen
- Wasser
- Teere
- Staub
- Brennstoffe
- ...

Die Auswahl hängt dabei von der verwendeten Bibliothek ab. Im „Global Object“ selbst wird im Allgemeinen die Zusammensetzung des jeweiligen Stoffgemisches festgelegt. Die Eigenschaften des „Global Object“ können immer nur einen Wert annehmen, das heißt, dass zum Beispiel nach einer Verbrennung ein neues „Global Object“ für das Abgas festgelegt werden muss.

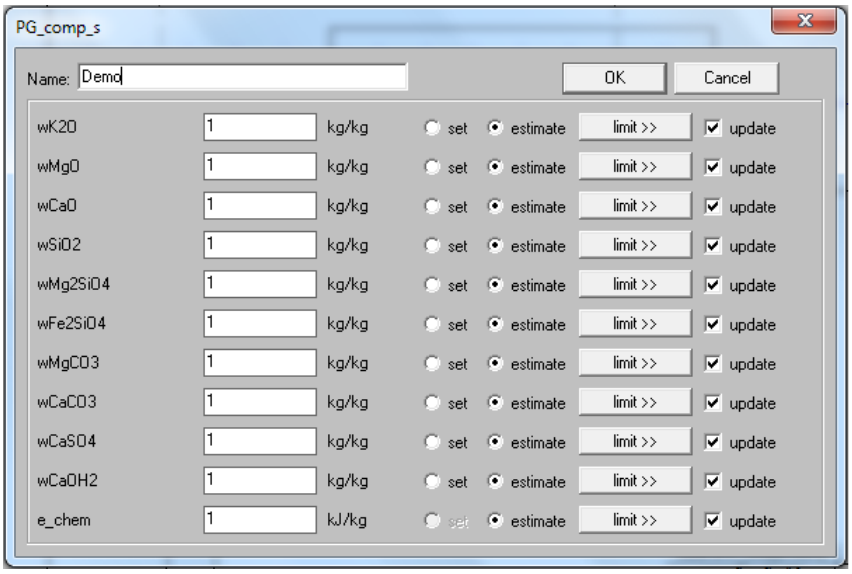

Bild 3: Einstellungsmöglichkeiten für das „Global Object“ „Dust“

3.1.1.2 Connections

„Connections“ verbinden „Units“ (siehe Kapitel 3.1.1.3) untereinander. Dabei ist der Ausgang einer „Unit“ der Eingang der nächsten. In der „Connection“ selber tritt keine Veränderung der übergebenen Werte auf. So muss beispielsweise der Druckverlust in einer Rohrleitung durch eine eigene „Unit“ realisiert werden. Eine „Connection“ kann dabei auch auf ein „Global Object“ zugreifen, um beispielsweise über die Zusammensetzung, die im „Global Object“ gespeichert ist, und den Zustandsgrößen aus der „Unit“ die Enthalpie eines Stoffstromes zu errechnen.

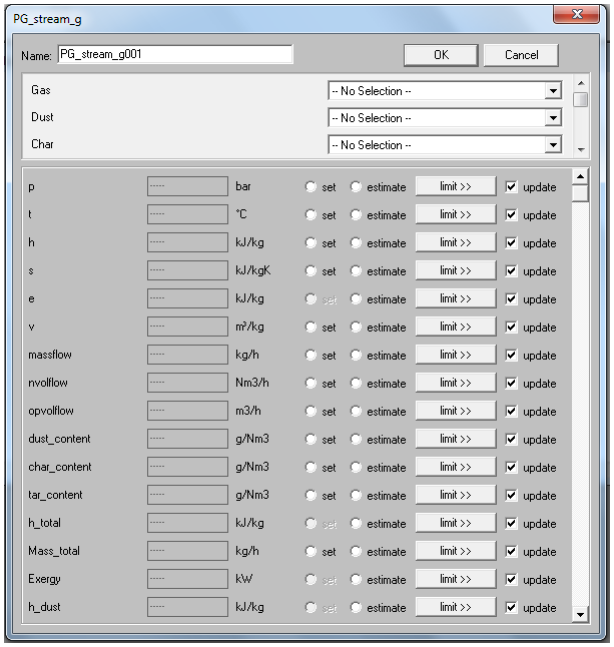

Bild 4: Beispiel der Einstellungsmöglichkeiten für eine „Connection“

In Bild 4 sieht man die Einstellungsmöglichkeiten für eine „Connection“. Im oberen Teil besteht die Möglichkeit, bis zu drei „Global Objects“ („Gas“, „Dust“, „Char“) mit dieser „Connection“ zu verbinden. Diese wirken sich dann auf die Zustandsgrößen im unteren Teil des Fensters aus.

3.1.1.3 Units

„Units“ bestehen aus einem Satz von Gleichungen. Mit diesen können ein- und ausgehende „Connections“ bzw. mit diesen verbundene „Global Objects“ verändert werden. Durch

„Units“ können alle erdenklichen Prozesse dargestellt werden, solange diese mathematisch abbildbar sind.

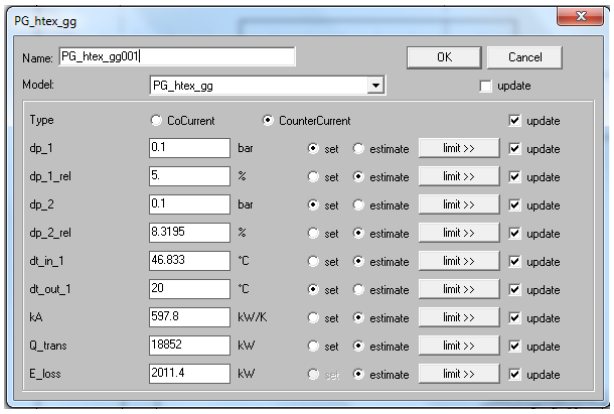

Bild 5: Eine „Unit“ inklusive Einstellungen

In Bild 5 ist eine mögliche „Unit“, ein Wärmetauscher, zu sehen. Dieses Modell bietet die Möglichkeit zwischen Gleich- und Gegenstromschaltung zu wählen. Die Werte, deren Auswahl auf „set“ gesetzt ist, sind vorgegeben worden, jene mit „estimate“ werden im Berechnungsvorgang ermittelt.

3.1.2 Aufbau einer Simulation

Für den Aufbau einer Simulation empfiehlt es sich, schrittweise von einem Teilstück ausgehend den Prozess zu erweitern. Bei jedem Schritt sollte die Berechenbarkeit überprüft werden.

Bild 6 zeigt die Programmoberfläche mit geladener Modellbibliothek und leerer Simulationsoberfläche.

Hier kann mit den Modellblöcken ein Prozess aufgebaut werden. Ein fertiger Beispielprozess ist in Bild 7 zu sehen.

Dort sind sechs „Units“ und sechs „Connections“ zu erkennen. Das Prozesswasser ist als „Global Object“ definiert (Bild 8).

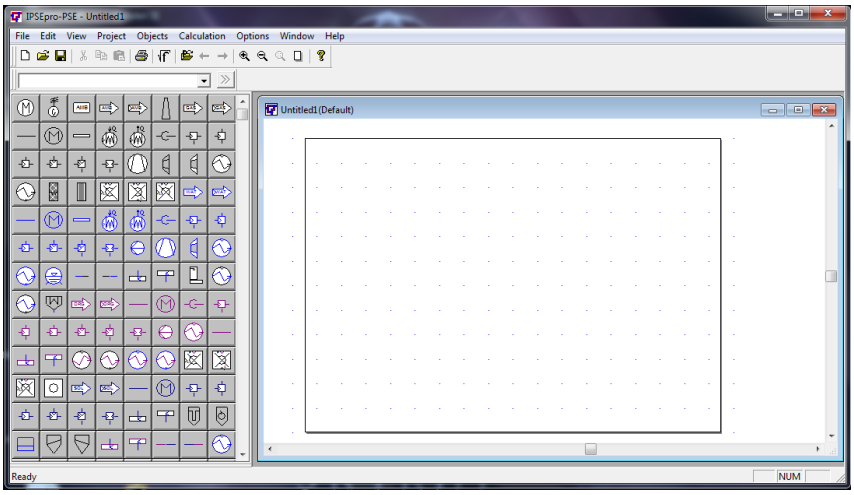

Bild 6: PSE mit geladener Modellbibliothek

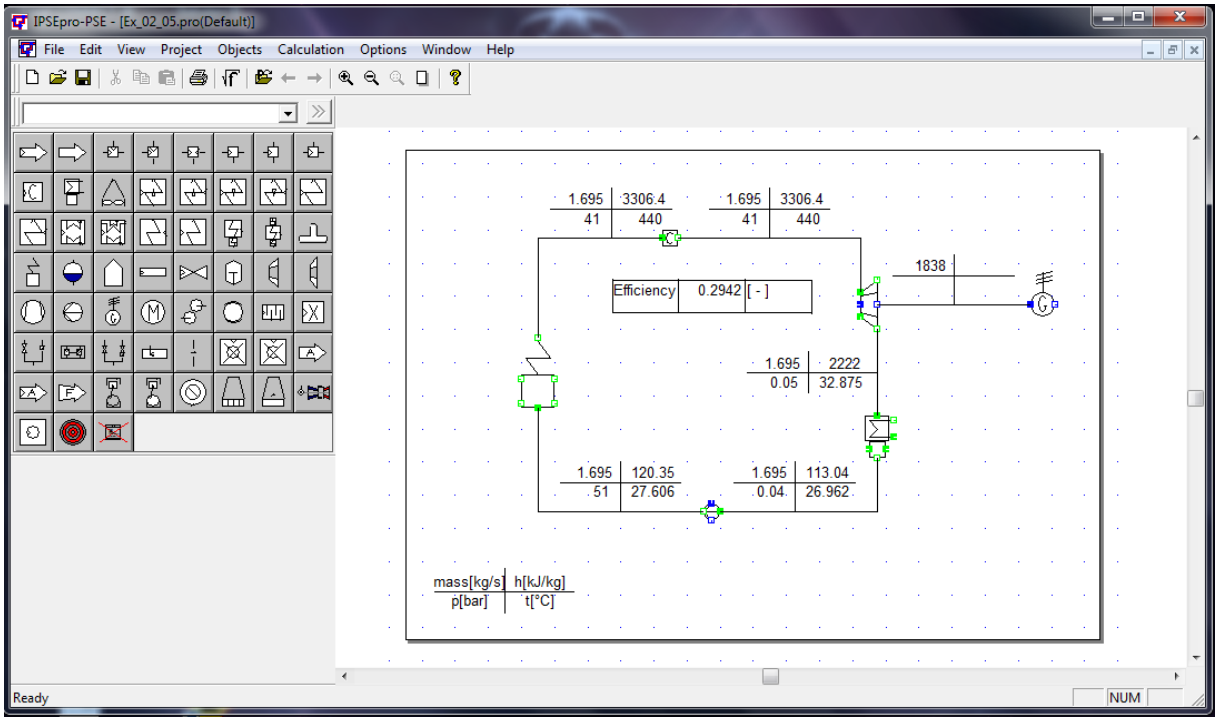

Bild 7: Beispiel für ein fertiges Simulationsmodell („IPSEpro“ Demo File Dampfkraftprozess)

3.2 Modelle für TCSP

Das Simulationsmodell für die Berechnung der thermochemischen Feststoffspeicherprozesse ist eine Erweiterung der bereits vorhandenen PGP-Bibliothek. Die erstellten Modelle umfassen:

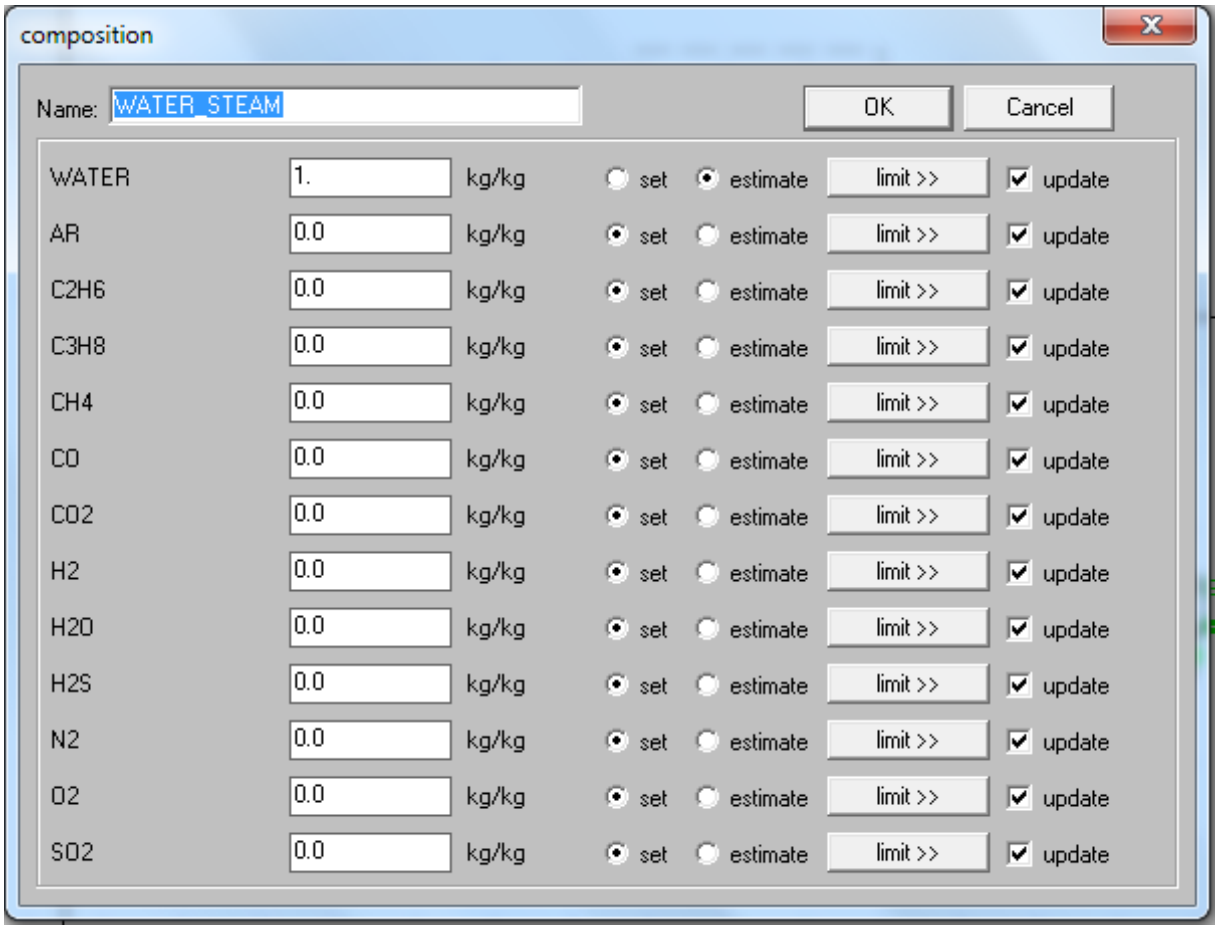

Bild 8: Beispiel für ein „Global Object“ („IPSEpro“ Demo File Dampfkraftprozess)

- Quelle und Senke für den Feststoff (Units)
- Feststoffverbindung (Connector)
- Feststoffwärmequelle bzw. -senke (Unit)
- Wirbelschichtreaktor (Unit)

Bereits in der Bibliothek vorhanden sind, unter anderem:

- „Global Object“ für Gasmischungen, Staub und Teere
- „Global Object“ für organische Verbindungen zur Brennstoffsimulation
- Wasser, inklusive Wärmetauscher, Mischkammer, Kondensator und Injektoren in einen Gasstrom

- Pumpen, Wärmequellen und -senken, Wärmetauscher (Gas-Gas, Gas-Wasser, ...), Rohrleitungen zur Berücksichtigung von Druckverluste bzw. Wärmeverluste

Die eigens erstellten Modelle werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

3.2.1 Feststoffmodelle

Für den Feststoff stehen fünf Komponenten zur Verfügung:

- Magnesiumhydroxid $Mg(OH)_2$
- Magnesiumoxid MgO
- Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$
- Calciumoxid CaO
- Aluminiumoxid Al_2O_3

Aluminiumoxid dient dabei zur Berücksichtigung eines inerten Anteils im Feststoffgemisch. Die Zusammensetzung kann dabei entweder nach Massen- oder Molanteilen erfolgen (Gleichungen (41a) und (41b)). Die Umrechnung erfolgt mittels der molaren Masse.

$$y_{Mg(OH)_2} + y_{MgO} + y_{Ca(OH)_2} + y_{CaO} + y_{Al_2O_3} = 1 \tag{41a}$$

$$w_{Mg(OH)_2} + w_{MgO} + w_{Ca(OH)_2} + w_{CaO} + w_{Al_2O_3} = 1 \tag{41b}$$

Die Umrechnung von Mol- auf Massenanteile passiert über folgende Gleichung:

$$w_i = y_i * M_i \tag{42}$$

Die Enthalpie und die Dichte des Stoffgemisches werden entsprechend der Anteile der Komponenten aufsummiert.

$$\phi_{ges} = \sum_{i=1}^{5} \phi_i * y_i \tag{43}$$

beziehungsweise

$$\phi_{ges} = \sum_{i=1}^{5} \phi_i * w_i \tag{44}$$

Die Enthalpie der Komponenten wird über die Shomate-Gleichung errechnet:

$$H^0 - H^0_{298.15} = A * t + B * \frac{t^2}{2} + C * \frac{t^3}{3} + D * \frac{t^4}{4} - \frac{E}{t} + F - H \tag{45}$$

Hier ist für die Temperatur $t = \frac{T\ K}{1000}$ einzusetzen. Die Koeffizienten wurden aus dem NIST-Webbook entnommen [7].

Es stehen eine Quelle, Senke sowie eine „Connection“ und eine Wärmequelle bzw. -senke zur Verfügung. Die Wärmequelle bzw. -senke ist durch folgende Gleichung modelliert:

$$\dot{Q}_{trans} = \left(h^{out}_{solid} - h^{in}_{solid}\right) * \dot{n}_{solid} \tag{46}$$

In diesem Modell ist ein Feststoffstrom durch folgende Größen vollständig definiert:

- vier von fünf Mengenanteilen (Massen- oder Stoffmengenanteil)
- Temperatur
- Massen- oder Molenstrom

Alternativ können eine oder mehrere dieser Größen durch entsprechende Mischungsgrößen (Dichte, mittlere molare Masse, spezifische Enthalpie) ersetzt werden.

3.2.2 Modellierung des Wirbelschichtreaktors

Das Wirbelschichtmodell („Unit“) hat Ein- und Ausgänge für je einen Gas-, Feststoff- und Wasserstrom. Der Gasstrom bildet das Fluidisierungsgas und führt die erforderliche Wassermenge für die Hydratisierung zu bzw. transportiert freiwerdendes Wasser bei der Dehydratisierung ab. Der Feststoffstrom verändert im Reaktor seine Zusammensetzung, allerdings nicht die gesamte Molzahl. Der Wassermassenstrom bleibt konstant, dieser dient der Heizung bzw. Kühlung des Wirbelbettes.

Die Annahme des idealen Rührkessels (CPSR) im Wirbelbett führt dazu, dass die eintretenden Gas- und Feststoffströme sofort auf die Zustände im Reaktor gebracht werden. Die Konzentrationen, Zusammensetzungen und Temperaturen ändern sich schlagartig. Der Zustand im Wirbelbett entspricht den Zuständen an den jeweiligen Ausgängen.

Bild 9 (Seite 27) zeigt das Icon und die verwendeten Variablen, Schalter und Funktionen des Wirbelschichtmodells im MDK.

Variablen („V“) können entweder vorgegeben („set“) werden oder im Zuge des Lösungsvorganges berechnet werden („estimate“). Funktionen („F“) sind Prozeduren, die Daten aus externen Quellen aufrufen können. In diesem Fall wird die dynamische Viskosität des Prozessgases aus einer dynamic link library aufgerufen. Schalter („S“) bieten die Möglichkeit zwischen verschiedenen Rechenwegen zu wählen. Hier wird mittels Schalter zwischen den vier Reaktionsrichtungen gewechselt, sowie die Möglichkeit gegeben die Lockerungsgeschwindigket (U_L) entweder vorzugeben oder berechnen zu lassen.

Die Bedeutung der einzelnen Elemente ist in Tabelle 3 (Seite 28) ersichtlich. Zur übersichtlichen Verwendung des Modells sind die unterschiedlichen Einheiten der einzelnen Größen für diese Arbeit und die Anwendung in „IPSEPro“ angeführt.

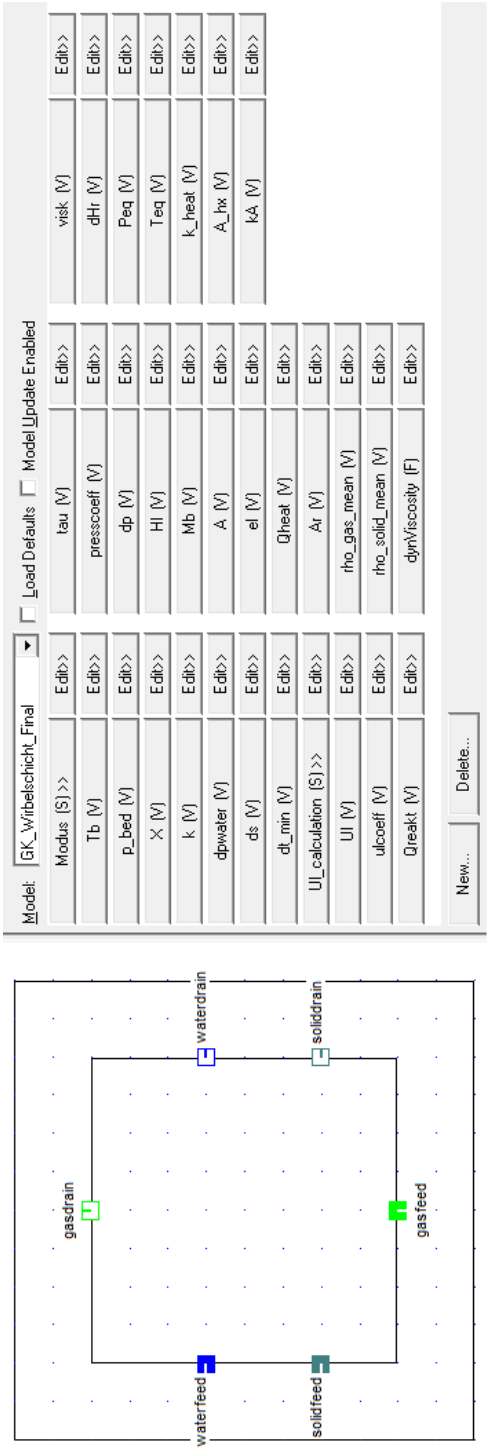

Bild 9: Icon und Elemente des Wirbelschichtmodells im „Model Development Kit“

Mit dem MDK ist es möglich, die Gleichungen nach Kapitel 2 weitgehend direkt zu übernehmen.

Bezeichnung IPSEpro	Einheit IPSEpro	Bezeichnung diese Arbeit	Einheit	Bedeutung
$Modus$	-	-	-	Auswahl der Reaktion
Tb	℃	T_{Bett}	K	Temperatur im Wirbelbett
p_bed	bar	p_{Bett}	bar	mittlerer Druck im Wirbelbett
X	-	X_A	-	Umsatz der Leitkomponente
k	s^{-1}	k	s^{-1}	Reaktionskonstante
$dpwater$	bar	Δp_{H_2O}	bar	Druckabfall des Wassers
ds	m	d_s	m	Sauderdurchmesser der Partikel
dt_min	℃	ΔT_{min}	℃	minimale Temperaturdifferenz
$Ul_calculation$	-	-	-	Berechnungsmethode U_L
Ul	$\frac{m}{s}$	U_L	$\frac{m}{s}$	Lockerungsgeschwindigkeit
$ulcoeff$	-	$\frac{U^{real}}{U_L}$	1	Geschwindigkeitskoeffizient
$Qreakt$	kW	Q_r	kW	Wärmestrom der Reaktion
tau	s	τ	s	Verweilzeit
$presscoeff$	-	-	-	Druckkoeffizient
dp	bar	Δp	bar	Druckverlust im Wirbelbett
Hl	m	H_L	m	Betthöhe am Lockerungspunkt
Mb	kg	M_B	kg	Masse des Bettmaterials
A	m^2	A	m^2	Querschnittsflächer des Reaktors
el	-	ϵ_L	-	Porosität am Lockerungspunkt
$Qheat$	kW	Q_h	kW	Heiz- bzw. Kühlungswärme
Ar	-	Ar	-	Archimedeszahl
rho_gas_mean	$\frac{kg}{m^3}$	ρ_g	$\frac{kg}{m^3}$	mittlere Gasdichte
rho_solid_mean	$\frac{kg}{m^3}$	ρ_p	$\frac{kg}{m^3}$	mittlere Feststoffdichte
$dynViscosity$	-	-	-	Funktion zum Abruf der Viskosität
$visk$	$10^{-6} Pa * s$	μ	$Pa * s$	dynamische Viskosität
dHr	$\frac{kJ}{kmol}$	ΔH_r	$\frac{kJ}{mol}$	Reaktionsenthalpie
Peq	bar	P_{eq}	bar	Gleichgewichtspartialdruck
Teq	℃	T_{eq}	K	Gleichgewichtstemperatur
k_heat	$\frac{W}{m^2K}$	k_{therm}	$\frac{W}{m^2K}$	Wärmedurchgangskoeffizient
A_hx	m^2	A_{WT}	m^2	Wärmetauscherfläche
kA	$\frac{W}{K}$	-	-	Wärmeleistung

Tabelle 3: Beschreibung der Elemente des Wirbelschichtmodells

3.2.2.1 Beschreibung des Quellcodes des Wirbelschichtreaktors

Im Folgenden wird detailliert auf den Quellcode des Wirbelschichtreaktors eingegangen. Dabei wurden zur besseren Lesbarkeit die Zeilenumbrüche geändert. Die dadurch verdoppelten Rechenzeichen sind im Originalcode nur einfach vorhanden.

Folgende Gleichungen enthalten die Massenbilanzen für die Gaskomponenten. Die Kom-

ponente Wasser ist hierbei ausgespart, da die Bilanz über die Reaktion ermittelt wird.

```
#Stoffbilanzen

fmass_Ar: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wAr =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wAr;
fmass_C2H4: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wC2H4 =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wC2H4;
fmass_C2H6: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wC2H6 =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wC2H6;
fmass_C3H8: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wC3H8 =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wC3H8;
fmass_CH4: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wCH4 =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wCH4;
fmass_CO: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wCO =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wCO;
fmass_CO2: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wCO2 =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wCO2;
fmass_H2: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wH2 =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wH2;
fmass_H2S: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wH2S =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wH2S;
fmass_HCl: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wHCl =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wHCl;
fmass_HCN: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wHCN =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wHCN;
fmass_NH3: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wNH3 =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wNH3;
fmass_NO: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wNO =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wNO;
fmass_SO2: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wSO2 =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wSO2;
fmass_N2O: gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wN2O =
                     = gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wN2O;
st1: gasfeed.Gas.wN2*gasfeed.massflow =
                     = gasdrain.Gas.wN2*gasdrain.massflow;
st8: gasfeed.Gas.wO2*gasfeed.massflow =
                     = gasdrain.Gas.wO2*gasdrain.massflow;
```

Die Wasserbilanz muss für jede Reaktion getrennt angegeben werden. Man beachte, dass die Berechnung über eine Molbilanz erfolgt. Der Befehl “ifl“ ist die Syntax für „if“-Konstruktionen mit Schaltern („Modus“). Die Schalterwerte werden dabei über ein Drop-Down-Menü ausgewählt. Somit kann „Modus“ nur gültige Werte annehmen.

```
ifl Modus == MgDehyd then
st2: solidfeed.moleflow_MgOH2 - soliddrain.moleflow_MgOH2 =
                    = (gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wH2O -
                     - gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wH2O)/18.0153;
endifl

ifl Modus == MgHyd then
st2a: solidfeed.moleflow_MgO - soliddrain.moleflow_MgO =
                    = (gasfeed.Gas.wH2O*gasfeed.massflow -
                     - gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wH2O)/18.0153;
endifl

ifl Modus == CaDehyd then
st2b: solidfeed.moleflow_CaOH2 - soliddrain.moleflow_CaOH2 =
                    = (gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wH2O -
                     - gasfeed.massflow*gasfeed.Gas.wH2O)/18.0153;
endifl

ifl Modus ==CaHyd then
st2c: solidfeed.moleflow_CaO - soliddrain.moleflow_CaO =
                    = (gasfeed.Gas.wH2O*gasfeed.massflow -
                     - gasdrain.massflow*gasdrain.Gas.wH2O)/18.0153;
endifl
```

Es folgt die globale Stoffbilanz. Die Molzahländerung des Wassers wird dabei, vorzeichenrichtig, über die aktive Komponente der jeweiligen Reaktion ermittelt. Die erste Bilanz jedes Blocks hat dabei die allgemeine Form:

$$\dot{n}^{in}_{Gas} + \dot{n}^{in}_{Solid} + \Delta\dot{n}_{Reaktion} = \dot{n}^{out}_{Gas} + \dot{n}^{out}_{Solid} \tag{47}$$

Die an der Reaktion nicht beteiligten Komponenten erfahren keine Änderung.

```
ifl Modus == MgHyd then
st4: gasfeed.massflow/gasfeed.Gas.M + solidfeed.moleflow +
            + solidfeed.moleflow_MgOH2 - soliddrain.moleflow_MgOH2 =
            = gasdrain.massflow/gasdrain.Gas.M + soliddrain.moleflow;
st5: solidfeed.moleflow_CaO = soliddrain.moleflow_CaO;
st6: solidfeed.moleflow_CaOH2 = soliddrain.moleflow_CaOH2;
```

```
st7: solidfeed.moleflow_Al2O3 = soliddrain.moleflow_Al2O3;
endifl

ifl Modus == MgDehyd then
st4a: gasfeed.massflow/gasfeed.Gas.M + solidfeed.moleflow +
            + solidfeed.moleflow_MgOH2 - soliddrain.moleflow_MgOH2 =
            = gasdrain.massflow/gasdrain.Gas.M + soliddrain.moleflow;
st5a: solidfeed.moleflow_CaO = soliddrain.moleflow_CaO;
st6a: solidfeed.moleflow_CaOH2 = soliddrain.moleflow_CaOH2;
st7a: solidfeed.moleflow_Al2O3 = soliddrain.moleflow_Al2O3;
endifl

ifl Modus == CaHyd then
st4b: gasfeed.massflow/gasfeed.Gas.M + solidfeed.moleflow +
            + solidfeed.moleflow_CaOH2 - soliddrain.moleflow_CaOH2 =
            = gasdrain.massflow/gasdrain.Gas.M + soliddrain.moleflow;
st5b: solidfeed.moleflow_MgO = soliddrain.moleflow_MgO;
st6b: solidfeed.moleflow_MgOH2 = soliddrain.moleflow_MgOH2;
st7b: solidfeed.moleflow_Al2O3 = soliddrain.moleflow_Al2O3;
endifl

ifl Modus == CaDehyd then
st4c: gasfeed.massflow/gasfeed.Gas.M + solidfeed.moleflow +
            + solidfeed.moleflow_CaOH2 - soliddrain.moleflow_CaOH2 =
            = gasdrain.massflow/gasdrain.Gas.M + soliddrain.moleflow;
st5c: solidfeed.moleflow_MgO = soliddrain.moleflow_MgO;
st6c: solidfeed.moleflow_MgOH2 = soliddrain.moleflow_MgOH2;
st7c: solidfeed.moleflow_Al2O3 = soliddrain.moleflow_Al2O3;
endifl
```

Schließlich gilt noch die Erhaltungsgleichung für den Wassermassenstrom im Wärmetauscher.

```
wat1: waterfeed.massflow = waterdrain.massflow;
```

Neben den Erhaltungsgleichungen sind die reaktionstechnischen Gleichungen implementiert. Diese sind ebenfalls mittels „Modus“ aufgeteilt. Für die Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ werden folgende Gleichungen verwendet.

```
ifl Modus == MgDehyd then
fill1: Peq = 1;
fill2: Teq = 1;
arr1: k = 1.9e9 * exp(-139000/(8.314*(273.15+Tb)));
ums1: k*tau = X/(1-X);
ums2: X = (solidfeed.moleflow_MgOH2-soliddrain.moleflow_MgOH2)/
```

```
                                    /(solidfeed.moleflow_MgOH2);
rheat: Qreakt*3600 =
        = (soliddrain.moleflow_MgOH2-solidfeed.moleflow_MgOH2)*(dHr);
hr1: dHr/1000 = - 601.2408 - 241.8264 +
          +(47.25995*(273.15+Tb)/1000+5.681621*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2-
          -0.872665*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3+
          +0.1043*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4+
          +1.053955/((273.15+Tb)/1000)-619.1316+601.2408)
          +(30.092*(273.15+Tb)/1000+6.832514*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2+
          +6.793435*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3-
          -2.53448*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4-
          -0.082139/((273.15+Tb)/1000)-250.881+241.8264)+
          +924.664-(84.90340*(273.15+Tb)/1000+
          +74.44005*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2-
          -68.92805*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3+
          +26.63242*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4+
          +2.174907/((273.15+Tb)/1000)-960.0439+924.6640);
endifl
```

Hierbei liefern „fill1“ und „fill2“ Werte für die Variablen „Peq“ und „Teq“, welche nur bei den Calzium-Reaktionen auftreten. Die Gleichung „hr1“ ermittelt die Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit der Betttemperatur. Dafür finden die Shomate-Gleichungen [7] Verwendung. Die Verbindung zu der Massenbilanz wird über Gleichung „ums2“, die zur Energiebilanz über „rheat“ hergestellt. Man beachte, dass die Molenströme hier generell in $\frac{kmol}{h}$ gerechnet werden. Die Reaktionsenthalpie „dHr“ wird in $\frac{kJ}{kmol}$ verwendet.
Es folgen die analogen Gleichungen für die Hydratisierung von MgO.

```
ifl Modus == MgHyd then
fill1a:  Peq = 1;
filil2a: Teq = 1;
arr1a: k=p_bed*gasdrain.Gas.yH2O*1e5*5.85e-20*
                     *exp(8.43e4/(8.314*(273.15+Tb)));
ums1a: k*tau = X/(1-X);
ums2a: X = (solidfeed.moleflow_MgO-soliddrain.moleflow_MgO)/
                            /(solidfeed.moleflow_MgO);
rheata: Qreakt*3600 =
        = (soliddrain.moleflow_MgO-solidfeed.moleflow_MgO)*(dHr);
hr1a: dHr/1000 = -924.664 + (84.90340*(273.15+Tb)/1000+
          +74.44005*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2-
          -68.92805*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3+
          +26.63242*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4+
          +2.174907/((273.15+Tb)/1000)-960.0439+924.6640)+
```

```
          + 601.2408 + 241.8264 - (47.25995*(273.15+Tb)/1000+
          +5.681621*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2-
          -0.872665*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3+
          +0.1043*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4+
          +1.053955/((273.15+Tb)/1000)-619.1316+601.2408)-
          -(30.092*(273.15+Tb)/1000+
          +6.832514*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2+
          +6.793435*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3-
          -2.53448*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4-
          -0.082139/((273.15+Tb)/1000)-250.881+241.8264);
endifl
```

Es gelten Überlegungen analog zur Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$.
Die Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ wird wie folgt beschrieben.

```
ifl Modus == CaDehyd then
arr1b: k = 1;
p1b: Peq = exp(-12845/(273.15+Tb) +16.508);
p2b: Teq = Tb;
ums1b: if X < 0.2 then
X = 1.9425*1e12*exp(-187.88*1e3/(8.314*(273.15+Tb)))*
               *(1- p_bed*gasdrain.Gas.yH2O/Peq)^3*(1-X)*tau;
else
X = 8.9588*1e9*exp(-162.62*1e3/(8.314*(273.15+Tb)))*
               *(1- p_bed*gasdrain.Gas.yH2O/Peq)^3*2*(1-X)^0.5*tau;
ums2b: X = (solidfeed.moleflow_CaOH2-soliddrain.moleflow_CaOH2)/
                 /(solidfeed.moleflow_CaOH2);
rheatb: Qreakt*3600 =
        = (soliddrain.moleflow_CaOH2-solidfeed.moleflow_CaOH2)*(dHr);
hr1b: dHr/1000 = -635.0894-241.8264+(49.95403*(273.15+Tb)/1000+
          +4.887916*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2-
          -0.352056*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3+
          +0.046187*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4+
          +0.825097/((273.15+Tb)/1000)-
          -652.9718+635.0894)+
          +(30.092*(273.15+Tb)/1000+
          +6.832514*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2+
          +6.793435*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3-
          -2.53448*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4-
          -0.082139/((273.15+Tb)/1000)-
          -250.881+241.8264)+
          +986.0851-(130.8253*(273.15+Tb)/1000-
          -82.69216*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2+
          +122.769*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3-
          -50.3921*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4+
```

```
          +2.513146/((273.15+Tb)/1000)-
          -1030.841+986.0851);
endifl
```

Hier wird, im Unterschied zu den Magnesium-Reaktionen, mit der Gleichung „arr1b“ die Variable „k“ für die Reaktionsgeschwindigkeit mit einem festen Wert belegt, da hier diese Variable keinen Einfluss auf die Berechnung nimmt. Die Gleichungen „p1b“ und „p2b“ beschreiben das Gleichgewicht zwischen CaO und $Ca(OH)_2$. Die Gleichung „ums1b“ ist entsprechend Kapitel 2.1.3 geteilt. Hier kann die „if“-Konstruktion mit dem Schlüsselwort „if“ gebildet werden, da innerhalb der Gleichung unterschieden wird. Im Gegensatz dazu wird mit „ifl“ zwischen einem Satz von Gleichungen unterschieden.

```
ifl Modus == CaHyd then
arr1c: k = 1;
p1c: Peq = exp(-12845/(273.15+Tb) +16.508);
p2c: (p_bed*gasdrain.Gas.yH2O) = exp(-12845/(273.15+Teq) +16.508);
ums1c: if (Teq-Tb) > 50 then
X = 13945*exp(-89.486*1e3/(8.314*(273.15+Tb)))*
    *(p_bed*gasdrain.Gas.yH2O/Peq-1)^0.83*3*(1-X)*((-ln(1-X))^0.666)*tau;
else
X =1.0004*1e-34*exp(53.332*1e3/(273.15+Tb))*
   *(p_bed*gasdrain.Gas.yH2O/1e5)^6*(1-X)*tau;
test1: test((Teq-Tb)>0) warning "warning: Tb >Teq";
ums2c: X = (solidfeed.moleflow_CaO-soliddrain.moleflow_CaO)/
                                    /(solidfeed.moleflow_CaO);
rheatc: Qreakt*3600 =
            = (soliddrain.moleflow_CaO-solidfeed.moleflow_CaO)*(dHr);
hr1c: dHr/1000 = -986.0851+(130.8253*(273.15+Tb)/1000-
          -82.69216*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2+
          +122.769*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3-
          -50.3921*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4+
          +2.513146/((273.15+Tb)/1000)-
          -1030.841+986.0851)+
          +635.0894+241.8264-(49.95403*(273.15+Tb)/1000+
          +4.887916*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2-
          -0.352056*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3+
          +0.046187*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4+
          +0.825097/((273.15+Tb)/1000)-
          -652.9718+635.0894)-
          -(30.092*(273.15+Tb)/1000+
          +6.832514*(((273.15+Tb)/1000)^2)/2+
```

```
          +6.793435*(((273.15+Tb)/1000)^3)/3-
          -2.53448*(((273.15+Tb)/1000)^4)/4-
          -0.082139/((273.15+Tb)/1000)-
          -250.881+241.8264);
endifl
```

Analog zur Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ wird in „ums1c“ die Kinetik zweigeteilt. „Peq“ wird hier mit der Betttemperatur als Gleichgewichtstemperatur berechnet, „Teq“ mit dem Wasserdampfpartialdruck im Wirbelbett. Der Exponentialterm, mit Vorfaktor, wird hierbei als Arrhenius-Ansatz betrachtet, der in Folge eine Korrektur mittels Druck- und Umsatzterm erfährt.

Es folgen die Energiebilanzgleichungen:

```
#Energiebilanz
eb1: solidfeed.moleflow*solidfeed.h_mole + gasfeed.h*gasfeed.massflow -
               -soliddrain.moleflow*soliddrain.h_mole -
               -gasdrain.massflow*gasdrain.h+Qreakt*3600+Qheat*3600=0;
eb2: gasdrain.t = Tb;
eb3: soliddrain.t = Tb;
eb4: waterfeed.h*waterfeed.massflow =
                = waterdrain.h*waterdrain.massflow + Qheat*3600;

ifl Modus == MgDehyd then
eb5: dt_min = waterdrain.t -Tb;
endifl

ifl Modus == MgHyd then
eb6: dt_min = Tb - waterdrain.t;
endifl

ifl Modus == CaDehyd then
eb5a: dt_min = waterdrain.t -Tb;
endifl

ifl Modus == CaHyd then
eb6a: dt_min = Tb - waterdrain.t;
endifl
```

„eb1“ ist hierbei die Gesamtenergiebilanz für das Wirbelbett. „eb4“ ist die Energiebilanz für das Wasser im Wärmetauscher. Die Gleichungen „eb5“ und „eb6“ bzw. „eb5a“ und

„eb6a“ legen die minimale Temperaturdifferenz zwischen Wirbelbett und Wasser im Wärmetauscher fest. Die Unterscheidung ist notwendig, da je nach Reaktion das Wirbelbett wärmer bzw. kälter ist als das Wasser im Wärmetauscher.

Schließlich folgen die Gleichungen für den Druckabfall im Wirbelbett, sowie im Wärmetauscher.

```
#Gesamtdruckabfall
p1: gasfeed.p = gasdrain.p + dp*presscoeff;
p2: waterfeed.p = waterdrain.p + dpwater;
p3: gasdrain.p = p_bed-0.5*dp;
```

„p2“ legt den Druckabfall im Wärmetauscher fest. Der Wert „dpwater“ muss dabei vorgegeben werden, es sei denn, die Drücke in Zu- und Ableitung sind fixiert. Die Gleichung „p1“ legt den gesamten Druckabfall über den Wirbelschichtapparat fest. „dp“ wird in Folge berechnet, mit dem Faktor „presscoeff“ kann der zusätzliche Druckverlust über den Verteilerboden sowie etwaige Einbauten berücksichtigt werden. Der mittlere Druck im Wirbelbett wird dabei nach Gleichung „p3“ ermittelt. Dieser ist das arithmetische Mittel zwischen Druck im Ausgang und über dem Verteilerboden.

Anschließend kommt die Grobauslegung der Wirbelschicht:

```
#Wirbelschichtauslegung
rho1: rho_gas_mean = 0.5*(1/gasfeed.v + 1/gasdrain.v);
rho2: rho_solid_mean = 0.5*(solidfeed.rho+soliddrain.rho);
dp1:  dp*1e5 = (1-el)*(rho_solid_mean-rho_gas_mean)*9.81*Hl;
dp2:  A*dp*1e5 = Mb*9.81;
mb1: Mb = ((abs(tau)*soliddrain.moleflow)/3600)*soliddrain.M;
ar1: Ar*(visk*1e-6)^2 =
         = (rho_gas_mean*(ds^3)*(rho_solid_mean-rho_gas_mean)*9.81);
```

Gleichungen „rho1“ und „rho2“ berechnen die mittleren Dichten von Fluidisierungsgas und Feststoff. „dp1“, „dp2“ und „mb1“ ermitteln den Druckverlust, die Querschnittsfläche der Wirbelschicht sowie die stationäre Bettmasse. Über „tau“ in „mb1“ wird der Bezug zur reaktionstechnischen Auslegung hergestellt.

```
ifl Ul_calculation == estimateUl then
ul1: Ul*(rho_gas_mean*ds) = visk*1e-6*((33.7^2+0.0408*Ar)^0.5-33.7);
endifl

ifl Modus == MgDehyd then
ul2: ulcoeff*Ul*A*3600 = 0.5*(gasdrain.opvolflow+gasfeed.opvolflow);
endifl

ifl Modus == MgHyd then
ul2a: ulcoeff*Ul*A*3600 = 0.5*(gasdrain.opvolflow+gasfeed.opvolflow);
endifl

ifl Modus == CaDehyd then
ul2b: ulcoeff*Ul*A*3600 = 0.5*(gasdrain.opvolflow+gasfeed.opvolflow);
endifl

ifl Modus == CaHyd then
ul2c: ulcoeff*Ul*A*3600 = gasdrain.opvolflow;
endifl
```

Gleichung „ul1“ dient zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit. Diese Gleichung kann mittels des Schalters „Ul_calculation“ entfernt werden, womit eine Lockerungsgeschwindigkeit vorgegeben werden kann. Dieses Vorgehen ist eventuell am Beginn einer neuen Simulation notwendig, um erste Startwerte für die Schätzung der übrigen Größen zu erhalten. Gleichungen „ul2“ a bis c ermöglichen die Einstellung einer Gasgeschwindigkeit über der Lockerungsgeschwindigkeit. Dieses Verhältnis kann in manchen Wirbelschichten bis zu 1 : 100 betragen. Die Unterscheidung nach den Reaktionen musste getroffen werden, da aufgrund der Struktur der Umsatzgleichung für die Hydratisierung von CaO sonst keine Lösung gefunden werden kann. Daher geht in Gleichung „ul2c“ nicht der mittlere, sondern der Ausgangsvolumenstrom ein.

Folgende Gleichung ermittelt die dynamische Viskosität mittels der externen Funktion „dynViscosity“. Hier gehen die Molanteile der Gaskomponenten, sowie die Gastemperatur ein. Die Gleichung „dyn_viscosity“ gibt hierbei in der Variablen „visk“ bereits das arithmetische Mittel aus Eingangs- und Ausgangsviskosität aus.

```
#Viskosität
```

```
dyn_viscosity: visk=(dynViscosity(gasfeed.t,gasfeed.Gas.yAr,
                        gasfeed.Gas.yC2H4,gasfeed.Gas.yC2H6,
                        gasfeed.Gas.yC3H8,gasfeed.Gas.yCH4,
                        gasfeed.Gas.yCO,gasfeed.Gas.yCO2,
                        gasfeed.Gas.yH2,gasfeed.Gas.yH2O,
                        gasfeed.Gas.yH2S,gasfeed.Gas.yHCl,
                        gasfeed.Gas.yHCN,gasfeed.Gas.yN2,
                        gasfeed.Gas.yN2O,gasfeed.Gas.yNH3,
                        gasfeed.Gas.yNO,gasfeed.Gas.yO2,
                        gasfeed.Gas.ySO2)
        + dynViscosity(gasdrain.t,gasdrain.Gas.yAr,
                        gasdrain.Gas.yC2H4,gasdrain.Gas.yC2H6,
                        gasdrain.Gas.yC3H8,gasdrain.Gas.yCH4,
                        gasdrain.Gas.yCO,gasdrain.Gas.yCO2,
                        gasdrain.Gas.yH2,gasdrain.Gas.yH2O,
                        gasdrain.Gas.yH2S,gasdrain.Gas.yHCl,
                        gasdrain.Gas.yHCN,gasdrain.Gas.yN2,
                        gasdrain.Gas.yN2O,gasdrain.Gas.yNH3,
                        gasdrain.Gas.yNO,gasdrain.Gas.yO2,
                        gasdrain.Gas.ySO2))/2;
```

Schließlich folgt die Wärmetauscherberechnung:

```
#Wärmetauscher
wt1: Qheat = kA * (0.5*(waterdrain.t+waterfeed.t)-Tb);

ifl Modus == MgDehyd then
wt2: k_heat = 912;
endifl

ifl Modus == MgHyd then
wt2a: k_heat = 754;
endifl

ifl Modus == CaDehyd then
wt2b: k_heat = 2714;
endifl

ifl Modus == CaHyd then
wt2c: k_heat = 754;
endifl

wt3: A_hx*k_heat = kA;
```

Die Unterscheidung zwischen den Reaktionen wird hier verwendet um die unterschiedli-

chen Wärmedurchgangskoeffizienten zu berücksichtigen.

3.2.2.2 Beschreibung des Quellcodes des Feststoffstroms

In diesem Modell („Connector“) sind jene Berechnungen vorhanden, um von verschiedenen Sätzen an festgelegten Größen alle anderen Größen ermitteln zu können. Somit macht es keinen Unterschied, ob beispielsweise der Molen- oder Massenstrom festgelegt werden.

Die Enthalpie des Feststoffstroms wird über die molaren Anteile der Komponenten sowie die zugehörigen Shomate-Gleichungen ermittelt.

```
fhn: h_mole = yMgO*(47.25995*(273.15+t)/1000+
                    +5.681621*(((273.15+t)/1000)^2)/2-
                    -0.872665*(((273.15+t)/1000)^3)/3+
                    +0.1043*(((273.15+t)/1000)^4)/4+
                    +1.053955/((273.15+t)/1000)-
                    -619.1316+601.2408)+
              +yMgOH2*(84.90340*(273.15+t)/1000+
                    +74.44005*(((273.15+t)/1000)^2)/2-
                    -68.92805*(((273.15+t)/1000)^3)/3+
                    +26.63242*(((273.15+t)/1000)^4)/4+
                    +2.174907/((273.15+t)/1000)-
                    -960.0439+924.6640)+
              +yCaO*(49.95403*(273.15+t)/1000+
                    +4.887916*(((273.15+t)/1000)^2)/2-
                    -0.352056*(((273.15+t)/1000)^3)/3+
                    +0.046187*(((273.15+t)/1000)^4)/4+
                    +0.825097/((273.15+t)/1000)-
                    -652.9718+635.0894)+
              +yCaOH2*(130.8253*(273.15+t)/1000-
                    -82.69216*(((273.15+t)/1000)^2)/2+
                    +122.769*(((273.15+t)/1000)^3)/3-
                    -50.3921*(((273.15+t)/1000)^4)/4+
                    +2.513146/((273.15+t)/1000)-
                    -1030.841+986.0851)+
              +yAl2O3*(108.6830*(273.15+t)/1000+
                    +37.2262*(((273.15+t)/1000)^2)/2-
                    -14.2065*(((273.15+t)/1000)^3/3)+
                    +2.193601*(((273.15+t)/1000)^4)/4+
                    +3.209881/((273.15+t)/1000)-
                    -1701.6+1656.86);
fhm: h_mass*M = h_mole;
```

Die Stoffmenge wird über die einzelnen Anteile aufsummiert.

```
#Stoffbilanz
fn: moleflow = moleflow_MgO+moleflow_MgOH2+
             +moleflow_CaO+moleflow_CaOH2+moleflow_Al2O3;
#mole balance
#fmolebalance: yMgO + yMgOH2 + yCaO + yCaOH2 + yAl2O3 = 1;
```

Für weitere Berechnungen wird die molare Masse des Gemisches benötigt:

```
#molar weight of mixture
fmoleweightmixture: M = yMgO*40.3+yMgOH2*58.3197+
                +yCaO*56.077+yCaOH2*74.093+yAl2O3*101.9613;
```

Die folgenden Gleichungen dienen der Umrechnung zwischen Massen- und Molenströmen.

```
# Mass fraction / mole fraction conversion
fwMgO:  wMgO*M = yMgO*40.3;
fwMgOH2: wMgOH2*M = yMgOH2*58.3197;
fwCaO: wCaO*M = yCaO*56.077;
fwCaOH2: wCaOH2*M = yCaOH2*74.093;
fwAl2O3: wAl2O3*M = yAl2O3*101.9613;
```

Der Massenstrom wird über den Molenstrom definiert.

```
#massflow
fmassflow: massflow = moleflow*M;
```

Die individuellen Molenströme werden ebenfalls angegeben.

```
#molefraction
fmolef1: moleflow_MgO = moleflow*yMgO;
fmolef2: moleflow_MgOH2 = moleflow*yMgOH2;
fmolef3: moleflow_CaO = moleflow*yCaO;
fmolef4: moleflow_CaOH2 = moleflow*yCaOH2;
fmolef5: moleflow_Al2O3 = moleflow*yAl2O3;
```

Schlussendlich wird noch die Dichte des Gemisches ermittelt. Dabei werden die Dichten bei 20℃ verwendet.

```
#Dichte
rhos: 2380*wMgOH2+3580*wMgO+3370*wCaO+2240*wCaOH2+3940*wAl2O3 = rho;
```

3.2.2.3 Beschreibung des Quellcodes des Feststoffwärmetauschers

Diese Wärmequelle bzw. -senke besteht lediglich aus einer Energiebilanz. Diese wird durch die Vorgabe der Austrittstemperatur definiert.

```
t1: t_out = soliddrain.t;
e1: HeatDuty*3.6 =
    = (soliddrain.h_mole - solidfeed.h_mole)*solidfeed.moleflow;
m1: solidfeed.moleflow = soliddrain.moleflow;
m2: solidfeed.yMgO = soliddrain.yMgO;
m3: solidfeed.yMgOH2 = soliddrain.yMgOH2;
m4: solidfeed.yCaO = soliddrain.yCaO;
m5: solidfeed.yCaOH2 = soliddrain.yCaOH2;
```

Die Enthalpie des Eingangs- und Ausgangsstromes ist durch die Temperaturen und die Zusammensetzung festgelegt.

4 Parameterstudien

In diesem Kapitel wird für jede der vier Reaktionen ein charakteristischer Prozess vorgestellt und diskutiert. Somit soll ein Grundverständnis für das Verhalten der Prozesse vermittelt werden. Die Diskussion konzentriert sich dabei auf den Zusammenhang zwischen Temperatur im Wirbelbett und der Verweilzeit. Dazu wird, ebenfalls temperaturabhängig, ein Wirkungsgrad für die Prozesse angegeben. Die anderen Prozessgrößen werden, soweit möglich, konstant gehalten. Daher sind Unterschiede der Speicher bzw. Abgabeleistungen der Prozesse untereinander nicht zu vermeiden.

4.1 Hydratisierung von MgO

Die Simulation der Hydratisierung von MgO wurde mit einer konstanten Reaktionsleistung von 5000 kW durchgeführt. Die Betttemperatur wurde dabei von 85℃ bis 105℃ variiert. Bild 10 zeigt den Aufbau der Simulation.

Die Prozessschritte für das Fluidisierungsgas, beginnend mit der Wirbelschicht, sind:

1. Austritt aus dem Wirbelschichtreaktor (in der Abbildung mit vier Punkten markiert)
2. Rohrmodul (Druck- und Wärmeverlust)
3. Wasserinjektion
4. Rohrmodul
5. Verdichter
6. Eintritt in den Wirbelschichtreaktor und Reaktion

Zusätzlich wurden die Prozesse zur Bereitstellung des Wassers zur Injektion berücksichtigt, Verdichtung mit anschließender Wärmezufuhr. Die gewählten Einstellungen sind in

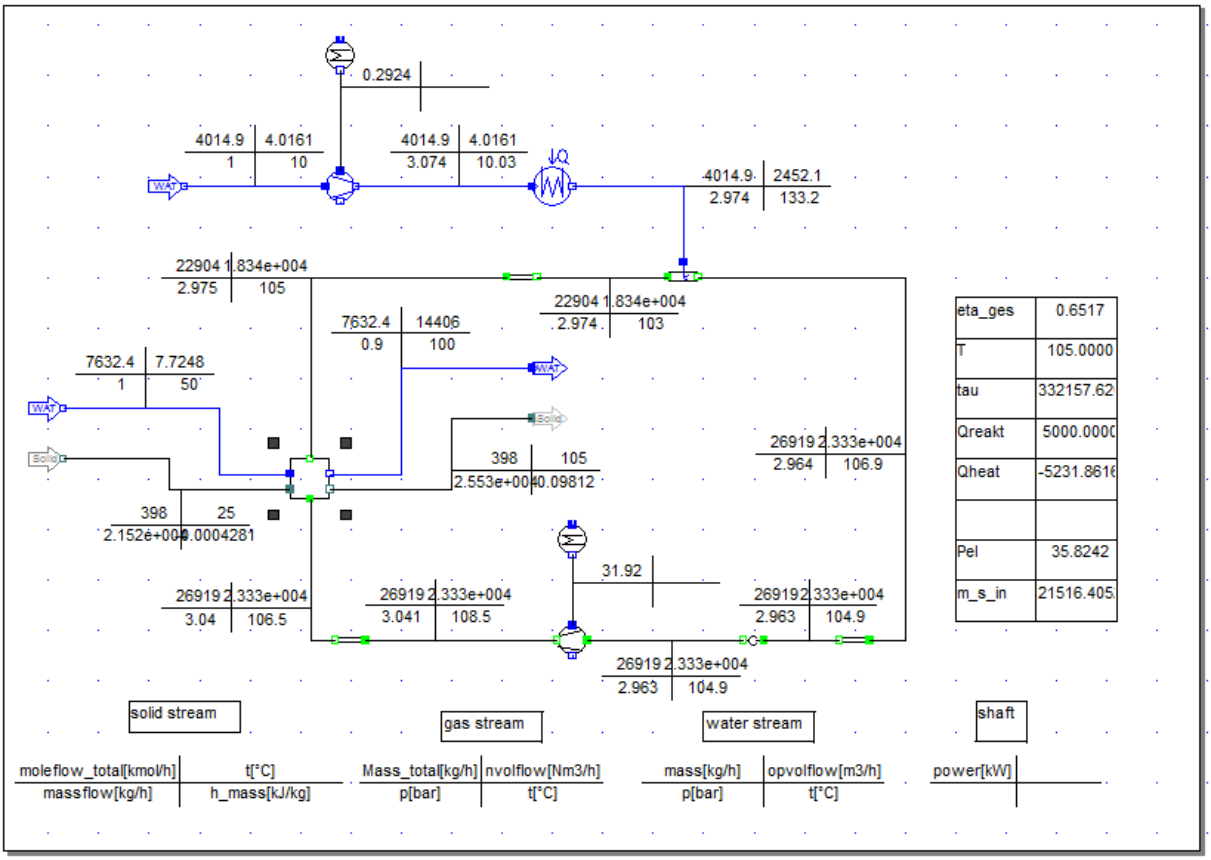

Bild 10: Aufbau der Simulation der Hydratisierung von MgO in „IPSEpro“

Bild 11 zu sehen. Zusätzlich zu den dort erkennbaren Einstellungen, wurde eine „Free Equation“ angewandt, welche die Wasserbilanz über den „Loop“ erhält. Eine „Free Equation“ ist eine Gleichung, die direkt in der Simulationsumgebung unabhängig von dem MDK vorgegeben werden kann. So könnte beispielsweise das Verhältnis von zwei Wärmeströmen fixiert werden. Die Zusammensetzung für das Prozessgas wurde vor der Pumpe festgelegt, siehe Bild 12.

Der Wirkungsgrad für diesen Prozess wurde wie folgt definiert:

$$\eta_{ges} = \left| \frac{\dot{Q}_h}{\dot{Q}_{reakt} + P_1 + P_2 + \dot{Q}_{trans}^{H_2O}} \right| \tag{48}$$

Hier bezeichnet $\dot{Q}_h$ den vom Wirbelbett auf das Wasser im Wärmetauscher übertragenen

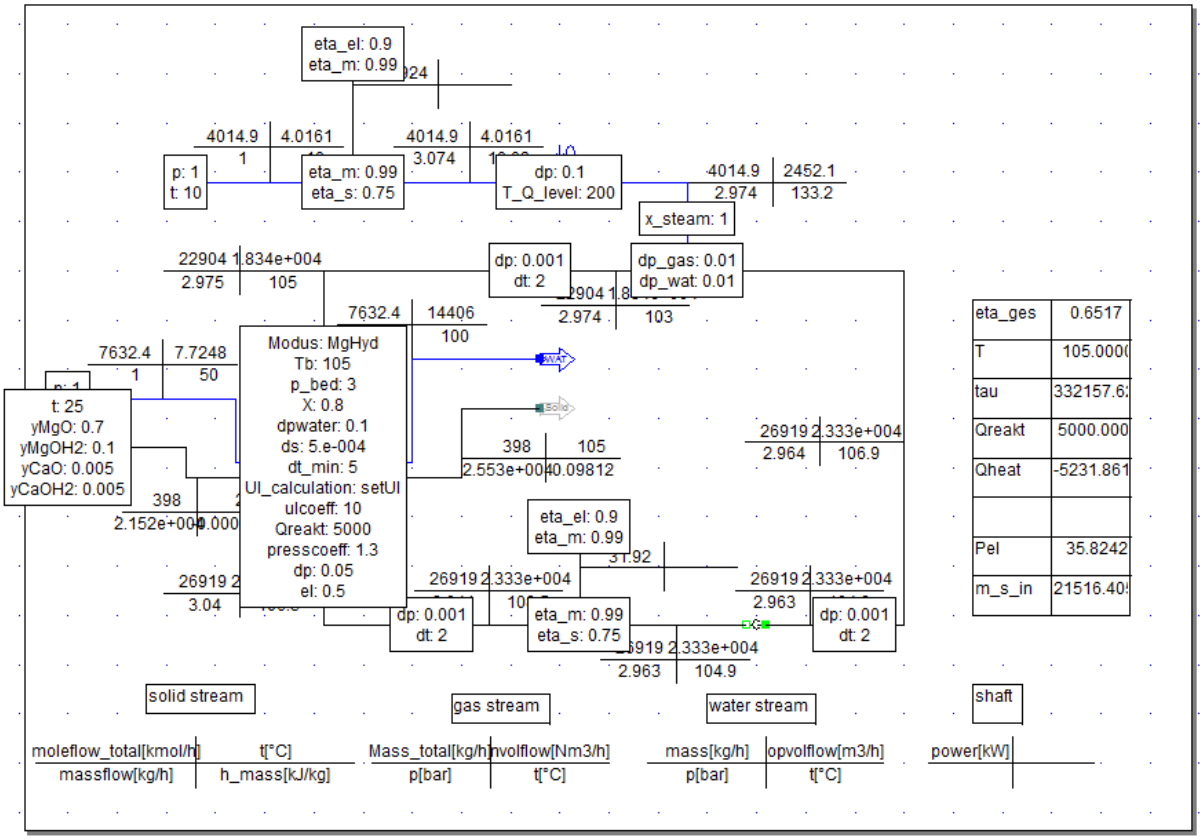

Bild 11: Aufbau der Simulation der Hydratisierung von MgO in „IPSEpro“, inklusive „Settings“

Wärmestrom, $\dot{Q}_{reakt}$ die durch die Hydratisierung freiwerdende Reaktionswärme, $\dot{Q}_{trans}^{H_2O}$ den zur Vorwärmung des Injektionswassers benötigten Wärmestrom sowie P_1 bzw. P_2 die Leistungen der beiden Motoren.

Auffällig ist die extrem hohe Verweilzeit. Die Abhängigkeit der Verweilzeit von der Reaktionstemperatur ist in Bild 13 zu sehen. Der Umsatz wurde mit 0.8, der Wasserdampfpartialdruck mit $300Pa$ festgelegt.

Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- Erhöhung des H_2O-Partialdrucks
- Modifizierung des Feststoffes
- Absenkung der Reaktionstemperatur

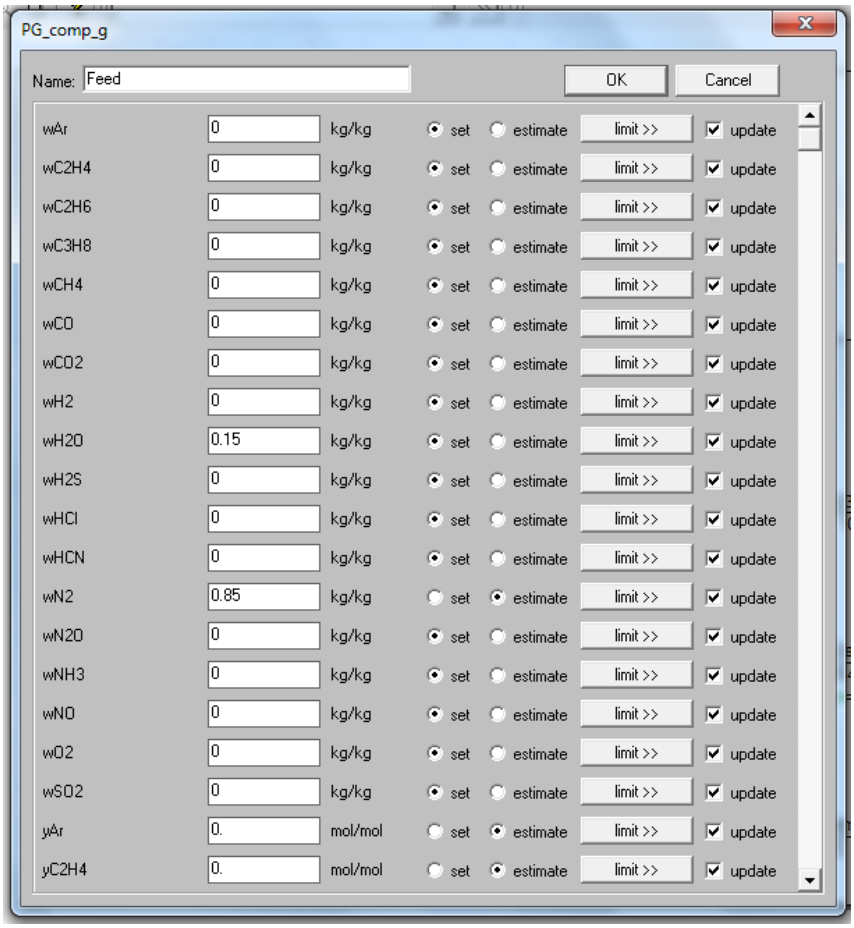

Bild 12: Definition der Gaszusammensetzung für die Hydratisierung von MgO

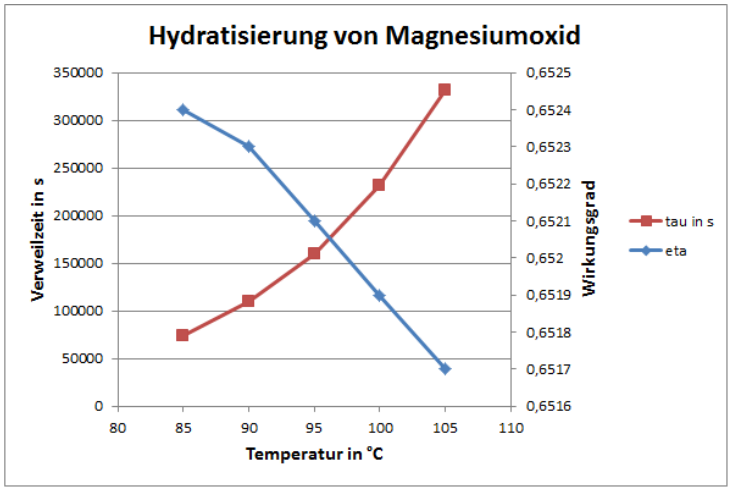

Bild 13: Abhängigkeit von Verweilzeit und Wirkungsgrad von der Temperatur bei der Hydratisierung von MgO

Die Erhöhung des Partialdrucks wird durch Gleichung (2) in Kapitel 2.1.2.2 nahegelegt, die eine lineare Abhängigkeit der Reaktionskonstante vom Wasserdampfpartialdruck be-

schreibt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der Faktor von der Größenordnung 10^{-20} ist. Entsprechend hohe Drücke wären in einem Wirbelschichtreaktor nicht durchführbar. Die Absenkung der Reaktionstemperatur ist insofern begrenzt, als dass die Nutzung als Fernwärme eine Temperatur von $\approx$ 95℃ voraussetzt.

Die Modifizierung des Feststoffes wurde von Ishitobi [5] in Grundzügen untersucht. In dessen Arbeit [5] wurde $LiCl$ zudotiert. Dadurch kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Für eine aussagekräftige Bewertung sind weitere Untersuchungen notwendig.

Der Wirkungsgrad des Prozesses liegt bei etwa 65%. In Bild 13 ist zu erkennen, dass im interessierenden Temperaturbereich der Wirkungsgrad weitgehend konstant bleibt.

4.2 Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$

Für die Untersuchung der Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ wurde ein Abgasstrom als Wärmequelle für das Fluidisierungsgas vorgegeben. Dieser hat Eigenschaften nach Tabelle 4.

Größe	**Einheit**	**Wert**
Temperatur	℃	350
Druck	bar	0.94
Normvolumenstrom	$\frac{m^3}{h}$	105000
Anteil CO_2	$vol\%$	23.3
Anteil H_2O	$vol\%$	12
Anteil N_2	$vol\%$	61.1
Anteil O_2	$vol\%$	3.6

Tabelle 4: Vorgabe für den Abgasstrom

Der Aufbau der Simulation ist in Bild 14 zu sehen, die gesetzten Variablen in Bild 15.

Das Fluidisierungsgas durchläuft, ausgehend von dem Austritt aus dem Wirbelschichtreaktor, folgende Prozessschritte:

1. Rohrmodul (Druck- und Wärmeverlust), durch vier Punkte markiert

2. Abkühlung durch den Gasstrom nach dem Verdichter

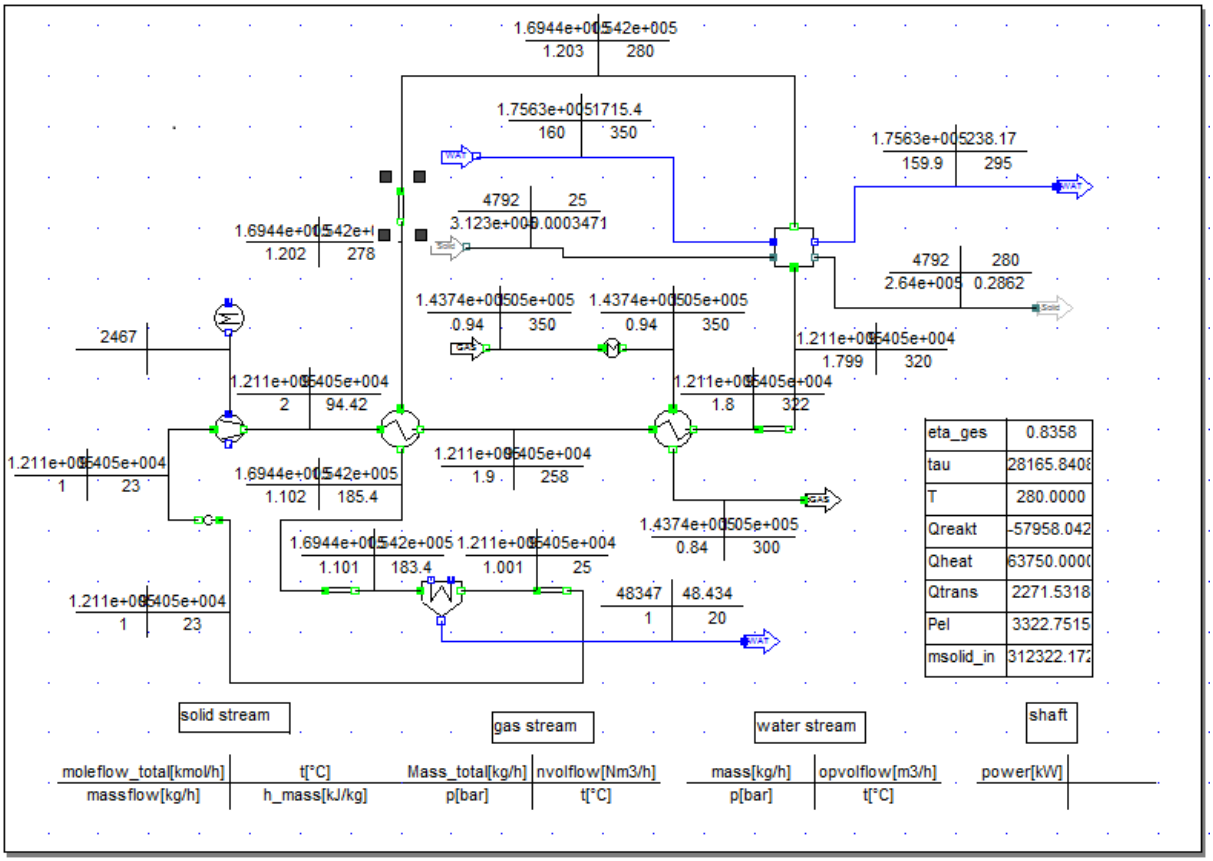

Bild 14: Aufbau der Simulation der Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ in „IPSEpro“

3. Rohrmodul
4. Entfernung von Wasser durch Kondensation
5. Rohrmodul
6. Verdichtung
7. Vorwärmung durch den Gasstrom nach dem Reaktor
8. Weitere Erhitzung durch den externen Gasstrom
9. Rohrmodul
10. Reaktion im Wirbelschichtreaktor

In diesem Prozess dient der Wärmetauscher im Wirbelbett ebenfalls zur Beheizung. Der

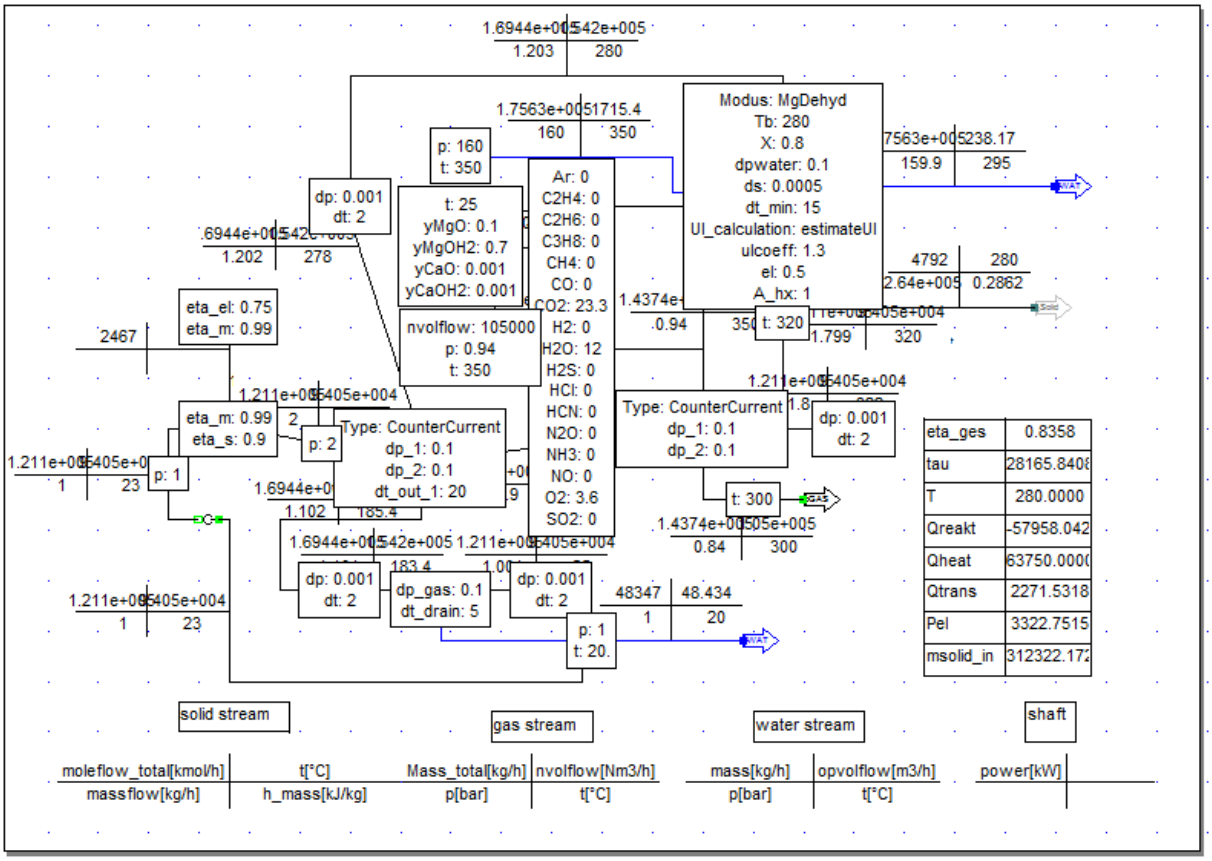

Bild 15: Einstellungen der Simulation der Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$ in „IPSEpro“

Eintrittszustand des Wassers ist dabei auf $160bar$ und 350°C festgelegt. Somit ist die Temperatur im Wirbelbett nach oben hin begrenzt. Die Molanteile von Stickstoff und Wasser im Fluidisierungsgas wurden durch die Simulation berechnet. Diese Freiheit ermöglicht leichte Variationen zwischen Energiebilanz und wirbelschichttechnischer Auslegung. Der Wirkungsgrad für diesen Prozess wurde wie folgt definiert:

$$\eta_{ges} = \left| \frac{\dot{Q}_{reakt}}{P_{verd} + \dot{Q}_{trans}^{Gas} + \dot{Q}_{trans}^{H_2O}} \right| \tag{49}$$

Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf Verweilzeit und Wirkungsgrad ist in Bild 16 zu sehen. Der Wasserdampfpartialdruck im Reaktor ergibt sich bei diesen Bedingungen zu etwa $800Pa$.

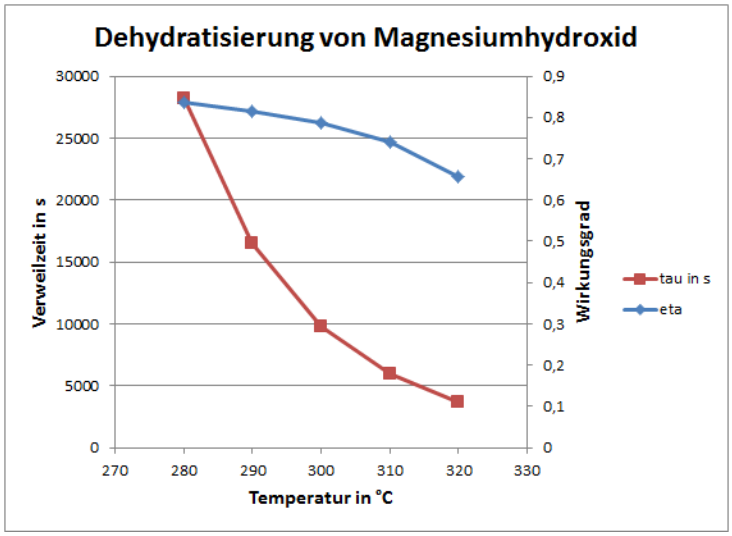

Bild 16: Abhängigkeit von Verweilzeit und Wirkungsgrad von der Temperatur bei der Dehydratisierung von $Mg(OH)_2$

Eine weitere Reduktion der Verweilzeit ist durch die Temperaturdifferenz zwischen Heizwasser und Wirbelbett begrenzt. Darüber hinaus wird durch eine hohe Reaktionstemperatur die Wärmeausnutzung der Wärmequelle gesenkt. Die Absenkung des Wirkungsgrads ist hauptsächlich auf die höhere Temperatur im Kondensatoreintritt zurückzuführen. Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann generell durch folgende Maßnahmen erzielt werden:

1. Absenkung des Wasserdampfpartialdruckes
2. Erhöhung der Reaktionstemperatur
3. Absenkung des Druckes im Reaktor
4. Modifizierung des Feststoffes

Die Verweilzeit hingegen ist deutlich niedriger als bei der Hydratisierung von MgO. Dennoch ist eine Verweilzeit von über einer Stunde kritisch zu betrachten. Die Möglichkeit der Beschleunigung der Reaktion durch Feststoffzusätze könnte hier, analog zur Hydratisierung von MgO, in Betracht gezogen werden.

4.3 Hydratisierung von CaO

Der Prozess ist analog der Hydratisierung von MgO aufgebaut:

1. Austritt aus dem Wirbelschichtreaktor
2. Rohrmodul (Druck- und Wärmeverlust)
3. Wasserinjektion
4. Rohrmodul
5. Verdichter
6. Rohrmodul
7. Eintritt in den Wirbelschichtreaktor und Reaktion

Der Aufbau in „IPSEpro“ ist auf Bild 17 (Seite 51) zu sehen. Die Settings sind auf Bild 18 (Seite 52) dargestellt. In diesem Aufbau wurde die Zusammensetzung des Gasstromes über einen „Monitor“ vorgenommen. Dessen Symbol ist ein „M“ in einem Kreis. Das Modul zeigt die Zusammensetzung des zugehörigen Gas-„Global Objects“ an, und kann dessen Einstellungen verändern.

Der Wirkungsgrad für diesen Prozess wurde wie folgt definiert:

$$\eta_{ges} = \left| \frac{\dot{Q}_h}{\dot{Q}_{reakt} + P + \dot{Q}_{trans}^{H_2O}} \right| \tag{50}$$

Der Wirkungsgrad und die Verweilzeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur sind in Bild 19 zu sehen. Der Wasserdampfpartialdruck ergibt sich zu etwa $400Pa$. Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter etwa 110°C rapide abnimmt. Diese Temperatur ist für eine Fernwärmenutzung vertretbar. Die Verweilzeit liegt auch hier mit etwa $1100s$

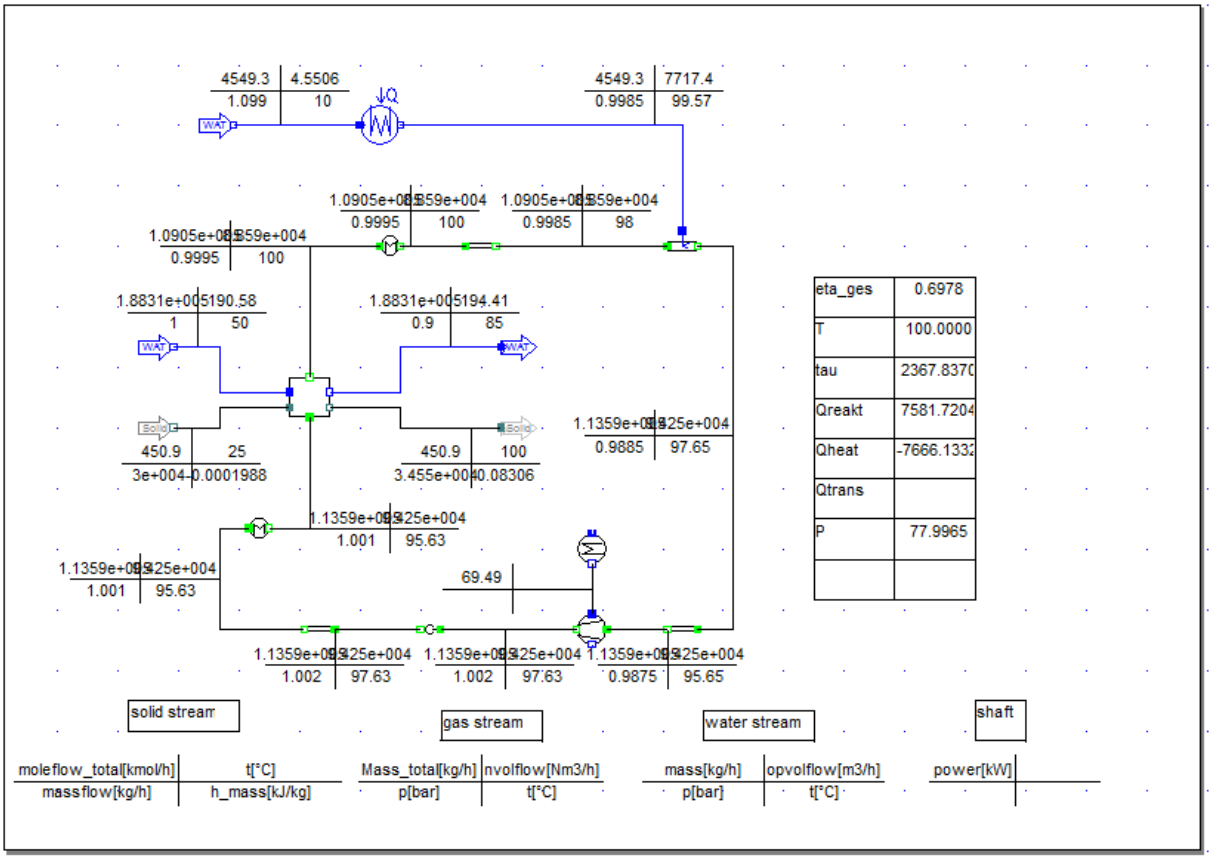

Bild 17: Aufbau der Simulation der Hydratisierung von CaO in „IPSEpro“

recht hoch, allerdings zeigt sich im Vergleich zu der Mg-Reaktion eine deutlich schnellere Kinetik.

Bei dieser Reaktion ist eine Simulation besonders empfehlenswert, da die Lage des Gleichgewichtes eine entscheidende Rolle auf die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt. Diese wirkt sich ihrerseits auf den Zustand im Reaktor und somit den Gleichgewichtszustand aus. Dieser komplexe Zusammenhang ist ohne Berechnung nur schwer vorherzusagen.

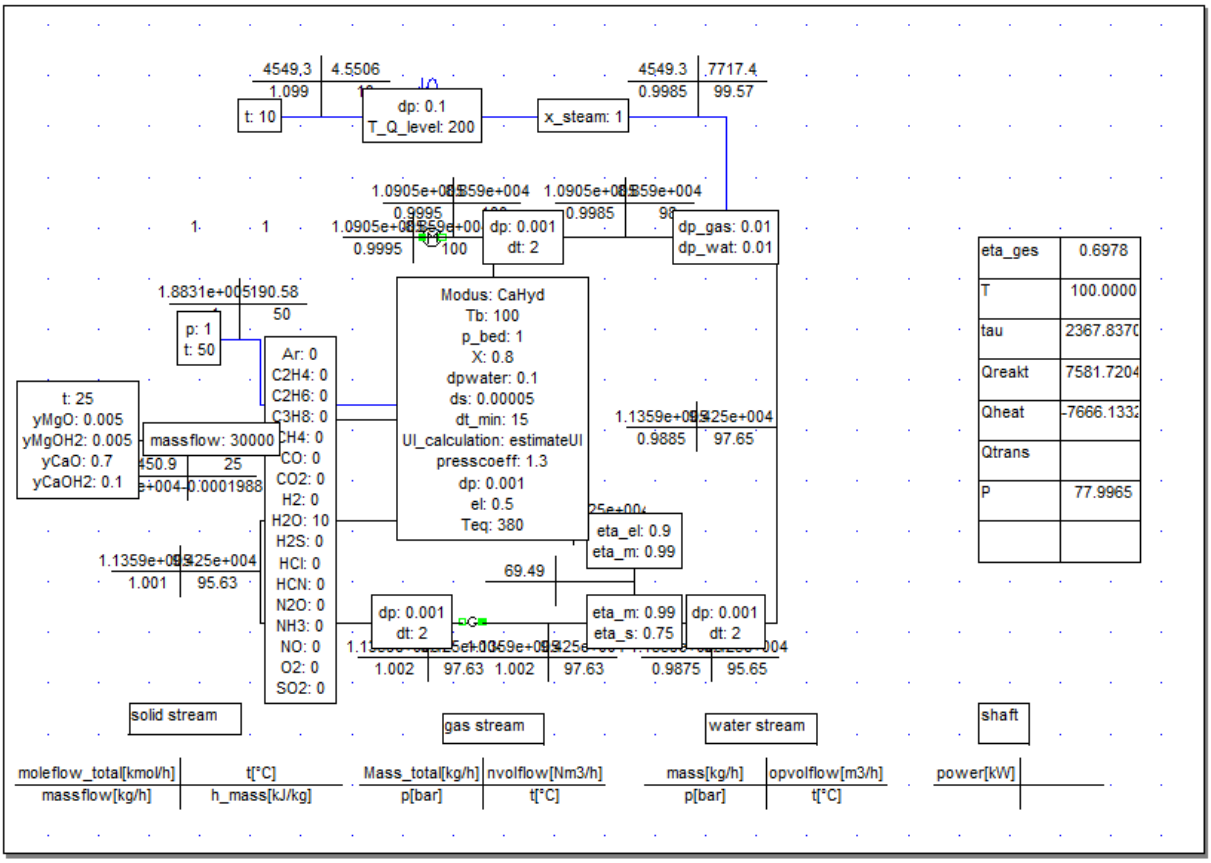

Bild 18: Aufbau der Simulation der Hydratisierung von CaO in „IPSEpro“, inklusive gewählten Einstellungen

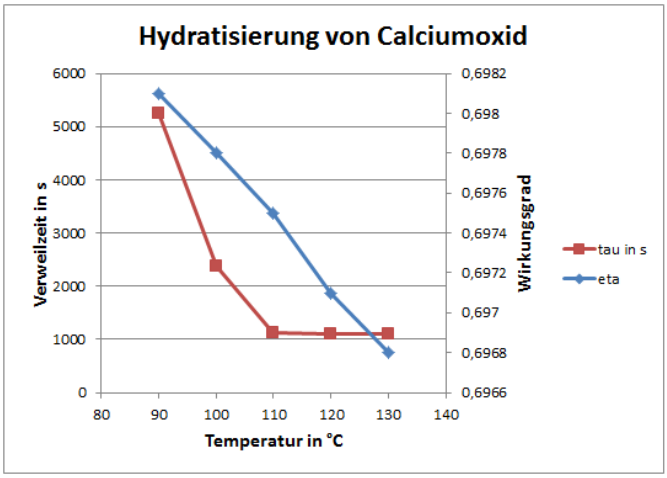

Bild 19: Abhängigkeit von Verweilzeit und Wirkungsgrad von der Temperatur bei der Hydratisierung von CaO

4.4 Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$

Der Prozess zur Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ ist analog zu dem Mg-Prozess aufgebaut.

Allerdings wird die Vorwärmung nicht mit einem vorgegebenen Abgasstrom durchgeführt,

sondern mit einem fikivem Heißgasstrom. Die Prozessschritte, ab dem Austritt aus dem Reaktor, sind wie folgt:

1. Rohrmodul (Druck- und Wärmeverlust)
2. Abkühlung durch den Gasstrom nach dem Verdichter
3. Rohrmodul
4. Entfernung von Wasser durch Kondensation
5. Rohrmodul
6. Verdichtung
7. Rohrmodul
8. Vorwärmung durch den Gasstrom nach dem Reaktor
9. Weitere Erhitzung
10. Rohrmodul
11. Reaktion im Wirbelschichtreaktor

Der Aufbau der Simulation ist auf Bild 20 (Seite 54) zu sehen. Die Einstellungen können Bild 21 (Seite 55) entnommen werden. Das Heizwasser im Wärmetauscher der Wirbelschicht wurde mit 800℃ festgelegt. Diese hohe Wert wurde ausgewählt, um bei Variation der Betttemperatur ausreichend Spielraum zu haben. Ansonsten hätte eine Variation der Betttemperatur eine Änderung vieler anderer Prozessgrößen zur Folge, womit die Verweilzeit und der Wirkungsgrad nicht mehr vergleichbar wären.

Der Wirkungsgrad für diesen Prozess wurde wie folgt festgelegt:

$$\eta_{ges} = \left| \frac{\dot{Q}_{reakt}}{P_{verd} + \dot{Q}^{Gas}_{trans} + \dot{Q}^{H_2O}_{trans}} \right| \tag{51}$$

Der Zusammenhang zwischen Reaktionstemperatur, Verweilzeit und Wirkungsgrad ist in Bild 22 zu sehen. Hier zeigt sich, wie bei der Hydratisierung von CaO, dass die Verweilzeit ab einer gewissen Temperatur relativ unverändert bleibt. In diesem Fall liegt die Verweilzeit ab etwa 460°C auf nahezu konstant niedrigem Niveau. Der Wasserdapmfpartialdruck ergibt sich zu etwa $0.1bar$. Es zeigt sich, dass sich eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Diese ist somit lediglich durch die Temperatur der zur Verfügung stehenden Wärmequellen limitiert.

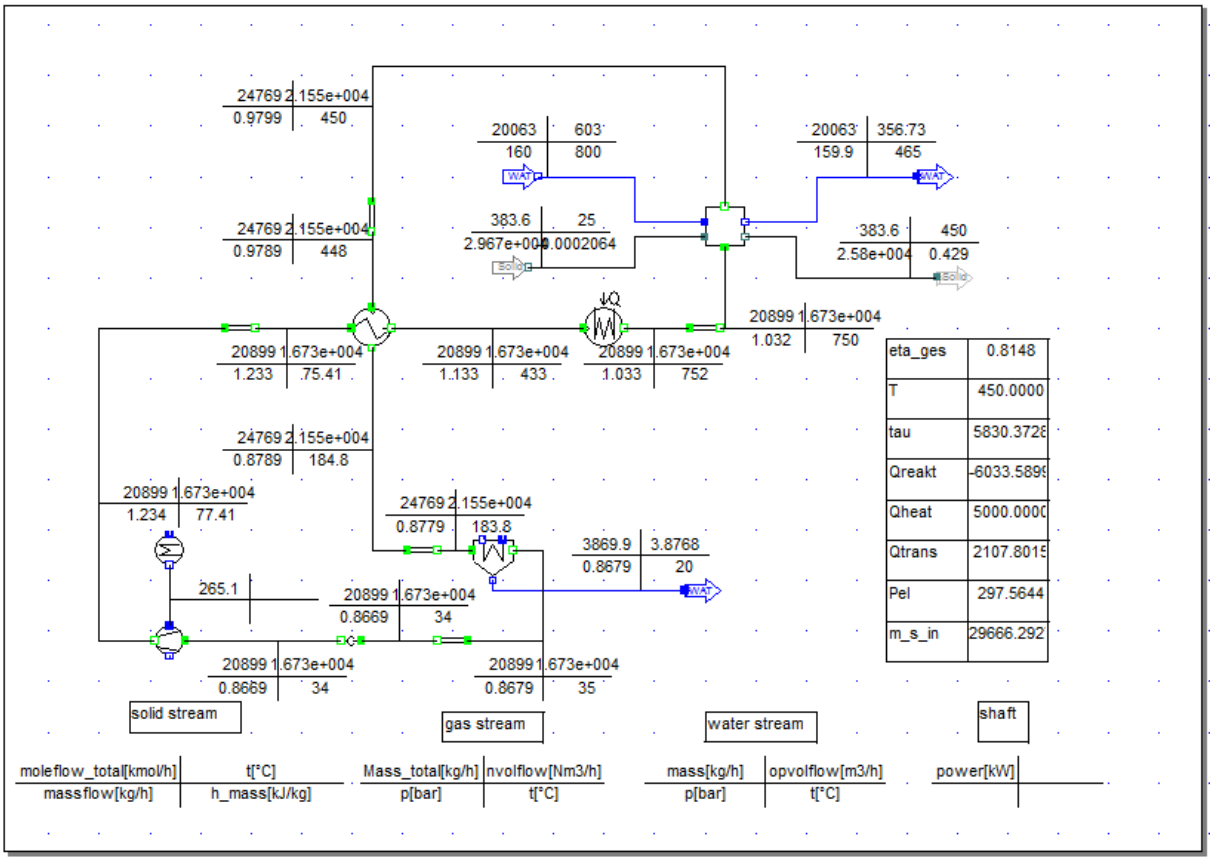

Bild 20: Aufbau der Simulation der Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ in „IPSEpro“

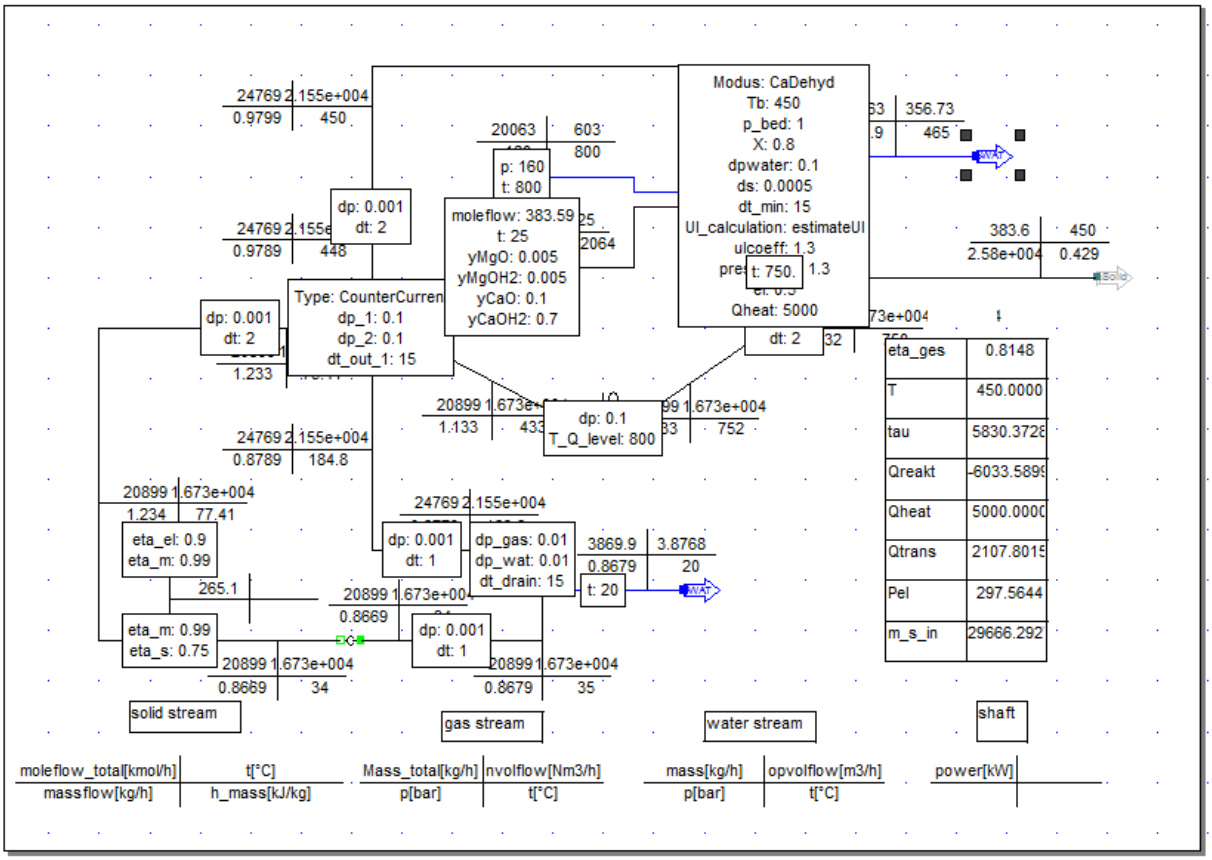

Bild 21: Aufbau der Simulation der Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ in „IPSEpro“, inklusive gewählten Einstellungen

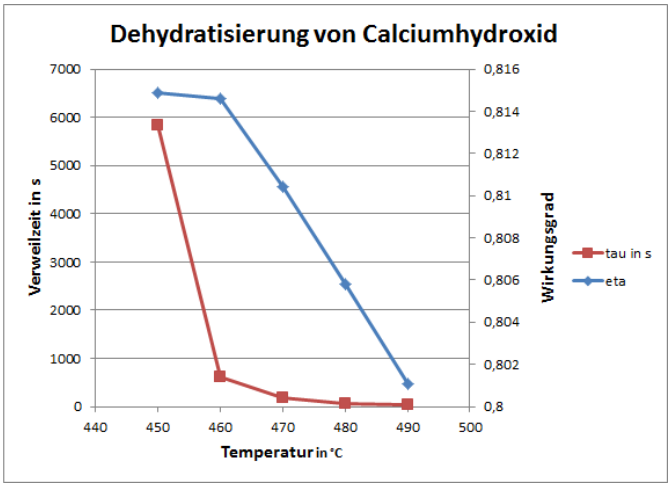

Bild 22: Abhängigkeit von Verweilzeit und Wirkungsgrad von der Temperatur bei der Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Simulationsmodell für „IPSEpro“ vorgestellt und exemplarisch angewandt. Es hat sich gezeigt, dass die Reaktionen mit Calzium schneller vonstatten

gehen als die entsprechenden Magnesiumreaktionen. Die Reaktionen des Magnesiums hingegen laufen bereits bei niedrigeren Temperaturen ab. Eine Wärmequelle, die zur Dehydratisierung von $Ca(OH)_2$ notwendig ist ($\geq$ 460℃), wäre auch zur direkten Verstromung nutzbar. Für die Anwendung von TCSP sprechen die durchwegs hohen Wirkungsgrade.

Weitere Arbeiten auf folgenden Themengebieten sind denkbar:

- weitere Prozessarchitekturen (z.B. offene Prozesse)
- detailliertere Untersuchung der Kinetik des Systems $MgO/Mg(OH)_2$
- Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der Stoffe durch Zusätze
- Absenkung der benötigten Temperaturen durch Zusätze

Der Wirkungsgrad der Hydratisierung von Magnesiumoxid hat sich als nahezu Unabhängig von der Reaktionstemperatur gezeigt. Die Verweilzeit sinkt signifikant mit einem Anstieg der Temperatur. Bei der Dehydratisierung von Magnesiumhydroxid sinken sowohl Verweilzeit als auch Wirkungsgrad mit steigender Temperatur. Hier ist anzumerken, dass die Verweilzeit bei den niedrigeren Temperaturen für praktische Anwendungen zu hoch liegt, $\geq 5000\ s$.

Bei den Calziumreaktionen ist der Wirkungsgrad beinahe unabhängig von der Reaktionstemperatur. Die Verweilzeit hingegen sinkt mit steigender Temperatur signifikant. Insbesondere bei der Hydratisierung von Calciumoxid sollte darauf geachtet werden, die Reaktion im Bereich $T_{eq} - T \geq 50K$ zu betreiben. (Vergleiche Kapitel 2.1.3.1)

Literatur

[1] T. Fellner. Untersuchungen zur thermochemischen Energiespeicherung, 2012.

[2] D. Geldart. Gas Fluidization Technology, 1986.

[3] VDI Gesellschaft. VDI-Wärmeatlas, 2006.

[4] IFA. GESTIS-Stoffdatenbank, http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/.

[5] Hirokazu Ishitobi, Keirei Uruma, Masato Takeuchi, Junichi Ryu, and Yukitaka Kato. Dehydration and hydration behavior of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps. *Applied Thermal Engineering*, pages 1–6, 2011.

[6] Yukitaka Kato, Norimichi Yamashita, Kei Kobayashi, and Yoshio Yoshizawa. Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump. *Applied Thermal Engineering*, 1996.

[7] NIST. NIST Chemistry WebBook, http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html.

[8] Richter. Physikalische Eigenschaften von Stählen und ihre Temperaturabhängigkeit, 1983.

[9] F. Schaube, L. Koch, A. Wörner, and H. Müller-Steinhagen. A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)2 at high H2O partial pressures for thermo-chemical heat storage. *Thermochimica Acta*, 2012.

[10] Zadbrodsky SS. Hydrodynamics and Heat Transfer in Fluidized Beds. *The MIT Press*, 1966.