



KIT SCIENTIFIC REPORTS 7640

# **Chancen der Energiewende**

**Wissenschaftliche Beiträge des KIT  
zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, 19.06.2012**

Dr. Wolfgang Breh  
Dr. Katharina Schätzler (Hrsg.)



Dr. Wolfgang Breh, Dr. Katharina Schätzler (Hrsg.)

**Chancen der Energiewende**

**Wissenschaftliche Beiträge des KIT zur 1. Jahrestagung  
des KIT-Zentrums Energie, 19.06.2012**

Karlsruhe Institute of Technology  
**KIT SCIENTIFIC REPORTS 7640**

# **Chancen der Energiewende**

**Wissenschaftliche Beiträge des KIT**

**zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, 19.06.2012**

by

Dr. Wolfgang Breh

Dr. Katharina Schätzler (Hrsg.)

Report-Nr. KIT-SR 7640

### Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und  
nationales Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz  
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2013  
Print on Demand

ISSN 1869-9669  
ISBN 978-3-86644-985-5

## Vorwort

Die Politik hat die Energiewende beschlossen, und Deutschland hat sich auf den Weg gemacht. Ziel ist ein neues Energiesystem auf nachhaltiger Grundlage. Bis zur Mitte dieses Jahrhunderts soll das Zeitalter der erneuerbaren Energien erreicht sein; dann sollen 80 Prozent des deutschen Strombedarfs aus regenerativen Quellen gedeckt werden. Die Vorgaben sind ausgesprochen ambitioniert, gerade für einen Industriestandort wie Deutschland.

Befürworter der Energiewende verweisen auf eine Zukunft ohne ökologische Lasten und ohne Abhängigkeit von Energieimporten. Gegner befürchten hohe Kosten und unzureichende Versorgungssicherheit. Doch eine Polarisierung der Meinungen führt nicht weiter auf dem wichtigen Weg zu einer sicheren, bezahlbaren und umweltverträglichen Energieversorgung. Vielmehr gilt es, sämtliche Optionen zu prüfen, um den im Energiekonzept der Bundesregierung festgeschriebenen Vorgaben so nahe wie möglich zu kommen.

Der umfassende Umbau der Energieversorgung eröffnet neue Chancen. Denn er verlangt es, neue Technologien zu entwickeln und bestehende Technologien zu verbessern, um Energie möglichst effizient umwandeln, speichern, verteilen und nutzen zu können. Dies bietet Deutschland als Wissens- und Technologiestandort einzigartige Möglichkeiten, einen Spitzenplatz in einer Entwicklung einzunehmen, die weltweit rasant an Bedeutung gewinnt.

„Chancen der Energiewende“ lautete daher auch der Titel, unter dem das KIT-Zentrum Energie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) im Juni dieses Jahres seine erste Jahrestagung abhielt. Die wissenschaftlichen Beiträge zeigten das hohe Niveau der aktuellen Forschung am KIT-Zentrum Energie und trugen zu einer differenzierten Diskussion über die Aufgaben der Energiewende bei. Dabei wurde deutlich, dass die Forschung nicht nur vor großen technischen Herausforderungen wie höhere Energieeffizienz, leistungsfähige Energiespeicher und neue Netzstrukturen steht. Die Energiewende bringt auch gesellschaftliche Herausforderungen mit sich – schließlich spielen die Menschen eine entscheidende Rolle, wenn es darum geht, neue Infrastrukturen zu akzeptieren und Verbrauchsgewohnheiten zu verändern.

Das KIT hat die heutigen Herausforderungen an die Energieforschung bereits früh erkannt und seine Aktivitäten entsprechend aufgestellt. 2008 entstand mit dem KIT-Zentrum Energie eine der größten Energieforschungseinrichtungen in Europa. Zurzeit hat das KIT-Zentrum Energie rund 1250 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter. Es bündelt technik- und naturwissenschaftliche, aber auch wirtschafts-, geistes- und sozialwissenschaftliche sowie rechtswissenschaftliche

Kompetenzen, um den Energiekreislauf ganzheitlich zu betrachten. Grundlegende und angewandte Forschung zu allen relevanten Energien für Industrie, Mobilität, Haushalt und Dienstleistungen sind eng verknüpft. Die Arbeit des KIT-Zentrums Energie gliedert sich in sieben Topics: Energieumwandlung, Erneuerbare Energien, Energiespeicherung und -verteilung, Effiziente Energienutzung, Fusionstechnologie, Kernenergie und Sicherheit sowie Energiesystemanalyse.

Die Tagung „Chancen der Energiewende“ erstreckte sich über sämtliche Topics. Mit dem vorliegenden Tagungsband erhalten Interessierte die Gelegenheit, sich mit den Beiträgen eingehend zu befassen und sich ein differenziertes Bild von den Herausforderungen und Möglichkeiten der Energiewende zu machen. An dieser Stelle sei den Referenten und allen, die zum Gelingen der Tagung beigetragen haben, noch einmal herzlich gedankt. Ein besonderer Dank gilt auch dem Publikum für das lebhafteste Interesse und die aktive, informative Diskussion während der Tagung.

Karlsruhe,  
im Oktober 2012

*Wolfgang Breh und Katharina Schätzler*  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

## Inhalt

### Chancen der Energiewende

<i>Aleksandar Aleksandrov, C. Kraus, H. Bockhorn</i> Verbrennung, Stabilität und Schadstoffbildung in Brennkammern mit Mehrfachbrenneranordnung .....	1
<i>Ilian Dinkov, M. Bauer, H. Bockhorn</i> Flammenstabilisierung in einem radial-durchströmten Porenbrenner.....	9
<i>Michael Löffler, Michael Steffen</i> Der Dreiecksprozess .....	19
<i>Hartmut Mätzing, Werner Baumann, Hanns-R. Paur, Helmut Seifert</i> Untersuchung der Bildung von Nanopartikeln mit dem Partikelmassenspektrometer .....	25
<i>Patrick Waibel, Jörg Matthes, Hubert B. Keller</i> Kamerabasierte Messverfahren zur Bestimmung neuartiger Prozesskerngrößen bei thermischen Prozessen .....	29
<i>Feichi Zhang, Peter Habisreuther, Henning Bockhorn</i> Application of the UTFC model to numerical simulation of turbulent combustion .....	35
<i>M. Huth, S. Johnsen, S. Michel, Gabriele Wiegand</i> Hochdruckuntersuchungen für Geothermie und CCS.....	41
<i>N. Igl-Schmid, S. Johnsen, J. Schulmeyr, G. Wiegand, A. Wuzik, B. Zehnder</i> NIR-inline-Monitoring für Hopfenextraktion in überkritischem CO <sub>2</sub> .....	47
<i>D. Böhm, T. Grau, S. Johnsen, E. Kaczowka, A. Klotz, M. Türk, G. Wiegand, B. Zehnder</i> NIR-inline-Monitoring für Mikronisierungsprozesse in überkritischem CO <sub>2</sub> .....	53
<i>Tim Böltken, P. Pfeifer, R. Dittmeyer</i> Mikrostrukturierte Membranreaktoren zur H <sub>2</sub> -Erzeugung.....	59
<i>Heike Kreuder, P. Pfeifer, R. Dittmeyer</i> Dehydrierung von Cycloalkanen im mikrostrukturierten Reaktor .....	65

<i>Fabiana Arias, T. Kolb, H. Seifert, Hans-Joachim Gehrman</i> Experimental Studies of the Influence of Fuel Properties and Operational Conditions on Stoking when Combusting fuels in a Fixed-bed Reactor.....	71
<i>Wenjin Ding, Seung Cheol Lee, Hui Li, Peter Pfeifer, Roland Dittmeyer</i> 3D-modelling of bifunctional core-shell catalysts for the production of fuels from biomass-based synthesis gas .....	77
<i>Daniel Forchheim, James Gasson, Ursel Hornung, Andrea Kruse, Tanja Barth</i> Phenols from Lignin as platform chemical of fuel.....	83
<i>Oliver Hurtig, Ludwig Leible, Ulrich Spicher</i> Perspektiven der Biomasse im Mobilitätssektor.....	89
<i>Seungcheol Lee, Wenjin Ding, Aswani Kumar Mogalicherla, Peter Pfeifer, Roland Dittmeyer</i> Inkjet printing of catalyst layers into microchannels for direct DME synthesis .....	95
<i>Piotr Nowak, Hans-Joachim Gehrman, Helmut Seifert</i> Mitverbrennung von Solid Recovered Fuels mit hohem biogenen Anteil einer Rostfeuerung .....	101
<i>Benedict Holbein</i> Entwicklung eines Kühlsystems für Geothermie-Bohrlochsonden.....	107
<i>Fabian Nitschke, Julia Scheiber, Thomas Neumann</i> Geochemisch-mineralogische Charakterisierung der Scalings in der Geothermieranlage Soultz-sous-Forêts .....	113
<i>Hauke Zachert, Torsten Wichtmann, Peter Kudella</i> Hochzyklisch beanspruchte Gründung von Offshore Windenergieanlagen.....	119
<i>Jens Czolk, Andreas Pütz, Henry Vogeler, Uli Lemmer, Alexander Colsmann</i> Semitransparente organische Solarzellen mit sehr guter Farbneutralität .....	125
<i>Alexandru Onea, Wolfgang Hering, Angela Jianu, Martin Lux, Sarah Scherrer, Robert Stieglitz</i> Flüssigmetalle für konzentrierende Solarenergie .....	131
<i>Simon Taufall, Thomas Wetzel, Markus Daubner</i> Kühlung thermisch hochbelasteter Oberflächen mittels flüssiger Metalle.....	137

<i>S. Gabriel, T. Schulenberg, E. Laurien</i> Experimentelle Untersuchung entgegengerichteter und geschichteter Zweiphasenströmungen .....	143
<i>Thomas Mohringer, Franz Nestmann</i> Modellstudien zur Optimierung von Ein- und Auslaufbauwerken an Pumpspeicherwerken .....	149
<i>Peter Jakes, Frieder Scheiba, Helmut Ehrenberg, Rüdiger-A. Eichel</i> Frische Luft für Energiespeicher mit hoher Energiedichte: Metall-Luft Batterien .....	155
<i>Dhidik Prastiyanto, Guido Link, Manfred Thumm, John Jelonnek</i> Temperature Dependent Measurements of Dielectric Materials at 2.45 GHz.....	163
<i>Andreas Schlaich, Gerd Gantenbein, John Jelonnek, Stefan Kern, Manfred Thumm</i> Neuartige Millimeterwellen-Spektraldiagnostik am IHM .....	169
<i>Amitavo Roy Choudhury, Danilo D'Andrea, Stefan Kern, Manfred Thumm</i> On the Influence of B-Field Shape Variations on Gyrotron Spurious Oscillations .....	175
<i>Jens Reiser, Michael Rieth, Bernhard Dafferner, Verena Widak, Andreas Hoffmann</i> Wolframlaminat für die Energiewende .....	181
<i>David Fellhauer, Marcus Altmaier, Horst Geckeis</i> Verhalten von Actiniden unter endlagerrelevanten Bedingungen .....	187
<i>Sarah Scherrer, Frederik Arbeiter, Michael Böttcher, Rodrigo Gomez, Uwe Häfner, Wolfgang Hering, Tobias Heupel, Angela Jianu, Regina Krüßmann, Rupert Schmidt</i> L-STAR: Eine Anlage zur Untersuchung der Wärmeübertragung in gasgekühlten Systemen.....	193
<i>Th. Walter Tromm, Klaus Gompper, Horst Geckeis</i> Nukleare Entsorgungs- und Sicherheitsforschung .....	199
<i>Enrique Kremers, José Maria González de Durana, Oscar Barambones</i> Modelling and Simulation of Electrical Energy Systems through a Complex Systems Approach using Agent-Based Models .....	207
<i>Jean-Marie Bahu</i> Applied Energy Geo-Simulation for Cities from 3D Urban Data.....	213
<i>Armin Velji</i> Alles nur noch Bio und Elektro – wie sieht der Antrieb der Zukunft wirklich aus?.....	217

*Johannes Wirges, Susanne Linder*  
Räumliche Modellierung von Elektromobilität, Ladeinfrastruktur und  
Energieverbrauch ..... 225

*Valentin Schwamberger, Chirag Joshi, Hadi Taheri, Ferdinand P. Schmidt*  
Thermodynamische und numerische Untersuchung eines neuartigen Sorptionszyklus  
zur Anwendung in Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen ..... 231

*Marcel Schweiker, Andreas Wagner*  
Einfluss des Nutzerkomforts und –verhaltens auf den Energieverbrauch an  
Büroarbeitsplätzen im Sommer ..... 237

*Marc Werler, Heiner Wirbser, Ulrich Maas*  
Innovation für die Energiewende in Entwicklungs- und Schwellenländern: Köchen mit  
Pflanzenöl ..... 243

# Verbrennung, Stabilität und Schadstoffbildung in Brennkammern mit Mehrfachbrenneranordnung

A. Aleksandrov, C. Kraus, H. Bockhorn

Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut, Bereich Verbrennungstechnik,  
76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: Aleksandar.Aleksandrov@kit.edu,  
Christian.Kraus@kit.edu, Henning.Bockhorn@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-45270

## 1 Einleitung

Das stetige Wachstum der Weltbevölkerung geht einher mit einer Erhöhung des weltweiten Energiebedarfs. Wie Abb.1 zu entnehmen ist, wird der weltweite Energiebedarf auch künftig weiter steigen. Gleichzeitig ist aus dieser Prognose ersichtlich, dass der wachsende Energiebedarf durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe gedeckt werden wird. Verbrennung bleibt daher weiterhin der wichtigste Prozess zur Energiebereitstellung.

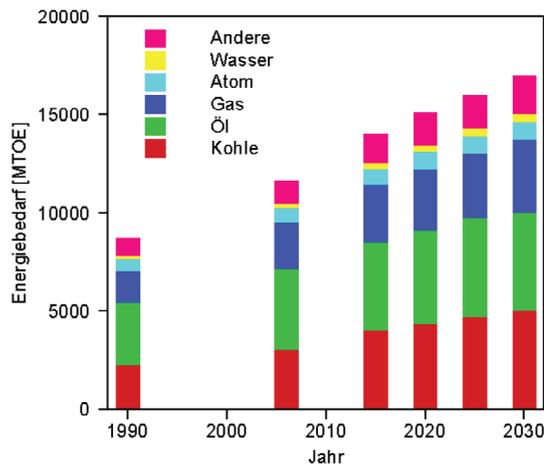


Abb. 1: Prognose des weltweiten Energiebedarfs in MTOE-Einheiten (Million Tonnes of Oil equivalent) bis zum Jahr 2030 [1]

Aus diesem Grund sind effiziente Verbrennungsprozesse wesentlich, um die Emission des bei der Verbrennung entstehenden Treibhausgases Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) so gering wie möglich zu halten und Energieressourcen zu schonen. Zusätzlich ist die Minderung weiterer umweltbelastender Auswirkungen der Verbrennung, wie Lärmemissionen und Belastungen durch Abwärme und Schadstoffe, wie z.B. Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) und Rußpartikel, notwendig.

Um die Emissionen von thermischem NO<sub>x</sub> zu reduzieren, wird die Verbrennung in modernen Gasturbinenbrennkammern zur Senkung der Verbrennungstemperatur möglichst mager durchgeführt. Dies erhöht jedoch das Risiko von Verbrennungsinstabilitäten im Hoch- und Niederfrequenzbereich. Bei teilvorgemischten und Diffusions-Flammen ist zudem die Rußbildung und -oxidation ein wichtiger Aspekt. Für eine tiefgehende Erforschung der genannten Problematiken wurde im Rahmen dieses Forschungsprojektes ein modularer Gasturbinen-Modellbrenner zur Verbrennung gasförmiger Brennstoffe konstruiert und hergestellt.

## 2 Experiment und Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden zuerst der modulare Gasturbinenbrenner und der Aufbau der Versuchsanlage beschrieben. Anschließend erfolgt eine Beschreibung der Untersuchungen der Rußbildung und -oxidation und der Verbrennungsinstabilitäten.

### 2.1 Design und Aufbau des Gasturbinen-Modellbrenners

Der Brenner (s. Abb.2) wurde so konstruiert, dass er auf ein Mehrfachbrennersystem erweiterbar ist, wobei die Anordnung dabei flexibel gewählt werden kann. In der Versuchsplanung ist zuerst eine lineare Anordnung vorgesehen, wie in Abb. 3 dargestellt.

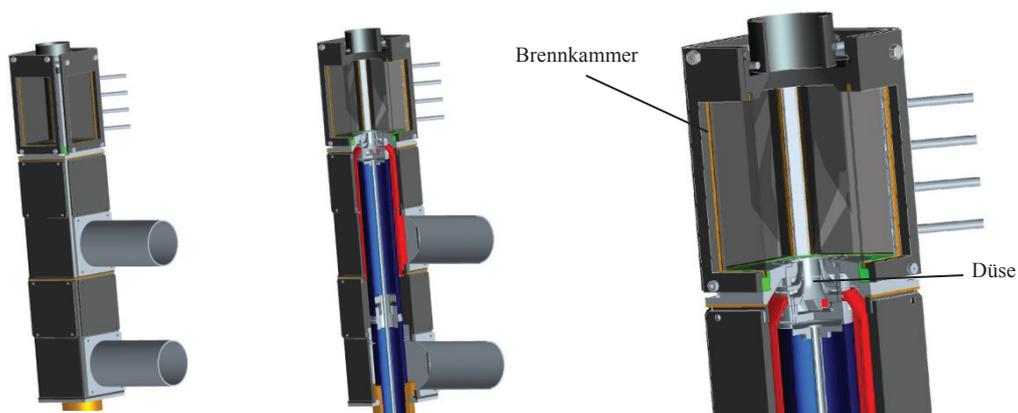


Abb. 2: CAD-Modell und Schnittansichten des Gasturbinen-Modellbrenners.

Die Brennerdüse ist als Doppeldralldüse ausgeführt, in der die Luftversorgung der Drallzeuger durch separate Zuleitungen erfolgt. Die Eindüsung des Brennstoffes in den verdrehten Luftstrom des inneren Drallzeugers erfolgt über 60 radial angeordnete Bohrungen. Die Brennkammer ist durch den Einbau von Quarzglasscheiben optisch zugänglich gehalten, um optische Messverfahren anwenden zu können.

Im Mehrfachbrenneraufbau sind jeweils die Luftleitungen für die inneren Drallzeuger sowie die äußeren Drallzeuger der Brenner miteinander verbunden. Die Quarzglascheiben, die an eine Brennkammer eines anderen Brenners grenzen, werden entfernt, damit bei der Mehrfachbrenneranordnung eine gemeinsame Brennkammer für alle Brenner entsteht.

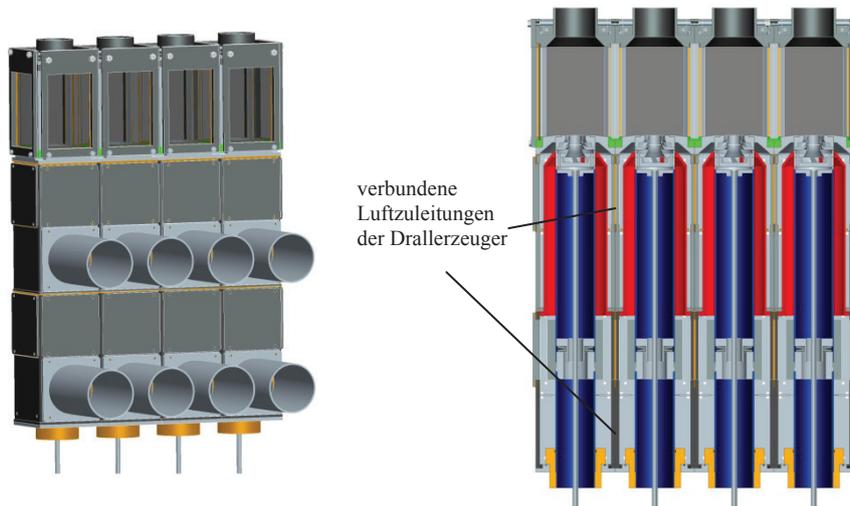


Abb. 3: CAD-Modell und Schnittansichten der Brenner in Mehrfachbrenneranordnung

## 2.2 Versuchsaufbau

Der Brenner wird unter Atmosphärendruck bis zu einer Leistung von 35 kW betrieben. Die Volumenströme der vorwärmbar versorgten Luft der beiden Drallzeuger werden mit Durchflussmessern erfasst und über zwei Hähne eingestellt. In beiden Zuleitungen der Versorgungsluft werden jeweils Druck und Temperatur gemessen.

Die Regelung des Brennstoffvolumenstroms erfolgt mittels Durchflussreglern. Der Brenner kann mit Erdgas oder Methan betrieben werden, mit der Möglichkeit Ethen beizumischen.

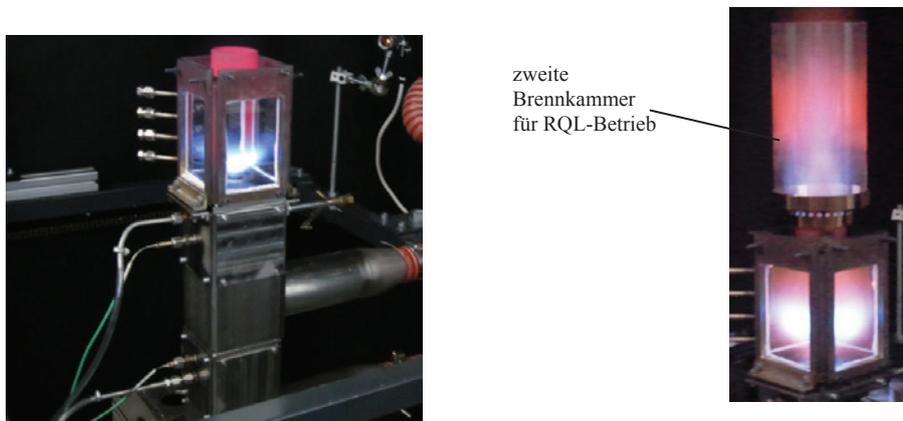


Abb. 4: Versuchsaufbauten des Brenners (links Magerbetrieb, rechts RQL-Betrieb)

## 2.3 Untersuchung der Rußbildung und -oxidation

Eines der Hauptziele der Untersuchungen besteht in der detaillierten Charakterisierung der Rußbildungs- und Oxidationsprozesse in der modularen Brennkammer unter Bedingungen, die für die Gasturbinentechnik relevant sind. Dabei stehen zudem die Anpassung der Lasermesstechnik (TR-2-Farben-LII, **T**ime-**R**esolved-2-Farben-**L**aser-**I**nduzierte-**I**nkandeszenz) zur Bestimmung der Rußpartikelgrößenverteilung und Rußdetektion unter hochturbulenter Verbrennung und die Schaffung einer Datenbank für die Validierung von numerischen Verbrennungssimulationen im Mittelpunkt.

Die Rußbildung in einer drallstabilisierten, partiell vorgemischten Diffusionsflamme erfolgt bei Verwendung gasförmiger Brennstoffe lediglich bei Brennstoffüberschuss ( $\lambda < 1$ ). Deswegen wird das gängige RQL-Konzept (Rich-Burn, Quick-Mix, Lean-Burn) bei dem Modellbrenner eingesetzt. Nach der Brennkammer, in der die Hautverbrennung stattfindet, wird eine zusätzliche zweite Brennkammer angeschlossen (s. Abb. 4), in der die bei der fetten Verbrennung entstandenen unverbrannte Kohlenwasserstoffe (UHC), Kohlenmonoxid (CO) und Rußpartikel mit zusätzlicher Luft oxidiert werden und so den Betrieb unter Brennstoffüberschuss ermöglicht wird. Ethen ( $C_2H_4$ ) wird zum Hauptbrennstoff Erdgas zugemischt, sodass eine messbar hohe Rußkonzentration erzeugt werden kann. Für die Untersuchungen wurde die berührungslose Messmethode der TR-2-Farben-LII gewählt, deren Ergebnisse mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) nach einer thermophoretischen Probenahme verglichen werden. Die TR-2-Farben-LII-Methode basiert auf der simultanen Detektion des zeitlich aufgelösten LII-Signals bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen. Das LII-Signal wird über den Lichtpuls eines frequenzverdoppelten Nd:YAG Lasers bei 532 nm induziert. Der Laser erzeugt Pulse mit einer Repetitionsrate von 10 Hz. Die Detektion erfolgt senkrecht zum Strahlengang des Lasers. Das Detektionssystem besteht aus einer 2-Farben TIRE-LII Optik [2],[3] und einer Streak-Kamera (Hamamatsu C7700). Mit der Messmethode werden Punktmessungen durchgeführt.

Aus den LII-Signalintensitäten bei den zwei Wellenlängen lässt sich der zeitliche Verlauf der Strahlungstemperatur bzw. der Abkühlrate bestimmen, aus der Aussagen über Partikelgrößeninformationen getroffen werden können. Dabei ist das Verhältnis der Strahlungsleistungen einer optisch dünnen Aerosolschicht bei zwei verschiedenen Wellenlängen von den optischen Teilcheneigenschaften (z.B. Brechungsindex) unabhängig, sofern  $E(m)$  keine Funktion der Wellenlänge ist, was die Anwendung dieser Methode sehr vorteilhaft macht.

Für die Bestimmung der Form und die Position der Flamme werden  $OH^*$ -Chemolumineszenz Messungen mittels einer ICCD-Kamera von Princeton Instruments mit einem Interferenzfilter für Wellenlänge von 307 nm durchgeführt. Als Chemolumineszenz wird die Emission von sichtbaren oder ultravioletten Strahlen während einer chemischen Reaktion bezeichnet. Sie hat ihre Ursache

im Auftreten angeregter Atome und Moleküle, die ihren Energieüberschuss beim Übergang in den Grundzustand als Strahlung abgeben [4]. Da OH\*-Radikale bei einigen charakteristischen Reaktionen auftreten, lässt sich aus der Konzentrationsverteilung z.B. auf das Temperaturfeld bzw. auf die maximale Wärmefreisetzung schließen [5].

## **2.4 Untersuchung der Verbrennungsinstabilitäten**

In einem Brennersystem deuten periodische Schwankungen der Flamme und des statischen Druckes in der Brennkammer auf das Auftreten von Verbrennungsinstabilitäten hin. Dabei ist es grundsätzlich möglich, Verbrennungsinstabilitäten dahingehend zu unterscheiden, ob sie durch die Verbrennung induziert oder durch andere periodischen Quellen verursacht werden, welche z.B. Störungen aus der Strömung in Brennkammer oder den Brenneranbauten sein können [6].

Für den zweiten Fall ist es zunächst von Bedeutung, die Anregungsmechanismen in den Brenneranbauten zu identifizieren. Ist dies möglich, können Verbrennungs- und Druckschwankungen, die nicht ursächlich aus dem Verbrennungsprozess entstehen, durch Veränderungen der Brennergeometrie oder der Strömungsführung unterbunden werden. Ein Beispiel hierfür gibt [7]. Im ersten Fall der verbrennungsinduzierten bzw. thermoakustischen Druckschwankungen ist es für eine sinnvolle Vorgehensweise bei der Unterbindung jedoch notwendig, die komplexen Vorgänge bei der Interaktion der verschiedenen Anregungsmechanismen, wie die z.B. die periodisch-instationäre turbulente Strömung in der Brennkammer oder dem Resonanzverhalten der Brennerkomponenten mit der Flamme zu untersuchen und zu verstehen [6].

Zur Detektion und Untersuchung von Verbrennungsinstabilitäten des Brenners werden verschiedene Messtechniken angewendet. Als optische Messverfahren kommen die im vorherigen Abschnitt erläuterte Aufnahme der OH\*-Chemilumineszenz der Flamme zur Untersuchung der Flammenstruktur und Lasermesstechniken, wie die Laser-Doppler-Anometrie und die Particle-Image-Velocimetrie, zum Einsatz. Die genannten Lasermesstechniken ermöglichen die Messungen von Geschwindigkeiten im Strömungsfeld. Sie nutzen dabei die Lichtstreuung aus, die entsteht, wenn in die Strömung eingebrachte Partikeln durch einen Laserstrahl fliegen. Zur Erfassung von Druckschwankungen in der Brennkammer und den Zuleitungen werden Kondensator-Mikrofone der Firma Bruel & Kjaer eingesetzt.

## **3 Ergebnisse und Ausblick**

Zunächst wurden erste Versuchskampagnen mit Erdgas im Einzelbrenneraufbau mittels OH\*-Chemilumineszenz bei verschiedenen Betriebszuständen durchgeführt. Es zeigt sich, dass der Betrieb bei höheren Luftzahlen ( $\lambda > 1,5$ ) zu einer Veränderung der Flammenstruktur und zu

einem niederfrequenten Pulsieren der Flamme führt. Der Grad der Veränderung hängt dabei von der thermischen Leistung ab, wobei sich das Flammenbild bei höheren thermischen Leistungen stärker verändert. Abb. 5 zeigt diesen Zusammenhang anhand zweier Betriebspunkte. Weiterhin wurden OH\*-Chemilumineszenz-Aufnahmen unter der Beimischung von 19% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zum Erdgas durchgeführt. Diese zeigen keine wesentlichen Unterschiede in der Form und der Position der Flamme im Vergleich zum Erdgasbetrieb. Die ersten Versuche im RQL-Betrieb wurden durchgeführt und dabei die Anwendbarkeit des gewählten Konzeptes an dem zu untersuchenden Brenner bestätigt. Im fetten Betrieb ( $\lambda = 0,83$  und 30% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Anteil) wurde eine schwach bis mäßig rußende Flamme beobachtet (s. Abb.4). Des Weiteren ist der optimale Betriebspunkt zur Durchführung der Untersuchungen der Rußbildung und -oxidation, in dem ausreichend hohe LII-Signalintensitäten erhalten werden können, festzustellen. Dies kann mittels einer Variation der Luftzahl und dem Ethenanteil im Brennstoff erfolgen.

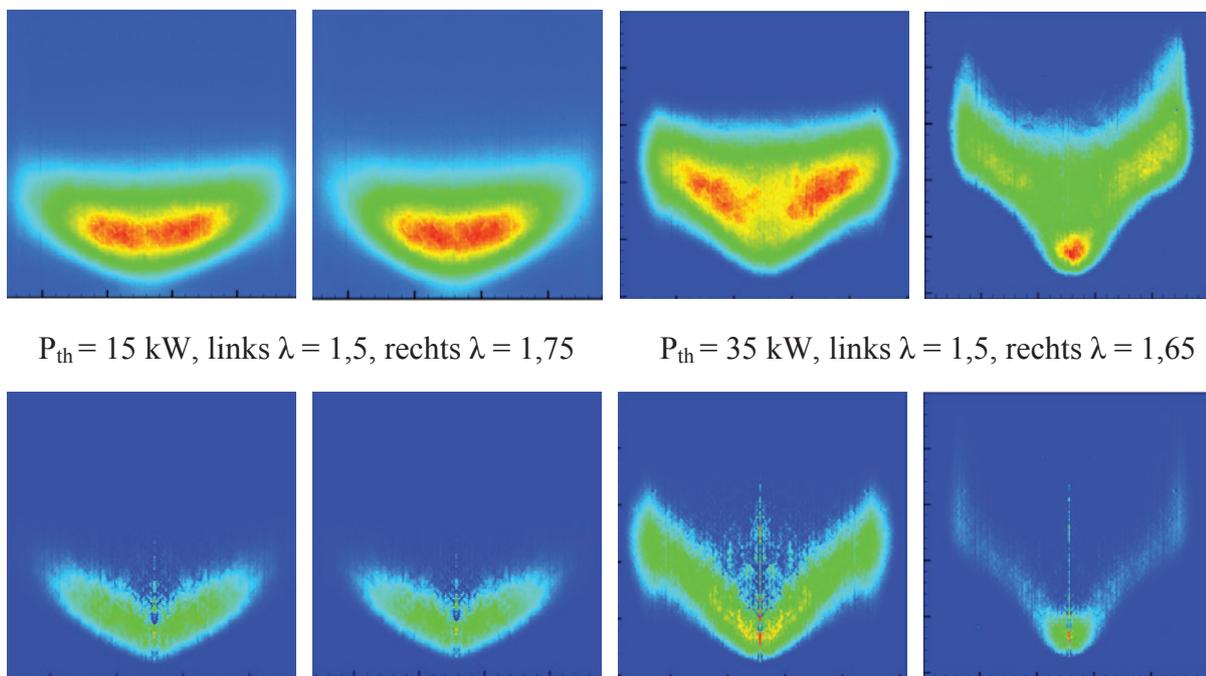


Abb. 5: Die obere Reihe zeigt zeitlich gemittelte integrale OH\*-Chemilumineszenz-Aufnahmen, die untere Reihe die entsprechenden abeltransformierten OH\*-Chemilumineszenz-Aufnahmen

Erste Untersuchungen des Einzelbrenners hinsichtlich Verbrennungsinstabilitäten ergaben das Auftreten von stärkeren Druckfluktuationen im Bereich von 25 kW. Abb. 6 zeigt das mittels FFT (Fast Fourier Transformation) transformierte mittlere Drucksignal in der Brennkammer und der Luftzufuhr des inneren Drallerzeugers. Es ist deutlich der Peak in der Amplitude bei ca. 674 Hz sowohl in der Brennkammer als auch in der Luftzufuhr des inneren Drallerzeugers zu erkennen.

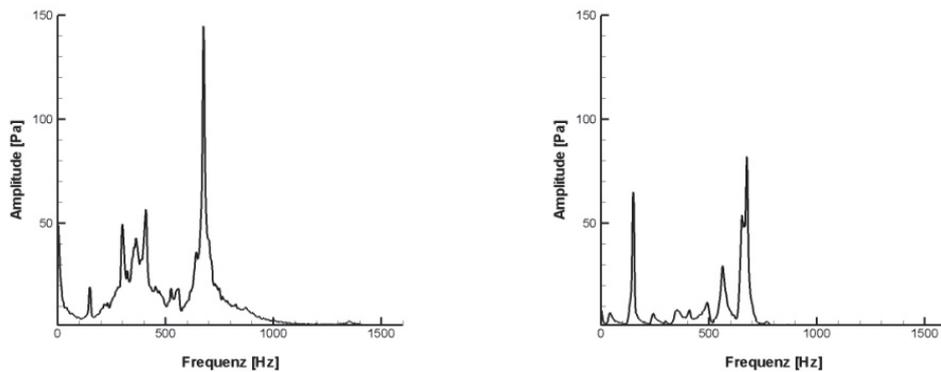


Abb. 6: Frequenzspektrum des Drucksignals in der Brennkammer (links) und in der Luftzuleitung des inneren Drallerzeugers (rechts)

Eine genauere Untersuchung dieser Instabilität hinsichtlich ihres Ursprungs wird demnächst erfolgen.

Für die Zukunft ist, neben der detaillierten weiteren Untersuchung des Einzelbrenners, die Inbetriebnahme und Untersuchung des Mehrfachbrenners vorgesehen. Das Ziel dabei ist, Unterschiede des Brenners im Mehrfachbrennerbetrieb im Vergleich zum Einzelbrennerbetrieb bezüglich der zu erforschenden Phänomene herauszuarbeiten.

## Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency. *Key World Energy Statistics (2009)*
- [2] T. Lehre, B. Jungfleisch, R. Suntz, and H. Bockhorn. *Applied Optics* 42, 2021–2030. 2003.
- [3] T. Lehre, H. Bockhorn, B. Jungfleisch, R. Suntz. *Chemosphere* 51, 1055 – 1061. 2003.
- [4] C.-M. Eulitz und S. Scheuermann. *Fachlexikon ABC Chemie. Frankfurt a. M.: Deutsch.* 1958.
- [5] Y. Hardalupas and M. Orain. *Local measurements of the time-dependent heat release rate and equivalence ratio using chemiluminescent emission from a flame, Combustion and Flame* 139.3, S. 188–207. 2004.
- [6] H. Büchner. *Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Entstehungsmechanismen selbsterregter Druckschwingungen in technischen Vormisch-Verbrennungssystemen, Dissertation Universität Karlsruhe, Shaker Verlag Aachen,* 1992.
- [7] C. Bender, F. Zhang, P. Habisreuther, H. Büchner and H. Bockhorn. *Measurement and simulation of combustion noise emitted from swirl burners, Combustion Noise, Springer Verlag Heidelberg,* S. 33-62. 2009.



# Flammenstabilisierung in einem radial-durchströmten Porenbrenner

I. Dinkov, M. Bauer, H. Bockhorn

*Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut, Bereich Verbrennungstechnik, 76131 Karlsruhe, Deutschland, E-Mail: ilian.dinkov@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-42807*

## 1 Einleitung

Durch den weltweit anwachsenden Energiebedarf für Industrieprozesse, Mobilität oder Haushalte steigt auch die Umweltbelastung durch Schadstoffe, die bei Energieumwandlungsprozessen durch Verbrennung entstehen. Folglich wird zunehmend strengere Gesetzgebung für den Ausstoß von Schadstoffen eingeführt. Dies kann als Antrieb gesehen werden, die Forschung auf dem Gebiet der Energieumwandlung durch Verbrennung voranzutreiben. Da zudem die fossilen Energieträger wie Erdöl und Erdgas endlich sind, ist die Optimierung von Verbrennungsprozessen im Hinblick auf Schadstoffemissionen und Wirkungsgrade unumgänglich.

Es ist bekannt, dass der Einsatz von porösen inerten Medien (PIM) und Vormischflammen bei der Verbrennung von Erdgas ein hohes Potential hinsichtlich der Verringerung der Schadstoffemission und der Wirkungsgrade besitzen [1], [2], [3]. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Verbrennung in einem Netzwerk aus Stegen und Hohlräumen (Aufbau eines PIM) eine Reduzierung der Schadstoffe und eine Stabilisierung der Verbrennungsreaktion bei erhöhten Umsatzraten ergeben hat [4]. In der hier dargestellten Arbeit wurde ein poröses Material aus Silicium-infiltriertes SiC mit einer Porosität von 10 PPI verwendet. Dieses Material hat den Vorteil einer hohen Wärmeleitfähigkeit, hoher optischer Emissivität, hoher thermischer Beanspruchbarkeit und niedrigem Druckabfall [5]. Dies wird durch die mechanische Stabilisierung der porösen Struktur nach Einbringen von Silicium in die Hohlräume der Stege des PIM bewirkt. Untersuchungen zu verschiedenen keramischen Materialien wurden bereits durchgeführt [5]. Auf Grund der hervorragenden Wärmetransporteigenschaft des Feststoffs relativ zum Gas wird ein intensiver Wärmetransport und somit eine Stabilisierung der Verbrennungsreaktion bewirkt. Dadurch wird das kalte Frischgasgemisch vorgewärmt ohne mit zurückgeführtem Abgas verdünnt zu werden. Die Vorwärmung des Frischgasgemisches ist bedingt durch den stromaufwärts gerichteten Wärmetransport im PIM zwischen Verbrennungszone und Vorwärmzone auf Grund von Strahlung, Feststoffwärmeleitung, sowie Strömungsdispersion. Somit entstehen lokal in der Reaktionszone höhere Verbrennungstemperaturen, die eine Erhöhung der Brenngeschwindigkeit zur Folge haben. Damit erhöht sich gleichzeitig der Stabilitätsbereich der Flammen. Zugleich

sinkt die  $\text{NO}_x$ -Bildungsrate auf Grund der sehr schnellen Wärmeabfuhr in der Reaktionszone, ohne die  $\text{CO}$ -Abbaurrate bedeutend zu beeinflussen [1]. Durch den erweiterten Stabilitätsbereich bei hohen Luftzahlen und der homogenen Temperaturverteilung im PIM ist eine Niedertemperaturverbrennung möglich. Dies wirkt der Entstehung von thermischem  $\text{NO}_x$  entgegen. Ein weiterer Vorteil ist die kompakte Bauweise des Brenners gegenüber einer freien Flamme. Prinzipiell kann je nach Strömungsrichtung die Einteilung von Porenbrenner in zwei Arten erfolgen - in axial- und radial durchströmte.

In Abbildung 1 sind beide Arten von Porenbrennern schematisch dargestellt. Außer dem geometrischen Aufbau der Brenner sind die jeweiligen Geschwindigkeitsverläufe der kalten Mischung über den Radius  $r$  (Abbildung 1, links) und über die Dicke (Abbildung 1, rechts) aufgetragen. Hier ist gut zu erkennen, dass die Geschwindigkeit in dem axial durchströmten Brenner konstant entlang der  $x$ -Achse ist. Im Vergleich besitzt der radial durchströmte Brenner einen zum Radius umgekehrten proportionalen Verlauf. Im Rahmen dieser Arbeit, wird ein radial durchströmter Brenner untersucht.

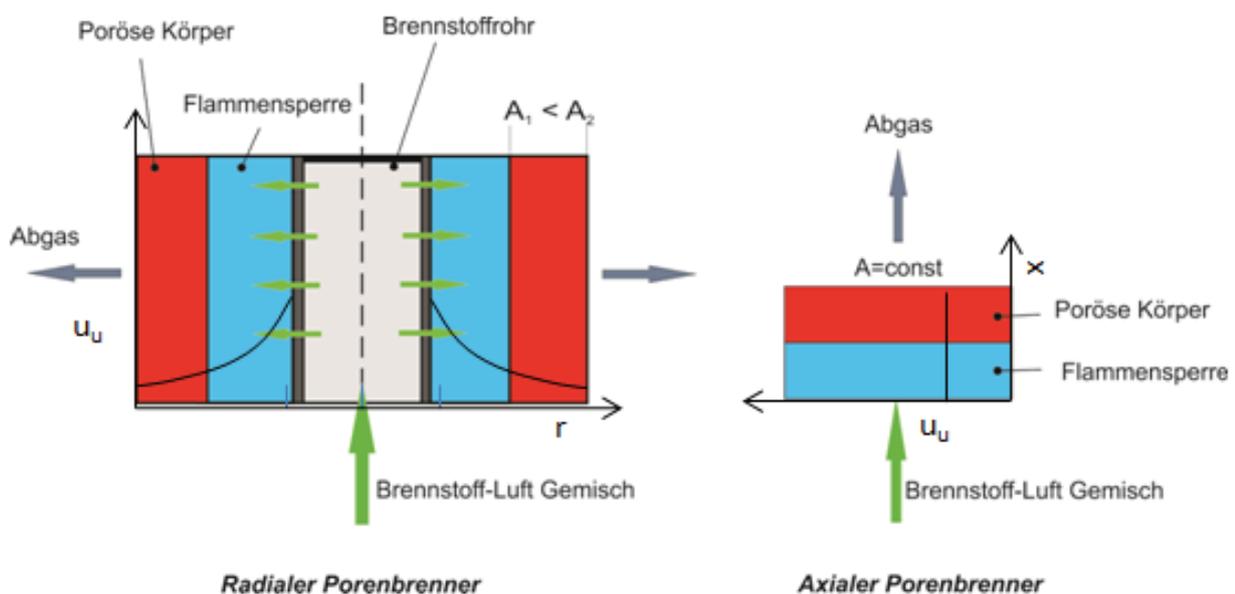


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines radial (links) und axial durchströmten Porenbrenners (rechts)

#### Vorteile der radial durchströmten Porenbrenner

Ein geometrisches Merkmal eines Zylinders ist, dass die Oberfläche des Zylinders mit dem Radius zunimmt. Diese geometrische Eigenschaft verleiht dem radial durchströmten zylindrischen Brenner einen breiteren Stabilitätsbereich der Flammen gegenüber einem axialen Porenbrenner. Da sich die Flamme in einem Bereich, in der die Flammengeschwindigkeit gleich der Strömungsgeschwindigkeit des Frischgases ist, stabilisiert, spielt die Geschwindigkeitsverteilung in dem Porenbrenner eine bedeutende Rolle für die Stabilität der Flamme und deren Leistungs-

modulation. Für eine Gasströmung mit konstanter Dichte, ist die Geschwindigkeitsverteilung durch die zylindrische poröse Schicht umgekehrt proportional zum Radius (Abbildung 1, links), während für die axial durchströmten Brennern (flache Brenner) (Abbildung 1, rechts) die Strömungsgeschwindigkeit konstant entlang der porösen Schicht ist. Die Flamme kann sich in dem radialen Brenner an unterschiedlichen Positionen, dort wo gerade  $u_r = S_l$  ist, stabilisieren. Dem entsprechend bietet der radial durchströmte zylindrische Brenner eine höhere Flammenstabilität und Leistungsmodulation als der axial durchströmte Porenbrenner und der freien Flamme.

## 2 Versuchsaufbau und Durchführung

### *Versuchsaufbau*

Die Untersuchungen von Schadstoffemissionen bei der Verbrennung von Erdgas in radial durchströmten porösen Medien werden an der Porenbrenneranlage des Engler-Bunte Instituts/Bereich Verbrennungstechnik durchgeführt. In Abbildung 3 ist der Versuchsaufbau schematisch abgebildet. Die Versuchsreihen werden immer bei gleichem Versuchsaufbau durchgeführt. In zwei getrennten Zuleitungen wird die Umgebungsluft bei einem Vordruck von 400 mbar und das Erdgas bei einem Vordruck von 600 mbar im Mischer zusammengeführt. Bei dem Mischer handelt es sich um eine drallunterstützte Mischvorrichtung (Abbildung 2). Durch die Drallströmung im Mischrohr und der daraus resultierenden hohen Tangentialgeschwindigkeiten nimmt der Queraustausch der beiden Massenströme zu und führt zu einem homogenen Luft-Brennstoffgemisch. Das Mischungssystem wurde durch numerische Strömungssimulationen optimiert bzgl. Einfluss der Drallstärke und der Düsengeometrie [6]. Das Ergebnis dieser numerischen Optimierung ist die kurze Mischstrecke und somit eine kompakte Bauweise.

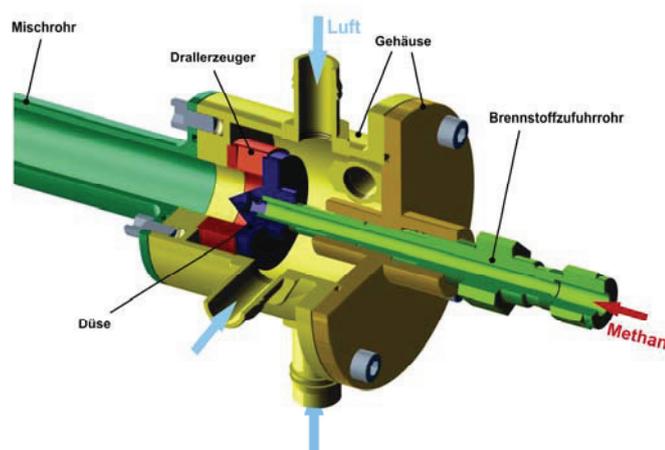


Abbildung 2: CAD Modell des Mischsystems [6]

Zwischen Austrittsrohr und dem zylindrischen PIM (SiSiC 10 PPI) ist eine Flammensperre (FS2) angebracht. Die Flammensperre ( $d_i=40\text{mm}$ ,  $d_a=86\text{mm}$ ) besteht aus einer Mischung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Dies hat den Vorteil sehr geringer Wärmeleitfähigkeit und hoher Anwendungstemperaturen bis  $1750^\circ\text{C}$ . Der Lochdurchmesser in der FS2 beträgt  $d_{\text{Loch}}=1,2\text{mm}$  und ist somit viel kleiner als der Löschabstand von Methan, so dass ein Flammenrückschlag verhindert wird.

Durch das nach oben hin abgeschlossene Rohr wird das Gasgemisch durch gleichmäßig angeordnete Öffnungen durch die Flammensperre radial in den zylindrischen porösen Körper umgelenkt. Somit entsteht eine gleichmäßig radial gerichtete Flammenfront im PIM. Oberhalb und unterhalb des porösen Körpers ist eine Wasserkühlung angebracht, um eine Überhitzung zu vermeiden und um die Wärmeverluste zu erfassen. Zur Temperaturmessung befindet sich ein Thermoelement im Mischrohr, danach sind 3 Thermoelemente in einer Höhe von 0mm, 50mm und 100mm vor und hinter der FS2 angebracht. Im PIM befinden sich 3 Thermoelemente im Abstand von 18,5mm, 31,5mm und 44,5mm und in einer Höhe von 40mm. Ein letztes Thermoelement befindet sich direkt an der äußeren Oberfläche des PIM, um die Abgastemperatur zu messen.

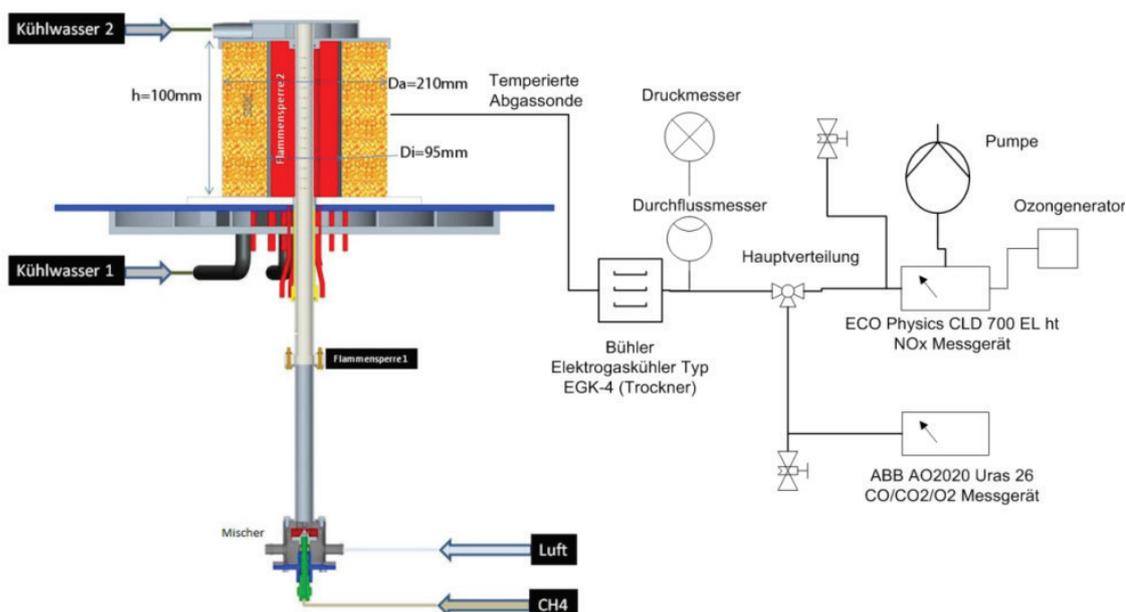


Abbildung 3: Schematische Aufbau der Porenbrenneranlage

Für die Messungen der Verbrennungsabgase wird der in Abbildung 3 gezeigte Aufbau der Messgeräte verwendet. Durch eine temperierte Sonde ( $70^\circ\text{C}$ ) können Abgasproben in einer Höhe von 50mm nahe der Oberfläche des porösen Zylinders abgepumpt werden. Um eine Auskondensation des im Abgas enthaltenen Wassers bis zum Trockner zu vermeiden, muss die Leitung bei  $T=200^\circ\text{C}$  beheizt werden. Das den Kondensationstrockner verlassende trockene Gas kann nun

den Messgeräten zur Konzentrationsbestimmung zugeleitet werden. Je nach Stellung des Hauptventils kann der Abgasstrom entweder in das CO/CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> oder in das NO/NO<sub>x</sub> Messgerät weitergeleitet werden.

#### *Durchführung*

Bei der durchgeführten Untersuchung werden grundsätzlich zwei Messreihen unterschieden. Zum einen wird der Luftmassenstrom konstant gehalten und durch einen variablen Brennstoffmassenstrom die Luftzahl eingestellt. Dies hat den Vorteil, dass der Druckverlust  $\Delta p$  nahezu konstant ist. Hiermit lassen sich Stabilitätsuntersuchungen durchführen. Die Luftzahl wird zum einen solange erhöht bis die magere Verlöschgrenze erreicht ist oder zum anderen solange gesenkt bis die Grenze der thermischen Beanspruchung des Materials erreicht ist. Daraus lassen sich Stabilitätsdiagramme ableiten und auch gleichzeitig die dazugehörigen Abgaskonzentrationen messen. Diese Messreihe wird bei unterschiedlichen Startleistungen durchgeführt. Bei der zweiten Vorgehensweise ist der Brennstoffmassenstrom konstant. Dies hat zur Folge, dass die thermische Leistung konstant ist und verschiedene Leistungen gezielt untersucht werden können. Hier werden die Abgaskonzentrationen bei verschiedenen Leistungen aufgezeichnet.

Mit einer Infrarotkamera werden zusätzlich zweidimensionale Temperaturmessungen am PIM vorgenommen. Der Temperaturmessbereich der Kamera liegt zwischen 600°C und 1500°C. Die Bildaufnahme liegt bei 25 Hz. Um eine hohe Aussagekraft der Bilder zu erhalten, kann der Emissivitätsgrad mittels Quotientenpyrometer bestimmt und anschließend mit den gemessenen Temperaturen verglichen werden.

### **3 Ergebnisse und Diskussion**

#### *Flammenstabilisierung*

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, sind über den gesamten Radius des zylindrischen Brenners Thermoelemente angebracht, mit denen radiale Temperaturprofile zu erhalten sind. In Abbildung 4 (links) sind Temperaturprofile bei einer thermischen Leistung von 22,7 kW als Funktion vom Radius  $x$  bei verschiedenen Luftzahlen ( $\lambda=1.35-2.0$ ) aufgetragen. Die Verläufe lassen sich in drei Bereiche einteilen. Der erste Bereich (bis ca. 30mm) kann als Vorwärmzone bezeichnet werden. Hier wird das kalte Frischgas durch den stromaufwärts wirkenden Wärmetransport vorgewärmt. Daran anschließend befindet sich die Reaktionszone in der die Verbrennungsreaktionen ablaufen. In dieser Zone findet zudem die Bildung von CO statt. Im letzten Teil, als Ausbrandzone bezeichnet, wird das gebildete CO zu CO<sub>2</sub> oxidiert.

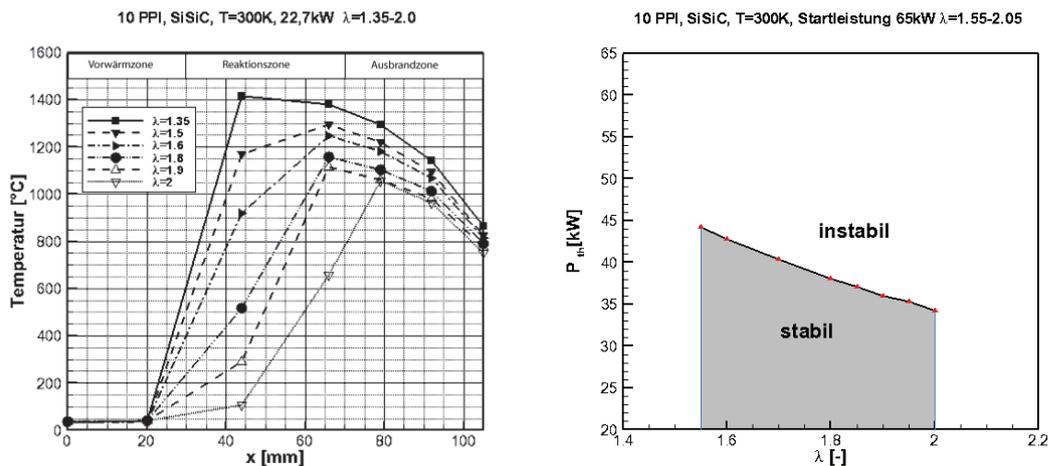


Abbildung 4: Temperaturprofile als Funktion von x bei verschiedenen Luftzahlen (links) - Stabilitätsdiagramm bei 65kW Leistung (rechts)

Auch Aussagen über die Flammenstabilität lassen sich an Hand dieser Verläufe treffen. Die Flammenstabilitätsmessung basiert auf der Ermittlung des Temperaturprofils in der Reaktionszone durch die innerhalb des PIM eingesetzten Temperatursensoren. Zusätzlich kann der axiale Temperaturverlauf in der porösen Schicht mit Hilfe einer Thermoelementsonde aufgenommen werden. Eine Erhöhung der Luftzahl, durch Variation des Brennstoffmassenstroms, resultiert in einer Absenkung von sowohl laminarer Brenngeschwindigkeit als auch der Verbrennungstemperatur. Bei einer bestimmten Luftzahl wird die Geschwindigkeit des Frischgasgemisches höher als die Brenngeschwindigkeit, und die Flamme wandert langsam in Richtung des Brennerausganges, bis es bei  $\lambda = 2$  zu einer inhomogenen Verbrennung und Ausblasen kommt. Der Stabilitätsbereich des Brenners wird in einem Stabilitätsdiagramm dargestellt. Hier wird die erzielte thermische Leistung, bei der eine homogene Verbrennung möglich ist, als Funktion der Luftzahl  $\lambda$  aufgetragen. In Abbildung 4 (rechts) ist dies bei einer Startleistung von 65 kW dargestellt. Der Bereich, in dem eine stabile Verbrennung erfolgt, kann in Richtung höhere Luftzahlen erweitert werden.

Die Obergrenze der thermischen Leistung ist durch die thermische Beanspruchbarkeit des Materials (SiSiC) festgelegt. Die Untergrenze ist durch das Ausblasen gegeben. Die Bestimmung der mageren Verlöschgrenze (Ausblasen) kann auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen durch die Temperaturmessung und optische Erfassung der daraus resultierenden inhomogenen Verbrennung, und zum anderen durch die CO Konzentrationsmessung im Abgas. Beim Ausblasen steigt die CO Konzentration schlagartig an. Daher werden parallel zu den Stabilitätsuntersuchungen auch Abgaskonzentrationsmessungen durchgeführt. In Abbildung 5 ist eine Abgasmessung von CO und  $\text{NO}_x$  bei 22,7 kW (links) und bei 65 kW (rechts) abgebildet. Die beiden Konzentrationen sind als Funktion der adiabaten Verbrennungstemperatur aufgetragen. Die adiabaten Temperaturen wur-

den mit dem auf CHEMKIN [7] basierenden Programm ERNEST [8], sowie mit einem detaillierten chemischen Mechanismus (G.R.I.3) bestimmt. Die Niedertemperaturverbrennung und die Vermeidung von Temperaturspitzen in der Reaktionszone wirken der thermischen  $\text{NO}_x$  Bildung entgegen. Mit sinkender Temperatur flacht der Verlauf bis zu einem Minimum von etwa 1,1 ppm ab. Da ein breiterer magerer Verbrennungsbereich zu Verfügung steht, können die  $\text{NO}_x$  Konzentrationen sehr gering gehalten werden. Der Verlauf des Kohlenstoffmonoxids kann durch Primärmaßnahmen wie Verweilzeit, Temperatur und überschüssigen Sauerstoff gesteuert werden. Bei hohen Temperaturen, wenn sich  $\lambda$  der stöchiometrischen Mischung nähert, ist zwar  $T > T_{\text{equilibrium}}$  ( $T_{\text{equilibrium}} = 1550^\circ\text{C}$ ) [9], aber es steht nicht genügend  $\text{O}_2$  zur Oxidation von CO zu  $\text{CO}_2$  zur Verfügung. In dem flacher verlaufenden Bereich liegen hinsichtlich Verweilzeit, Temperaturen ( $T \approx T_{\text{equilibrium}}$ ) und OH Radikalen günstige Bedingungen für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid vor. Daher ist hier ein Minimum zu beobachten. Werden die adiabaten Verbrennungstemperaturen niedriger, steigt die CO Konzentration. Hier liegt hoher Luftüberschuss vor, allerdings verhindern die niedrigen Temperaturen und die kurze Verweilzeit die CO-Oxidation. Kommt es zum Ausblasen der Flamme, so steigt wie bereits erwähnt die CO Konzentration schlagartig an.

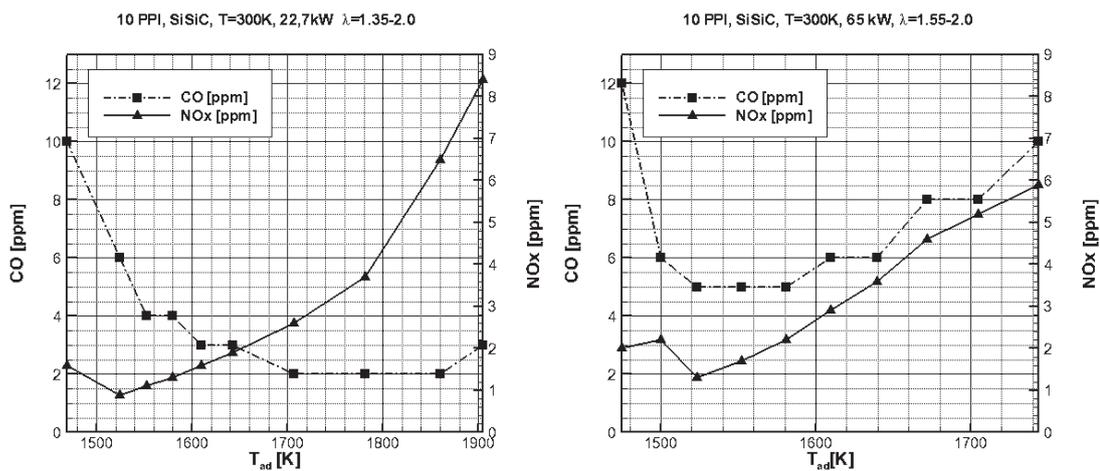


Abbildung 5: gemessene  $\text{NO}_x$  und CO Konzentrationen als Funktion von  $T_{ad}$  bei 22,7kW (links) und 65kW (rechts)

Durch die guten Strahlungseigenschaften bei der Verbrennung in PIM findet sich ein breiter Anwendungsbereich solcher Brenner in der Industrie. So können diese als Trockner oder zur Beheizung genutzt werden. Ausschlaggebend für solche Anwendungen ist die Temperaturverteilung der im Infrarotbereich strahlenden äußeren Oberfläche des Porenbrenners. Daher wurden zu den Stabilitäts- und Abgasuntersuchungen zweidimensionale Temperaturmessungen vorgenommen. In Abbildung 6 sind die mit einer Infrarotkamera aufgenommenen Temperaturverteilungen dargestellt. Es sind homogene Temperaturverläufe an der Oberfläche bei verschiedenen Luftzahlen

( $\lambda=1,35-1,75$ ) zu erkennen. Auf Grund des unterschiedlichen Strahlungsverhaltens von Feststoff und Gas, lassen sich Temperaturunterschiede zwischen Feststoff (dunkle Flecken) und Gas (helle Flecken) feststellen. Mit zunehmender Luftzahl, nehmen die Temperaturen sowohl im Feststoff als auch im Gas ab. Eine deutliche Abhängigkeit von der Luftzahl und Oberflächentemperatur des PIM konnte festgehalten werden.

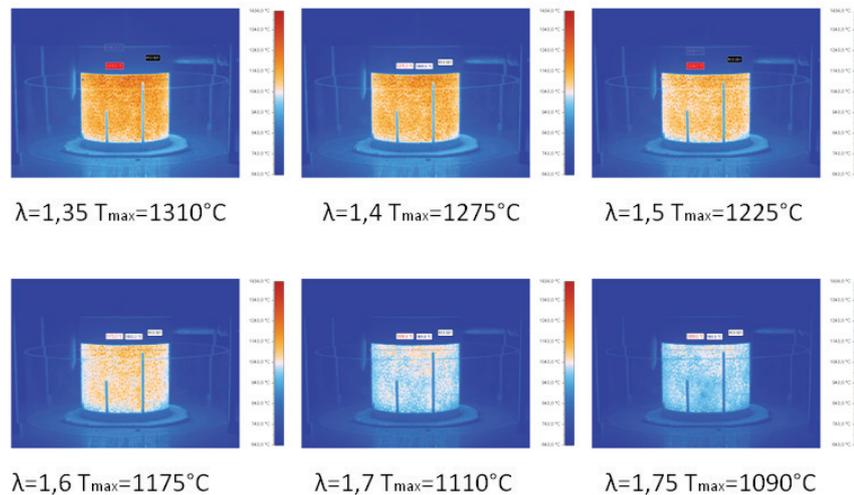


Abbildung 6: Aufnahmen der Temperaturverteilungen bei verschiedenen Luftzahlen

## 4 Zusammenfassung

Es wurde der Einsatz eines radial durchströmten Porenbrenners hinsichtlich Schadstoffemissionen und Flammenstabilität experimentell untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die  $\text{NO}_x$  und CO Konzentrationen reduziert werden können, bei gleichzeitiger Erweiterung des Stabilitätsbereiches des Brenners. Die Schadstoffreduzierung ist bedingt durch den hohen Wärmetransport im porösen Medium. Dies wirkt der Bildung von Temperaturspitzen entgegen und sorgt somit für ein homogenes Temperaturniveau für den Stoffumsatz im PIM. Der Grund für den erweiterten Stabilitätsbereich kann auf eine höhere Flammengeschwindigkeit, im Vergleich zu einer laminaren Flamme, zurückgeführt werden. Durch die mit einer Infrarotkamera erstellten Bilder konnte eine homogene Temperaturverteilung nachgewiesen werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] **Djordjevic, D.-I. N.** Flammenstabilisierung durch Verbrennung in festen Schwämmen. Karlsruher Institut für Technologie (KIT) : s.n., 2010.
- [2] **Howell, J. R. und Hall, M. J. & Ellzey, J. L.** Combustion of hydrocarbon fuels within porous inert media. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1996, 22, S. 121-145.

- [3] **Trimis, D., Durst, F.** Combustion in a porous medium—advances and applications. *Combustion Science and Technology*. 1996, 121, S. 153-168.
- [4] **Djordjevic, D.-I. N., H. P. & Zarzalis, N.** Porous Burner for Application in Stationary Gas Turbines: An Experimental Investigation of the Flame Stability, Emissions and Temperature Boundary Condition. *Flow Turbulence Combust.* December 2011.
- [5] **Große, J., et al.** Volume Image Analysis of Ceramic Sponges. *Chemical Engineering & Technology*. 2008, 31, S. 307-314.
- [6] **Madzharov, V.** Auslegung und Berechnung eines drallunterstütztes Mischsystems für einen radialen Porenbrenner. Karlsruhe Institute of Technology (KIT) : s.n., 2010.
- [7] **Kee, J. R. F. & Miller, J.** *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*. Sandia National Laboratories : s.n., 1989. Report No. SAND89-8009B.
- [8] **Kee, R. J., G. J. F. S. M. D. M. J. A.** *PREMIX. A Fortran Program for Modeling Steady Laminar One-dimensional Premixed Flames*. Sandia National Laboratories: Livermore : s.n., 1985.
- [9] **Turns, R. S.** *An Introduction to Combustion - Concepts and Applications*. s.l. : McGraw-Hill International Editions, 2006.



# Der Dreiecksprozess

## Der Kreisprozess mit dem höchsten theoretischen Wirkungsgrad

Dr.-Ing. Michael Löffler, Dipl.-Ing. Michael Steffen

*Karlsruher Institut für Technologie, Europäisches Institut für Energieforschung,  
76131 Karlsruhe, Deutschland, E-Mail: michael.loeffler@kit.edu, michael.steffen@kit.edu,  
Telefon: +49(0)721/6105-1427, +49(0)721/608-42730*

### Kurzfassung

Mit den auf dem Markt verfügbaren Wärmekraftmaschinen, bei denen Turbinen verwendet werden und denen die Kreisprozesse CRC, ORC und Kalina zugrunde liegen, kann Niedertemperaturwärme im Bereich von 50°C bis 300°C nur mit hohen Investitionskosten und niedrigen Wirkungsgraden in elektrische Energie umgewandelt werden.

Wird ein nach der Erwärmung unter erhöhtem Druck vorliegendes flüssiges Arbeitsmittel im Arbeitsraum einer Kolbenmaschine entspannt, können theoretisch deutlich höhere Prozesswirkungsgrade realisiert werden (Steigerung 30% bis 50%). Dies ist auf die simultane Dampferzeugung bei gleichzeitiger Abkühlung der flüssigen Phase und gleichzeitiger Entspannung des entstandenen Dampfes zurückzuführen. Die Form des zum Verfahren gehörenden Zyklus erinnert im T-s-Diagramm an ein Dreieck.

Um das Eintreten von flüssiger Phase in den Zylinderraum zu verhindern, ist der Kolbenmaschine ein Zyklon zur Phasentrennung vorgeschaltet. Die Anordnung des Zyklons ähnelt dabei der Anordnung der Vorkammer beim Dieselmotor.

Unter Leitung des Autors wird am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (KIT), gemeinsam mit dem Institut für Kolbenmaschinen (KIT) und der MOT GmbH der Prototyp einer Kolbenmaschine optimiert.

Die Ansteuerung der elektrischen Maschine (Drehzahlregelung des Generators) und der Ventil-Aktuatoren erfolgt in Zusammenarbeit mit dem Elektrotechnischen Institut (ETI) des KIT. Die folgende Abbildung zeigt den beheizten Zylinderkopf mit Zyklon, Einlassrohren und Dampfauslassrohren.

### Stichworte

Kreisprozess, Abwärme, ORC, Dreiecksprozess, Geothermie, Solarthermie, Abgaswärme



Abbildung 1: Zylinder (blau) und beheizter Zylinderkopf mit Zyklon, Einlassrohren und flexiblen Auslassschläuchen

## 1 Funktion

Das Funktionsprinzip des neuartigen Kreisprozesses basiert darauf, dass eine unter hoher Temperatur und hohem Druck vorliegende Flüssigkeit in einer Kolbenmaschine entspannt wird. Der entscheidende Vorteil gegenüber gängigen Wärmekraftmaschinen ist die simultane Dampferzeugung bei gleichzeitiger Abkühlung der Flüssigkeit und gleichzeitiger Entspannung des entstandenen Dampfes. Hierdurch werden die dissipativen Verluste eines externen Verdampfers annähernd gänzlich vermieden. Zusätzlich können kleine Kolbenmaschine eingesetzt werden und dadurch Wärmequellen mit kleiner Leistung und ggf. mit niedrigem Temperaturniveau wirtschaftlich genutzt werden.

Um das Eintreten von Flüssigkeit in den Zylinderraum zu verhindern, ist ein Zyklon zur Phasentrennung vorgeschaltet. Mit Hilfe von analytischen Berechnungen (Abscheidung im Zyklon) und Strömungssimulationen (CFD) kann die Abscheidung der Flüssigkeit im Zyklon

berechnet und somit die Zyklongeometrie optimiert werden. Die noch nicht validierten Simulationsergebnisse zeigen eine hohe Abscheidung und einen nahezu vollständigen Ladungswechsel für die optimierte Geometrie. Die theoretisch ermittelten Abscheidegrade sollen 2012 anhand von experimentellen Abscheideversuchen validiert werden.

Das Forschungsprojekt hat folglich das Ziel, den Prototyp der Kolbenmaschine zu optimieren, um den neuartigen „Dreiecksprozess“ erfolgreich umzusetzen.

### **1.1 Ausschleiben des abgekühlten Wassers**

Beim bisherigen Prototyp hat das Ausschleiben des abgekühlten Wassers aus dem Zyklon nicht vollständig funktioniert. Aus diesem Grund ist Wasser zunächst im Zyklon akkumuliert und dann in den Zylinderraum übergetreten. Aus diesem Grund konnte ein zufriedenstellender Lauf der Maschine bisher nicht gelingen. Ein neues Ventilkonzept mit großen Querschnitten erlaubt jetzt ein ausreichendes Austreiben der flüssigen Phase gemeinsam mit dem entspannten Dampf.

Zusätzlich wurde ein Ventilantriebskonzept mit Tauchspulenaktuatoren entwickelt. Diese elektromagnetischen Aktuatoren erlauben ein schnelles Öffnen und Schließen der Ventile (3 mm Ventilweg in 3 ms). Das Ventiltiming ist dabei frei einstellbar.

### **1.2 Ökonomie**

In Form von Abwärme industrieller Prozesse stehen bedeutende Energiemengen zur Verfügung, insbesondere in kleinen Leistungsbereichen, die aufgrund ihres zu niedrigen Temperaturniveaus bislang nicht ökonomisch zur Stromproduktion genutzt werden. Mit dem Dreiecksprozess versucht die Arbeitsgruppe einen vielversprechenden, innovativen Ansatz zur Nutzung dieser Potenziale. Neben einem vergleichsweise sehr hohen Wirkungsgrad besteht ein großer Vorteil in der einfachen Herstellung.

Als Grundlage lässt sich eine Serienkolbenmaschine nutzen, bei der lediglich der Zylinderkopf modifiziert werden muss. Für eine Maschine mit einer Leistung von ca. 5-20 kW können Kosten von < 1000 € geschätzt werden. Hieraus ergeben sich sehr gute ökonomische Perspektiven für eine breite dezentrale Stromerzeugung aus Abwärme, Solarwärme und Geothermie.

## **2 Experiment**

Nach den erfolgreichen ersten Testläufen in 2010 sollen im August/September 2012 erneut Versuche gefahren werden. Ausgehend von den ersten Erfahrungen und neuer theoretischer

Erkenntnisse wurde hierfür der Zylinderkopf weitgehend überarbeitet und folgende neue Konzepte berücksichtigt:

1. Die Zyklongeometrie wurde angepasst. Berechnungen haben gezeigt, dass eine geringe Wasserhöhe im Zyklon zu deutlich besseren Abscheidegrade führt. Simulationen haben diese Erkenntnis bestätigt<sup>1</sup>.
2. Der Auslassquerschnitt am Zyklon wurde deutlich vergrößert und es wurde ein selbsthaltendes Auslassventil konstruiert<sup>2</sup>.
3. Die Ventile werden elektromagnetisch angesteuert (mit Tauchspulenaktuatoren). Dadurch sind wir in der Regelung der Maschine wesentlich freier.
4. Der Zyklon ist vollständig aus PEEK gefertigt. Auf diese Weise wird der Wärmeaustausch des Wassers mit der Zyklonwand auf ein vernachlässigbares Minimum reduziert.

Bei der Konstruktion des Zyklons ist die Erfahrung der Mitarbeiter vom Institut für Kolbenmaschinen (IFKM) und der MOT Forschungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH eingeflossen. Die folgenden Abbildungen zeigen eine CAD-Ansicht der Maschine und einen Schnitt durch die Ventilebene (CAD-Bilder: Clemens Hampe, MOT).

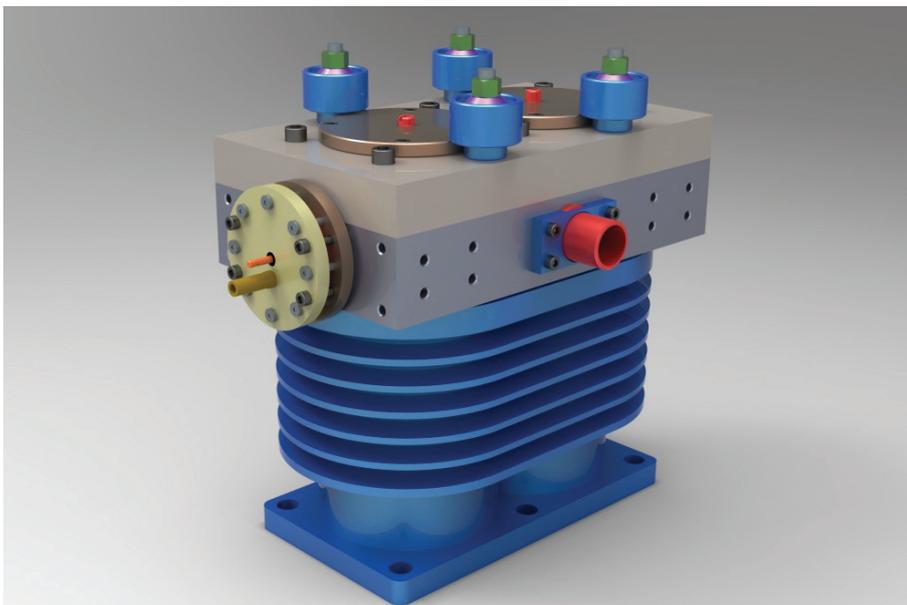


Abbildung 2: CAD-Ansicht des Zylinderkopfs

---

<sup>1</sup> Yannik Ille, Entspannungsverdampfung in einem Zyklon – Einfluss verschiedener Zyklongeometrien auf die Phasentrennung und den Ladungswechsel, 2012, Studienarbeit am ITTK

<sup>2</sup> In Zusammenarbeit mit ITTK, IFKM und MOT

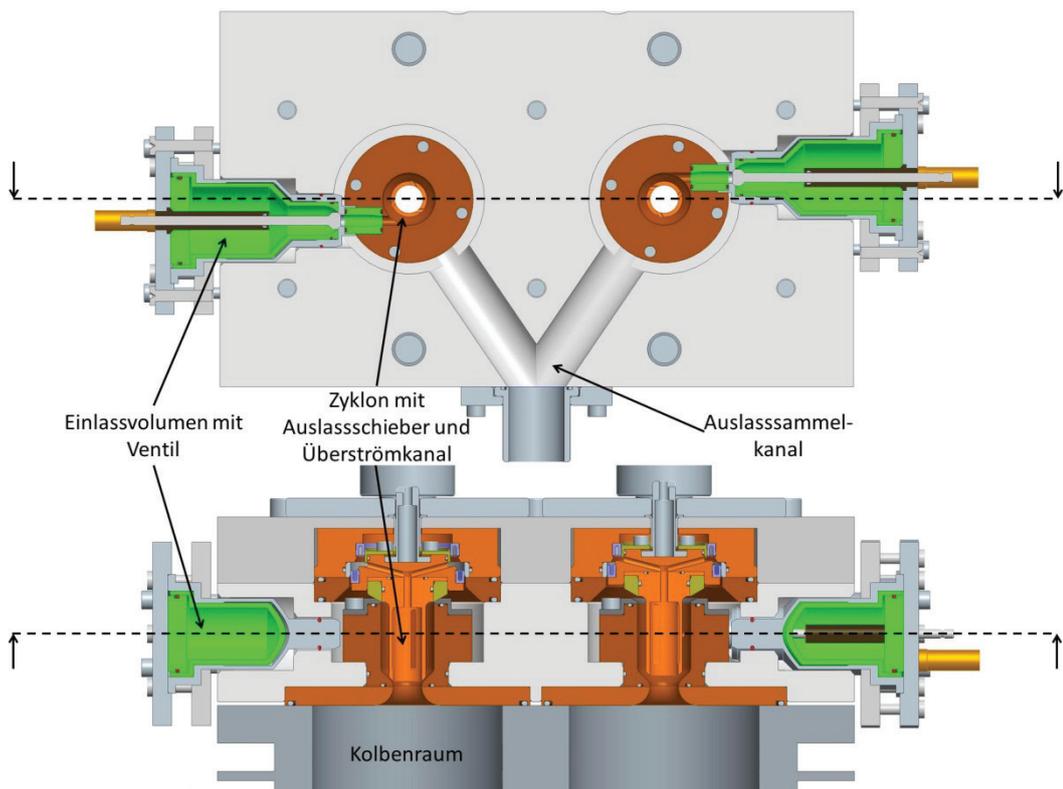


Abbildung 3: CAD-Schnitte durch die Zyklon- und Ventilebene

### 3 Ergebnis und Ausblick

Der neuartige Kreisprozess erlaubt eine wesentliche effizientere Nutzung von Abwärme im Vergleich zu allen gängigen Kreisprozessen, zumindest bis zu einer Temperatur von ca. 350°C (die Flashentspannung ist zunächst für eine Entspannung im Nassdampfgebiet konzipiert, also bis zur kritischen Temperatur, hier von Wasser). Außerdem sind Wärmequellen mit Leistungen ab einigen kW nutzbar. Turbinen hingegen erlauben die Nutzung erst bei Wärmeleistungen ab ca. 500 kW.

Werden Serien-Kolbenmaschinen als Grundlage für den Dreiecksprozess verwendet kann eine ökonomische Nutzung der in Deutschland bisher ungenutzten Abwärmern gelingen.

Im Falle, dass die geplanten Versuche in 2012 erfolgreich verlaufen, stehen Arbeiten an, die zu einer Verbreitung und zu einer tieferen wissenschaftlichen Untersuchung des Prozesses führen sollen:

- Serienmäßige Herstellung der Maschinenkomponenten.
- Skalierung der Maschinen von einigen kWe bis einige MWe: Designs der Zyklone für große Wassermengen (bisher wurden 3 g eingespritzt, bei 1 MW sind es ca. 3 kg).

- Entwicklung von angepassten Kolbenmaschinen (Druck „nur“ 20 bar, Temperatur „nur“ 200°C, partikelfreies Arbeitsgas. Zum Vergleich bei Verbrennungskolbenmaschinen: Druck um 100 bar, Temperatur um 1000°C, Rußpartikel).
- Anpassung der Maschinen für diverse Temperaturbereiche: Untersuchung von alternativen Arbeitsmitteln.
- Identifizierung und Erarbeitung ökonomischer Konzepte für (Ab-) Wärmequellen: Industrielle Abwärme, Geothermie, Solarthermie, Abgaswärme bei Verbrennungsprozessen.
- Aufbau von Pilotanlagen.

Die Arbeiten werden innerhalb geeigneter KIT-Partnerschaften und mit Industriebeteiligungen ausgeführt.

### **Literaturverzeichnis**

- [1] Löffler Michael, Steffen Michael, Schaber Karlheinz: Umsetzung einer Kolbendampfmaschine mit interner Flashverdampfung, Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az: 25116 – 21/0 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU), Oktober 2010. Veröffentlichung durch die DBU.
- [2] Löffler Michael, Steffen Michael, Schaber Karlheinz: Entspannungsverdampfung im Arbeitsraum einer Kolbenmaschine, Messergebnisse, in: Kurzfassungsband des Thermodynamik-Kolloquium und Ingenieurdaten, 4.-6. Oktober 2010, Universität Bayreuth.
- [3] M. K. Löffler: Flash Evaporation in Cyclones, Chemical Engineering & Technology, Volume 31, Issue 7/2008, Pages 1062 - 1065,
- [4] Löffler Michael: Kreisprozess mit Flashverdampfung im Arbeitsraum einer Kolbenmaschine. In: VGB PowerTech, International Journal for Electricity and Heat Generation, 7/2007, S. 92-97.

# Untersuchung der Bildung von Nanopartikeln mit dem Partikelmassenspektrometer

Hartmut Mätzing, Werner Baumann, Hanns-R. Paur, Helmut Seifert

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie, 76021 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: [hartmut.maetzing@kit.edu](mailto:hartmut.maetzing@kit.edu), Telefon: +49(0)721/60822123

## Kurzfassung

Zur Untersuchung der Partikelbildung in reagierenden Gasen wurde ein Partikelmassenspektrometer entwickelt, mit dessen Hilfe sich die Größenverteilung elektrisch geladener Partikel im Größenbereich 1 – 30 nm bei Anzahlkonzentrationen über ca.  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  bestimmen läßt. Die Funktionsweise des Geräts wird erläutert, und es werden typische Ergebnisse zur Partikelbildung im Mikrowellenplasma und in Flammen vorgestellt.

## Stichworte

Partikelmassenspektrometer, Nanopartikel, Partikelbildung, Mikrowellenplasma, Rußbildung

## 1 Aufbau und Funktionsweise des Partikelmassenspektrometers

In vielen technischen und natürlichen Prozessen bilden sich Nanopartikel als Folge homogener Gasphasenreaktionen. Bekannte Beispiele sind die Bildung sulfathaltiger Partikel in der Atmosphäre und die Rußbildung in Flammen. Die Größe und Anzahlkonzentration solcher Partikel wird üblicherweise mit Streulichtverfahren untersucht. Als ergänzende Alternative wurde im ITC ein Partikelmassenspektrometer entwickelt, mit dessen Hilfe sich Nanopartikel im Größenbereich 1 - 30 nm bei Anzahlkonzentrationen über ca.  $10^7 \text{ cm}^{-3}$  nachweisen lassen. Voraussetzung ist, dass die Partikel eine elektrische Ladung tragen, wie dies z.B. in Flammen und in Mikrowellenplasmen der Fall ist. Das Partikelmassenspektrometer arbeitet nach dem time of flight Prinzip. Danach werden die eintretenden Partikel im elektrischen Feld nach ihrer Ladung getrennt und entsprechend ihrer Masse mehr oder weniger stark aus der geradlinigen Flugbahn abgelenkt. Bei fest vorgegebenem Ablenkwinkel ist die detektierbare Masse proportional zur Feldstärke. Durch Variation der Feldstärke lässt sich so das Massenspektrum durchscannen. Die Partikel werden an Faradaycups aufgefangen, und die gemessene Stromstärke ist ein Maß für die Partikelanzahlkonzentration.  $10^7 \text{ Partikel cm}^{-3}$  ergeben typischerweise eine Stromstärke von  $10^{-15} \text{ A}$  (1 fA). Derart kleine Stromstärken lassen sich mit Hilfe eines phasenempfindlichen Lock-in

Verstärkers messen. Dazu muss der Partikelstrahl zusätzlich zur massenselektiven Ablenkung noch frequenz-moduliert werden, was sich durch einen mechanischen oder einen elektrischen Chopper erreichen lässt. Die Phasenverschiebung zwischen dem Triggerpunkt und dem Faradaycup ist darüber-hinaus ein Maß für die Fluggeschwindigkeit der Partikel im Massenspektrometer. Diese liegt im Fall der Niederdruckanwendungen bei einigen hundert m/sec, im Fall der Normaldruckanwendungen deutlich über 1000 m/sec. Bei bekannter Materialdichte lässt sich das erhaltene Partikel-massenspektrum in eine Partikelgrößenverteilung umrechnen.

## 2 Ergebnisse

Als erster Anwendungsfall wurde die Bildung von Metalloxidpartikeln im Ar/O<sub>2</sub> – Mikrowellenplasma bei Drücken um 30 mbar und Temperaturen um 250 °C untersucht. Als Ausgangsstoff dienten gasförmige Metallverbindungen wie z.B. Silan (SiH<sub>4</sub>) und Eisenpentacarbonyl (Fe(CO)<sub>5</sub>), aus denen sich Siliziumdioxidpartikel (SiO<sub>2</sub>) und Eisenoxidpartikel (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bilden. Es wurde festgestellt, dass die Partikelgröße und –anzahlkonzentration von der Substratkonzentration und von der Verweilzeit im Mikrowellenreaktor abhängen. Außerdem wurden sowohl einfach wie auch zweifach geladene Partikel nachgewiesen (Abb. 1 und 2). Die massenspektrometrischen Ergebnisse wurden mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen verifiziert. Darüber hinaus wurde eine Computersimulation der ablaufenden Reaktionskinetik entwickelt.<sup>1</sup> Dabei zeigte sich, dass die gebildeten Primärpartikel nur etwa 10 Metalloxidmoleküle enthalten, was einem Durchmesser von ca. 1 nm entspricht. Die größeren Partikel bilden sich durch nachfolgende Koagulation, was bis zu 250 msec dauern kann. Solche Zeiten sind experimentell gut handhabbar. Daher lassen sich durch Vorgabe der Verweilzeit Partikel mit einer definierten Größe herstellen.

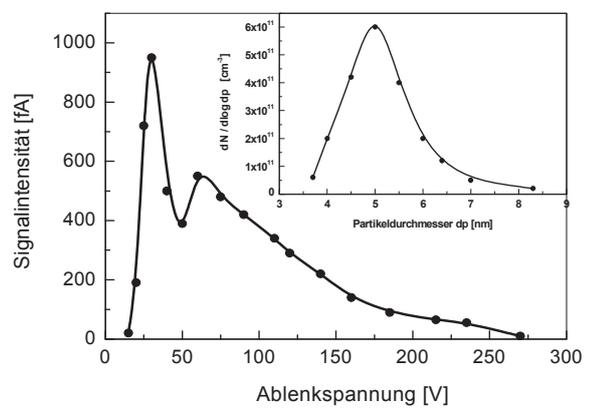


Abb. 1: Meßsignal mit ein- und zweifach geladenen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln und zugehörige Größenverteilung.

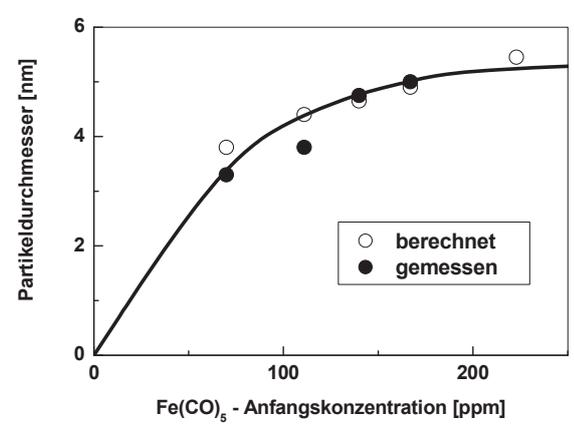


Abb. 2: Mittlerer Durchmesser von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln als Funktion der Anfangskonzentration von Fe(CO)<sub>5</sub>.

Als Nächstes wurde die Bildung von Rußpartikeln in laminaren vorgemischten Flammen bei 30 mbar und bei 1 bar untersucht ( $T = 1400 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>2</sup> Diese Flammen sind axialsymmetrisch und zeichnen sich dadurch aus, dass der Reaktionsablauf nur entlang einer Raumkoordinate, der Flammenachse, stattfindet; radiale Temperatur- und Konzentrationsgradienten sind vernachlässigbar. Die Größe der Rußpartikel und die Rußmassenkonzentration nehmen mit steigender Höhe über dem Brenner zu und erreichen einen Sättigungswert, der von mehreren Parametern abhängt (Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis, Strömungsgeschwindigkeit, Brennstoffart). Mit dem Partikelmassenspektrometer wurden u.a. Ethylen/Luft – Flammen untersucht. Dabei konnten frühere Ergebnisse aus optischen Meßverfahren bestätigt werden. Darüberhinaus wurde gefunden, dass die Partikelgrößenverteilung sich mit steigender Anströmgeschwindigkeit zu kleineren Durchmessern verschiebt und bimodal wird (Abb. 3.a, b).

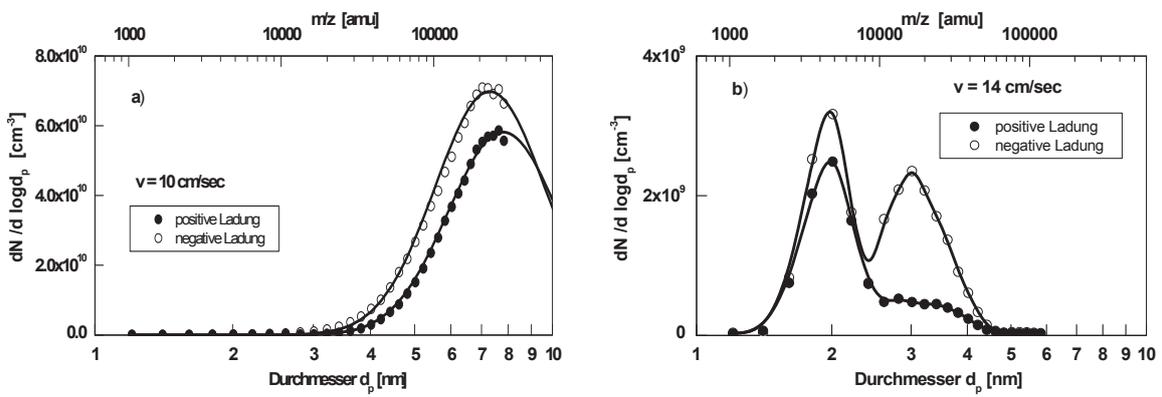


Abb. 3.a,b: Größenverteilung von Rußpartikeln in Ethylen/Luft – Flammen bei unterschiedlichen Anströmgeschwindigkeiten (1 bar, C/O = 0.68, 14 mm Höhe über Brenner).

Eine steigende Anströmgeschwindigkeit entspricht dabei zunehmender Temperatur und abnehmender Gesamtrußmenge. Die bimodalen Größenverteilungen sind also nur im Grenzbereich zwischen nicht rußenden und Ruß bildenden Flammen zu beobachten. Dieser überraschende Sachverhalt war bisher nicht bekannt und dürfte noch für viele Diskussionen zum Mechanismus der Partikelbildung in rußenden Flammen sorgen.

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Meßsignal mit ein- und zweifach geladenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln und zugehörige Größenverteilung.

Abb. 2: Mittlerer Durchmesser von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Partikeln als Funktion der Anfangskonzentration von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Abb. 3.a,b: Größenverteilung von Rußpartikeln in Ethylen/Luft – Flammen bei unterschiedlichen Anströmgeschwindigkeiten (1 bar, C/O = 0.68, 14 mm Höhe über Brenner).

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Mätzing, W. Baumann, H.-R. Paur, and H. Seifert. *Chemical model of Ar/O<sub>2</sub> microwave plasma with nanoparticle formation from metal precursors*, 19<sup>th</sup> Internat. Symp. on Plasma Chemistry, Bochum, July 26-31. 2009 (online < [http://www.ispc-conference.org/index.php?option=com\\_chronoconnectivity&Itemid=63&limitstart=575](http://www.ispc-conference.org/index.php?option=com_chronoconnectivity&Itemid=63&limitstart=575) > ).
- [2] H. Mätzing, W. Baumann, H. Bockhorn, H.-R. Paur, and H. Seifert . *Detection of electrically charged soot particles in laminar premixed flames*”, *Combust. Flame* 159, 1082-1089. 2012.

# Kamerabasierte Messverfahren zur Bestimmung neuartiger Prozesskenngrößen bei thermischen Prozessen

Patrick Waibel, Jörg Matthes, Hubert B. Keller

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Informatik,*

*76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: patrick.waibel@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-25750*

## 1 Einleitung

Die Analyse und (Online-)Optimierung thermischer Prozesse mit dem Ziel einer Erhöhung der Energieeffizienz, Erhöhung der Produktgüte oder Verringerung schädlicher Emissionen erfordert die Erfassung möglichst umfassender Informationen über den Prozesszustand im Feuerraum.

In den letzten Jahren kommen daher zunehmend kamerabasierte Messsysteme bei diesen Prozessen zum Einsatz. Darauf aufbauende Verfahren und Systeme zur Bildverarbeitung und -auswertung ermöglichen die Ermittlung charakteristischer und handhabbarer Kenngrößen aus dem hochdimensionalen Merkmalsraum der akquirierten Bilddaten. Diese können dann zur Analyse, Optimierung oder als zusätzliche Bedienerinformation verwendet werden.

Bei der Bildakquise werden anwendungsabhängig Kamerasysteme mit unterschiedlichen Messprinzipien eingesetzt. Neben Kameras, die im visuellen Wellenlängenbereich sensitiv sind, werden oft auch Kameras, die im nahen oder mittleren Infrarotbereich messen, genutzt. Die akquirierten Bilddaten müssen zunächst validiert und kleinere Störungen mittels spezieller Bildverarbeitungsverfahren herausgefiltert werden. Aus den so vorverarbeiteten Bilddaten können einzelne relevante Bildbereiche datenbasiert sowie unter Zuhilfenahme von Vorwissen über den Prozess mittels weiterer spezifischer Bildverarbeitungsverfahren zuverlässig segmentiert werden. Die segmentierten Regionen ermöglichen anschließend die Berechnung relevanter Kenngrößen des betrachteten Prozesses.

Zu den Anwendungsbereichen kamerabasierter Verfahren zählen u.a. die Rostverbrennung (z.B. Hausmüll oder Biomasse), Drehrohranlagen (z.B. Zementherstellung, Metallrecycling) sowie die Brennerregelung.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst auf die Grundlagen kamerabasierter Messungen in Feuerräumen eingegangen. Anschließend wird in Abschnitt 3 die Bildverarbeitung von der Bildvorverarbeitung bis zur Kenngrößenextraktion skizziert. In Abschnitt 4 werden einige typische Anwendungsszenarien vorgestellt.

## 2 Grundlagen kamerabasierter Messungen in Feuerräumen

Mit Hilfe von Kamerasystemen ist eine örtlich verteilte, berührungs- und rückwirkungsfreie Erfassung thermischer Prozesse möglich [1,2]. Anwendungsabhängig werden in Feuerräumen unterschiedliche Kamerasysteme mit verschiedenen Messprinzipien genutzt. Zum einen werden Videokameras (VIS-Kameras) eingesetzt, die im sichtbaren Wellenlängenbereich ( $0.4-0.8\mu\text{m}$ ) sensitiv sind. Ihr Sensorchip basiert zumeist auf CMOS oder CCD-Technologie. Im gleichen Wellenlängenbereich werden auch sogenannte High Dynamic Range Kameras verwendet, die aufgrund einer logarithmischen Kennlinie einen deutlich höheren Dynamikumfang als normale Videokameras aufweisen und damit einen hohen Kontrast bei großen Helligkeitsunterschieden im Bild (wie z.B. bei Aufnahmen von Brennerflammen) besitzen (Abb. 1 links).

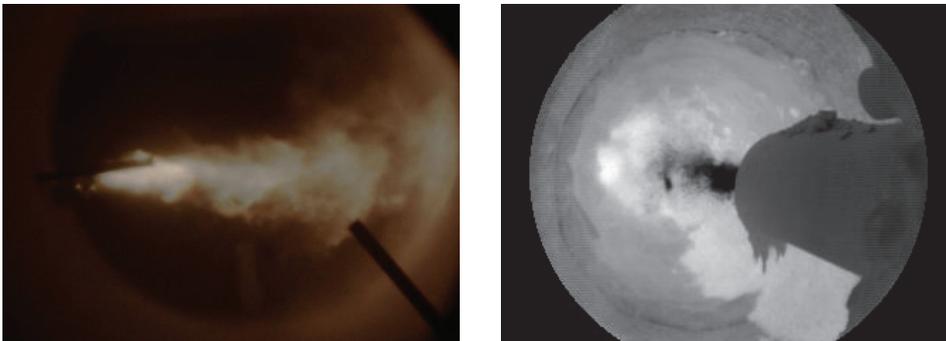


Abb. 1: Aufnahme einer Brennerflamme mit HDR-Kamera im VIS (links); Brennerflamme mit sichtbarem ungezündeten Brennstoff mit MIR-Kamera und Spektralfilter (rechts).

Zum anderen werden Infrarotkameras verwendet, die nach einer Kalibrierung eine direkte Temperaturmessung in jedem Bildpunkt erlauben. Hier existieren Kameras, die im nahen Infrarot zwischen  $0,8$  und  $1,1\mu\text{m}$  (NIR) messen sowie Kameras für das mittlere Infrarot (MIR). MIR-Kameras sind meist für den Einsatz bei atmosphärischen Bedingungen optimiert und besitzen daher Messbereiche mit Wellenlängen  $3-5\mu\text{m}$  und  $8-12\mu\text{m}$ . Mit Hilfe spezieller Spektralfilter lässt sich der Messbereich weiter einschränken und ermöglicht somit das Ausnutzen spezieller Transparenzfenster mit einem hohen Transmissionsgrad in der Gasphase des Feuerraums oder die selektive Erfassung der Strahlung bestimmter Gaskomponenten. Abb. 2 zeigt die spektralen Transmissionsgrade relevanter Verbrennungsgase einer typischen Ofenatmosphäre. Mit Hilfe eines Spektralfilters bei  $3,9\mu\text{m}$  lässt sich ein Wellenlängenbereich/Transparenzfenster nutzen, indem die gemessene Strahlung nur geringfügig durch die Gasphase beeinflusst wird.

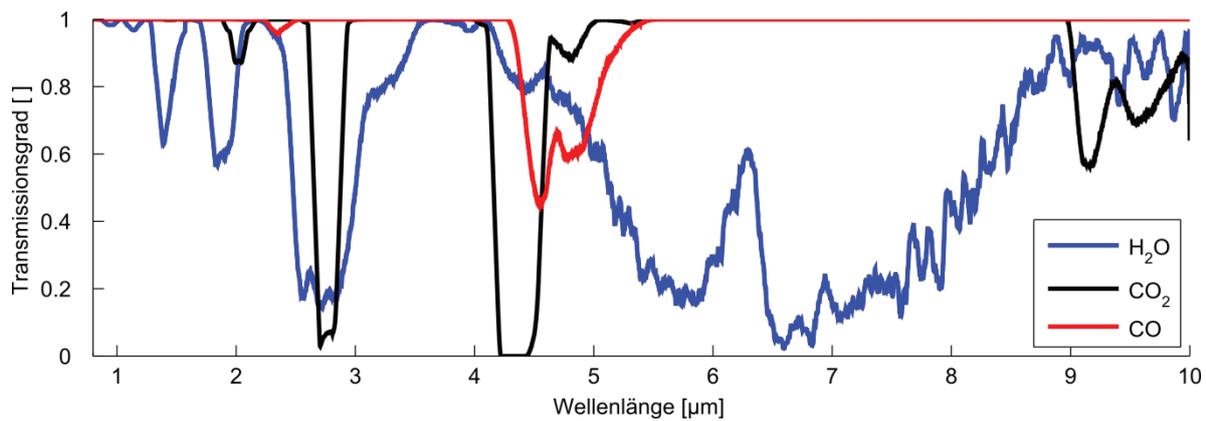


Abb. 2: Spektrale Transmissionsgrade relevanter Gase in einer typischen Verbrennungsatmosphäre.

Ein Vorteil von MIR-Kameras ist zudem, dass die Extinktion von Ruß mit zunehmender Wellenlänge abnimmt und damit im Vergleich zu VIS und NIR-Kameras eine bessere Sicht auf die beobachteten Festkörper bietet (Abb. 1 rechts).

Über die sogenannte Verhältnisprometrie ist mit VIS-Kameras auch eine Temperaturmessung möglich. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass Feststoffe im sichtbaren Wellenlängenbereich erst bei hohen Temperaturen ausreichend Strahlung abgeben. Kalibrierte NIR/MIR-Kameras dagegen erlauben die Bestimmung absoluter Temperaturverteilungen ab ca. 500°C. Sie eignen sich für die Beobachtung von Festkörpern, wie z.B. Brennraumwände mit bekanntem Emissionsgrad, wenn die Sicht auf die Messobjekte nicht durch Flammen überlagert wird.

Die auf den akquirierten Bilddaten aufbauende Bildauswertung ist neben dem Messprinzip auch abhängig von der räumlichen Auflösung (Anzahl der Bildpunkte) sowie der zeitlichen Auflösung (Bilder pro Sekunde) der eingesetzten Kamera.

Um Kameras bei thermischen Prozessen einsetzen zu können, ist eine entsprechende Kühlvorrichtung notwendig, die üblicherweise mittels eines Wasseranschlusses in einem Hüllrohr für die Kamera realisiert ist. Zusätzliche Kühlung und Schutz vor Partikelablagerungen auf der Linse bietet eine Luftspülung innerhalb des Hüllrohrs.

### 3 Bildverarbeitung

In einem Bildverarbeitungssystem werden die meist sehr großen Mengen an Bilddaten auf wenige handhabbare und für den jeweiligen Prozess charakteristische Kenngrößen abgebildet. Diese Kenngrößen erlauben dann eine Weiterverarbeitung direkt in einem Prozessleitsystem zur Prozessregelung oder können als Basis für eine Prozessanalyse genutzt werden. Abb. 3 zeigt die einzelnen Schritte innerhalb eines typischen Bildverarbeitungssystems.



Abb. 3: Prinzip kamerabasierter Bildauswertung

Die vom Kamerasystem akquirierten Bilddaten müssen zunächst in der Bildvorverarbeitung validiert werden, d.h. es muss beispielsweise sichergestellt werden, dass die Kamera korrekt arbeitet oder dass keine Verschmutzungen der Linse vorliegen. Zudem werden in diesem Schritt anwendungsabhängig kleinere prozessbedingte Störungen herausgefiltert oder geometrische Transformationen der Bilddaten durchgeführt. Des Weiteren ist es möglich, aus den Bilddaten Merkmalsbilder zu erstellen, in denen bestimmte Bereiche/Effekte in den Bildern hervorgehoben werden. Hierzu können verschiedenste Bildverarbeitungsverfahren eingesetzt werden, die dann räumlich basierte Merkmale wie Kanten, Texturen aber auch dynamisch basierte Merkmale wie Bewegung aus den originalen Bilddaten berechnen.

Im Verarbeitungsschritt Bildsegmentierung werden dann die einzelnen Bildpunkte basierend auf den originalen Bilddaten oder/und den Merkmalsbildern zu inhaltlich zusammenhängenden Regionen wie z.B. einer Flamme zusammengefasst. Dabei wird für diese Zuweisung u.a. ein Homogenitätskriterium zu Grunde gelegt, so dass Bildpunkte einer Region ähnliche Merkmalsausprägungen aufweisen. Ferner kann beim Segmentierungsschritt auch Vorwissen über die Form oder Position gesuchter Objekte integriert werden, um eine robustere Zuweisung zu erzielen.

Auf Basis der gefundenen Bildregionen können zahlreiche Kenngrößen zur Charakterisierung dieser Regionen extrahiert werden. Von Interesse sind hierbei geometrische Kenngrößen, die die Form der gefundenen Region beschreiben, intensitätsbasierte Kenngrößen, wie die Helligkeit oder Temperaturverteilungen, und dynamische Kenngrößen, die zeitliche Änderungen der Regionen widerspiegeln. Die so extrahierten Kenngrößen stehen anschließend zur Offline-Analyse oder direkten Online-Optimierung der Prozessregelung zur Verfügung.

#### 4 Anwendungsszenarien

Typische Anwendungen für die kamerabasierte Analyse thermischer Prozesse sind Drehrohröfen, Rostverbrennungen und Brenner.

Drehrohröfen werden industriell eingesetzt, um Materialien bei hohen Temperaturen zu bearbeiten. Einsatzgebiete von Drehrohröfen sind u.a. die Zementproduktion, das Metallrecycling und die Sondermüllverbrennung. Ein Kamerasystem mit angeschlossenem Bildverarbeitungssystem bietet bei Drehrohröfenprozessen die Möglichkeit, direkt Informationen

aus dem Innern des Ofens zu extrahieren. Hierzu zählen beispielsweise rheologische Eigenschaften des Feststoffbetts und des Feststoffaustrags [3]. Es sind kamerabasiert auch Abschätzungen der Partikelkonzentration in der Gasphase durchführbar, die Rückschlüsse auf das Prozessverhalten zulassen. Zudem ist es möglich, Anbackungen an der Ofenwand zu detektieren bevor sich diese negativ auf das Prozessverhalten auswirken können. Bei der Sondermüllverbrennung in Drehrohröfen besteht die Möglichkeit, das Aufplatzen und Ausbrennen von Gebinde zu analysieren [4].

Rostverbrennungsanlagen sind bei der Hausmüll- oder Biomasseverbrennung anzutreffen. Die bei diesen Prozessen typischen Schwankungen der Brennstoffzusammensetzung und das damit verbundene zeitlich invariante Prozessverhalten stellt eine große Herausforderung für die Prozessregelung dar. Bei Rostverbrennungsanlagen lassen sich sowohl Kameras im 1. Zug (Bild 3a und 3b) als auch am Rostende (Bild 3c) zur Extraktion von Kenngrößen nutzen. Mit Hilfe einer MIR-Kamera lassen sich u. a. die mittleren Temperaturen aller Zonen je Bahn, die relative Lage, Fläche und Temperatur der Hauptbrennzone für den gesamten Rost und einzelne Bahnen sowie der Beladung des Rostes bestimmen. Letzteres ermöglicht die frühzeitige Bestimmung eines Leerlaufens des Rostes und verhindert dadurch das (unerwünschte) Überschütten des Rostes mit kaltem Brennstoff.



Abb. 3: Aufnahmen an einer Müllverbrennungsanlage a) VIS-Kamera im 1.Zug b) MIR-Kamera im 1.Zug c) VIS-Kamera zur Ausbrandanalyse.

Die kamerabasierte Analyse von Brennerflammen stellte ein weiteres wichtiges Anwendungsszenario dar. An der Pilotbrennkammer BRENDA des Karlsruher Instituts für Technologie wird ein lastflexibler Mehrstoffbrenner entwickelt, der mit einer kameragestützten Brennerregelung ausgestattet werden soll. Mit Hilfe eines Bildauswertesystems ist es möglich, charakteristische Kenngrößen der Flamme beispielsweise über die Flammendynamik oder die Flammgeometrie zu extrahieren [5]. Beim Einsatz von Ersatzbrennstoffen in Brennern ist es außerdem möglich, Informationen über das Agglomerieren des Brennstoffs sowie das Ausbrandverhalten zu extrahieren und für die Prozessregelung einzusetzen.

## 5 Ergebnis und Ausblick

Die aufgeführten Anwendungsszenarien stellen einen Überblick dar, welche Möglichkeiten die kamerabasierte Analyse und Optimierung thermischer Prozesse mittels leistungsfähiger Bildverarbeitungsalgorithmen bietet. Der Einsatz von Kameras in Feuerräumen und entsprechende zuverlässige Softwaresysteme erlaubt die Extraktion neuer Kenngrößen im Dauerbetrieb, die so bisher den Anlagenbetreibern nicht zur Verfügung standen. Dadurch können die Prozesse besser analysiert und in ihrem Zustand charakterisiert und über einen Online-Einsatz auch direkt die Prozessregelung optimiert werden.

### Literaturverzeichnis

- [1] H.B. Keller, J. Matthes, S. Zipser, R. Schreiner, O. Gohlke, J. Horn and H. Schönecker: *Kamerabasierte Feuerungsregelung bei stark schwankender Brennstoffzusammensetzung. VGB PowerTech 3 (2007) S. 85-92*
- [2] S. Zipser, J. Matthes and H.B. Keller: *Kamerabasierte Regelung von Feuerungsprozesse mit dem Software-Werkzeug INSPECT. at – Automatisierungstechnik 54 (2006) S. 574-81*
- [3] J. Matthes, P. Waibel and H.B. Keller: *A new infrared camera-based technology for the optimization of the Waelz process for zinc recycling. Minerals Engineering 24 (2011) S. 944-49*
- [4] P. Waibel, M. Vogelbacher, J. Matthes , and H.B. Keller: *Infrared Camera-based Detection and Analysis of Barrels in Rotary Kilns for Waste Incineration. In: 11th International Conference on Quantitative Infrared Thermography (QIRT), 2012.*
- [5] H.-J. Gehrman, M. Nolte, T. Kolb, H. Seifert, P. Waibel, J. Matthes and H.B. Keller: *Coverbrennung von Ersatzbrennstoffen in Kraftwerksfeuerungen. 42. Kraftwerkstechnisches Kolloquium in Dresden, 2010*

# Application of the UTF model to numerical simulation of turbulent combustion

Feichi Zhang, Peter Habisreuther and Henning Bockhorn

Karlsruhe Institute of Technology, Engler-Bunte-Institute, Division of combustion technology,  
76131 Karlsruhe, Germany, E-mail: feichi.zhang@kit.edu, Phone: +49(0)721/608-42808

## 1 Introduction

Lean premixed combustion devices are investigated since quite a time with respect to flow instabilities. In these systems the fuel and air streams are premixed upstream of the burner, the excess of air cares for the reduction of the flame temperature in order to reduce the emissions of pollutants. Swirl generators are often used in the burner design because these devices generate a flow with a central recirculation zone by large swirl intensity and so enhance the flame stability by feeding the hot gases into the root of the flame. Unfortunately, unsteady flow oscillations, usually referred to as combustion or flow instabilities are often induced in such systems [01]. These oscillations may interact with acoustic waves or cause strong unsteady heat release that in some cases reach sufficient amplitude to interfere with the burner operation.

The present work uses the LES (Large Eddy Simulation) [02] to model the turbulent reactive flow. In this approach, the large scale turbulences are resolved down to a cut-off scale that is controlled by the grid resolution and the smaller ones are modeled via a so-called sub grid scale model. Since the large turbulent motions carry the most energy of the flow and generally exhibit a non-isotropic behavior, it is adequate to model the small eddies which exhibit a more universal feature. Thus, the LES technique is well suited for studying instabilities in the combustor devices, as the flow field of concern is highly unsteady and dominated by turbulence motions that can be adequately resolved.

## 2 Combustion Modeling

The current work proposes the UTF (Unified Turbulent Flame-speed Closure) combustion model [03] to describe the interaction of the combustion process with the turbulent flow. It represents an extension of the reaction model of Schmid [04] for use in the context of LES simulation and for modeling of the non-premixed flame regime. The basic idea of the concept is to assume that the mixing of fuel and oxidizer takes place before the chemical reaction, so that the entire turbulent flame can be viewed as an ensemble of premixed reaction zones with

different stoichiometries. The chemical scalars, i.e. the concentrations of each species, are totally projected to the reaction progress variable  $\theta$  which is a normalized mass fraction of consumed oxygen and takes the value 0 in the fresh gas and 1 in the products. The transport equation for  $\tilde{\theta}$  has the form

$$\frac{\partial \bar{\rho} \tilde{\theta}}{\partial t} + \frac{\partial \bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{\theta}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\mu_t}{Sc_t} \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial x_j} \right) + \bar{\rho}_u \frac{S_t^2}{D_l + D_t} \tilde{\theta} (1 - \tilde{\theta}), \quad (\text{Eq. 1})$$

with the turbulent flame speed  $S_t$

$$S_t = S_l + u' (1 + Da^{-2})^{-1/4}, \quad Da^{-1} = \frac{\tau_c}{\tau_t} = \frac{C_w^2}{0.09} \frac{a}{L_t / u'}. \quad (\text{Eq. 2})$$

The overbars and tildes denote the filtered and Favre-averaged values. The Damköhler number  $Da$  is defined as the ratio of a typical turbulent time scale  $\tau_t$  and a characteristic chemical time scale  $\tau_c$ .  $S_l$ ,  $u'$ ,  $a$  and  $L_t$  denote the laminar burning velocity, the turbulence intensity, the thermal diffusivity and turbulent length scale.  $C_w$  is a specific constant depending on kind of fuel. By use of LES for turbulence modeling,  $L_t$  is identified by  $C_s \Delta$  with the filter width  $\Delta = (\Delta_x \Delta_y \Delta_z)^{1/3}$  and the sub grid scale constant  $C_s=0.1$ . The turbulence intensity at sub grid level is evaluated as  $u' = (C_s \Delta) |\tilde{S}_{ij}|$  with the strain rate tensor  $\tilde{S}_{ij} = (\partial \tilde{u}_i / \partial x_j + \partial \tilde{u}_j / \partial x_i) / 2$ . More details of combustion modeling can be found in [03, 05].

### 3 LES Combustion Modeling of a Model Combustor

#### 3.1 Numerical Setups

The considered case is represented by an industry-oriented model burner, i.e. the so-called double-concentric swirl burner, which was specially designed and built for variations of the burner geometries (position of pilot lance, swirl intensity, etc.) and operational conditions (thermal load) [06]. Fig.1 shows a sketch of the burner system; at the nozzle exit it has two separated flows: a central piloted flow and a main concentric annular flow. Natural gas was used as fuel which is fully premixed with air upstream of the burner. An axial swirl generator was used for the pilot flow whereas tangential vanes were used for the main flow. The total thermal load of both flows was 135 kW. An important feature of this burner system is the possibility to withdraw the pilot lance; as such geometries are often used in industrial applications to prevent the lance from overheating. Fig.2 shows clearly the difference between both configurations.

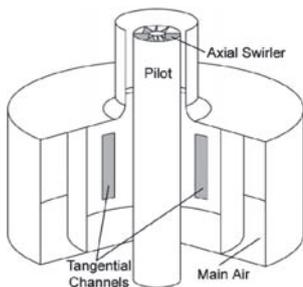


Figure 1: Schematic of the burner system.

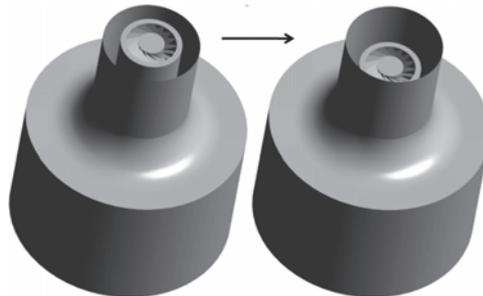


Figure 2: Swirl burner with a planar (left) and a retracted (right) pilot.

The computational domain shown in Fig.3 was made to represent a part of the interior flow region of the burner and a large free domain downstream of the burner where combustion takes place. The axial swirl generator of the pilot stream was built up by the computational mesh as well. The grid has approx. 6.3 million cells with hexahedral shaped elements. Colors of the planes in Fig.3 denote different types of boundary condition.

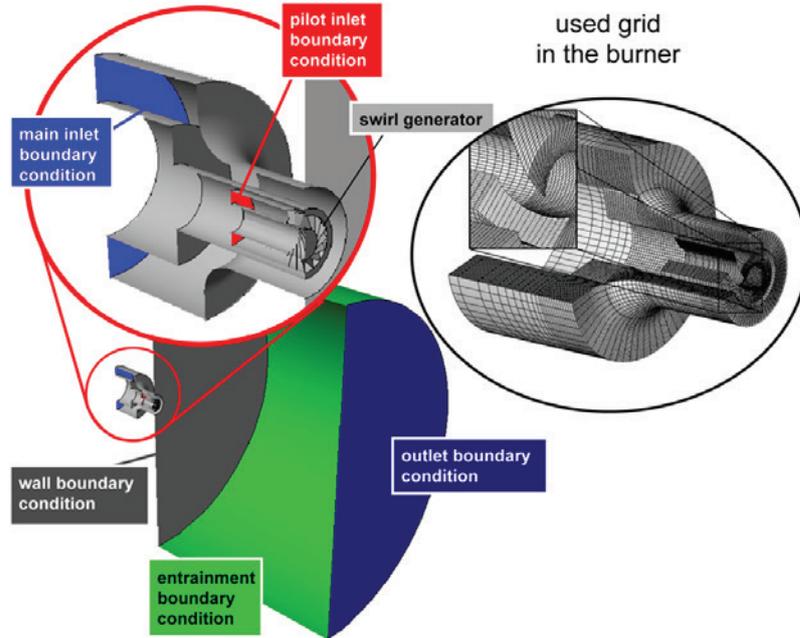


Figure 3: Flow domain and mesh used for the LES.

In the following, compressible LES is applied to the swirled flame for the configurations with a planar and a recessed pilot lance using the open source CFD code OpenFOAM [07]. The UTFC combustion model has been implemented into the code. Its joint work with OpenFOAM and using LES has already been successfully validated by experimental findings for different flame regimes [03, 08 and 09] so that it is suited to be used for the current study. The simulation was carried out on the high performance computer HP XC4000 cluster of the Steinbuch Centre for Computing (SCC) at the Karlsruhe Institute of Technology, using a time step of  $10\mu\text{s}$  and a total run time of approx. 0.5s (~500.000 time steps).

### 3.2 Results of the LES Simulation

As shown on the left of Fig.4, there is a large region of backflow (blue color denotes negative axial velocity) near the flow axis downstream of the burner. The formation mechanism responsible for that so-called inner recirculation zone (IRZ) is described as follows. In the middle of Fig.4, the pressure contours show a large gradient in the radial direction for the internal main

flow. This causes centrifugal forces acting on the fluid to sustain the swirled flow motion. As the flow passes through the internal convergent section and accelerates both in the axial and tangential direction, the pressure gradient becomes even steeper at bottle-neck of the nozzle. As the mixture leaves the burner, the tangential movement diminishes rapidly due to sudden expansion of the flow domain and turbulent diffusion. Therefore, the centrifugal forces required to perpetuate the circular motion decreases leading to an adverse pressure gradient along the centerline. As a consequence of that, the flow is forced to move back towards the burner mouth.

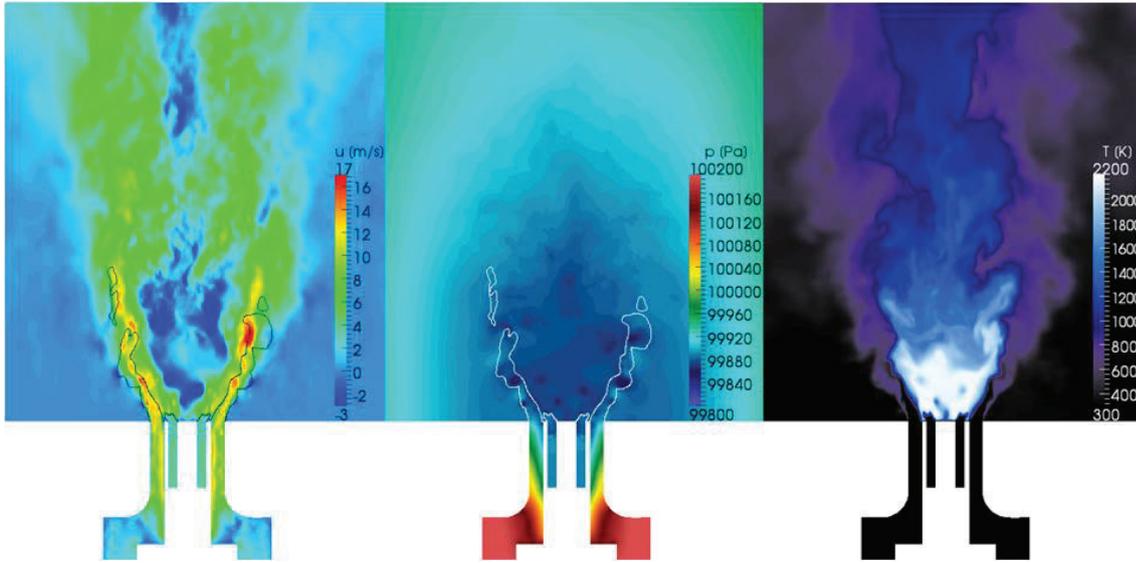


Figure 4: Contour-plots of instantaneous streamwise velocity, static pressure and temperature.

In Fig.4, the flame surface is depicted by isolines of the progress variable  $\tilde{\theta} = 0.5$  which is corrugated by the turbulent flow. As the fresh mixture passes through the flame front, the temperature increases from 300K to 2200K due to the combustion (see Fig.3 on the right) leading to strong acceleration of the flow. Since the pilot stream has an air equivalence ratio of 1.05, which is very close to the stoichiometric ratio, the region of the highest temperature is located near the pilot lance that is suppressed by the IRZ and the main jet. The IRZ causes a recirculation of the hot products back to the flame root which supports the ignition stability. That is the main benefit of using a swirled flame. Another reason is that more intensive heat release can be achieved due to the high turbulence intensity.

Fig.5 shows instantaneous contours of the reactive flow field caused by the swirl flame with a retracted pilot lance. The isolines of  $\tilde{\theta}$  from 0.1 to 0.9 (stepped by 0.1) and  $u = -1\text{m/s}$  (back flow region) are indicated in the figure (top left and bottom right) as well. The yellow curves denotes flame surface by  $\tilde{\theta} = 0.5$  (top right and bottom left). In this case, the recirculation zone moves back and forth towards the burner periodically that results in a coherent structure. Strong turbulence is generated along the shear layer and at the top of the IRZ which can be identified by the contour-plot of the vorticity field  $\omega = |\text{rot} \times \vec{u}|$ .

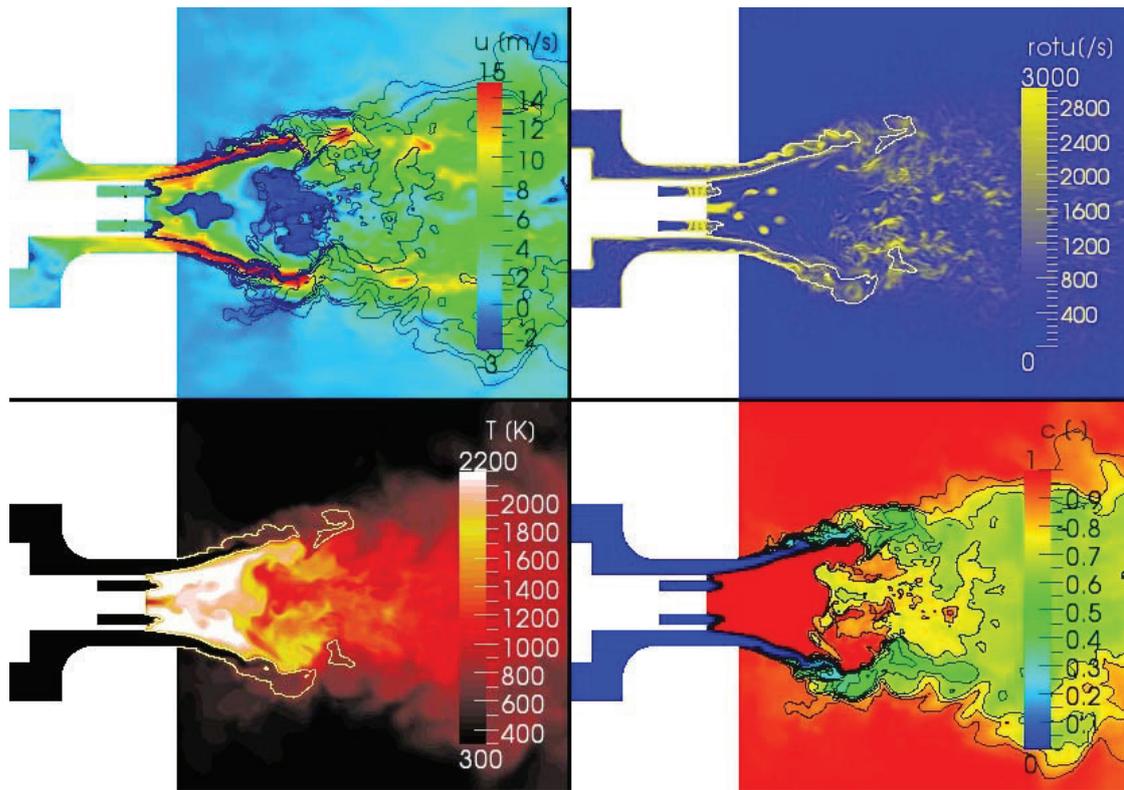


Figure 5: Instantaneous contours of streamwise velocity (top left), temperature (bottom left), vorticity (top right) and progress variable (bottom right).

Fig.6 shows isosurface of the instantaneous relative static pressure by  $\Delta p = -0.5\text{Pa}$  whose contours is colored by the temperature. Vortex tubes of helical structure can be identified and are typical for such swirled flow. Fig.7 compares the measured and the calculated time mean velocity profiles at two streamwise positions ( $x/D_0 = 0.05$  and  $x/D_0 = 0.5$ ). The overall agreement is promising as the considered flow case is very complex. The position of the measured mean recirculation zone is reproduced very well which can be detected by the axial velocity along the centerline. The differences near the pilot burner are mainly caused by uncertainties in setting the rotational momentum for the main inlet boundary condition which is unknown from the measurement. Also, the internal flow of the burner may not be resolved sufficiently by the relatively coarse mesh used that results in a more intensive numerical diffusion.

In summary, it can be stated that the concept of the UTFC combustion model works well in coupling with the LES turbulence modeling. The application of these methods based on the OpenFOAM CFD solver could reflect the experimental observation very well. Because of the simplicity, the efficiency and the robustness of the proposed approach and according to the different cases already carried out in a variety of systems [03, 08 and 09], it is conceivable that the model may be useful for practical applications.

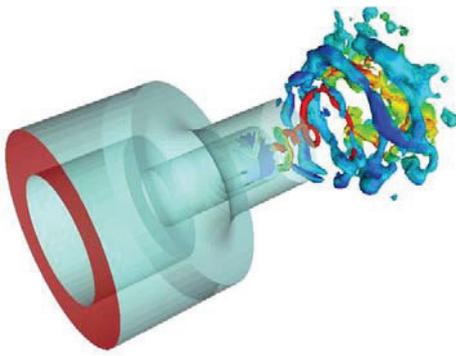


Figure 6: Isosurface of relative pressure.

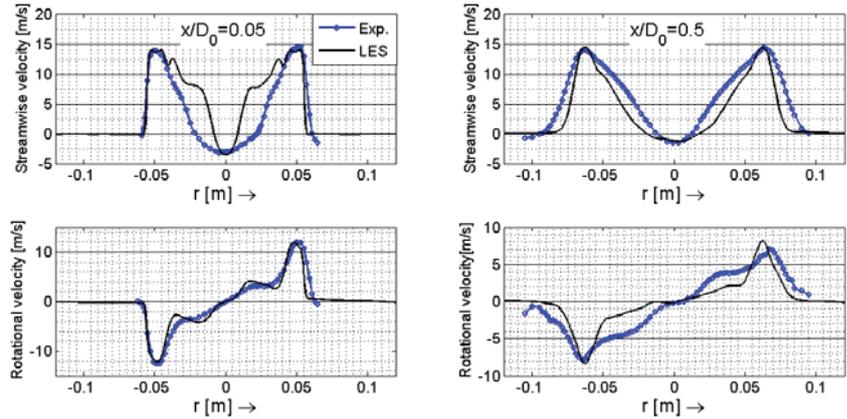


Figure 7: Comparison of computed and measured velocity profiles.

## References

- [1] H. Büchner and M. Lohrmann. Coherent Flow Structures in Turbulent Swirl Flames as Drivers for Combustion Instabilities, Proc. Intern. Colloquium on Combustion and Noise Control, 2003.
- [2] J. Fröhlich. Large Eddy Simulation turbulenter Strömungen. Teubner Verlag, 2006.
- [3] F. Zhang, P. Habisreuther, M. Hettel and H. Bockhorn. Application of a Unified TFC Model to Numerical Simulation of a Turbulent Non-Premixed Flame. Proceedings of the 8th International ERCOFTAC Symposium on Engineering Turbulence Modeling and Measurements-ETMM8, vol.2, 681-686, 2010.
- [4] H. P. Schmid, P. Habisreuther and W. Leuckel. A Model for Calculating Heat Release in Premixed Turbulent Flames. Comb. and Flame 113, 79-91, 1998.
- [5] F. Zhang, P. Habisreuther, M. Hettel, and H. Bockhorn. Modeling of a Premixed Swirl stabilized Flame Using a Turbulent Flame Speed Closure Model in LES. Flow, Turbulence and Combustion 82, 537-551, 2009.
- [6] C. Bender and H. Büchner. Noise emissions from a premixed swirl combustor, Twelfth International Congress on Sound and Vibration, 11-14 July 2005.
- [7] OpenCFD Ltd (2011). OpenFOAM User Guide, Version 2.0.1.
- [8] F. Zhang, P. Habisreuther, M. Hettel and H. Bockhorn. A newly developed unified TFC combustion model for numerical simulation of turbulent gas flames. 25. Deutscher Flammentag, Karlsruhe, 14. und 15. September 2011, p. 177-182.
- [9] F. Zhang, P. Habisreuther, M. Hettel and H. Bockhorn. Numerical computation of combustion induced noise using compressible LES and hybrid CFD/CAA methods. Acta Acustica united with Acustica 98, 120-134.

# Hochdruckuntersuchungen für Geothermie und CCS

M. Huth\*\*, S. Johnsen\*, S. Michel\*, G. Wiegand\*

\*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT)  
76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: gabriele.wiegand@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-26194

\*\*Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, Filderstadt (Plattenhardt), Deutschland

## 1 Einleitung

Bei der Energieerzeugung aus alternativen Energieträgern werden grundlastfähige Quellen wie Geothermie zukünftig eine immer bedeutendere Rolle einnehmen. Gemäß einer BMU-Leitstudie [1] wird erwartet, dass sich die Wärmeenerzeugung auf der Basis von Tiefengeothermie im Zeitraum zwischen 2007 und 2020 mehr als versiebenfacht. Eine weitere Studie (Abb. 1) prognostiziert sogar eine weltweite Installation von Geothermiekraftwerken mit einer elektrischen Kapazität von ca. 140  $\text{GW}_{\text{el}}$  bis zum Jahr 2050 [2]. Dies entspricht einer Produktionsleistung von ca. 1100 TWh / Jahr und somit einer Steigerung um etwa einen Faktor von 15. Auch hier würde die thermische Leistung um einen Faktor 10 höher liegen, also bei ca. 1500  $\text{GW}_{\text{th}}$ .

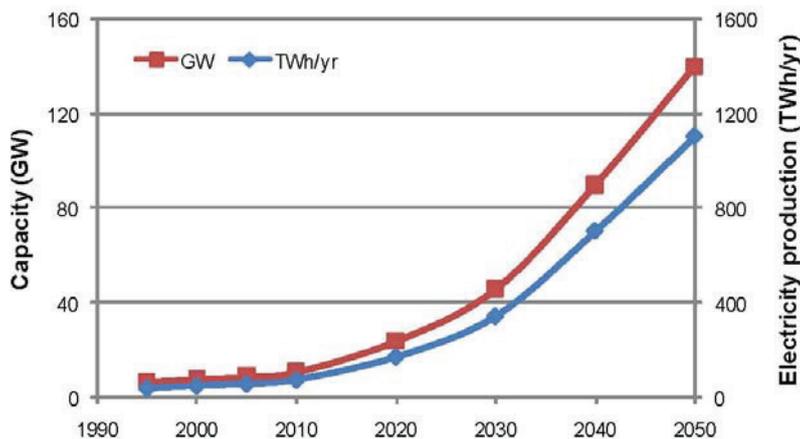


Abb. 1 Geothermie: Entwicklungs-Prognose bis 2050 [2]

Für die geothermische Gewinnung von elektrischem Strom wurde bisher weltweit eine Leistung von 10,7  $\text{GW}_{\text{el}}$  in 24 Ländern installiert. Dies entspricht einer Produktionsleistung von 67,2 TWh / Jahr an geothermischem Strom. Der Wirkungsgrad eines Geothermiekraftwerks zur Stromgewinnung

liegt durchschnittlich bei ca. 10%. Die thermische Leistung liegt um einen Faktor 10 höher, entsprechend ca.  $100 \text{ GW}_{\text{th}}$  in mehr als 500 Geothermiekraftwerken weltweit. Die standortabhängige, jedoch häufig übergreifende Problematik liegt darin, dass Mineralausfällungen und Ausgasungen auftreten können, die zu erheblichen Betriebsstörungen führen. Der erste Schritt zu dieser Problemlösung wäre ein online-Monitoring-Verfahren, das es ermöglicht, Salzausfällungen rechtzeitig zu erkennen und diesen präventiv entgegenzutreten, bevor es zu Betriebsausfällen kommt.

Baden-Württemberg ist als Standort für den Betrieb von Tiefengeothermiekraftwerken prädestiniert aufgrund des hohen Temperaturgradienten entlang des Oberrheingrabens. Obwohl diese Standorte zu den besten in Deutschland gehören, sind die bei den bisherigen Bohrungen (z. B. in Bruchsal) gemessenen hohen Salzgehalte der geförderten Solen mit z. T. mehr als 100 g/l eine Herausforderung bei der wirtschaftlichen Umsetzung von Projekten zur effizienten Nutzung der hydrothermalen Tiefengeothermie im Oberrheingraben. Diese hohe Mineralisation bedingt eine Vielzahl von Problemen insbesondere durch Ausfällungsreaktionen der gelösten Komponenten in den Bohrlöchern sowie im Rohrleitungssystem des Kraftwerks. Darüber hinaus kann es zu Ausgasungen im gesamten System während der Förderung, Produktion und Verpressung kommen. Die Wirtschaftlichkeit eines Geothermie-Projekts hängt somit ganz wesentlich davon ab, wie gut die Betriebsparameter kontrolliert werden können, um Ablagerungen von Mineralien, Ausgasungen und Korrosion zu vermeiden. Bei Bohrungen im Oberrheingraben, z. B. in Bruchsal, sind diese Fragestellungen bereits deutlich geworden (Abb. 2).

Auch bei der Tiefspeicherung von  $\text{CO}_2$  (CCS) ist mit einer ähnlichen Problematik zu rechnen, da das aus Abgasen abgetrennte  $\text{CO}_2$  in einen potentiell ebenfalls salinen Aquifer bei entsprechenden Lagerstättenbedingungen, d.h. erhöhten Drücken und Temperaturen, zur Endlagerung eingespeist werden soll. Dies kann zu Ausfällungen und daraus resultierenden chemischen Reaktionen in der Tiefspeicherstätte führen. Eine wesentliche Problematik ist hierbei das Phasenverhalten von  $\text{CO}_2$  unter Druck wie auch die Permeabilität des umgebenden Gesteins sowie die „Dichtigkeit“ der Lagerstätte, die gewährleisten soll, dass das  $\text{CO}_2$  auch dort bleibt, wo es verpresst wurde, und nicht andernorts durch Migration erneut ausgast. Auf diese Problematik wird im EU-Projekt MUSTANG im Rahmen von Tiefspeicherexperimenten in Heletz/Israel konkret eingegangen [4].

Bei beiden Beispielen spielt die Kenntnis des Phasenverhaltens der jeweils relevanten Hydrothermalsysteme bei erhöhten Drücken und Temperaturen, teilweise bei hohen Salzgehalten, eine entscheidende Rolle, da hierdurch die Problematik Ausgasung, Ausfällung und Korrosion bestimmt werden.



Abb. 2 Auswirkungen von Mineralausfällungen bei der Nutzung der Tiefengeothermie in Bruchsal [3]

Insofern herrscht hier dringender Handlungsbedarf, dem mit dem vorhandenen Know-how hier unter anderem nachgekommen werden soll. Die Tiefengeothermie-Nutzung wird insgesamt dann erfolgreich sein, wenn es gelingt, in erster Linie Mineralausfällungen durch geeignete Monitoring-Methoden zu kontrollieren durch rechtzeitiges Erkennen von Schwierigkeiten und rechtzeitiges Eingreifen. Dieser Bedarf wurde auch auf allen einschlägigen Geothermie-Kongressen der letzten Jahre immer wieder betont. Daher stehen diesem hohen Erwartungswert noch zahlreiche anspruchsvolle Entwicklungsaufgaben gegenüber, die im Rahmen von Forschung und Entwicklung bearbeitet werden.

## 2 Experiment

Aufgrund des vorhandenen Know-how für Hochdruckuntersuchungen in den Themenbereichen Dichte komprimierter Fluide, statische und dynamische Phasengleichgewichte in Multikomponentensystemen, Verteilungsgleichgewichte, Salzeffekte, Grenzflächeneigenschaften und Gashydrate bei Drücken bis 1000 bar und Temperaturen bis 200°C. Verschiedene hochpräzise Methoden stehen für die Messung von Dichten [5] und Phasengleichgewichten zur Verfügung. Hier bestehen sowohl Probenahmesysteme für online-Analysen als auch für NIR-spektroskopische Messungen, die ursprünglich für den Einsatz in der industriellen Naturstoffextraktion entwickelt worden sind [6]. Weiterhin sind Resultate für Grenzflächenverhalten bei erhöhten Drücken und Temperaturen wie auch für Gashydratbildungen verfügbar [7-10]. Diese Kernkompetenzen aus der Hochdruckverfahrenstechnik und Thermophysik können direkt für die Bearbeitung hydrothormaler Fragestellungen in den Bereichen Geothermie und CO<sub>2</sub>-Tiefspeicherung angewandt werden. In-situ-Bedingungen im Bohrloch entsprechen Temperaturen bis ca. 180°C und Drücken bis zu 500 bar (ca. 100 bar pro 1 km Tiefe). Im Geothermiekraftwerk erfolgt eine Absenkung der Temperatur auf derzeit ca. 70°C bei

Betriebsdrücken von maximal 30 bar im Wärmetauscher. Abhängig vom Standort können extrem hohe Salzgehalte bis 300 g/l im Aquifer bzw. den verwendeten Hydrothermalwässern vorhanden sein. Deshalb wurde eine Hochdruckapparatur zur Untersuchung von Löslichkeiten in Hydrothermalphasen bis ca. 200°C und 500 bar erfolgreich aufgebaut und in Betrieb genommen.

### 3 Ergebnis und Ausblick

Die hier angewandte Messmethode lässt sich jedoch nicht nur im Zusammenhang mit CCS-Fragestellungen einsetzen, sondern ganz allgemein, um Aussagen über das Phasenverhalten von Mehrkomponentensystemen unter Druck und Temperatur auch bei hohen Salzkonzentrationen sowie in Anwesenheit von CO<sub>2</sub> oder anderen Gasen treffen zu können. Dies gilt insbesondere für Themen im Kontext Erdölprospektion wie auch für geothermische Verfahren zur Gewinnung von Erdwärme. Mit diesem Versuchsaufbau kann man feststellen, welche Stoffe bei welchen Bedingungen ausfallen bzw. wo demzufolge Störungen im Kraftwerksbetrieb zu erwarten sind. Grobe Abschätzung der Korrosivität der jeweiligen Hydrothermallösungen und Bewertung im Hinblick auf die Korrosion von Bohrlochverrohrungen und Aggregaten, die bei der CO<sub>2</sub>-Tiefspeicherung und der Geothermienutzung zum Einsatz kommen, sind ebenfalls so möglich.

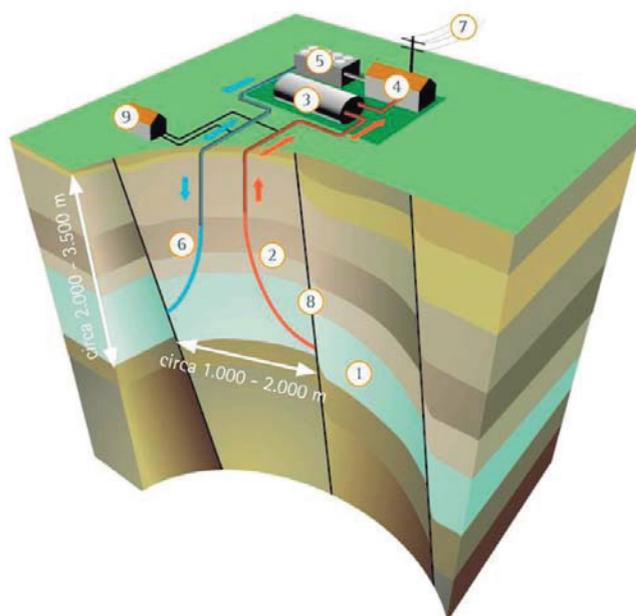


Abb. 3 Schema eines Geothermiekraftwerks. Quelle: Fa. 360plus Consult, Karlsruhe

Das Grundprinzip eines Geothermiekraftwerks ist in Abb. 3 dargestellt. Der Wasserkreislauf, der für das vorliegende Projekt von Bedeutung ist, sieht folgendermaßen aus: Aus einer Tiefe von bis zu 3500 m (1) wird über die Förderbohrung (2) Thermalwasser aus einem Aquifer (8) in den Wärmetauscher des Geothermiekraftwerks (3) gefördert und danach wieder über die Rückspisebohrung (6) in den Aquifer zurückgeleitet.

Im Kraftwerksbereich herrschen üblicherweise Temperaturen von  $>60^{\circ}\text{C}$  und Drücke bis ca. 30 bar, im Förderbohrloch und im Rückspeiseloch bis zu 350 bar und mehr, abhängig von der Tiefe. Die Temperaturen in der Förderbohrung können bis zu ca.  $180^{\circ}\text{C}$  betragen.

Das Hauptproblem beim Kraftwerksbetrieb liegt darin, dass Störungen oder hohe Ausfallquoten auftreten können durch Ausfällungen, Ausgasungen und daraus resultierende Korrosion. Daher wäre es ideal, mit einem geeigneten Verfahren im Förder- und Rückspeisebereich des Geothermiekraftwerks Änderungen des Salzgehaltes rechtzeitig zu erkennen, gegen die damit im Zusammenhang stehenden Ausfällungen rechtzeitig Maßnahmen zu ergreifen und somit zumindest Ausfällungen mit Verstopfungsgefahr sowie teilweise auch Korrosion zu unterbinden und so für einen störungsfreien Kraftwerksbereich zu leisten. Die Grundproblematik ist an allen Standorten dieselbe, die Stärke der Auswirkungen hängt jedoch von der Art und Menge der gelösten Salze ab, die insbesondere im Oberrheingraben und in der Norddeutschen Tiefebene besonders groß sind. Deshalb wird in einem Technologietransferprojekt zwischen KIT und der Fa. Deutsche Metrohm GmbH und Co KG ein online-Monitoring-Verfahren zur Analyse hochsalinarer Wässer mittels Ionenanalytik für den Einsatz in Geothermiekraftwerken entwickelt, um hier gezielt einzugreifen. Bei erfolgreicher Entwicklung ist ein Einsatz in Geothermiekraftwerken gegeben, da dadurch die Betriebssicherheit wesentlich erhöht werden würde. Weiterhin können so präventive Methoden, angepasst an die jeweiligen Gegebenheiten der Lokation, entwickelt und implementiert werden. Insgesamt hat die geplante Entwicklung das Potential, ein Standardmodul für salinates Monitoring zu werden (Abb. 4).

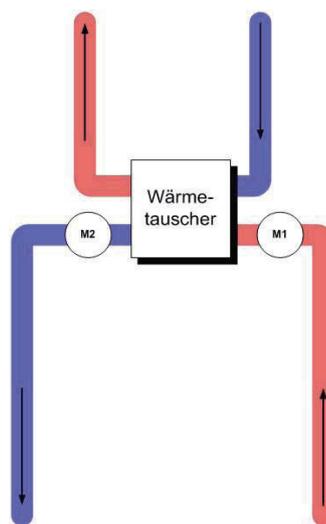


Abb. 4 Schema für online-Monitoring im Geothermiekraftwerk

## Literaturverzeichnis

- [1] [www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/leitstudie2008.pdf](http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/leitstudie2008.pdf)
- [2] I.B. Fridleifsson et al. In: O. Hohmeyer and T. Trittin (Eds.) IPCC Scoping Meeting on Renewable Energy Sources, Proceedings, Luebeck, Germany, 20-25 January 2008, 59-80.
- [3] I. Stober, Geowissenschaftliche Basisdaten zur Qualitätssicherung bei der Tiefengeothermie. GeoTHERM Messe Offenburg, 28.02.2008: Vortrag, 24 Folien.
- [4] S. Johnsen, S. Michel, G. Wiegand, A. Niemi, J. Bear, J. Bensabat, P. Gouze, M. Sauter, MUSTANG – A multiple space and time scale approach for the qualification of deep saline formations for CO<sub>2</sub> storage. JSF, invited paper, submitted
- [5] A. Hebach, N. Dahmen, A. Oberhof, J. Chem.Eng. Data 49 (2004) 950-953
- [6] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder, CITplus, Vol. 7/8, 2009, p. 41.
- [7] Wesch, A.; Dahmen, N.; Ebert, K.; Schön, J., Chemie Ingenieur Technik, 69 (1997) S.942-46
- [8] Hebach, A.; Oberhof, A.; Dahmen, N.; Kögel, A.; Ederer, H.; Dinjus, E. Journal of Chemical and Engineering Data, 47 (2002) S.1540-46
- [9] G. Wiegand & E.U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 98, 809-817 (1994)
- [10] A. Hebach, A. Oberhof, N. Dahmen, G. Wiegand, Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Vol. 55, 2010, p. 88

## Danksagung

Das vorliegende Projekt wird durch das Helmholtz-Gemeinschaft POF 2 Programm innerhalb KIT sowie den KIT Seed Fond für Technologietransferprojekte finanziell unterstützt.

Die Autoren danken der Fa. 360plus Consult, Karlsruhe, für die Zuverfügungstellung von Abb. 3.

# NIR-inline-Monitoring für Hopfenextraktion in überkritischem CO<sub>2</sub>

N. Igl-Schmid\*, S. Johnsen<sup>#</sup>, J. Schulmeyr\*, G. Wiegand<sup>#</sup>, A. Wuzik\*, B. Zehnder<sup>+</sup>

<sup>#</sup> *Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Institut für Katalyseforschung und -technologie (IKFT), Deutschland, E-mail: gabriele.wiegand@kit.edu, +49(0)721/608-26194,*

<sup>\*</sup> *NATECO<sub>2</sub> GmbH & Co. KG, Auenstrasse 18-20, 85283 Wolnzach, Deutschland,*

<sup>+</sup> *SITEC-Sieber Engineering AG, Maur b. Zürich / Schweiz*

## 1 Einleitung

Überkritisches CO<sub>2</sub> wird vielfältig als Lösungsmittel für Trennprozesse in industriellem Maßstab eingesetzt, in untergeordnetem Masse auch für chemische Reaktionen, um diese in homogener Phase führen zu können und daraus kinetische Daten für Prozessmodellierung und Verfahrensoptimierung zu erhalten [1, 2].

In einem Technologietransferprojekt zwischen dem KIT und SITEC-Sieber Engineering AG wurde das NIR-inline-Monitoring-Modul SINASCO<sup>1</sup> (Abb. 1) entwickelt und zur Marktreife geführt. Es wird seit 2009 von der Fa. SITEC vertrieben [3, 4, 5, 6].

Vor Beginn dieses Projektes ergab eine Marktstudie, dass entsprechend dem damaligen Stand der Technik lediglich Standardzellen erhältlich waren entweder für hohe Temperaturen bei kleinen Drücken (300°C und 25 bar) oder für vergleichsweise niedrige Temperaturen bei hohen Drücken (50°C und 300 bar). Der Bedarf bei der Anwendung in der Extraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub> liegt jedoch im Temperaturbereich von 40-80°C bei Drücken bis zu 750 bar (oder höher) und für Reaktionen bis zu 200°C und 350 bar (oder höher). Diese Lücke ist nun geschlossen mit Betriebsbedingungen bis 180°C und 1000 bar.

Bei der Extraktion von Naturstoffen in den Bereichen Lebensmittel, Nahrungsergänzungsmittel, pharmazeutische Wirkstoffe und Kosmetik wie auch bei der Reinigung von Schleifschlämmen und Präzisionsbauteilen mit CO<sub>2</sub> konnte bisher über den quantitativen Verlauf dieser energieintensiven Prozesse sowie den richtigen Zeitpunkt zum Beenden keine Angaben gemacht werden. Der Gehalt an Extrakt im Naturstoff hängt jedoch von vielen verschiedenen äußeren Einflussgrößen ab und kann daher variieren. Diese spezifischen Änderungen konnten

---

<sup>1</sup> Set-up for in-line NIR spectroscopic analysis in supercritical carbon dioxide

bisher nicht direkt erkannt und somit auch der Prozess nicht darauf abgestimmt werden. Daher wurden die Extraktionen bisher oft etwas verlängert, um eine vollständige Wertstoffgewinnung und insgesamt ein optimales Resultat zu gewährleisten. Bei der Hopfenextraktion wird durch schnelle, einfache Integration des mobilen NIR-inline-Monitoring-Moduls SINASCO direkt in den jeweiligen Prozess eine quantitative Visualisierung des Konzentrationsverlaufs ermöglicht. Eine Extraktion kann daher rechtzeitig und kostensparend beendet werden, denn durch Verkürzung der Extraktionszyklen ergibt sich eine erhöhte Kapazität der Anlagen und somit eine verbesserte Wirtschaftlichkeit.

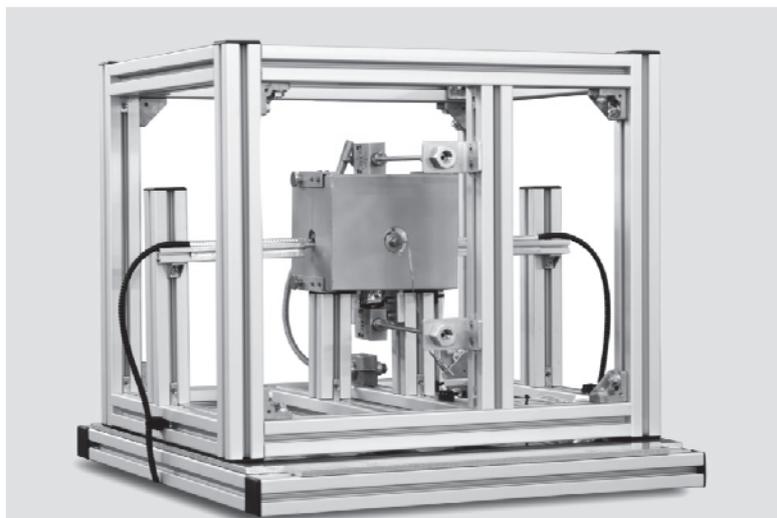


Abb. 1 NIR-Inline-Monitoring-Modul SINASCO [4]

Das NIR-inline-Monitoring-Modul kann insgesamt aufgrund seiner Bauart für sehr genaue kinetische und thermodynamische Löslichkeitsmessungen verwendet werden, ohne eine Beprobung vornehmen zu müssen, da sich auch die Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten als Funktion der Zeit genau damit verfolgen lässt. Dies ist gerade dann von Vorteil, wenn es sich um neue Extraktionsprozesse oder auch wenig flüchtige und in  $\text{CO}_2$  gering lösliche Substanzen handelt.

## 2 Anwendung des NIR-inline-Monitoring in der Hopfenextraktion

Als Grundlage für das NIR-inline-Monitoring der Hopfenextraktion wurde eine Laboranlage der Fa. NATECO<sub>2</sub> verwendet (Abb. 2), ausgestattet mit einem 3 Liter-Extraktor und 2 Separatoren, ausgelegt für maximal 80°C und 1000 bar. Für die Versuche wurden konventionell für die  $\text{CO}_2$ -Extraktion produzierte Hopfenpellets verwendet, und zwar die Sorten Hallertauer Magnum, Hallertauer Herkules und Französischer Strisselspalter.

Für den Extraktionsprozess (schematisch in Abb. 2 dargestellt) wird das CO<sub>2</sub> emissionsfrei im Kreislauf geführt, flüssig aus dem Tank entnommen, komprimiert und auf Extraktionstemperatur erwärmt. Das nun überkritische CO<sub>2</sub> durchströmt das Extraktionsgut im Extraktor und löst die Extraktbestandteile, in diesem Fall die Hopfenbestandteile. Diese werden durch Druckreduktion im Separator abgeschieden. Danach wird das CO<sub>2</sub> rekondensiert und somit der Kreislauf geschlossen. Das mobile NIR-inline-Monitoring-Modul SINASCO (Abb. 1) wurde für Hopfen und Wasser im gesamten Löslichkeitsbereich kalibriert, direkt in den Prozess zwischen Extraktor und Separator im Stoffstrom eingebaut (Abb. 2) und jeweils der Konzentrationsverlauf während des gesamten Extraktionsprozesses komplett quantitativ erfasst. Die gewonnene Extraktmenge wird durch Wiegen ermittelt und mit den Daten aus dem inline-Monitoring korreliert.

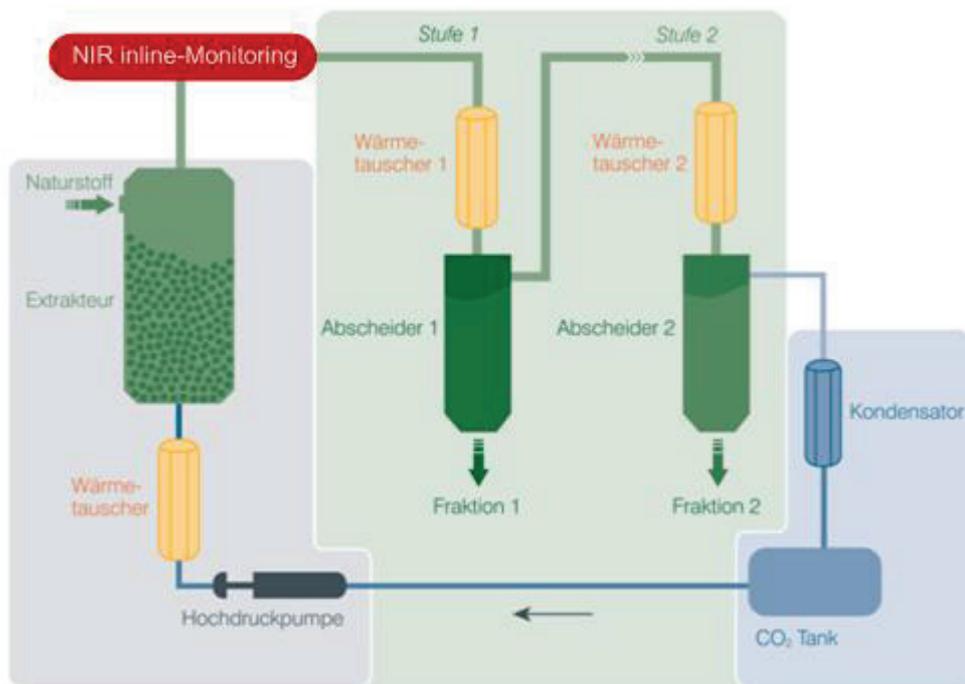


Abb. 2 Schema für die Hopfenextraktion mit NIR-inline-Monitoring-Modul

### 3 Ergebnis und Ausblick

Abb. 3 bis 5 zeigen die Resultate für 3 repräsentative Versuche bei 60 °C und 250 bar, 280 bar und 500 bar, und zwar jeweils den Konzentrationsverlauf für Hopfenextrakt (bei Abb. 4 und 5 auch für Wasser, jeweils die unteren Kurven) sowie die dazu gehörigen Spektren. Für die Visualisierung wird eine kalibrierte Messmethode mit einer Software der Fa. Bruker namens "Process" erstellt und implementiert. Hierbei ist zu beachten, dass die Kalibration bei 60°C und

250 bar durchgeführt wurde. Es zeigte sich, dass die Kalibrierung problemlos auf 280 bar (bei gleicher Temperatur) extrapoliert werden kann, da hier der Dichteunterschied des CO<sub>2</sub> lediglich 0,0274 g/cm<sup>3</sup> beträgt. Zwischen 250 bar und 500 bar liegt die Dichtedifferenz bei 0,12674 g/cm<sup>3</sup>, hier muss eine separate Kalibrierung erfolgen, um genaue quantitative Aussagen treffen zu können.

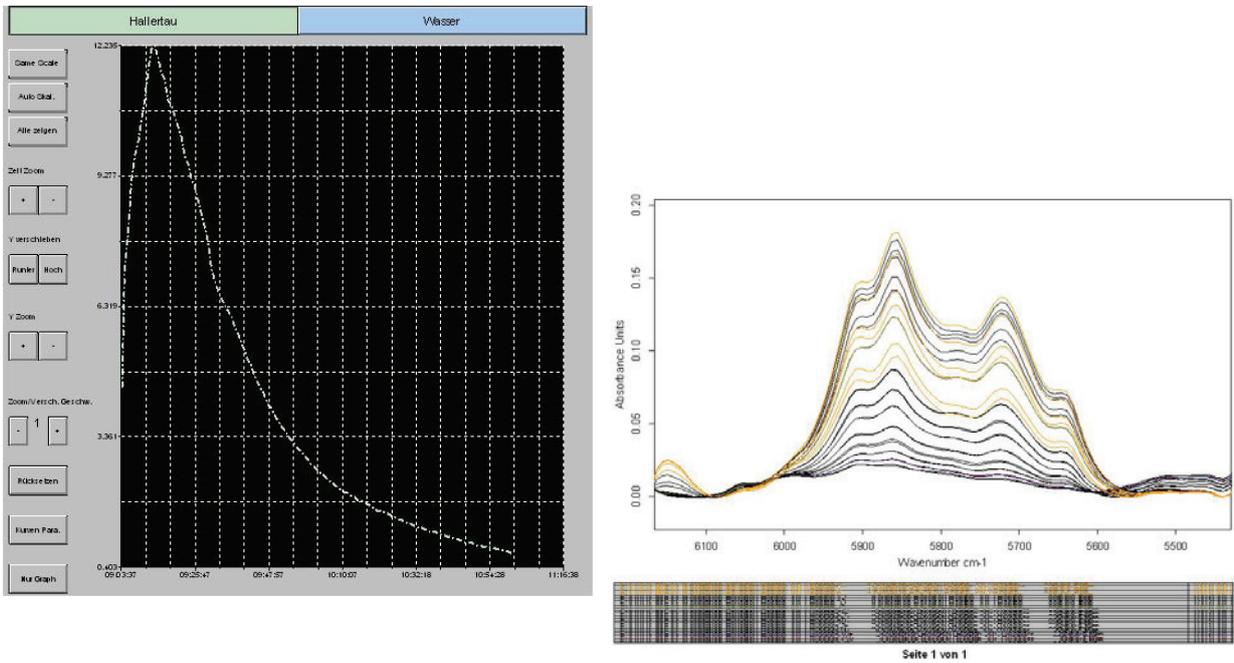


Abb. 3 Resultat des Inline-Monitoring der Hopfenextraktion bei 60°C und 250 bar

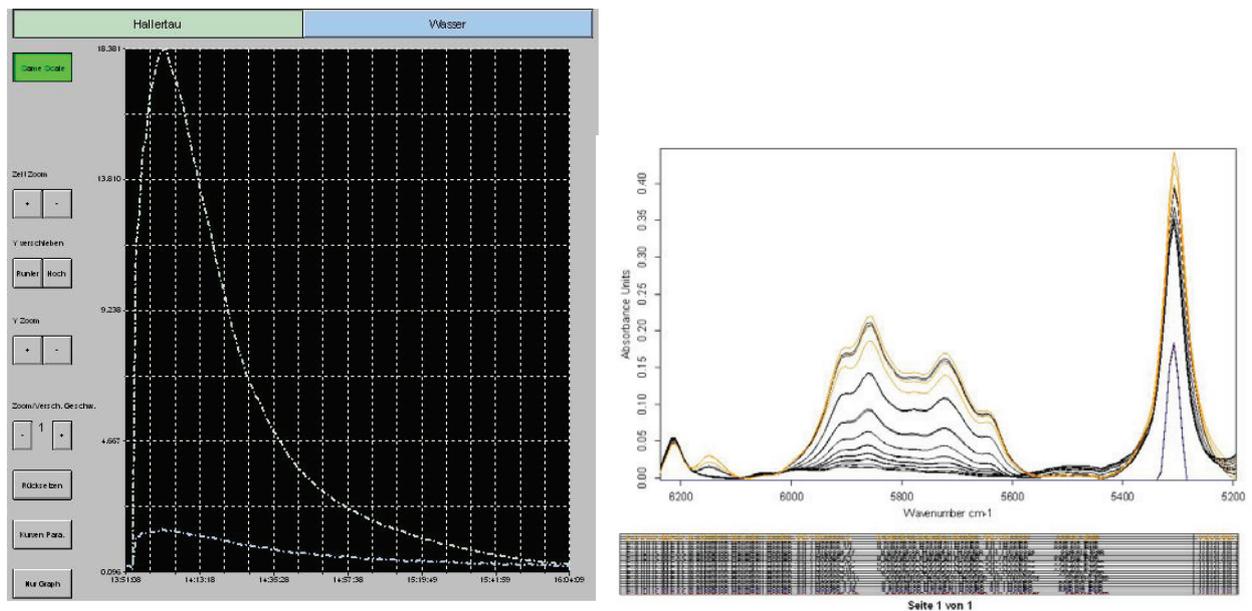


Abb. 4 Resultat des Inline-Monitoring der Hopfenextraktion bei 60°C und 280 bar

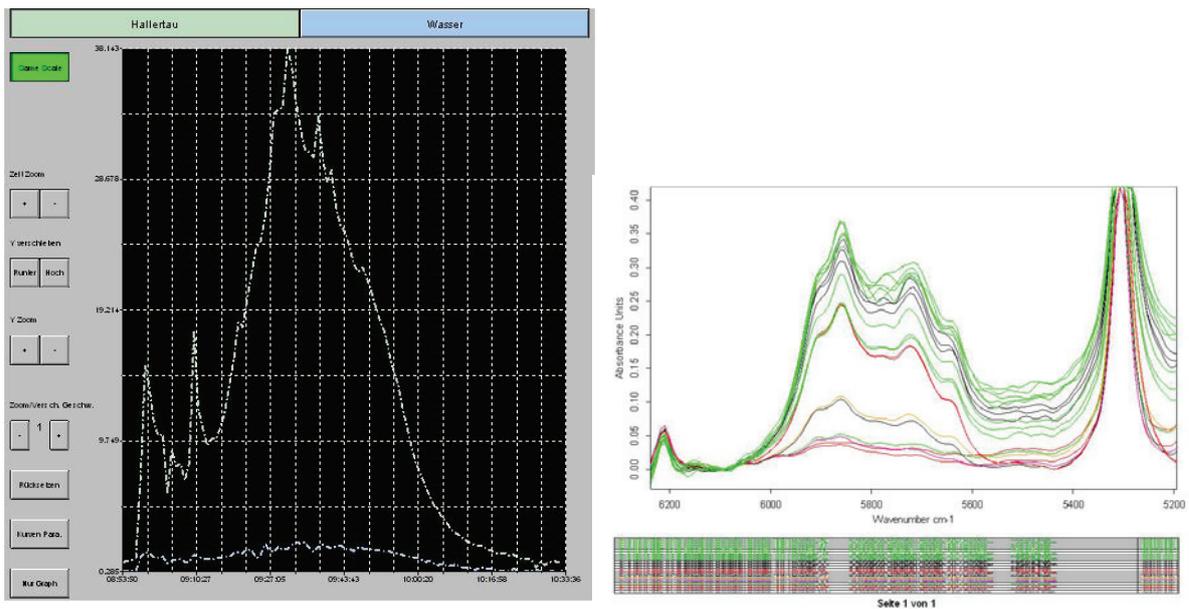


Abb. 5 Resultat des Inline-Monitoring der Hopfenextraktion bei 60°C und 500 bar

Die ersten Versuche zeigten zunächst eine höhere Konzentration an Extrakt zwischen spektroskopisch ermitteltem Messwert sowie dem aus Erfahrung bekannten Erwartungswert. Dies war einerseits darauf zurückzuführen, dass der Wassergehalt im Hopfenextrakt zunächst bei der Kalibrierung vernachlässigt worden war. Deshalb wurde er nachträglich kalibriert und die Hopfenkalibrierung um diesen Wert korrigiert. Weiterhin stellte sich heraus, dass ein Mehrbefund aufgrund von leichtflüchtigen Bestandteilen von Hopfenölen gerade zu Beginn des Prozesses festgestellt wurde. Eine Abreicherung fand im Verlauf der Extraktion statt und die final durch Wiegen bestimmten Ausbeuten an Extrakt stimmten mit den Ergebnissen der inline-Konzentrationsmessungen gut überein.

Es konnte insgesamt nachgewiesen werden, dass sich durch die inline-Konzentrationsmessung mit dem NIR-Modul SINASCO Hopfenextraktionsprozesse erfolgreich mit einer Nachweisgrenze von 0,1 gew% Hopfenextrakt in CO<sub>2</sub> visualisieren und verfolgen lassen. Dies ist ausreichend genau für den industriellen Einsatz.

Bisher hat sich gezeigt, dass das NIR-Modul SINASCO nicht nur für das inline-Monitoring der Hopfenextraktion bestens geeignet ist [7], sondern auch für die Reinigung von Schleifschlämmen und Präzisionsbauteilen in flüssigem und überkritischem CO<sub>2</sub>. Auch der Einsatz für andere Naturstoffextraktionen mit CO<sub>2</sub> ist möglich.

Ebenso können damit Reaktionen in überkritischem CO<sub>2</sub> als Lösungsmittel untersucht werden, z.B. die Partialoxidation von Hexanal zu Hexansäure [1, 2], um daraus kinetische Daten für eine Prozessoptimierung zu gewinnen.

Weiteres großes Anwendungspotenzial liegt beim Inline-Monitoring von Mikronisierungsprozessen aus CO<sub>2</sub>-Phasen, bei denen die Beladung des CO<sub>2</sub> mit Feststoff eine Schlüsselgröße für die Partikelgrößenverteilung, also die Produktqualität und somit auch für die Prozessoptimierung darstellt.

## Literaturverzeichnis

- [1] N. Dahmen, A. Kruse, G. Wiegand, E. Dinjus, Synthese von Hexansäure in überkritischem CO<sub>2</sub>. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 83, 2011, p. 1399
- [2] G. Wiegand, H. Ederer, J. Bürck, S. Roth, H. Mathieu, K. Krämer, ISSF 2005 May 1–4 Orlando, FL (2005) (#217, on CD).
- [3] KIT Press Release 091/2009, [http://www.kit.edu/55\\_407.php](http://www.kit.edu/55_407.php)
- [4] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder, CITplus, Vol. 7/8, 2009, p. 41.
- [5] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder,ACHEMA 2009, 29. Internat. Exhibition Congress for Technical Chemistry, Environmental Protection, and Biotechnology, 2009 May 11-15 Frankfurt, Germany
- [6] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder, Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Vol. 55, 2010, p. 77
- [7] G. Wiegand, S. Johnsen, N. Igl-Schmid, J. Schulmeyr, A., Wuzik, B. Zehnder, Optimization of CO<sub>2</sub>-extraction processes by in-line monitoring Proceedings of the 10<sup>th</sup> ISSF Proceedings, San Francisco, 2012, P-0303, 2 p.

## Danksagung

Das vorliegende Projekt wurde durch das Helmholtz-Gemeinschaft POF 2 Programm innerhalb KIT sowie den KIT Seed Fond für Technologietransferprojekte finanziell unterstützt.

# NIR-inline-Monitoring für Mikronisierungsprozesse in überkritischem CO<sub>2</sub>

D. Böhm\*, T. Grau\*, S. Johnsen\*, E. Kaczowka\*, A. Klotz\*<sup>#</sup>, M. Türk<sup>#</sup>, G. Wiegand\*, B. Zehnder<sup>+</sup>

\*<sup>#</sup> *Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe* \* *Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT), 76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: gabriele.wiegand@kit.edu, +49(0)721/608-26194,*

<sup>#</sup> *KIT, Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik (ITTK), 76131 Karlsruhe, Deutschland*

<sup>+</sup> *SITEC-Sieber Engineering AG, Maur b. Zürich / Schweiz*

## 1 Einleitung

Überkritisches CO<sub>2</sub> wird vielfältig als Lösungsmittel für Trennprozesse in industriellem Maßstab eingesetzt, in untergeordneter Masse auch für chemische Reaktionen, um diese in homogener Phase führen zu können und daraus kinetische Daten für Prozessmodellierung und Verfahrensoptimierung zu erhalten [1, 2]. Aus einem Technologietransferprojekt zwischen KIT und Fa. SITEC resultierte im Jahre 2009 das mobile NIR-inline-Monitoring-Modul SINASCO<sup>1</sup> (Abb. 1), das seitdem von der Fa. SITEC vermarktet wird [3, 4, 5, 6].

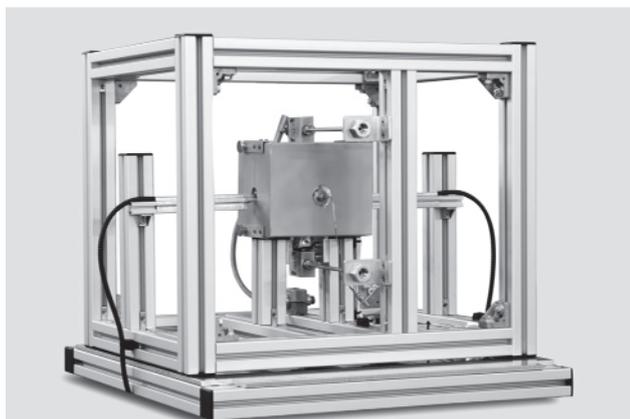


Abb. 1 NIR-Inline-Monitoring-Modul SINASCO [4]

---

<sup>1</sup> Set-up for in-line NIR spectroscopic analysis in supercritical carbon dioxide

SINASCO wurde vorzugsweise für den Einsatz in der industriellen Naturstoffextraktion mit CO<sub>2</sub> entwickelt, um hier ein gezieltes Abbruchkriterium herbeizuführen und somit Energie und weitere Kosten einzusparen. Jedoch kann es ebenso in der Reinigung von Schleifschlämmen und Präzisionsbauteilen wie auch für die Messung von Konzentrationsverläufen bei Reaktionen zur Gewinnung kinetischer Reaktionsdaten für die Prozessoptimierung eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von Mikro- und Nanopartikeln in überkritischem CO<sub>2</sub> gilt dasselbe: Die Beladungskonzentration der CO<sub>2</sub>-Phase mit Feststoff ist bisher nicht bekannt. Dabei handelt es sich jedoch um eine Schlüsselgröße für die Prozessgestaltung und -optimierung, da die Partikelgrößenverteilung und somit die Qualität des Produktes aus dem Mikronisierungsprozess wesentlich davon abhängen. In einer Machbarkeitsstudie sollte nun geprüft werden, ob diese Konzentrationsverläufe durch das NIR-inline-Monitoring visualisiert und nutzbar gemacht werden können. Durch die Kontrolle des Konzentrationsverlaufs kann eine Korrelation zwischen Feststoffgehalt in der CO<sub>2</sub>-Phase und Partikelgrößenverteilung für die Prozessoptimierung erstellt werden.

Das NIR-inline-Monitoring-Modul kann insgesamt aufgrund seiner Bauart ebenso für sehr genaue kinetische und thermodynamische Löslichkeitsmessungen verwendet werden, ohne eine Beprobung vornehmen zu müssen, da sich auch die Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten als Funktion der Zeit genau verfolgen lässt. Dies ist gerade dann von Vorteil, wenn es sich um wenig flüchtige und in CO<sub>2</sub> gering lösliche Substanzen handelt oder Feststoffe, die zu vorzeitiger Ausfällung beim Beprobieren neigen.

## 2 Anwendung bei der Mikronisierung

In einer Machbarkeitsstudie wurde daher untersucht, ob das mobile NIR-inline-Monitoring-Modul SINASCO verwendet werden kann, um die Beladung von CO<sub>2</sub> mit Benzoesäure<sup>2</sup> für die Herstellung von Mikro- und Nanopartikeln aus überkritischen Phasen nachzuweisen. Zunächst wurde hierfür eine RESS-Laboranlage aufgebaut und das NIR-Modul hierin integriert. Dieses war zuvor für das System (Benzoesäure + CO<sub>2</sub>) bis zur Löslichkeitsgrenze kalibriert worden.

Als verfahrenstechnische Grundlage dieser Machbarkeitsstudie dient ein RESS-Prozess, wie in Abb. 2 schematisch dargestellt [9, 10]. Flüssiges CO<sub>2</sub> wird hierfür komprimiert, erwärmt und mit der zu mikronisierenden Substanz beladen. Durch Versprühen über eine beheizte 50-µm-Düse werden Partikel in Mikro- und Nanogröße erzeugt. Im Gegensatz zu Extraktionsprozessen erfolgt hier keine Rückführung des CO<sub>2</sub>.

---

<sup>2</sup> Benzoesäure wird für Mikronisierungsprozesse in überkritischem CO<sub>2</sub> als Referenzsubstanz verwendet, da seine Löslichkeit bekannt ist [7, 8]

Die Laborapparatur, in der die Experimente durchgeführt wurden, ist ausgelegt für 120°C und 300 bar. Für die Mikronisierungsversuche wurden eine Temperatur von 55°C und ein Druck von 250 bar als typische Referenzwerte festgelegt.

Als Modellsubstanz wurde Benzoesäure verwendet, da hierfür Löslichkeitsdaten aus der Literatur vorlagen [7, 8] und sie sich für solche Zwecke aufgrund des Löslichkeitsverhaltens in CO<sub>2</sub> sehr gut eignet. Zunächst erfolgte die Kalibrierung des Systems (Benzoesäure + CO<sub>2</sub>) bei den Referenzbedingungen 55°C und 250 bar. Für insgesamt mehr als 50 Einzelpunkte im gesamten Löslichkeitsbereich von 0 bis 0,98 gew% Benzoesäure in CO<sub>2</sub> wurden die jeweiligen Mengen Benzoesäure eingewogen und die Einstellung des thermodynamischen Lösegleichgewichts inline verfolgt [11]. Die maximale Löslichkeit ergab sich bei dieser Vorgehensweise automatisch. Für jeden Kalibrationspunkt wurden 10 individuelle Spektren gemittelt. Die Resultate der einzelnen Messungen wurden danach für die Berechnung einer sogenannten „Partial Least Square (PLS)-Kalibration“ verwendet. Ihr Detektionslimit liegt in diesem Fall bei 0.1 mg Benzoesäure / g CO<sub>2</sub> (d.h. bei 0,01 gew%). Insofern liegt hier eine sehr präzise Messmethode vor, um sowohl die Löslichkeit von Benzoesäure in CO<sub>2</sub> als auch die Beladung der CO<sub>2</sub>-Phase für die Mikronisierung zu bestimmen.

Ein Beispielspektrum für die Kalibrierung zeigt Abb. 3. Die einzelnen Peaks sind voneinander hinreichend weit separiert, so dass eine automatische Detektion zur Quantifizierung problemlos erfolgen kann.

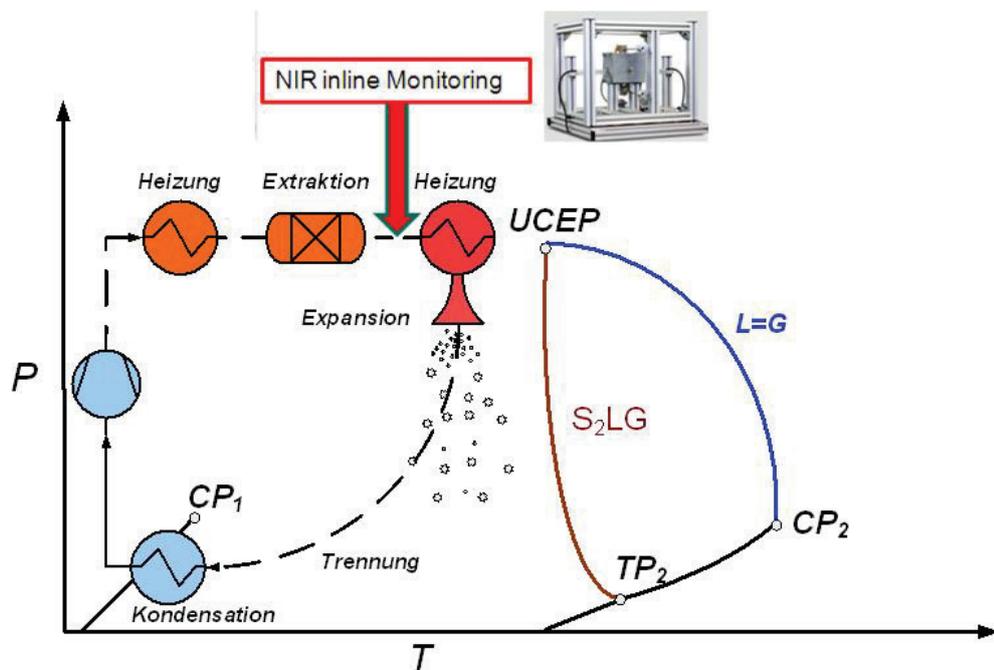


Abb. 2 Schema eines RESS-Prozesses mit integriertem NIR-inline-Monitoring-Modul

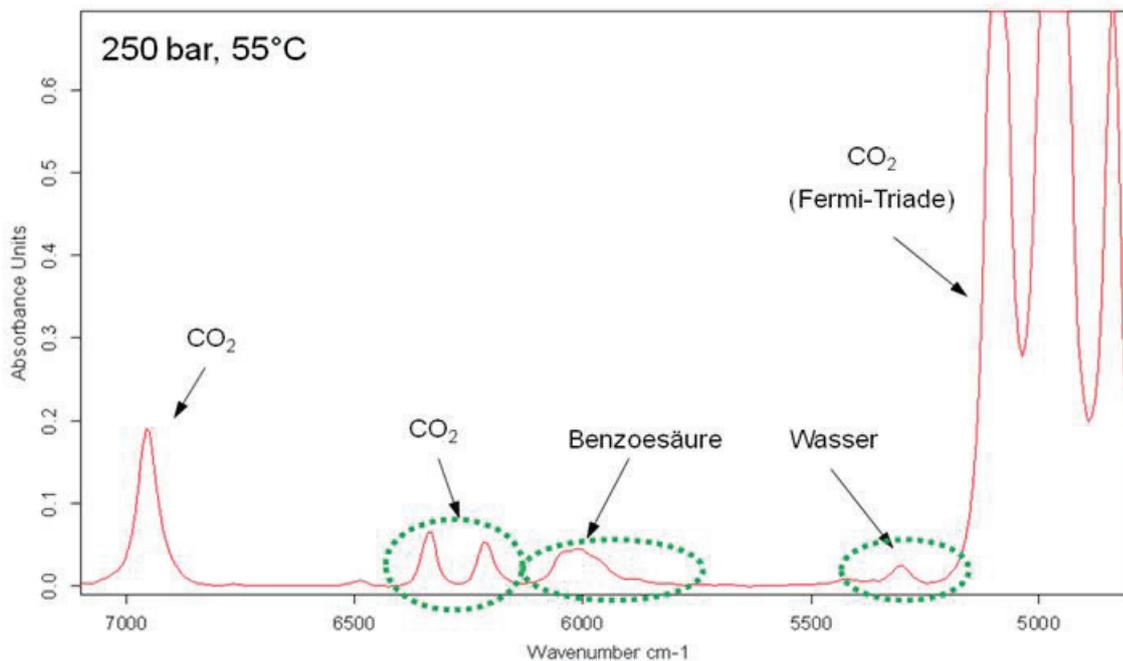


Abb. 3 Beispielspektrum für das System (Benzoessäure + CO<sub>2</sub>), 55°C, 250 bar, 0,9 gew.% Benzoessäure

Das kalibrierte mobile NIR-Modul SINASCO wurde in die Laboranlage integriert, wie in Abb. 2 gezeigt. Für jeden Versuchslauf wurde Benzoessäure in das „Extraktionsgefäß“, das in diesem Fall als Probenvorlage dient, eingewogen. CO<sub>2</sub> wurde mit Hilfe von 2 gekoppelten Spritzenpumpen kontinuierlich durch das Vorlagegefäß gepumpt und mit Benzoessäure beladen. Die Beladungskonzentration wurde inline während des gesamten Versuchs zwischen Vorlagebehälter und Düse gemessen und aufgezeichnet. Schließlich wurde die CO<sub>2</sub>-Phase durch eine 50-µm-Düse versprüht, wobei Benzoessäure-Mikropartikel erzeugt wurden. Hier muss das Temperaturregime richtig gewählt werden, da sonst die Düse verstopft. Jeder Lauf dauerte ca. 45 bis 60 Minuten, bis die komplette Benzoessäure mikronisiert war.

### 3 Ergebnis und Ausblick

Abb. 4 zeigt beispielhaft den mittels NIR-inline-Monitoring visualisierten Konzentrationsverlauf der Beladung der CO<sub>2</sub>-Phase mit Benzoessäure für einen Mikronisierungsversuch bei 55°C und 250 bar. Alle Beladungskurven sehen ähnlich aus. Auf Basis der NIR-Kalibrationsdaten, die zuerst erstellt worden waren (Kap. 3.1), werden die Konzentrationen über den gesamten Zeitraum hin quantitativ aufgezeichnet und visualisiert. Hierfür wird eine Methode mit einer Software der Fa. Bruker namens “ OPUS® Process ” implementiert. Wichtig ist hierbei, dass die Laborapparatur, die hier verwendet wurde, lediglich dafür ausgelegt ist, einen kontinuierlichen CO<sub>2</sub>-Strom zu erzeugen und die jeweils gelöste Benzoessäurekonzentration zu bestimmen, nicht

jedoch, um einen optimierten Mikronisierungsprozess zu führen, da es hier lediglich um die Demonstration der Verwendbarkeit des NIR-inline-Moduls für das Monitoring der Beladungskonzentration der CO<sub>2</sub>-Phase geht.

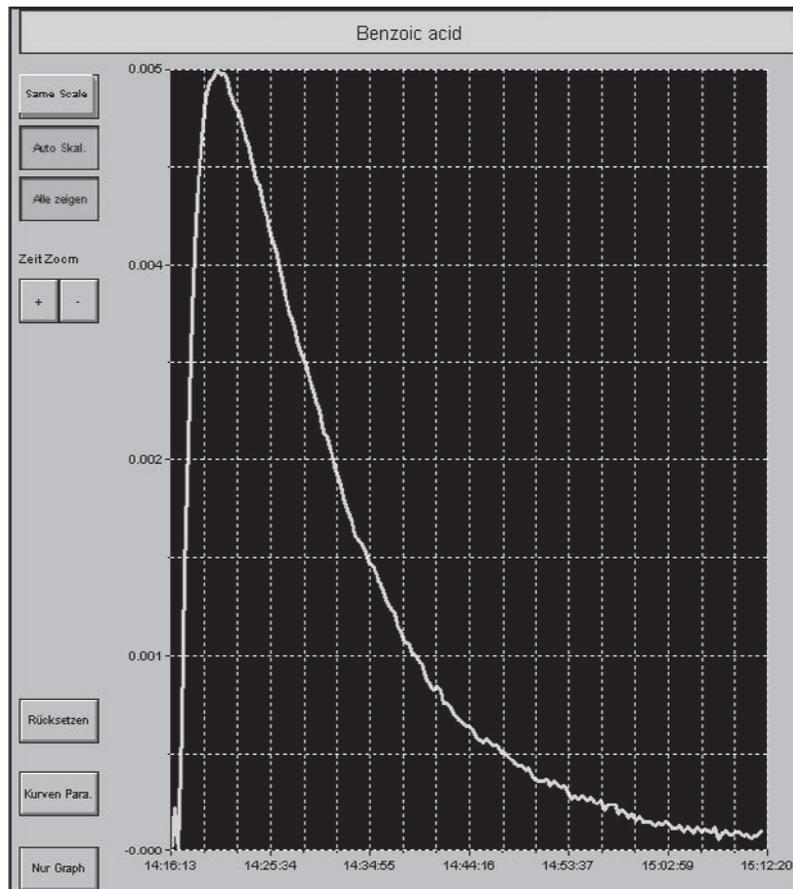


Abb. 4 NIR-inline-Monitoring-Konzentrationsmessung (Benzoessäure + CO<sub>2</sub>), 55°C, 250 bar

Ein „Nebeneffekt“ dieser Methode sind sehr präzise Löslichkeitsmessungen von Benzoessäure in CO<sub>2</sub>, wie sie für die Kalibrierung des NIR-Moduls durchgeführt wurden. Bei 250 bar und 55°C liegt die maximale Löslichkeit bei 9,82 mg Benzoessäure / g CO<sub>2</sub>. Dieser Wert von 0,98 Gew% ist höher als bisher in der Literatur beschrieben (0,56 gew%) [7, 8]. Daher liegt es nahe, zukünftig die Löslichkeit von Benzoessäure sowie anderen in CO<sub>2</sub> löslichen Feststoffen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen mit dieser berührungsfreien und präzisen Methode zu untersuchen.

Das NIR-inline-Monitoring-Modul SINASCO ist erfolgreich in die Erzeugung von Mikro- und Nanopartikeln aus einer CO<sub>2</sub>-Phase integriert worden [12]. Das Monitoring kann mit einer Nachweisgrenze von 0,1 mg Benzoessäure / g CO<sub>2</sub> durchgeführt werden. Aufgrund dieser aktuellen Studie wird nun ebenfalls ein gutes Applikationspotenzial für das Monitoring von

Mikronisierungsprozessen in CO<sub>2</sub> gesehen, da die gewonnenen Daten eine direkte Visualisierung der Beladung des CO<sub>2</sub> mit Feststoff erlauben. Diese Kenntnisse sind hilfreich bei der Optimierung bezüglich einer gewünschten engen Partikelgrößenverteilung, wie sie beispielsweise bei pharmazeutischen Wirkstoffen, die mit dieser Methode hergestellt werden, der Fall ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] N. Dahmen, A. Kruse, G. Wiegand, E. Dinjus, Synthese von Hexansäure in überkritischem CO<sub>2</sub>. Chemie Ingenieur Technik, Vol. 83, 2011, p. 1399
- [2] G. Wiegand, H. Ederer, J. Bürck, S. Roth, H. Mathieu, K. Krämer, ISSF 2005 May 1–4 Orlando, FL (2005) (#217, on CD).
- [3] KIT Press Release 091/2009, [http://www.kit.edu/55\\_407.php](http://www.kit.edu/55_407.php)
- [4] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder, CITplus, Vol. 7/8, 2009, p. 41.
- [5] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder,ACHEMA 2009, 29.Internat. Exhibition Congress for Technical Chemistry, Environmental Protection, and Biotechnology, 2009 May 11-15 Frankfurt, Germany
- [6] G. Wiegand, S. Johnsen, B. Zehnder, Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Vol. 55, 2010, p. 77
- [7] R.T. Kurnik, S.J. Holla, R.C. Reid, Chem. Eng. Data, Vol. 26(1), 1981, p. 46
- [8] M. Türk, G. Upper, P. Hils, J. of Supercritical Fluids, Vol. 39, 2006, p. 253
- [9] A. Klotz, Diploma Thesis, KIT, Germany, January 2011, 86 pages
- [10] T. Grau, Bachelor Thesis, KIT and Hochschule Offenburg, Germany, July 2011, 66 pages
- [11] E. Kaczowka, Master Thesis, KIT and Hochschule Offenburg, Germany, October 2010, 97 pages
- [12] D. Böhm, T. Grau, S. Johnsen, E. Kaczowka, A. Klotz, M. Türk, G. Wiegand, B. Zehnder, NIR-inline-Monitoring for Micronization Processes in Supercritical CO<sub>2</sub>, Proceedings of the 10<sup>th</sup> ISSF Proceedings, San Francisco, 2012, L-219, 4 p.

## Danksagung

Das vorliegende Projekt wurde durch das Helmholtz-Gemeinschaft POF 2 Programm innerhalb KIT sowie den KIT Seed Fond für Technologietransferprojekte finanziell unterstützt.

# Mikrostrukturierte Membranreaktoren zur H<sub>2</sub>-Erzeugung

T. Böltken, P. Pfeifer, R. Dittmeyer

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT),

76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: tim.boeltken@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-26425

## 1 Einleitung

Dünne Membranen aus Palladium und palladiumbasierten Legierungen stellen eine Möglichkeit dar, Wasserstoff aus einem Gasgemisch abzutrennen. Dabei erfolgt der H<sub>2</sub>-Transport von der Hochdruckseite (Feed-/Retentatseite) zur Niederdruckseite (Permeatseite) über einen sogenannten Lösungs-Diffusions-Mechanismus: zunächst gelangt H<sub>2</sub> von der Gasphase an die Feedseite der Palladiummembran. Der Wasserstoff adsorbiert an der Membranoberfläche. Über eine dissoziative Spaltung werden die Wasserstoffmoleküle in H-Atome getrennt und im Metall gelöst. Die gelösten H-Atome diffundieren durch die Membran auf die Permeatseite. Dort erfolgen auf der Membranoberfläche sukzessive die Rekombination der H-Atome und die Desorption von H<sub>2</sub>. Schließlich gelangen die desorbierten Wasserstoffmoleküle in die Permeat-Gasphase [1].

Inerte Komponenten können nur im Falle von Defekten (Risse, Poren, Fehlstellen) durch die Membran diffundieren. Daher können sehr hohe Reinheiten des Wasserstoffs auf der Permeatseite erzielt werden.

Der H<sub>2</sub>-Transport durch eine Palladiummembran wird mit Gl. (1) beschrieben.

$$J_{H_2} = \frac{Q}{s} (p_{H_2, Feed}^n - p_{H_2, Permeat}^n) \quad (1)$$

Dabei ist  $J_{H_2}$  die Wasserstoffflussdichte durch die Palladiummembran,  $Q$  die Permeabilität und  $s$  die Dicke der Membran. Der Quotient  $Q/s$  wird Permeanz  $\pi$  genannt. Der Exponent  $n$  nimmt den Wert 0,5 an, wenn die Diffusion der Wasserstoffatome durch die Membran der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Gesetz von Sieverts) [2].

Reaktoren mit integrierten Palladiummembranen werden seit längerem für die Herstellung von hochreinem Wasserstoff vorgeschlagen, zum Beispiel für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen, die Wasser-Gas-Konvertierungsreaktion oder die Dehydrierung von flüssigen organischen Wasserstoffträgern (liquid organic hydrogen carriers (LOHC), z.B.

Cycloalkane). Die entsprechenden Reaktionen finden dabei unter Druck statt und der entstehende Wasserstoff wird direkt aus dem Reaktor mit Hilfe der Membran abgetrennt. Durch die Abtrennung des produzierten Wasserstoffs wird ein günstiger Einfluss auf das Gesamtverfahren erzielt. Durch Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts kann eine niedrigere Reaktionstemperatur, ein höherer Umsatz unter Druck bzw. eine schnellere Reaktion erreicht werden; apparativ aufwendige H<sub>2</sub>-Aufreinigungseinheiten entfallen (z.B. Druckwechseladsorption, präferentielle CO Oxidation, etc.).

Auf Basis der Mikroverfahrenstechnik können kompakte Reaktoren für dezentrale oder mobile Anwendungen, also z.B. Vor-Ort-Produktion konzipiert werden. Der Reaktionsraum solcher Systeme ist im Inneren im Submillimeterbereich strukturiert – eine häufig anzutreffende Ausführungsform sind Mikrokanäle. Werden benachbarte Mikrokanäle für Reaktion und Thermostatisierung benutzt, ergeben sich herausragende Wärme- und Stofftransporteigenschaften. Die mikrostrukturierten Reaktoren können entweder mit einer katalytischen Wandbeschichtung oder mit einem Festbett aus Katalysator ausgestattet werden.

Das sehr große Verhältnis von Wandfläche zu Volumen in mikrostrukturierten Reaktoren ist ein optimaler Ausgangspunkt für die Integration von Palladiummembranen und damit für die Erzeugung an hochreinem Wasserstoff z.B. für die elektronische Industrie (Halbleitertechnik) oder für Brennstoffzellenapplikationen. Durch die herausragenden Stofftransporteigenschaften der mikrostrukturierten Membranmodule kann eine Verminderung der Wasserstofftransportrate über die Membran durch Stofftransportlimitierung in der Gasphase (Konzentrationspolarisation) vermieden werden [3]. Die Integration der Membranen sowie die Vermeidung der intermetallischen Diffusion zwischen Reaktormaterial und Membran sind jedoch technische Herausforderungen.

## 2 Stand der Entwicklung

Abb. 1 zeigt das Konzept eines mikrostrukturierten Membranmoduls. Zwei mikrostrukturierte Edelstahlfolien sind entgegengesetzt angeordnet, eine Palladiummembran ist dazwischen eingespannt. Die Mikrostruktur dient in diesem Konzept als Stützstruktur für die Membran.

Für höhere Drücke kann zusätzlich eine mechanische Stützstruktur (z.B. poröses Sintermetall, feines Drahtnetz, geätztes Lochsieb) verwendet werden. Bei Anwendungstemperaturen über 400°C wird für den Dauerbetrieb eine keramische Barrierschicht benötigt, welche die Diffusion der Metallatome von Palladiummembran in Stützstruktur/Mikrostruktur und umgekehrt

unterbindet. Zur Abdichtung kann die Membran mit der Stützstruktur/Mikrostruktur mit Hilfe eines Lasers zu einem Modul verschweißt werden.

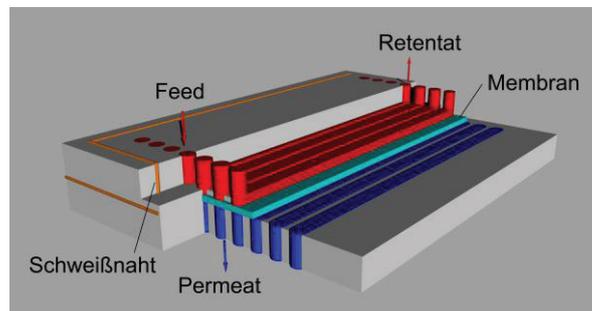


Abb. 1: Schema eines mikrostrukturierten Membranmoduls mit integrierter Pd-Membran.

Abbildungen 2 und 3 zeigen Querschliffe von Modulen, die nach den genannten Konzepten hergestellt wurden. Abbildung 2 zeigt eine eingeschweißte 4,7  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}$ -Membran (Angaben in At.%, Herstellung *SINTEF/Oslo* durch Sputtern). Der Querschliff wurde nach Permeationsversuchen angefertigt, weshalb starke Durchbiegungen zu erkennen sind. Der Spalt zwischen den mikrostrukturierten Folien und der Membran ist durch die Präparation des Schliffes entstanden. Abbildung 3 zeigt eine 12,5  $\mu\text{m}$  dicke Pd-Membran (*Goodfellow*) auf einem porösen Sintermetall.

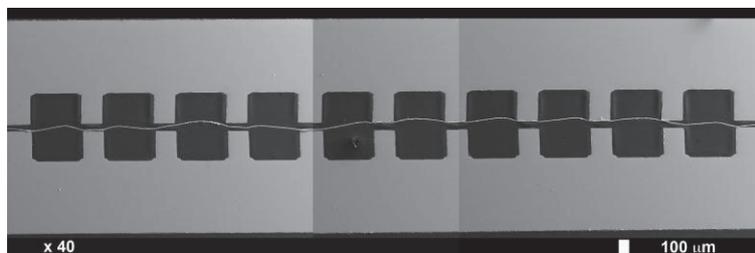


Abb. 2: REM-Aufnahme des Querschliffs eines mikrostrukturierten Moduls mit integrierter 4,7  $\mu\text{m}$  dicken PdAg-Membran; die Aufnahme wurde nach Druckbeaufschlagung bis 0,3 MPa angefertigt.

### 3 Ergebnisse und Ausblick

In Abb. 4 sind  $\text{H}_2$ -Permeationsergebnisse bei 350°C einer 61  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{Pd}_{47}\text{Cu}_{53}$ -Membran, einer 12,5  $\mu\text{m}$  dicken Pd-Membran sowie einer 13  $\mu\text{m}$ , einer 4,7  $\mu\text{m}$  und einer 3  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{20}$ -Membran dargestellt. Die Permeationsergebnisse lassen sich sehr gut mit dem Gesetz von Sieverts beschreiben (gekennzeichnet durch die lineare Regressionsgerade).

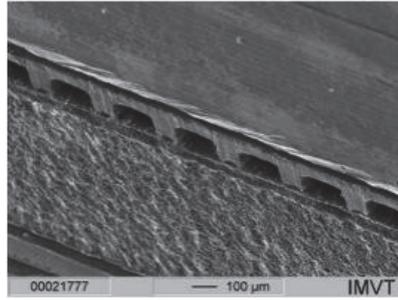


Abb. 3: REM-Aufnahme eines mikrostrukturierten Moduls mit integrierter 12,5 µm dicker Pd-Membran auf porösem Sintermetall.

Aufgrund der umgekehrten Proportionalität der Flussdichte zur Membrandicke (siehe Gl. (1)), nimmt die  $H_2$ -Flussdichte mit abnehmender Membrandicke und gleicher Partialdruckdifferenz zu. Als aktive Membranfläche für die  $H_2$ -Permeation wurde die freie hängende Fläche der Membran über den Mikrokanälen herangezogen. Ein Literaturvergleich zeigt, dass diese Annahme gerechtfertigt ist [3]. In allen Fällen wurden Permselectivitäten über 5000 erzielt. Im Falle der 12,5 µm dicken Pd-Membran und der 13 µm dicken PdAg-Membran lagen die Permselectivitäten über 20000. Dies spricht zum einen für die hohe Qualität der verwendeten Palladiumfolien, zum anderen für die hohe Qualität der Schweißnähte.

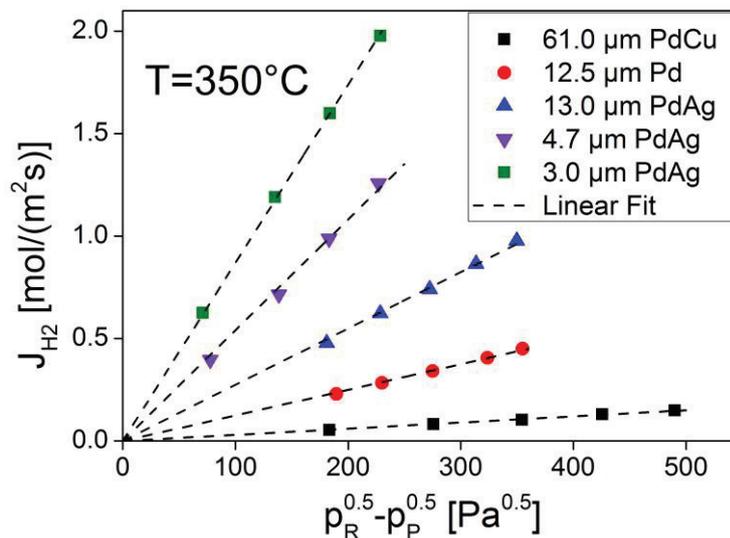


Abb. 4:  $H_2$ -Flussdichte bei 350°C als Funktion der Differenz der Quadratwurzel der  $H_2$ -Partialdrücke.

In Abb. 5 sind die Permeationsergebnisse einer 12,5 µm dicken Pd-Membran auf porösem Sintermetall anderen Konzepten gegenübergestellt. Durch die poröse Stützstruktur konnten bereits Druckdifferenzen von 1,1 MPa in den Permeationstests realisiert werden. Bei einem

Drucktest bei Raumtemperatur überstand die 12,5 µm Pd-Membran sogar Drücke von 25 MPa ohne Schaden, so dass Permeationsmessungen auch in diesem Druckbereich angestrebt werden. Zusätzlich zeigte sich dieses Konzept robuster bei Druckschwankungen und beim Wechsel von H<sub>2</sub>-reichem Gas auf Inertgas. Dieses Integrationskonzept eignet sich also sehr gut für Hochdruckanwendungen. Ein Vergleich der Permeationsergebnisse der 12,5 µm dicken Pd-Membran mit und ohne zusätzliche Stützstruktur zeigt, dass durch Verwendung eines porösen Supports höhere Flüsse erreicht werden können. Dieses Ergebnis überrascht auf den ersten Blick, könnte aber letztlich daran liegen, dass durch die Anwesenheit des Supports die zugängliche Membranfläche auf der Permeatseite (H<sub>2</sub>-Desorption) vergrößert wird. Der poröse Support stellt zwar grundsätzlich einen zusätzlichen Diffusionswiderstand dar, allerdings liegen die Stege zwischen den Mikrokanälen nicht mehr direkt auf der Pd-Membran auf und blockieren einen Teil der Membranfläche, so dass in Summe möglicherweise ein erhöhter Fluss resultiert. Weitere Untersuchungen zur Quantifizierung dieser Zusammenhänge sind allerdings notwendig.

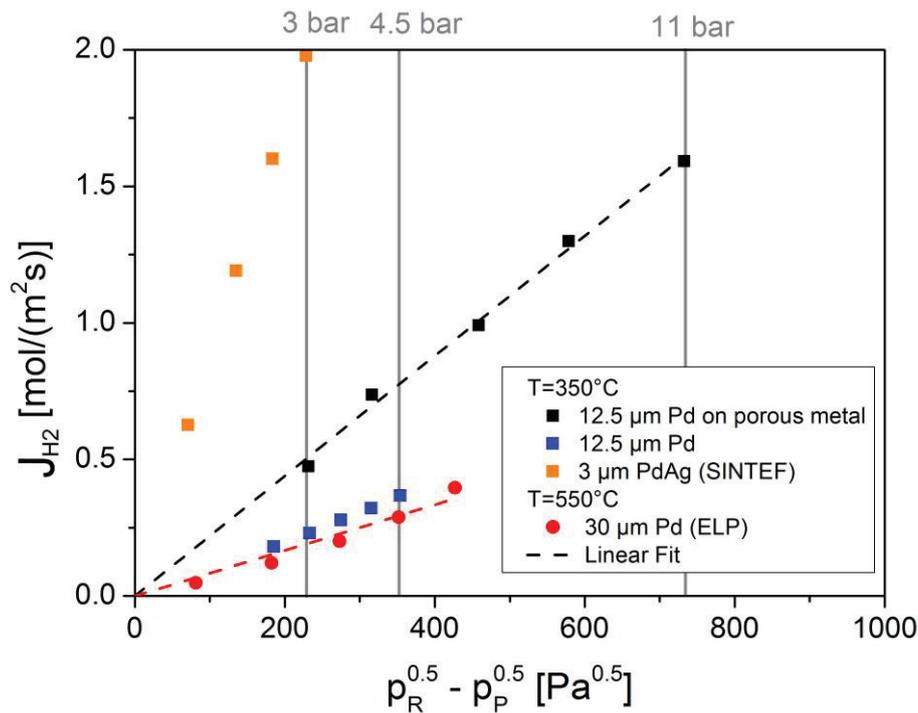


Abb. 5: H<sub>2</sub>-Flussdichte als Funktion der Differenz der Quadratwurzeln der H<sub>2</sub>-Partialdrücke einer 3 µm dicken PdAg-Membran, einer 12,5 µm dicken Pd-Membran mit und ohne zusätzliche Stützstruktur, sowie einer ca. 30 µm dicken Pd-Membran auf einem Sintermetallsupport mit keramischer Diffusionssperre.

Da die Flüsse an der 3 µm dicken PdAg-Membran zwischen den Mikrokanälen ohne Stützstruktur noch eine Größenordnung höher liegen als diejenigen der 12,5 µm dicken Membran mit Support, sind durch Kombination dünnerer Membranen (3-4 µm) mit geeigneten Stützstrukturen möglicherweise noch weitere Flusssteigerungen denkbar. Art, Dicke und Porosität der Stützstruktur stellen hierbei Designparameter dar, die an die Anforderungen bezüglich Druckstabilität und H<sub>2</sub>-Flussdichte angepasst werden müssen.

Des Weiteren sind in Abb. 5 die Permeationsergebnisse einer ca. 30 µm dicken Pd-Membran dargestellt. Diese wurde mit einem Beschichtungsverfahren (electroless plating, ELP) auf einen porösen Sintermetallträger mit poröser keramischer Schicht aus YSZ (Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid) als intermetallische Diffusionsbarriere aufgebracht. Die Membran überstand die Permeationsversuche bei 550°C ohne Änderung der Permselectivität. Durch Optimierung der YSZ-Schicht bezüglich geringer Oberflächenrauigkeit und Porengröße wird angestrebt die Pd-Schichtdicke auf unter 10 µm zu verringern. Dieses Konzept stellt eine Alternative zu den trägergestützten Folien dar und könnte bei extrem dünnen Membranen Vorteile in der Handhabung bieten.

Der Fokus der zukünftigen Arbeiten liegt auf mikrostrukturierten Membranmodulen mit Support für höhere Drücke (> 10bar), sowie auf keramischen Diffusionssperreichten für die Anwendung bei höheren Temperaturen (> 500°C). Zusätzlich werden die Wände der Mikrokanäle auf der Feedseite der Membran mit einem Katalysator beschichtet. Diese mikrostrukturierten Membranreaktoren werden schließlich unter Reaktionsbedingungen (Dampfreformierung von Methan, Wassergaskonvertierung und Dehydrierung von Cycloalkanen) getestet.

## Literaturverzeichnis

- [1] T.L. Ward and T. Dao. *Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes*, *Journal of Membrane Science* 153 (1999) 211-231.
- [2] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, R.M. Enick, B.J. Morsi, B.H. Howard, A.V. Cugini and K.S. Rothenberger. *The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures*, *Journal of Membrane Science* 212 (2003) 87-97.
- [3] T. Boeltken, M. Belimov, P. Pfeifer, T.A. Peters, R. Bredesen and R. Dittmeyer. *Fabrication and testing of a planar microstructured concept module with integrated palladium membranes*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2012.06.009>.

# Dehydrierung von Cycloalkanen im mikrostrukturierten Reaktor

## Chemische Speicherung von Energie

H. Kreuder\*, P. Pfeifer, R. Dittmeyer

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, \*E-mail: heike.kreuder@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-26479

## 1 Einleitung

Die Erzeugung von Elektrizität aus erneuerbaren Energiequellen wie z.B. Sonne und Wind hängt von den wechselnden Bedingungen in der Atmosphäre ab. Die effiziente Nutzung der erneuerbaren Energiequellen erfordert eine verbesserte Speicherung und Umwandlung der gewonnenen Elektrizität. In diesem Zusammenhang eignet sich Wasserstoff ( $H_2$ ) hervorragend für Energiespeichersysteme der Zukunft. Flüssige organische Hydride können zusätzlich als Wasserstoffspeicher für eine verbesserte Handhabung dienen, indem z.B. Methylcyclohexan (MCH) unter Wasserstoffabspaltung zum Aromaten Toluol (TLU) dehydriert und bei Bedarf relativ leicht wieder hydriert werden kann. Während des Umwandlungsprozesses (siehe Abbildung 1) wird kein CO oder  $CO_2$  freigesetzt und die organischen Komponenten degradieren kaum. Cycloalkane besitzen überdies eine hohe Energiespeicherdichte von 6 - 8 Gew.-% bzw. 60 - 62  $kg_{H_2}/m^3$  [2].

Für die reversible, endotherme Dehydrierung  $C_7H_{14} \leftrightarrow C_7H_8 + 3 H_2$  wird ein Energieeintrag von  $\Delta H_{R,298K} = +204,8 \text{ kJ/mol}$  benötigt. Mikrostrukturierte Reaktoren bieten aufgrund ihres hohen Wandfläche/Volumen-Verhältnisses sehr gute Wärme- und Stofftransporteigenschaften. Aufgrund der im mikrostrukturierten Reaktor möglichen thermischen Kopplung von exothermer und endothermer Reaktion kann der benötigte Energieeintrag mit Hilfe einer Teilverbrennung des gewonnenen  $H_2$  aufgebracht werden. Die Integration einer Membran zur in-situ Wasserstoffabtrennung vereinfacht das Verfahren und erhöht den Umsatzgrad.

Bisherige Untersuchungen zur Dehydrierung von Cycloalkanen zeigen, dass Platin eine sehr aktive katalytische Spezies ist [2]. Das teure Edelmetall kann in Mikrokanälen auf einem hochporösen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger fein verteilt und somit optimal genutzt werden.

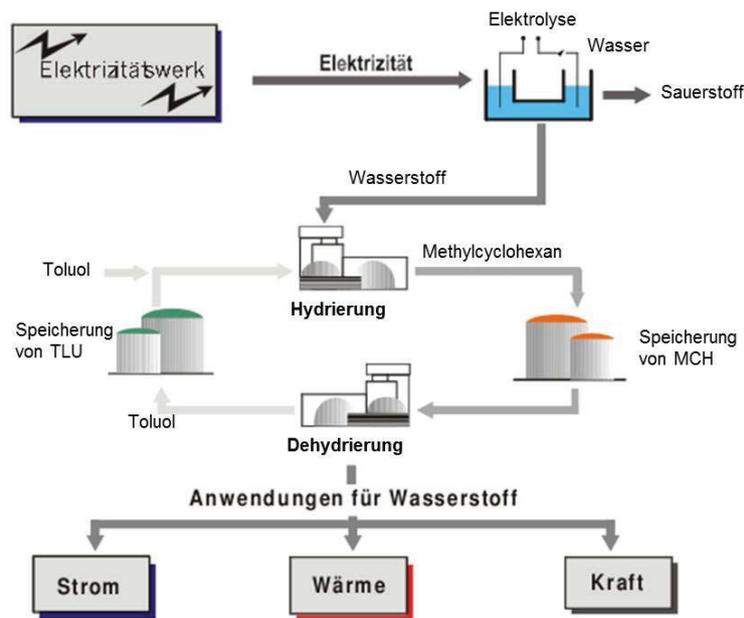


Abb. 1: Chemische Energiespeicherung in flüssigen organischen Hydriden am Beispiel Dehydrierung von Methylcyclohexan – Hydrierung von Toluol [1].

## 2 Experimentelles

Die Dehydrierung soll in einem mikrostrukturierten Reaktor mit integrierter Membran zur in-situ Abtrennung des Wasserstoffs stattfinden. Zunächst steht für die Untersuchung der Reaktionskinetik der in Abbildung 2 dargestellte elektrisch beheizte Reaktor zur Verfügung. Dieser beinhaltet mehrere mikrostrukturierte Folien aus Edelstahl, deren Wände mit Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator beschichtet sind.



Abb. 2: Einzelkomponenten des eingesetzten elektrisch beheizten Laborreaktors für die Dehydrierung; über austauschbare mikrostrukturierte Folien kann ein einfaches Katalysatorscreening erfolgen.

Die Reaktion findet in der Gasphase bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C und bei Drücken zwischen 1 und 10 bar statt. Unter Normalbedingungen liegt das Edukt Methylcyclohexan im flüssigen Zustand vor. Mit Hilfe einer Mikrodüse wird unter Stickstoffzugabe ein MCH-Spray erzeugt, das im Düsenbehälter verdampft und schließlich als Feedstrom mit einem MCH/N<sub>2</sub>-Verhältnis von 1/1 in den mikrostrukturierten Reaktor gelangt.

Die Katalysatorherstellung erfolgt in zwei Schritten: Zunächst werden die mikrostrukturierten Folien mittels Sol-Gel-Verfahren beschichtet (analog [3]). Der hochporöse  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger soll möglichst gleichmäßig und ohne Risse in den Kanälen verteilt werden. Im zweiten Präparationsschritt erfolgt die Imprägnierung mit Platin. Ziel der Beschichtung mit Platinnitratlösung ist eine hochdisperse Verteilung der Aktivkomponente auf dem Träger.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Zur Optimierung des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers wurden bei der Katalysatorpräparation verschiedene Einflussparameter untersucht. Aus Abbildung 3 ist die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche einer  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht vom Alter des Sols zu entnehmen. Der Oberflächenvergrößerungsfaktor F ist dabei das Verhältnis von BET-Oberfläche zur geometrischen Oberfläche der Wände der Mikrokanäle. Nach ca. 15 Tagen Gelierung wurde eine maximale Vergrößerung der Trägeroberfläche erreicht.

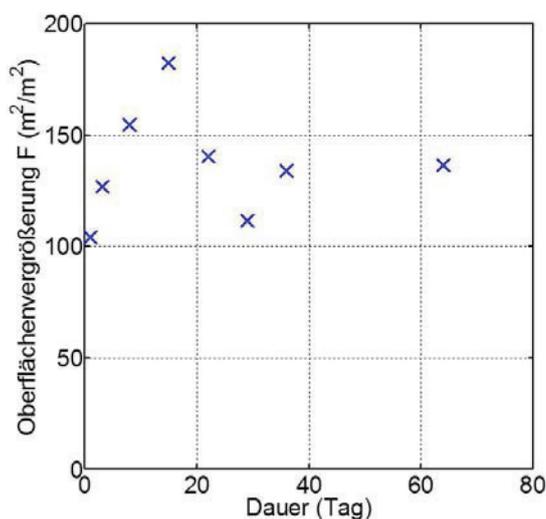


Abb. 3: Abhängigkeit des Oberflächenvergrößerungsfaktors der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht vom Alter des Gels.

Die Homogenität der Oberfläche konnte bei besonders milden Trocknungsbedingungen verbessert werden. In Abbildung 4 ist eine REM-Aufnahme einer  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht im Kanal nach 24 h Trocknung bei Raumtemperatur und 8 h Trocknung bei 80 °C zu sehen. Die Schicht ist

homogen in der Kanalmitte verteilt. In den Kanalecken hat eine gewisse Insel- und Rissbildung stattgefunden, da dort durch den Einfluss der Kapillarkräfte eine größere Solmenge vorliegt.

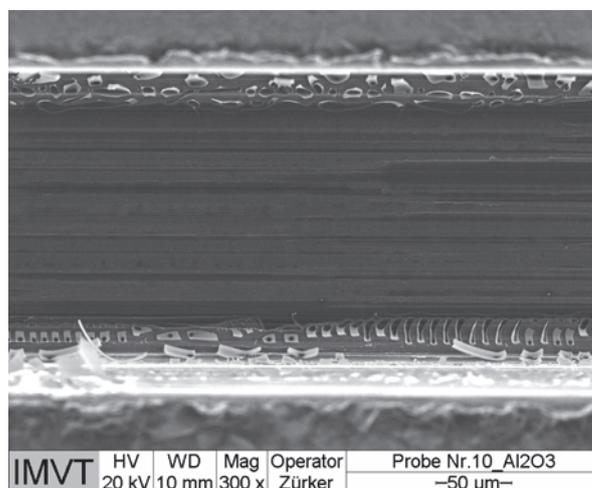


Abb.4: REM einer  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerschicht im Mikrokanal. Langsame Trocknung des Sols bei niedrigen Temperaturen. Ansicht von oben, 1:300.

Die lokale Verteilung des Platins kann mit Hilfe von EPMA-Aufnahmen nur auf den Stegoberflächen gezeigt werden, da die Abschattung der Kanalböden durch die Seitenwände zu stark ist. Abbildung 5 zeigt eine farbliche Markierung (Mapping) sowie einen Linescan quer zu einer Stegoberfläche. Platin ist auf der gesamten Trägerschicht verteilt, jedoch liegen an den Stegrändern höhere Konzentrationen vor. Demnach befinden sich Platinkristalle in diesem Bereich vorzugsweise an den Rissen der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. Eine Übertragung der Aussagen auf den Kanalboden ist aufgrund der dort vorliegenden dickeren Schicht (Stege kommen in Kontakt mit der Beschichtungslösung, sollen aber nicht beschichtet werden) nur bedingt möglich. Ein ähnliches Verhalten bezüglich der Platinverteilung in den Kanälen ist aber anzunehmen.

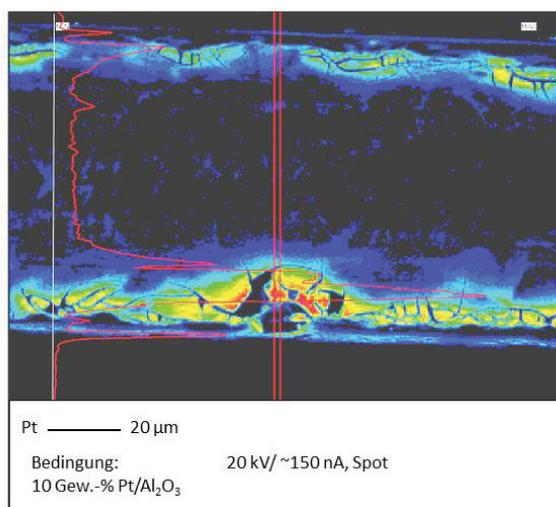


Abb. 5: EPMA eines 10 Gew.-% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators. Pt-Verteilung auf dem Steg entsprechend der Farbskala und Linescan.

Die Dehydrierungsreaktion wurde an einem Katalysator mit einer Platinbeladung von 1 Gew.-% durchgeführt. Mit dem Ziel, eine größere Platinmenge pro Reaktorvolumen zu erreichen, wurde die Masse des Katalysatorträgers pro Folie durch die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln (Durchmesser 300 nm) in das Sol erhöht.

Der Katalysator wurde bei einer modifizierten Verweilzeit  $\tau_{\text{mod}}$  von  $2000 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$  im beschichteten Mikrokanalvolumen unter Reaktionsbedingungen von  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1 \text{ bar( abs)}$  getestet. In Abbildung 6 ist die Abnahme des MCH - Umsatzes mit der Zeit zu sehen. Der Katalysator wurde über mehrere Tage getestet und über Nacht jeweils mit Stickstoff gespült.

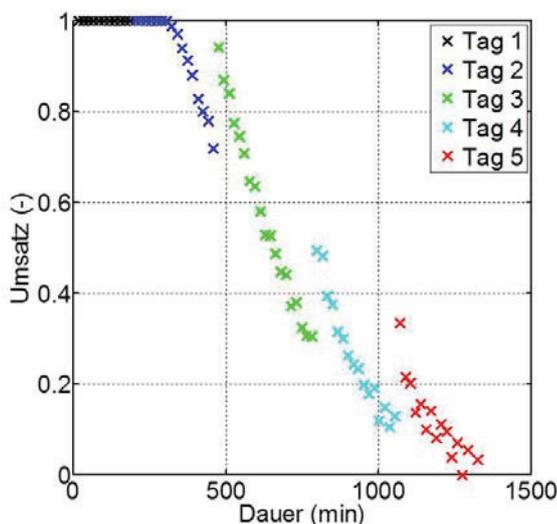


Abb. 6: Deaktivierung des 1 Gew.-% Pt/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators bei  $T = 420 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 1,013 \text{ bar}$  und  $\tau_{\text{mod}} = 2000 \text{ kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$ .

Zu Beginn der Reaktion konnte MCH zu 100 % umgesetzt werden. Nach ca. 300 min nahm der Umsatz stetig ab bis schließlich kein MCH mehr reagierte. Dem Diagramm ist eine vollständige Deaktivierung des Katalysators nach 5 Tagen zu entnehmen. Möglicherweise ist die Bildung von Koks auf der Katalysatoroberfläche der Grund für die Deaktivierung. Die Oberfläche der deaktivierten Katalysatorfolie hatte sich im Vergleich zur frischen Folie dunkel gefärbt. Der Umsatz zu Beginn eines jeden Versuchstages lag über dem letzten Wert des Vortages. Die Stickstoffatmosphäre zwischen den Versuchstagen könnte somit eine Desorption von Inhibitoren bzw. Koks vorläufern auf der Katalysatoroberfläche zur Folge gehabt haben. Eine vollständige Reaktivierung des Katalysators war bei  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  durch Abbrennen unter Luftzufuhr möglich.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Dehydrierungsreaktion konnte erfolgreich an einem 1 Gew.-% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator im mikrostrukturierten Reaktor durchgeführt werden. Die Mikrokanäle erforderten zunächst eine Optimierung der Katalysatorpräparation, um eine homogene  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerschicht mit einem hochdispers verteilten Platin zu erhalten. Der getestete Katalysator zeigte ein starkes Deaktivierungsverhalten, welches vermutlich auf die Bildung von Koks zurückzuführen ist. Daher muss die Katalysatorpräparation weiterhin in Bezug auf die Vermeidung von Koksbildung optimiert werden.

### Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Schildhauer. *Untersuchungen zur Verbesserung des Wärmeübergangs in katalytischen Festbettreaktoren für Energiespeicheranwendungen, Doktorarbeit, ETH Zürich. 2001.*
- [2] R. B. Biniwale, S. Rayalu, S. Devotta, M. Ichikawa. *Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply, International Journal of Hydrogen Energy 33, 360-365. 2008.*
- [3] K. Haas-Santo, M. Fichtner, K. Schubert. *Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings, Applied Catalysis A: General 220, 79-92. 2001.*

# Experimental Studies of the Influence of Fuel Properties and Operational Conditions on Stoking When Combusting fuels in a Fixed-bed Reactor.

Cand. Chem. Eng. Fabiana Arias / Prof. Dr.-Eng. T. Kolb / Prof. Dr.-Eng. H. Seifert / Dr.-Eng. Hans-Joachim Gehrman.

*Karlsruhe Institute for Technology (KIT), Institute for Technical Chemistry (ITC), 76344 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: fabianaarias@gmail.com, Telephone: +58(0)416/418-3069*

## 1 Background

Besides from knowledge about pollutant emission, knowledge of the combustion behavior of fuels plays a major role in the operation and optimization of combustion plants for waste and biomass. If the fuel is exchanged partly or completely in existing or newly designed grate-type combustion plants, adaptation of technical parameters is usually based on purely empirical studies. In the KLEAA fixed-bed reactor of KIT, Institute for Technical Chemistry (ITC), quantitative data on the combustion behavior can be determined from experimental investigations on the laboratory scale. Based on the characteristics obtained, the combustion behavior on a continuous grate can be estimated. This estimation is based on the assumption that no back mixing of the fuel occurs on the grate. Depending on the type of grate, however, stoking and back mixing play an important role. To improve the quality of the characteristics determined in KLEAA and enhance their transferability to the continuous process, it is necessary to determine the influence of fuel properties and operation conditions on stoking. Work is aimed at further developing the characteristics model taking into account a stoking factor describing the combustion behavior of a non-stoked fixed bed compared to a stoked fixed bed. The main task is to make a systematic study of the major parameters influencing stoking (e.g. stroke length, stroke frequency, geometry of the stoking unit, and fuel properties) in a fixed-bed reactor. The results shall be presented in the form of a semi-empirical equation. It is recommended to first study a model fuel, whose fuel properties are defined exactly and can be adjusted variably. Then, a stoking factor shall be derived from the studies. Possibly, a dimension analysis may be helpful. Finally, the results obtained are to be verified for residue-derived fuel.

## 2 State of Knowledge

There are several studies that look forward to determine approximate models to follow the behavior of the fuel bed particles during the combustion process, these models serve as a basis to

predict the burning behavior of a certain fuel. Municipal solid waste is not a homogeneous fuel and its particle size distribution plays a decisive role in the burning process due to its effects on mixing and transport possibilities of the fuel bed. The design and performance of a grate incinerator could be improved and optimized if these mixing and transport conditions are completely predicted. The main functions of grate furnaces, for municipal solid waste incineration, are carrying and transport the fuel bed and generate a proper distribution of the primary air in order to get and homogeneous combustion.

The performance of the grate furnace will be mainly influenced by: fuel properties, design parameters and operational parameters. This performance refers specifically to the residence time distribution along the combustion process. The residence time distribution of the solid will be affected by: fuel bed density, particle size and distribution, fuel composition, grate type, grate bars geometry, angle of inclination, fuel mass input, grate bars speed and stroke length [1]. Most of the investigations on the mixing process [2][3][4][5] of the municipal solid waste particles in grate furnaces, allows concluding that the mixing factor of the solid material on the grate is crucial for the combustion process.

The course of the combustion: moisture evaporation, volatiles release, combustion of the volatilized gases and char burn out, can be studied in size scaled reactors of moving grates, and also in fixed bed batch reactors. The mixing effect on the fuel bed particles can be described with a dispersion coefficient on a travelling gate, the values of this coefficient affects the residence time of the particles and depends on several factors such as: Particle size, fuel bed properties, and grate configuration (number of reciprocating bars, relative speed of the bars and stroke length).

Therefore, to simulate the effect of the particles movement along the grate, the concept of stoking process during fuel bed incineration is introduced in the KLEAA fixed bed combustion reactor. The test will be focused on the improvements that cause the mixing effect on the char burn out, hence the influence of the char properties are considered as fuel bed properties. The particle mixing effect will be study regarding to the fuel conversion in the combustion process. Consequently a stoking factor was calculated as a function of the mass conversion rate (MCR). The ratio between the MCR on the coke burnout phase for a stoked system and the MCR in the coke burnout phase for a non-stoked system allowed evaluating the improvement on the char conversion by the mixing action of the stoking device in the fuel container.

$$\varphi = \frac{MCR_{II,SS}}{MCR_{II,NSS}} \quad (1.1)$$

The stoking factor [6], follows the former equation and will be used as a reference form to calculate the possible perturbation of the stoking phenomenon and to determine its relationship

with other influence parameters defined in the experimental program. The sub-index *II* refers to the second combustion zone, which is the coke burnout, as well as *SS* is for a stoked system and *NSS* for a non-stoked system.

### 3 Experimental Program

In order to analyze the stoking effect in the fuel bed combustion system KLEAA, a series of different experiments with model fuels were carried out. To establish the differences between a non- stoked fixed bed combustion system and a stoked fixed bed combustion system each experiment was conducted with and without disturbance. Following figures represent the experimental facility, and the experimental setup for the stoking device on the fuel container.

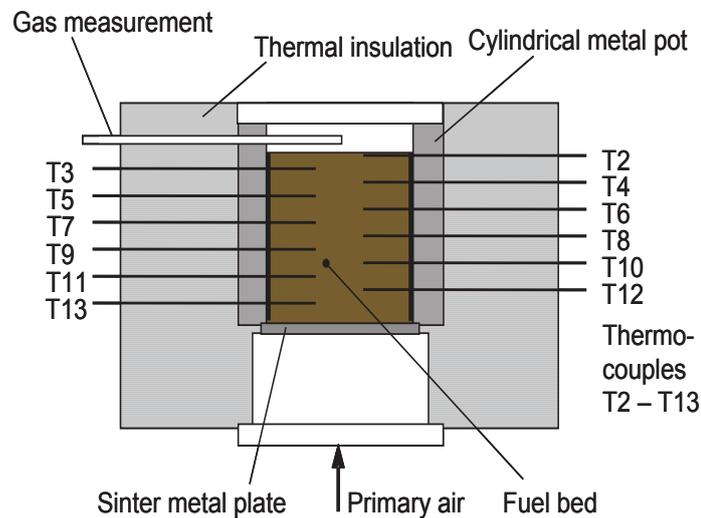


Figure 3.1 Schematic Illustration of the fuel container [6].

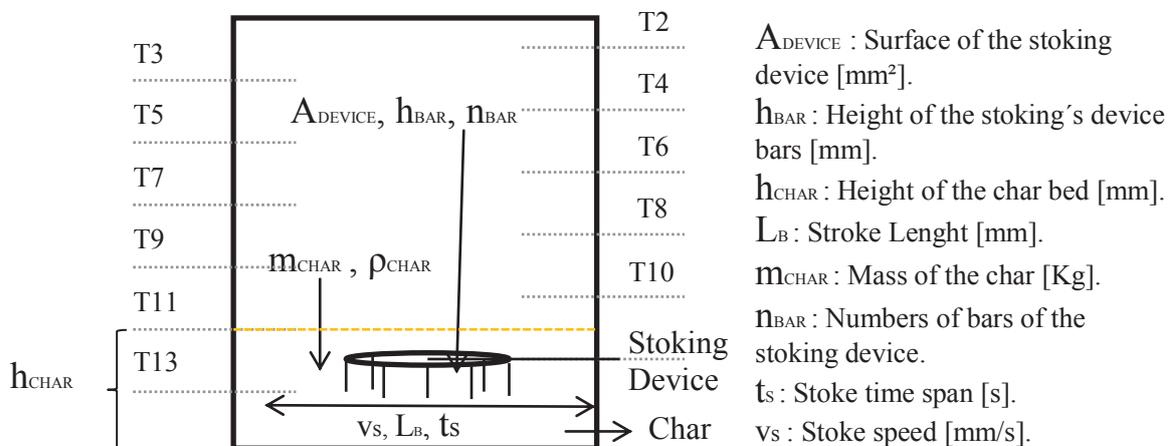


Figure 3.2 Schematic Illustration of the stoking device setup.

To carry out the study of the influence of the fuel properties in the stoking process, in the fuel bed combustion reactor KLEAA, a biomass model fuel was developed. The main goal in this development was create a homogeneous solid fuel with variable ash content. Raw materials consist in pine sawdust, as a by-product from sawing industry and forest residues, and aluminum oxide  $Al_2O_3$ . The sawdust forms the combustible part of the fuel and its combination in varied proportions with the aluminum oxide provides different ash content for the resultant product. The resultant model fuels were wood based pellets with a 6 mm diameter and 0.6%, 4.5%, 8.8% and 10.2 % of ash.

Furthermore the experimental results with these model fuels were compared to the evaluation of some tests with and without stoking for refuse derived fuels. These tests were previously performed in the research that preceded this work and allow including in this study the variation of the fuel particle size ( $D_{pm}$ ) [6].

## 4 Methodology

Experimental results and refuse derived fuel data basis was evaluated under dimensionless quantities based on the influencing variables on the stoking process. Thus it required a dimensionless analysis with the aims of: Make a complete study of the stoking phenomena considering all the variables that affect the stoking process on a fuel bed combustion system and, reduce the numbers of variables that influence the stocking factor in order to simplify the analysis on the combustion behavior. To apply this method a list of the entire variables included or considered to describe the process was required:

- Stoking factor  $\varphi$ .
- Fuel ash content,  $X_{ASH}$ .
- Speed of the Stoking device  $\vec{v}_s$ .
- Stroke length,  $L_b$ .
- Fuel bed particles equivalent diameter  $D_{pm}$ .
- Number of bars  $n_{BAR}$ .
- Stoking device surface  $A_{DEVICE}$ .
- Char density  $\rho_{CHAR}$ .
- Char mass  $m_{CHAR}$ .
- Stoke time span  $t_s$ .
- Height of the char  $h_{CHAR}$ .
- Height of the stoking device bars  $h_{BAR}$ .

## 5 Results and Analysis

The dependency of the stoking factor is divided in three main cases, considering the stoking factor as a function of: fuel properties, operational conditions and a combination of all the considered variables. In fuel properties, the variables fuel ash content; particle size, density and height of the char bed were evaluated. The second analysis case refers to the operational conditions of the stoking process, contemplating the stoke speed and the stoke length; in this case the aim was to involve the mechanical parameters of the mixing process in the stoking factor. Finally there was the possibility to combine all the independent variables in one final equation.

Regarding to the ash content both model fuel and refuse derived fuels follow an exponential curve increment of the stoking factor with growing ash content. However, the behavior of the stoking factor for the refuse derived fuels present an accelerated increase than for the case of the wood. This result suggests that the magnitude of the stoking factor does not rely just on this fuel property. On the other hand the mixing level seems to increase as well with increasing particle size, but to decrease with increasing char bed density. Variation on the stoke speed causes no significant change on the improvement of the fuel conversion and stroke length in the case of the KLEAA fixed bed reactor, was kept constant because of the labor reactor's limitations. Combination of the dimensionless numbers allowed establishing the following relation:

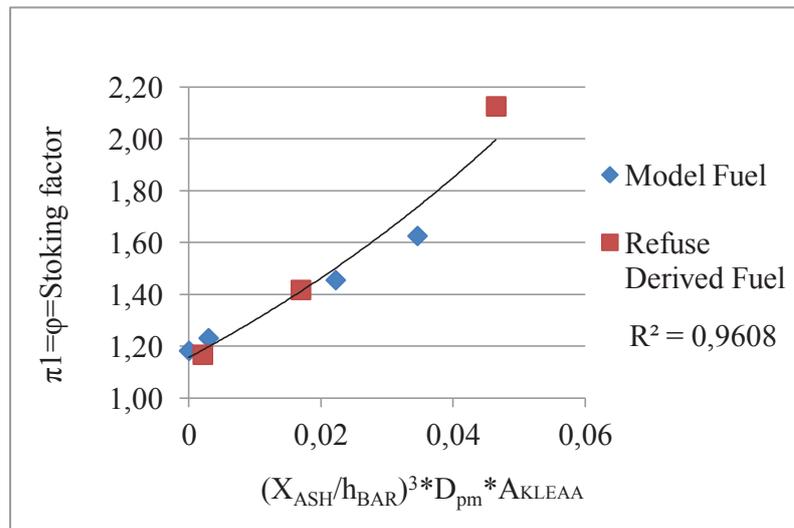


Figure 5.1 Stoking's factor correlation.

$$\phi = 1.1568 \times e^{11.745 \times \left(\frac{X_{ASH}}{h_{BAR}}\right)^3 \times \left(\frac{D_{pm} \times m_{CHAR}}{\rho_{CHAR} \times h_{CHAR}}\right)} \quad (5.1)$$

For the specific case of KLEAA with a constant grate area,  $A_{KLEAA}$  has a fixed value. Thus the

term of mass, density and height of the char can be expressed by this constant. The end correlation is valid for nonzero ash content fuels and its accuracy is still to be prove for other technical fuels.

## 6 Conclusions

It was demonstrated, for both model fuel and the refuse derived fuels handled, that there is an improvement on the fuel mass conversion rate during the coke burnout phase due to the mixing action of the stoking device. This improvement can be related mainly to the fuel properties ash content of the fuel and particle size by and exponential curve. Modifications on the stoking device that can involve other studies regarding to the mechanical parameters can be further evaluated. KLEAA's configuration limits this study of mixing just for the last phase of the combustion. For a better assessment on the term of char bed density, it is necessary to make modifications that allow measurement of the char bed height with accuracy. The stoking factor correlation's accuracy is still to be proved with data basis from other technical fuels.

## Literature

- [1] Scholz, R. et al. *Abfallbehandlung in thermischen Verfahren*. ISBN 3-519-0042-XB.G. Teubner. Stuttgart. Leipzig. Wiesbaden. 2001.
- [2] Goh, Y.R. Y.B. Yang, R. Zakaria, R.G. Sidall, V. Nasserzadeh & J. Swithenbank. *Development of an Incinerator Bed Model for Municipal Solid Waste Incineration, Combustion Science and Technology*. 162:1, 37-58. (2001).
- [3] Nakamura M. *Mathematical and Physical Modeling of Mixing and Flow Phenomena of Municipal Solid Waste Particles on a Reverse Acting Grate*. Thesis for the degree of Doctor of Engineering Science in the Foundation School of Engineering and Applied Science. Columbia University, 2008.
- [4] Lim, CN. *Mixing of solid waste on incinerator travelling grates*. PhD thesis, Sheffield University. 2000.
- [5] Dziugys A. et al. *Evaluation of the residence time of a moving fuel bed on a forward acting grate*. Karlsruhe Institute for Technology, Germany. 2005.
- [6] Geßner C. *Ermittlung eines Schürfaktors aus Verbrennungsversuchen in einem Festbettreaktor*. Karlsruhe Institute for Technology und DHBW Mannheim, Germany, 2011.

# 3D-modelling of bifunctional core-shell catalysts for the production of fuels from biomass-based synthesis gas

Wenjin Ding, Seung Cheol Lee, Hui Li, Peter Pfeifer, Roland Dittmeyer

Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Micro Process Engineering (IMVT),  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

E-mail: Wenjin.ding@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-24117

## 1 Introduction

Air pollution and CO<sub>2</sub> emissions are one of the most serious environmental problems all over the world. For instance, diesel engines of buses and trucks exhale a huge amount of NO<sub>x</sub> and particulates, and thus a clean alternative fuel is highly desired. The use of oxygenated hydrocarbons, such as alcohols and ethers, as substitutes for petroleum-derived fuels has been the subject of attention in recent years because of their clean-burning characteristics, which lead to reduced emissions of pollutants such as carbon monoxide, reactive hydrocarbons and nitrogen oxides [1]. Dimethyl ether (DME) is such a clean-burning oxygenate. Moreover, it is a useful chemical intermediate for the preparation of many important chemicals, such as dimethyl sulphate and high-value oxygenated compounds [2]. If DME is produced from biomass via gasification into synthesis gas, it provides a significant CO<sub>2</sub> reduction compared to fossil fuels.

There are four main reactions in DME synthesis from synthesis gas: methanol synthesis from CO, methanol synthesis from CO<sub>2</sub>, water gas shift, and methanol dehydration to DME [Eq. 1-4].



Until now, the main route for the production of DME from synthesis gas in industry is methanol synthesis on a metallic catalyst and subsequent dehydration of methanol on an acid catalyst (two-step process). A single-step process using bifunctional catalysts to perform the two

steps simultaneously would be preferred e.g. due to thermodynamic considerations; but this is impeded by the higher volumetric heat release which may cause deactivation of the methanol synthesis catalyst function. Thus we propose to conduct the reaction in a microchannel reactor. However, in order to increase the productivity of the microchannel reactor and to lower the investment costs, we aim at a high selectivity and activity of the catalyst. Fig. 1 shows the principle of a novel core-shell catalyst proposed for the single-step DME synthesis from synthesis gas. Such a concept could ensure that the catalyst has superior properties regarding the selectivity. The continuously removal of methanol by dehydration on an acidic ZSM-5 catalyst as shell improves the thermodynamic conditions of methanol synthesis in the CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core; thus, the synthesis gas conversion can be higher than that determined by the thermodynamics of pure methanol synthesis. The molecular sieving in the zeolite layer can further lead to higher selectivity of DME at milder reaction conditions. However, mass transport limitation of the synthesis gas to the catalyst core should not hinder the reaction, and therefore a more detailed investigation is required.

In order to computer-aided optimize the catalyst structure and the operating conditions for core-shell catalysts, a simulation model should be developed to study the coupled reaction and transport processes in core-shell catalysts. In this simulation model the complicated interaction of diffusion and reaction in the zeolite layer (shell) must be detailed by a network model to describe its structure and the mechanisms effectively. In addition, suitable diffusion and kinetic models are required to describe the mass transport and reactions in the layer. Suitable networks, diffusion and kinetic models are discussed for 3D simulations in this contribution.

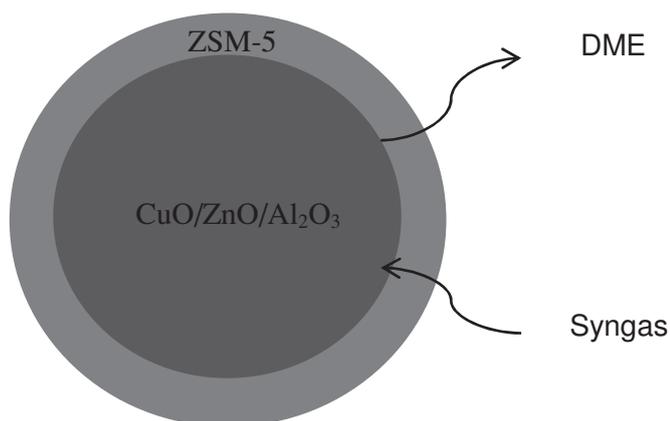


Fig.1: Principle of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5 Core-shell catalyst for direct DME synthesis

## 2 3D-Modeling of core-shell catalysts

### 2.1 Diffusion model

Diffusion through the zeolite layer at the operating conditions (230-270°C, 30-50 bar) of DME direct synthesis proceeds according to three mechanisms: Surface diffusion, activated gas diffusion through intracrystalline micropores ( $d_p < 2$  nm) and Knudsen diffusion through intercrystalline mesopores ( $2$  nm  $< d_p < 50$  nm). It is explained in the following list and Fig. 2 represents a resistance model, showing that the different transport mechanisms are treated as parallel circuits.

- 1) *Surface diffusion* represents activated transport of adsorbed species along the pore wall.
- 2) *Activated gas diffusion* takes place at high temperatures ( $T > 1000$  K) when the molecules retain a gaseous character (low surface coverage).
- 3) *Knudsen diffusion* prevails when the mean free path of the molecules is larger than the pore diameter, e.g. at low pressures and/or high temperatures.

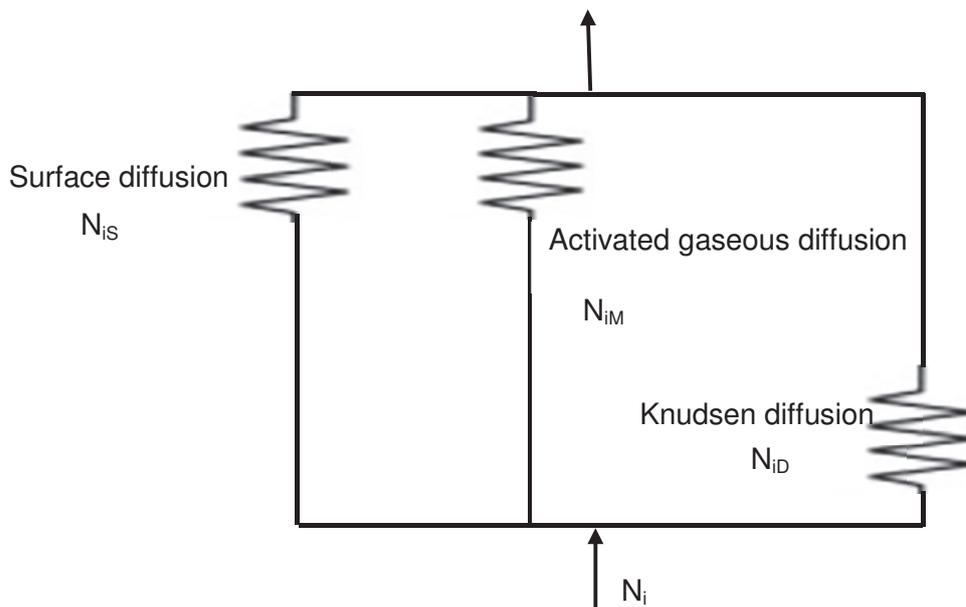


Fig. 2: Diffusion model based on parallel circuits with different transport mechanisms in the polycrystalline zeolite layer (adapted from [3]).

### 2.2 3D-network model for polycrystalline zeolite layer

A suitable network model to describe the structure of the zeolite layer is necessary, since the governing mass transport mechanisms and the associated phenomena (e.g. the percolation and deactivation) depend strongly on the pore size and the connection between individual pores.

Rieckmann [4] has used a three-dimensional random cubic network of interconnected cylindrical pores to represent a porous support (see Fig. 3). It describes the voidage as interconnected pores with a random distribution of pore sizes. It has following advantages:

- 1) It is open for any type of pores (e.g. slit-like), and any type of pore walls (smooth or fractal);
- 2) The change in the morphology of the catalyst's pore space with time can be described, e.g. the deactivation of catalyst due to blocking of pores;
- 3) The mean coordination number (C: connectivity) of pores can be set up to 6;
- 4) The fraction of micro- and macropores can be set.

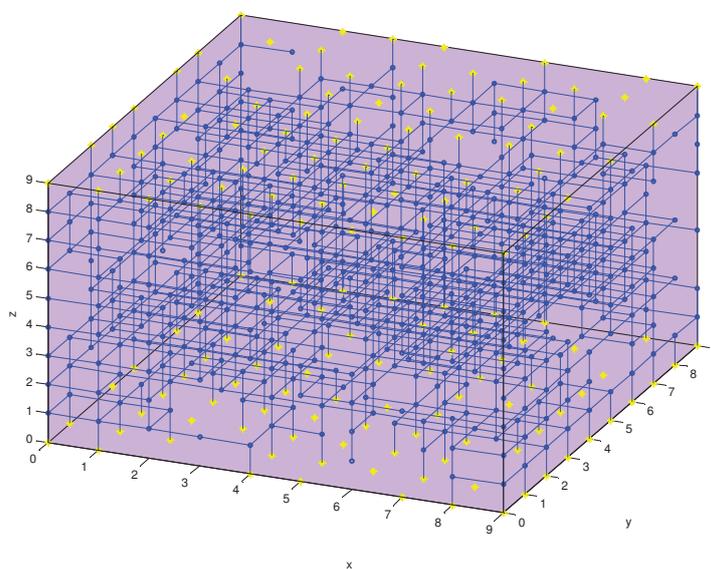


Fig. 3: 3-dimensional random network model with not blocked inner nodes (blue) and surface nodes (yellow), Size 10\*10\*10 nodes, Connectivity = 4.8.

Since we know that the zeolite layer is polycrystalline, the crystal size and orientation plays a significant role. The predictability of the 3D network model may thus be improved by accounting for the size and orientation of crystals in the polycrystalline zeolitic membrane.

It was reported in [5] that the Voronoi tessellation could describe the growth of spherulites on a support surface well. Therefore, the 3D Voronoi network model shown in Fig. 4 with oriented micropores in each crystal may describe the polycrystalline structure of zeolitic layers better than the pore network model. This will be investigated in more detail in the future while the results here exclusively focus on the random pore network model.



Fig. 4: Elongated Voronoi network model [6] to describe the zeolite layer with coffin-shape crystals.

### 3 Results and outlook

#### 3.1 Results

A Matlab code has been developed to simulate the mass transport of gases through the zeolite layer using the 3D random pore network model and the diffusion models shown in Section 2. The permeation of methane mixed with Helium through the zeolite layer has been simulated with this code. Fig. 5 shows the concentration distribution of methane in the 3D pore network model at steady state with fixed boundary conditions. The predictions with different connectivities are compared with the experimental data from [7] (see Fig. 6). It shows that the assumption taken for the connectivity of the pores plays an important role and is equivalent to the specification of the porosity and tortuosity of the material.

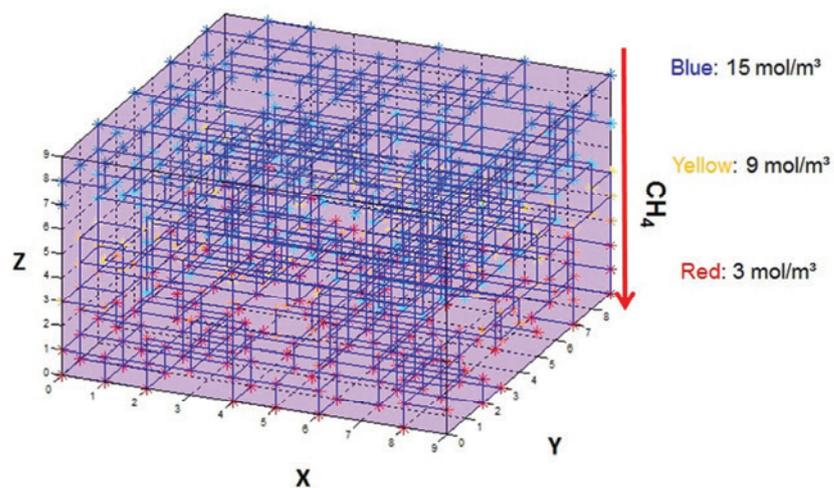


Fig. 5: Concentration distribution of methane in the 3D pore network model; fixed boundary conditions on the top and bottom of the network (X,Y-Plane at  $Z = 0$  and  $Z = 9$ )

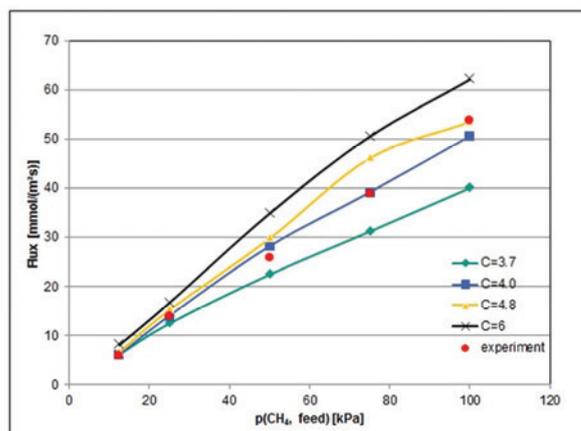


Fig. 6: Simulated fluxes of methane through a zeolite membrane according to the pore network model with different connectivity at different methane feed partial pressure; compared to experimental data.

### 3.2 Outlook

Flux measurements and pore analysis (SEM, TEM etc.) of the respective materials will be carried out to obtain the parameters which are needed to describe the structure of the zeolite layer in the models. Parameters are e.g. crystal size distribution, crystal orientation, pore size distribution, connectivity of micropores and mesopores. The Voronoi network model presented in Fig. 4 will be applied as a Matlab code in a modified form to enable a comparison with the random pore network model. A further comparison of the models' ability with regard to correct description of the structural parameters of the applied materials will be conducted.

### References

- [1] H. Kim, et al. Korean J. Chem. Eng. 2001, 18, 838-841.
- [2] C. D. Chang, Cat. Rev. Sci. Eng. 1983, 25, 1.
- [3] C. Rieckmann. Dissertation: Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken-Theoretische und experimentelle Untersuchungen. 1997.
- [4] C. Rieckmann, F. J. Keil, Chem. Eng. Sci. 1999, 54, 3485-3493.
- [5] L. Saxl, et al. Modelling spherulite growth by planar tessellations, Europe/Africa Regional Meeting 2000 of the Polymer Processing Society, Zlín (CZ), 2000.
- [6] F. Fritzen. Dissertation: Microstructural modeling and computational homogenization of the physically linear and nonlinear constitutive behavior of micro-heterogeneous materials. 2011.
- [7] J. M. van de Graaf, et al. AIChE Journal 1999, 45, 497.

# Phenols from Lignin as platform chemical or fuel

## Modeling of the Solvothermal Lignin Degradation

Daniel Forchheim\*, James Gasson<sup>°</sup>, Ursel Hornung\*, Andrea Kruse\* and Tanja Barth<sup>°</sup>

*\*Karlsruher Institut für Technology, Institut für Katalyseforschung und -technologie,  
76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: ursel.hornung@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-26138*

*<sup>°</sup>University of Bergen, Department of Chemistry, Allégaten 41, NO-5007 Bergen, Norway*

### 1 Einleitung

From a chemical perspective, residual lignin from lignocellulosic biomass is most likely the major renewable source for aromatics and indeed offers the only potential direct production pathway for phenolics [1,2]. This can be exploited both for the production of aromatic rich biofuel blends [3,4] as well as the select production of lignin-based platform chemicals [5-7]. Both these utilisation path ways for lignin are considered within various biorefinery approaches [8]. Thermochemical methods have widely been investigated to produce monomeric units from this phenolic-rich polymer [9]. The temperature conditions necessary to cleave the largely dominant ether and further existent carbon bonds in lignin unfortunately also promote typical charring and gasification processes. Hydrogenolysis in a supercritical solvent environment is largely able to suppress these two side reactions. This is the most promising approach for a high conversion rate and subsequent high yield of mono-phenolics from lignin [10].

The investigated one-step system uses ethanol as a dispersant and solvent medium. Formic acid is used as in-situ hydrogen donor, by thermally decomposing to a mixture of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O and CO, without necessitating the presence of a catalyst. Reaction temperatures and durations range between 623 K and 673 K and 4 - 16 h respectively. A high yield of alkylated monomeric phenolics with a very low level of oxygenation can be achieved [7]. Both blending in conventional fuels as well as extraction and separation of phenolic compounds from the recovered hydrophobic liquid fraction for the production of platform chemicals are considered viable options to create a value-add product from lignin-rich residual material from lignocellulosic ethanol production in a biorefinery combined with this one-step thermochemical process [3].

The complexity of lignin and its degradation pathways challenge the establishment of an economic large scale production of monomeric phenols in high yield. Therefore, understanding

the chemical reactions in detail and being able to relate the chemical composition to process parameters can largely benefit production optimization. Investigating the properties of hydrogen enriched lignin solvolysis in ethanol; we isolate the main reaction pathways and their importance in the production of deoxygenated phenolics with the help of a lump reaction model and validate the model for different reactor scales and reaction conditions as batch or continuous mode experiments.

## 2 Experiment

### Batch reactors

For batch reactor experiments, custom built 5 mL batch reactors made of 1.4571 stainless steel were used. These have an inner cylindrical shape with a diameter of 11.5 mm and 48.1 mm height. The reactors have a metal on metal seal and can withstand pressures of up to 40 MPa and a maximum temperature of 673 K. The reactors were heated in a HP-5890 GC oven, which can be heated and cooled using a temperature program. The reactors were filled with a solution of ethanol, formic acid and biomass, then purged with nitrogen and sealed. The reactors were placed in an oven and heated at a rate of 40 K/min until the reaction temperature of 653 K was reached. After completion of the chosen residence time at this temperature, the reactors were removed from the oven and rapidly quenched in icy water. These were thereafter ventilated, the gas quantified volumetrically and sampled on GC. The liquids and solids were recovered; the latter being weighed, dried for 16 h at 378 K, and reweighed to account for liquid loss. The filtered and quantified liquids were sampled on GC-FID.

### Continuous stirred tank reactor (CSTR)

The CSTR has an inner volume of about 190 mL, is made of the nickel-based alloy inconel 625 and heated by incorporated heating cartridges. It is designed to bear 923 K and 100 MPa pressure. The stirrer is made of 1.4571 stainless steel. The transmission of the torque between the motor and the shaft of the stirrer is realised by means of a magnet clutch. The reactor is heated electrically. Feeding of the reaction suspension into the reactor is realized via two screw presses, each with a maximum inner volume of 60 mL. The suspension of ethanol, formic acid and lignin is sucked into the screw press cylinder through a tube on the front end of the cylinder and pressed out of the screw press cylinder through a tube at the lower part of the cylinder. The two screw presses are controlled independently which enables a continuous feeding and facilitates a rapid

filling of the screw press cylinder while at the same time low flow rates can be realised. Before starting an experiment, the reactor was pressurised and heated to the desired temperature. Throughout the heating period, the reactor was rinsed with ethanol by a third pump. Upon commencing the experiment, the feed suspension was filled into the reservoir. For mixing purpose the feed was continuously pumped in a circle from the bottom of the feed reservoir to the upper part of the reservoir. The screw press was filled by sucking the feed suspension in from the circulation tubes. After leaving the reactor, the fluid passed a cooler and a depressurizing system. The product stream then entered a flash separator. In the separator gaseous products were separated from solid and liquid products. The gas passed a gasometer which continuously measured the volume of produced gas. The latter can optionally be conducted through a gas sample tube in order to take gas samples at different intervals during the experiment. When the gas flow showed less than 5 % deviation of a minimum of three measurements within 60 min, the stationary state was claimed to be reached. Several liquid samples (including solid particles) were taken throughout the whole experiment by emptying the flash separator via a valve at the bottom of the container and were analysed after extraction with GC-FID.

### **3 Results and discussion**

The simplified reaction model in Fig. 1 illustrates the proposed main reaction pathways within the reaction system with a focus on the reactions from lignin to monomeric aromatics and includes additional pathways characteristic to the experimental system. Our analysis shows that lignin depolymerizes quickly in ethanol and to formation primary phenolic products, which in due course undergo further deoxygenation reactions. The influence of ethanol is largely seen in an improved solubility of both the polymer and its reaction products. In addition, ethanol is seen to act as a mild alkylation reactant, which could be one possible way of producing hindered phenols for fuel applications. Rate constant analysis showed that hydro-deoxygenation reactions are fast in comparison to competing gasification and repolymerization processes. This shows the necessity to increase the speed of the consecutive demethoxylation and dehydroxylation reactions, also to counteract repolymerization reactions which were shown to be mainly occurring from oxygenated species, such as catechols. The hydrogen produced by the thermal degradation of formic acid, although rapidly consumed in batch operation, is believed to largely counteract these undesired reactions. Analysed and quantified key-components were lumped where possible to simplify the model and generalize trends based largely on the structural similarities between the single components. Supported by delplot analysis [1] our experiments with wheat straw lignin

showed that 4-ethylphenol is produced as a primary product from depolymerization rather than by a degradation pathway including the consecutive reactions from syringol to guaiacol and catechol. Guaiacol (Methoxyphenol compound class) has been stipulated as one of the key intermediates that forms phenols and catechols from lignin. Those ranks were obtained by delpot analysis [1]. The main reactions of the characteristic substituents of this compound class within our analysis are the de-methanisation to give catechol ( $k_2$ ), the hydrolysis in the presence of  $H_2O$  to yield methanol and catechol and the loss of  $CO$  to yield phenol. The differential equations for reaction pathways involving monomeric units were devised to be consistent with expected chemical reactions taking place under given conditions. The scheme in Fig 1 is comprised of a number of  $l$  defined (lump) components and  $n$  reaction pathways. For each reaction pathway a rate coefficient is defined. The reaction order is set to one for all reactions. The model shows the considered pathways between the different phenolic lumps and global bulk.

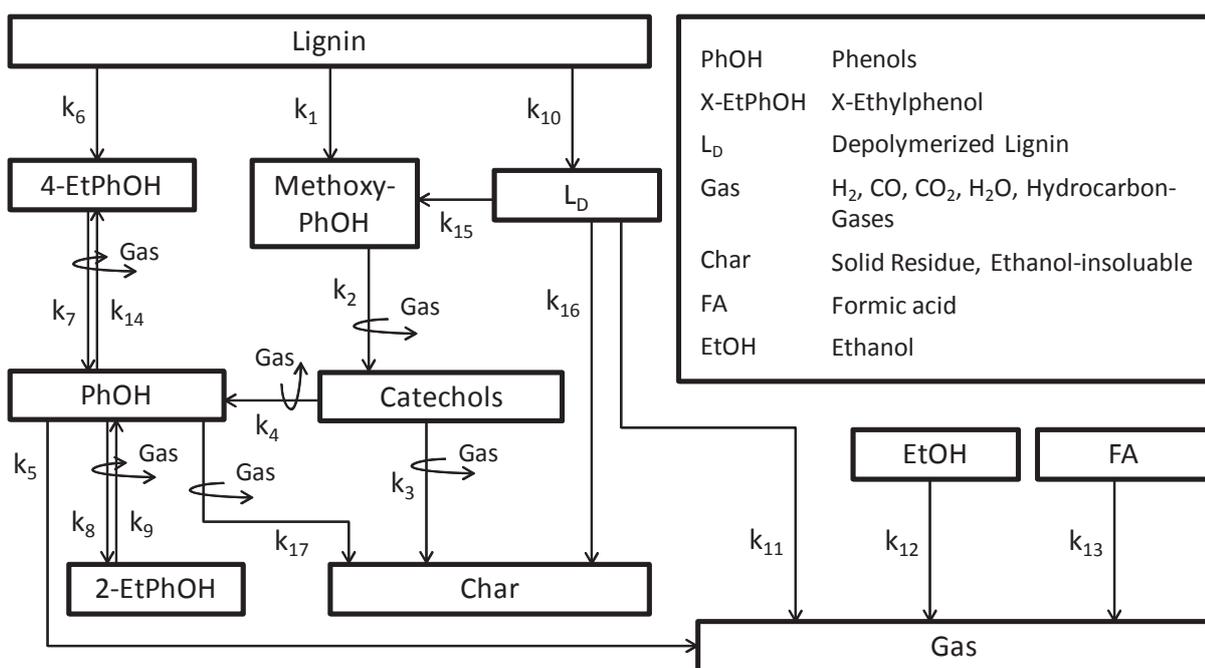


Fig 1: Scheme of main reaction participants and pathways of the depolymerisation of wheat straw lignin[1]

Figure 2 shows the model fit of experimental yields of key phenolic compounds from batch-experiments at  $360^\circ C$ . The reaction coefficient of the degradation of guaiacol ( $k_2$ ) under pyrolytic conditions (circa.  $0.0084 \text{ min}^{-1}$ ) obtained by Vuori [11] is comparable to the value calculated within the fit of this model ( $0.0087 \text{ min}^{-1}$ ).

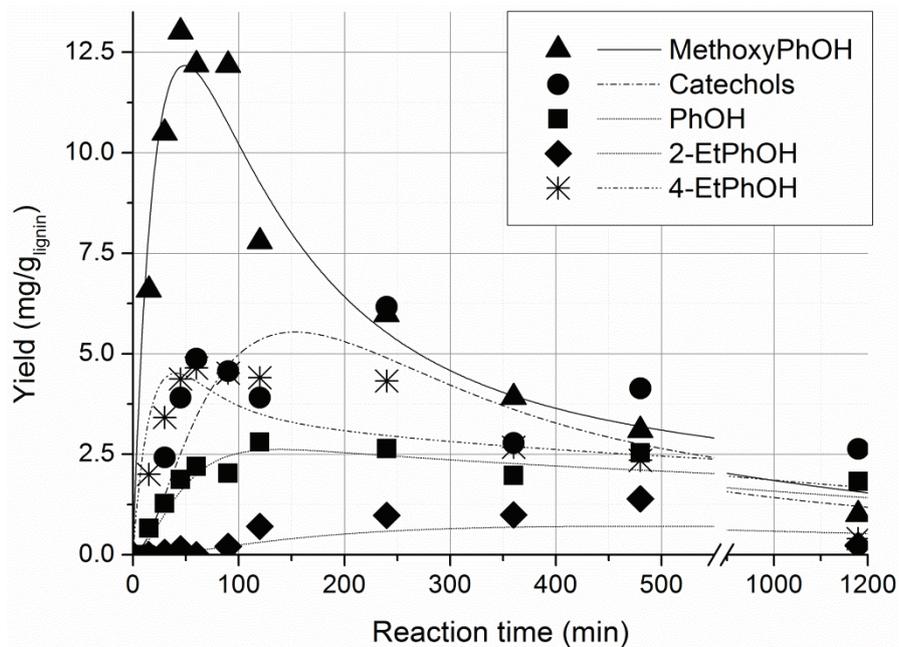


Fig 2: model fit of experimental yields of key phenolic compounds from batch-experiments at 360°C

The good agreement of one of the calculated rate coefficients with those found in literature for similar reactions show that the model is not only a mathematical method for the simulation of experimentally determined values, but also sensible in respect to the chemistry of lignin degradation. Furthermore, the accurate model fit to the experimental yields of the continuous mode experiments in the stirred tank reactor, shown in Fig 3, supports and validates the applied reaction model.

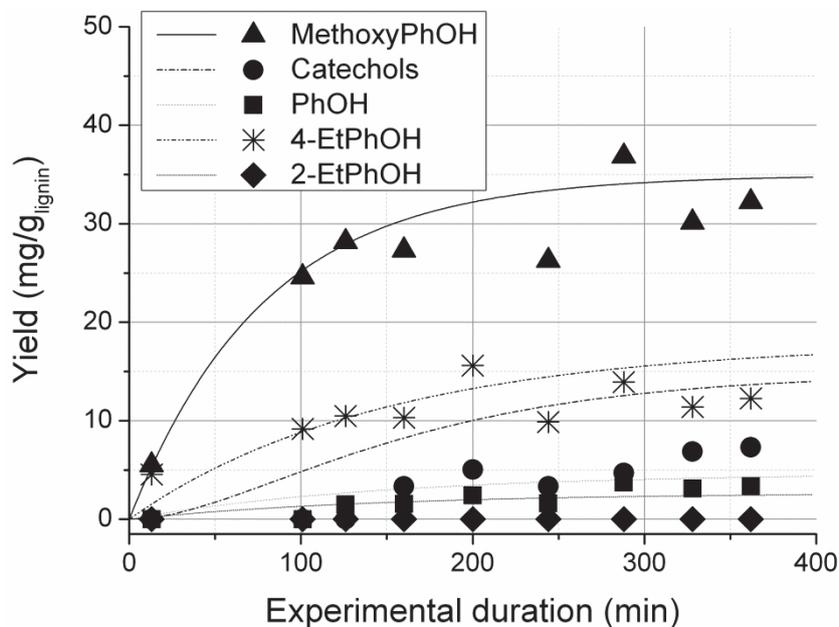


Fig 3: model-fit of phenolic lumps and their measured quantities for CSTR experiment conducted at 380°C and a mean residence time of 140 min

A sensitivity analysis for the model for the continuous and the batch experiments show that more or less the same reactions are active, but some differences can be found for the sensitivity of char.

In summary we can say that the evaluated reaction model is a useful tool to design a process for phenol recovery from lignin in ethanol. With some alterations concerning the influence of ethanol and the alkylation reaction the model seems also to be applicable to the hydrothermal conversion of lignin. Future work will go on that topic.

## Literature

- [1] Gasson, J.; Forchheim, D.; Sutter, T.; Hornung, U.; Kruse, A.; Barth, T. *Modeling the lignin degradation kinetics in a ethanol / formic acid solvolysis approach - Part I: Kinetic model development. Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, *accepted*.
- [2] Zakzeski, J.; Bruijninx, P.; Jongerius, A.; Weckhuysen, B. *The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. Chem. Rev.* 2010, *110*, 3552–3599.
- [3] Kleinert, M.; Barth, T. *Towards a lignin-cellulosic biorefinery: Direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched biofuel. Energy Fuels* 2008, *22*, 1371–1379.
- [4] Gasson, J.R.; Kleinert, M.; Barth, T.; Forchheim, D.; Sahin, E.; Kruse, A.; Eide, I. *In Proceedings of the 18th European Biomass Conference, Lignin Solvolysis: Upscaling of the Lignin-to-Liquid Conversion Process towards Technical Applicability, 10-13, Lyon, 2010.*
- [5] Allan, G.; Matilla, T. *In Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reaction, 1st ed.; Sarkanen, K., Ludwig, C., Eds.; Wiley Interscience, New York, USA, 1971; pp 575–596.*
- [6] Kamm, B.; Kamm, M. *Principle of biorefineries. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2004, *64*, 137–145.
- [7] Kleinert, M.; Barth, T. *Phenols from lignin. Chem. Eng. Technol.* 2008, *31*, 736–745.
- [8] Bozell, J.; Holladay, J.; Johnson, D.; White, J. *Top Value-Added Chemicals from Biomass; 2007.*
- [9] Mohan, D. *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. Energy Fuels* 2006, *20*, 848–889.
- [10] Pandey, M.; Kim, C. *Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods. Chem. Eng. Technol.* 2011, *34*, 29–41.
- [11] Vuori, A. *Pyrolysis studies of some simple coal related aromatic methyl esters. Fuel* 1986, *65*, 1575–1583.

# Perspektiven der Biomasse im Mobilitätssektor

## Ein techno-ökonomischer Vergleich der Verwendung von Strom, SNG und FT-Diesel für den Pkw-Antrieb

Oliver Hurtig, Ludwig Leible und Ulrich Spicher\*

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse,  
\*Institut für Kolbenmaschinen*

76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: [oliver.hurtig@kit.edu](mailto:oliver.hurtig@kit.edu), Telefon: +49(0)721/608-26875

### 1 Einleitung und Problemstellung

Der Straßenverkehr beruht heutzutage fast ausschließlich auf dem Primärenergieträger Erdöl. Neben der Abhängigkeit von Importen sind dabei insbesondere die negativen Umweltauswirkungen fossiler Kraftstoffe problematisch, was neben der Minderung des Verbrauchs und der Emissionen von Otto- und Dieselmotoren alternative Kraftstoffe und Antriebe interessant macht.

Zur Bewertung dieser alternativen Kraftstoffe und Antriebe ist eine ganzheitliche Betrachtungsweise wichtig, bei der alle relevanten Stoffströme und Kosten berücksichtigt werden, um einen fairen Vergleich zu ermöglichen. Durch das Erfassen aller Stoffströme von der Quelle des Energieträgers bis zum Rad (die sogenannte „well-to-wheel“-Betrachtung) sowie von der Pkw-Herstellung über die Wartung bis zur Entsorgung (Lebenszyklusanalyse) werden die tatsächlichen Umweltauswirkungen sichtbar. Auf dieselbe Weise werden durch Berücksichtigung aller Kosten für die Pkw-Anschaffung, den Unterhalt und den Kraftstoffverbrauch die Mobilitätskosten vergleichbar.

Eine Gruppe alternativer Kraftstoffe, der in letzter Zeit wieder viel Beachtung geschenkt wurde, sind Kraftstoffe aus Biomasse. Neben den aktuell schon im Einsatz befindlichen Biokraftstoffen wie Ethanol und Biodiesel (bei denen nur Teile der speziell zur Biokraftstoffproduktion angebauten Pflanzen genutzt werden) sowie der Stromerzeugung aus Biomasse wird zunehmend nach Möglichkeiten gesucht, aus biogenen Rest- und Abfallstoffen Kraftstoffe herzustellen, wie z.B. Substitute Natural Gas (SNG) oder Fischer-Tropsch (FT)-Diesel, die aus allen Pflanzenteilen erzeugt werden können und die die gleichen Eigenschaften wie fossile Kraftstoffe (Erdgas, Diesel) besitzen [1].

Das hier vorgestellte Promotionsvorhaben soll einen Beitrag zur Beantwortung der übergeordneten Fragestellung liefern, wie die energetische Nutzung von Biomasse für die

Mobilität im Pkw-Bereich unter technischen, ökonomischen und umweltrelevanten Gesichtspunkten am effizientesten umgesetzt werden kann.

Als Sekundärenergieträger aus Biomasse werden hierbei Strom, SNG und FT-Kraftstoff aus Waldrestholz betrachtet. Jede der drei Alternativen ist zusätzlich mit einer fossilen Referenz zu vergleichen. Strom aus Biomasse wird mit Strom aus dem deutschen Strommix verglichen, FT-Kraftstoff mit erdölstämmigem Diesel und SNG mit Erdgas. In Abb. 1 sind die Bereitstellungsketten für diese Kraftstoffe dargestellt.

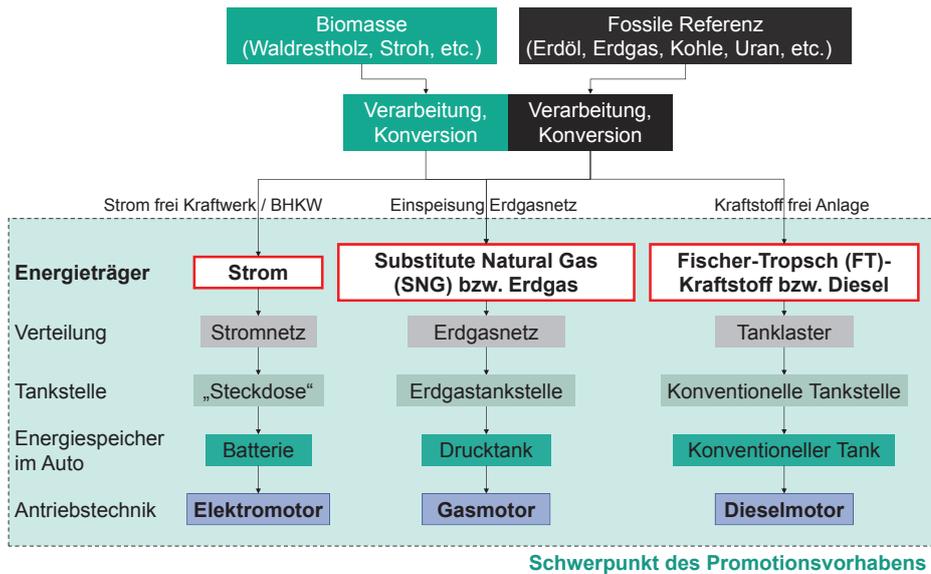


Abb. 1: Ausgewählte Kraftstoffe und deren Bereitstellungsketten

Ausgehend von den für das Basisjahr 2011 recherchierten Daten werden zwei Zeithorizonte betrachtet: 2020 und 2035 (vgl. Abb. 2). Auf diese Weise können die noch nicht in Serie verfügbaren Technologien berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang wird beispielsweise davon ausgegangen, dass bis 2020 die jährlichen Zulassungen von Elektroautos 100.000 Pkw nicht überschreiten [2] und Vergasungs-Anlagen zur Bereitstellung von SNG frühestens ab 2015 die Marktreife erlangen [3]; FT-Anlagen voraussichtlich noch später. Für alle drei untersuchten Zeitpunkte bzw. Zeithorizonte wird jeweils die Anschaffung eines Pkw sowie die Nutzung über die gesamte Pkw-Lebensdauer und dessen Entsorgung modelliert.

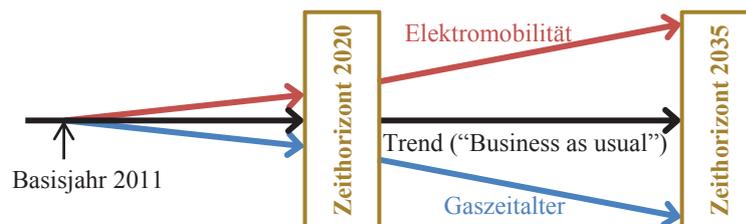


Abb. 2: Untersuchungszeitpunkte und Entwicklungslinien

## 2 Fahrzeugtypen

Um definieren zu können, welche Pkw und welche Nutzungsszenarien für die Untersuchungen maßgeblich sind, ist es wichtig, das heutige Mobilitätsverhalten zu kennen. Hierzu wurden die Ergebnisse der Studie „Mobilität in Deutschland 2008“ [4] zur Pkw-Nutzung analysiert und zugrunde gelegt.

Aus dieser Studie ist zu entnehmen, dass fast die Hälfte der Fahrten für den Weg zur Arbeit oder für Einkäufe getätigt wird und somit dem Typ „Pendlerfahrten“ zuzuordnen ist.

Die Analyse der Wegelänge und Anzahl der Wege pro Tag zeigt, dass das Nutzungsverhalten sehr unterschiedlich ist. Auf der einen Seite werden häufig kurze Strecken zurückgelegt:

- Die durchschnittliche Wegelänge beträgt 14,7 km
- 99 % aller Wege sind kürzer als 140 km
- Die durchschnittliche täglich gefahrene Distanz beträgt 50 km

Auf der anderen Seite spielen Langstrecken ebenfalls eine wichtige Rolle:

- Wege mit über 140 km Länge sind für 20 % aller gefahrenen Kilometer verantwortlich
- Fünf Prozent aller mobilen Deutschen fahren durchschnittlich pro Tag mehr als 200 km

Das durchschnittliche Mobilitätsverhalten lässt sich somit vereinfachend wie folgt beschreiben: ein großer Teil der zurückgelegten Wege ist kürzer als 140 km und dient dem Weg zur Arbeit oder dem Einkauf, mit einem dynamischen Geschwindigkeitsprofil hauptsächlich im Bereich < 100 km/h, während ein weiterer wichtiger Teil Langstrecken mit höheren Geschwindigkeiten sind. Die Anzahl an Langstrecken ist zwar geringer, aufgrund ihrer Länge machen sie aber trotzdem 20 % aller gefahrenen Kilometer aus.

Aufgrund dieses Mobilitätsverhaltens und basierend auf den Neuzulassungs-Statistiken [5] wurden zwei Fahrzeugtypen definiert, anhand derer die Untersuchungen durchgeführt wurden: ein kleines „Pendlerauto“, das hauptsächlich für kurze Strecken verwendet wird, und ein größeres „Allzweckauto“, das wie die meisten heutigen Pkw für alle Strecken eingesetzt werden kann. Für diese beiden Autotypen wurden ausgehend von ihrem Nutzungsprofil die in Tabelle 1 dargestellten Mindestanforderungen und Jahresfahrleistungen definiert.

	Jahresfahrleistung	Mindestanforderung an		
		Reichweite	Höchstgeschwindigkeit	Platzangebot
Einheit	km/Jahr	km	km/h	
<b>Pendlerauto</b>	12.000	140	130	4 Sitze
<b>Allzweckauto</b>	18.000	400	160	5 Sitze + Gepäck

Tab. 1: Definierte Jahresfahrleistung und Anforderungen an die Pkw-Typen, basierend auf [4], [6]

Basierend auf diesen Anforderungen wurden für alle drei Kraftstoffvarianten Pkw für das Jahr 2011 ausgesucht und anhand dieser das erstellte Modell validiert. Anschließend wurden anhand der Entwicklungslinien (vgl. Abb. 2) die Ergebnisse für die Jahre 2020 und 2035 berechnet.

### 3 Ausgewählte Ergebnisse

Aus Platzgründen werden hier nur ausgewählte Ergebnisse für die heutige Situation dargestellt, davon ausgehend, dass alle biogenen Kraftstoffe verfügbar sind. In Abb. 3 sind exemplarisch die jährlichen Kosten des 2011 angeschafften Allzweckautos dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass der größte Anteil der Kosten durch die Abschreibung des Pkw entsteht. Zusammen mit den Fixkosten (Versicherung, Wartung, Reparatur) resultieren so für alle Kraftstoffvarianten mindestens 75 % der Kosten ohne Steuer. Der Kraftstoffverbrauch verursacht maximal ein Viertel der anfallenden Gesamtkosten.

Der auffälligste Unterschied bei den Varianten des Allzweckautos wird bei der Abschreibung ersichtlich. Da die Batterie noch sehr teuer ist, schneidet hier das Elektroauto sehr ungünstig ab. Hinzu kommen die hohen Fixkosten, aufgrund des berücksichtigten Batteriewechsels. Beim Vergleich der fossilen Kraftstoffe fällt auf, dass Erdgas günstiger ist als Diesel. Die biogene Kraftstoffvariante ist jeweils um ca. 10 % teurer als die fossile (bis auf Strom).

Für die weitere Untersuchung scheint es also wichtig, den Unterschied der Fahrzeugkosten zwischen Elektroauto und Auto mit Verbrennungsmotor sowie den Unterschied der Kosten biogener Kraftstoffe im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen noch differenzierter zu berücksichtigen.

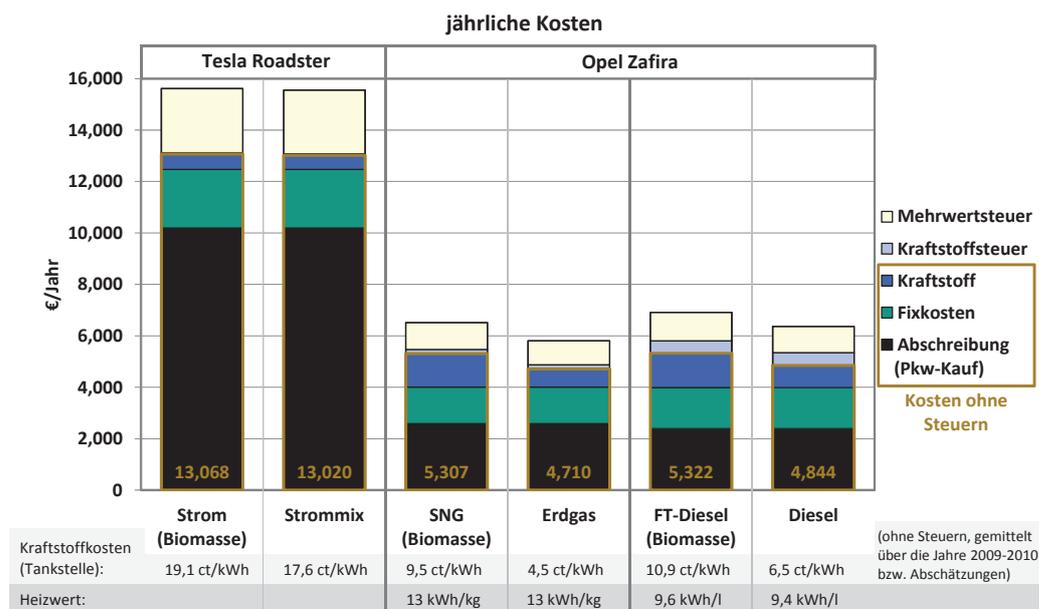


Abb. 3: Jährliche Kosten des Allzweckautos 2011, Berechnungen basierend auf [7-12]

Bei den Analysen zu den Treibhausgas (THG) -Emissionen des Allzweckautos wurden die drei Phasen „Pkw-Herstellung, -Wartung und -Entsorgung“, „Kraftstoffherstellung und -Transport sowie Betankung“ und „Nutzungsphase“ unterschieden (siehe Abb. 4).

Es fällt auf, dass die Herstellung, Wartung und Entsorgung eines Elektroautos mehr THG-Emissionen verursacht als für einen Pkw mit Verbrennungsmotor. Beim Elektroauto wurde davon ausgegangen, dass eine Ersatzbatterie im Laufe der Nutzungsphase benötigt wird.

Die THG-Bilanz der Energieträger aus Biomasse schneidet deutlich besser ab als die der fossilen Referenzen. In jedem Fall wird eine Reduktion der Emissionen um mindestens 65 % erzielt. Allerdings liegen hierbei drei wichtige Annahmen zugrunde. Erstens wird davon ausgegangen, dass die biogenen Kraftstoffe energieautark produziert werden, d.h. dass die komplette Energie zur Umwandlung von Biomasse in Kraftstoff durch Biomasse bereitgestellt wird. Zweitens wurde CO<sub>2</sub>, das während der Kraftstoffherstellung und der Nutzungsphase emittiert wird, nicht zu den THG-Emissionen gezählt, da die gleiche Menge vorher durch die Biomasse aus der Luft aufgenommen wurde. Und drittens werden keine zusätzlichen Emissionen durch den Biomasseanbau berücksichtigt, da davon ausgegangen wird, dass nur biogene Rest- und Abfallstoffe genutzt werden.

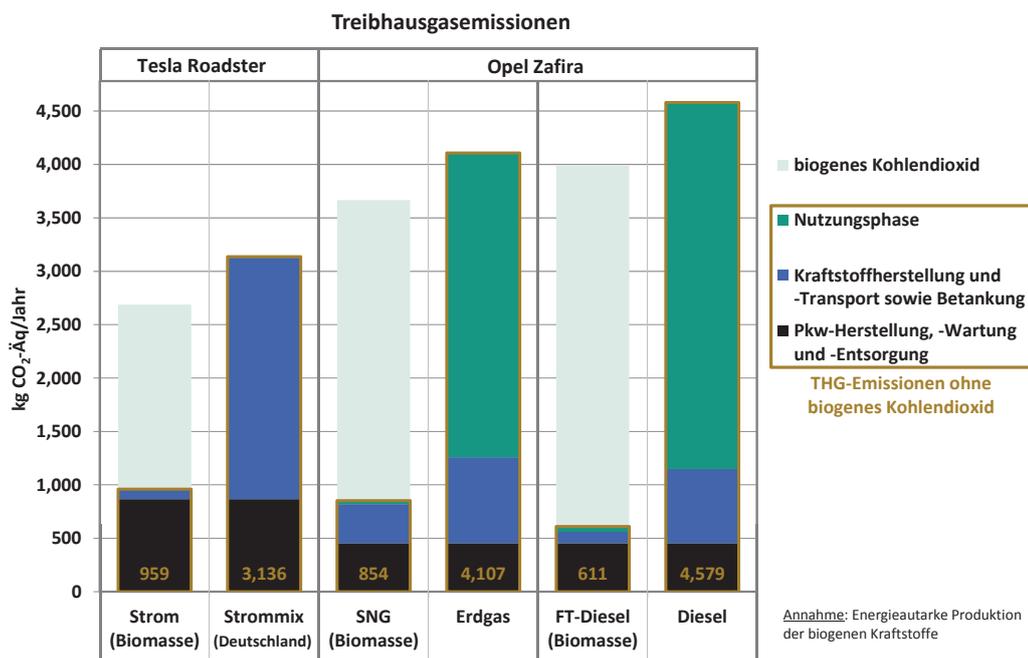


Abb. 4: Jährliche THG-Emissionen des Allzweckautos 2011, Berechnungen basierend auf [9], [12-13]

Aus diesen Ergebnissen können THG-Minderungskosten im Vergleich zu Diesel berechnet werden, die ein Maß dafür sind, wie kosteneffizient THG eingespart werden können. Es ergibt sich folgendes Bild: während beide Elektrofahrzeuge Minderungskosten von über 2.000 €/t CO<sub>2</sub>

aufweisen, sind SNG und FT-Diesel mit ca. 120 €/t CO<sub>2</sub> in einer für den Pkw-Bereich sehr akzeptablen Größenordnung. Da Erdgas nicht nur weniger THG-Emissionen verursacht sondern auch günstiger als Diesel ist, entstehen hier sogar negative THG-Minderungskosten.

## 4 Fazit

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass Elektroautos aktuell und auf absehbare Zeit ökonomisch nicht konkurrenzfähig sind und eine sehr teure Variante zur Reduzierung von THG-Emissionen darstellen. SNG und FT-Diesel könnten durch Steuerermäßigungen schon ähnliche Kosten erreichen wie Erdgas und Diesel. Die günstigste Alternative, THG-Emissionen zu verringern, stellt allerdings Erdgas mit negativen THG-Minderungskosten dar. Durch zukünftige Entwicklungen – insbesondere bei den Preisen der Primärenergieträger und der Traktionsbatterien – werden sich diese Verhältnisse aber ändern. Dies wird in der Dissertation noch genauer untersucht.

## Literaturverzeichnis

- [1] L. Leible, S. Kälber, G. Kappler, L. Eltrop, M. Stenull, J. Lansche, N. Poboss, B. Stürmer, T. Kelm und W. Köppel. *Perspektiven für Bio-Erdgas. Teil I: Bereitstellung aus nasser und trockener Biomasse. BWK 64 (5), 21-27.* 2012
- [2] Fraunhofer IAO und PriceWaterhouseCoopers. *Elektromobilität - Herausforderungen für Industrie und öffentliche Hand.* 2010.
- [3] Deutsche Energie-Agentur GmbH. *Biogaseinspeisung - die intelligente Lösung für die Zukunft.* Berlin, 2010.
- [4] infas und DLR. *Mobilität in Deutschland 2008 – Ergebnisbericht.* Bonn und Berlin, 2010.
- [5] KBA. *Fahrzeugzulassungen - Bestand: Emissionen, Kraftstoffe.* 2009.
- [6] Statistisches Bundesamt. *Pendler Jahresvergleich.* 2007. Online: <http://alturl.com/5ffsp>. [Zugriff: 4. Juli 2012]
- [7] auto motor und sport. *Opel Zafira Kaufberatung: Die beste Ausstattung für den Opel-Van.* 2010. Online: <http://alturl.com/ioxco>. [Zugriff: 4. Juli 2012]
- [8] L. Leible, S. Kälber, G. Kappler, S. Lange, E. Nieke, P. Proplesch, D. Wintzer, und B. Fürniß. *Kraftstoff, Strom und Wärme aus Stroh und Waldrestholz: eine systematische Untersuchung.* Karlsruhe, 2007.
- [9] Opel. *Opel Zafira - Preise, Ausstattungen & technische Daten.* 2011.
- [10] S. Rönsch, F. Müller-Langer, und M. Kaltschmitt. *Produktion des Erdgassubstitutes Bio-SNG im Leistungsbereich um 30 MWBWL - Eine techno-ökonomische Analyse und Bewertung. Chemie Ingenieur Technik, Bd. 81, Nr. 9, S. 1417–1428.* 2009.
- [11] Spritmonitor.de. *Verlauf der Kraftstoffpreise.* 2012. Online: [http://www.spritmonitor.de/de/verlauf\\_der\\_kraftstoffpreise.html?timerange=0](http://www.spritmonitor.de/de/verlauf_der_kraftstoffpreise.html?timerange=0). [Zugriff: 4. Juli 2012]
- [12] Tesla Motors. *Roadster Leistungsmerkmale und Spezifikationen.* 2011. Online: [http://www.teslamotors.com/de\\_DE/roadster/specs](http://www.teslamotors.com/de_DE/roadster/specs). [Zugriff: 4. Juli 2012]
- [13] R. Hischier, B. Weidema, H. J. Althaus, C. Bauer, G. Doka, R. Dones, et al. *Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods, Ecoinvent report No. 3, v2, 2, Dübendorf, CH,* 2010.

# Inkjet printing of catalyst layers into microchannels for direct DME synthesis

Seungcheol Lee, Wenjin Ding, Aswani Kumar Mogalicherla, Peter Pfeifer, Roland Dittmeyer

Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Micro Process Engineering, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, E-mail: seungcheol.lee@kit.edu, Telephone: +49(0)721/608-23044

## 1 Introduction

Current fossil energy carriers like petroleum, coal, and natural gas need to be substituted in the long term with sustainable energy carriers due to depletion of resources, environmental pollution, and global warming. Dimethyl ether (DME) produced from biomass (or stranded natural gas) has been receiving much attention as a promising renewable fuel for the near future. For decentralized production of DME from syngas we aim at the development of novel core-shell catalysts combined with micro reaction technology for higher selectivity and process intensification i.e. conducting the required reaction steps, methanol synthesis (eq. 1) and methanol dehydration (eq. 2), *directly* in a single compact and highly efficient reactor. One method to introduce the catalytic materials into microchannel reactors based on ink-jet printing is described in this paper.



As the two different reaction processes take place in one reactor on two different catalysts i.e. two different catalytic sites, arrangement of the two catalysts can influence reaction effectiveness and performance of the catalysts due to mass transport to the sites and the local concentrations. We propose two kinds of catalyst arrangements in the microchannel reactor; double layers of catalysts on the reactor walls and core-shell particles (fig. 1). Core-shell particles are a double layer of two catalysts in itself. Hence, core-shell particles can be applied in the reactor as a packed-bed i.e. can be filled in the reactor as powder. In contrast, the double layer on the microchannel wall can be established by sequential coating of the two catalysts. Methanol synthesis catalyst is coated and then methanol dehydration catalyst is coated on top of that. Both layers should be thin enough to avoid mass transfer limitation in the individual catalyst and through the dehydration catalyst to the methanol synthesis catalyst. Moreover, uniform thickness of a catalyst layer and homogeneous defect free coating are significant for catalytic reactions in microchannel reactors, since mass transfer and heat transfer in microchannel would be affected

and broadening of the residence time distribution would be caused by irregular catalyst layers [1]. Several coating methods for microchannels such as wash-coating and chemical vapor deposition have been proposed over the years [1], but more precise and reproducible ways are required. In this sense we would like to apply inkjet printing technology for catalyst coating into microchannels.

In this paper, a preliminary study of inkjet printing for catalyst coating is described. Ethylene glycol as a test ink was used to investigate droplet generation in the printing nozzle. Ethanol based Cerium-sol was further printed into microchannels and the surface coating was investigated after drying the layer.

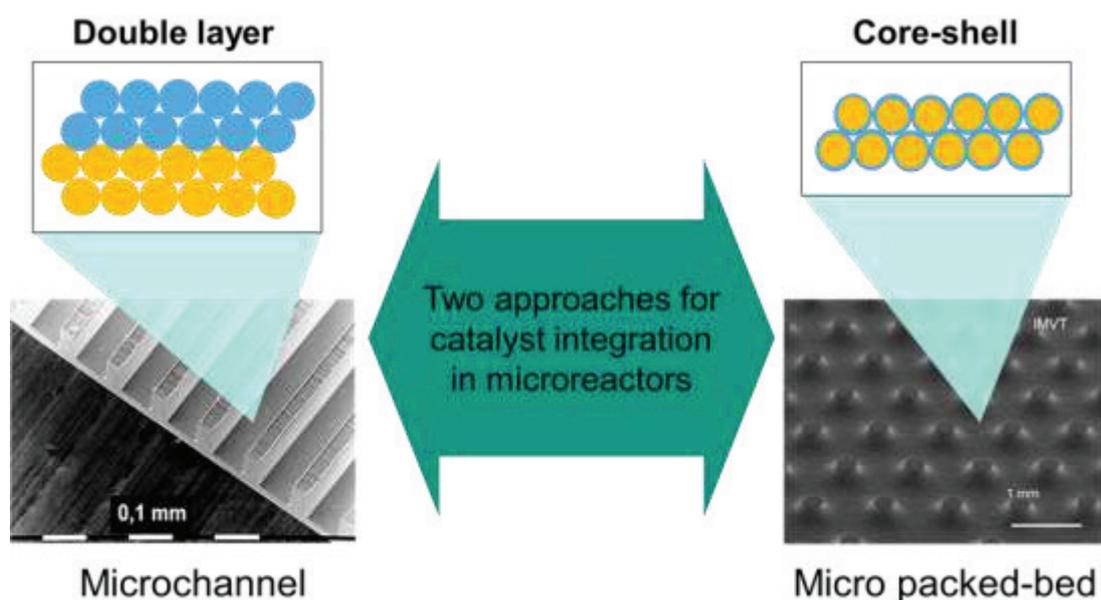


Figure 1. The two concepts of catalyst integration in microchannel reactors for direct synthesis of DME.

## 2 Experiment

The Printing System Autodrop Compact (microdrop Technologies GmbH) was used for inkjet printing. The MD-K-140 piezo dispenser was applied to generate the droplets. The nozzle diameter is 100  $\mu\text{m}$ . A CCD camera captured the droplet images. The printing conditions of ethylene glycol are described in table 1. Ethanol based Ce-sol was taken as a model catalyst for microchannel printing and its printing conditions can also be found in table 1.

Ink	Nozzle Temperature (°C)	Holding Pressure (mbar)	Voltage (mV)	Frequency (Hz)	Pulse Length (μs)	Delay (μs)
Ethylene glycol	31	-10	80 – 100	100	40	10
Ce-sol	30	-7	67	-	17	5

Table 1. Printing conditions of ethylene glycol and Ce-sol into microchannels.

In each channel, 395 droplets were deposited at an interval of 200 μm. Printed microchannel foils were dried at room temperature for one day and surface images were taken by scanning electron microscope (SEM).

### 3 Results and discussion

The inkjet printer produces a droplet by the piezo electric dispenser. A certain electrical energy, i.e. a certain voltage for a certain pulse length is applied to the dispenser and the piezo device pushes out ink through the nozzle. By changing the voltage applied to the piezo dispenser, the velocity can be changed. We investigated the droplet generation with ethylene glycol which is one of the most common ink materials. Fig. 2 shows a series of pictures of droplet formation from the dispenser nozzle taken at different time after drop initiation. The dispensed ink from the nozzle forms a real spherical droplet under the conditions applied (table 1) and falls down onto the substrate. Using improper ink or inappropriate operating conditions produces satellite droplets, a non-dispensing operation (drops are not detaching from the nozzle surface), or spraying.

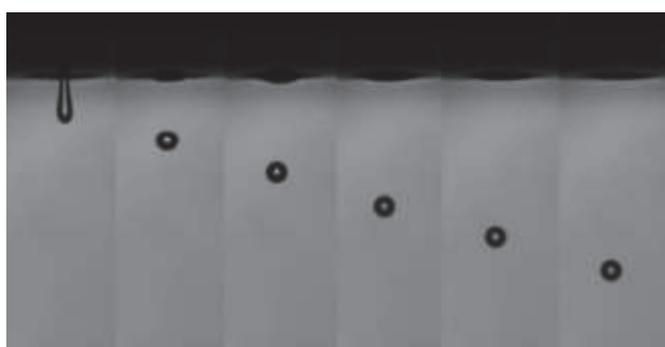


Figure 2. Images of a droplet formation of ethylene glycol.

The droplet diameter was further measured as a function of the voltage. The droplet diameter varies but there is no trend of change. The diameters are ranging artificially between 75 and 85 μm (fig. 3). When ethanol based Ce-sol was used, the mean diameter was 57 μm. Although the

applied voltages for Ce-sol were slightly lower than the ones for ethylene glycol, we can presume that the droplet diameter depends more on the ink properties than on the voltage.

The relation between the droplet velocity and the voltage was also investigated. Fig. 4 shows that the velocity is proportional to the voltage. The optimum jetting range was found between 85 and 95 mV for generation of a stable droplet from ethylene glycol. Outside of this range, the droplet generation was not stable in long time operation or incorrect jetting, spraying or producing satellite droplets took place. Since the velocity also influences the droplet behavior in cavities of the substrate [2] it becomes clear that ink properties have to be adjusted with respect to the optimum jetting velocity to guarantee a good distribution of catalyst inside the microchannels.

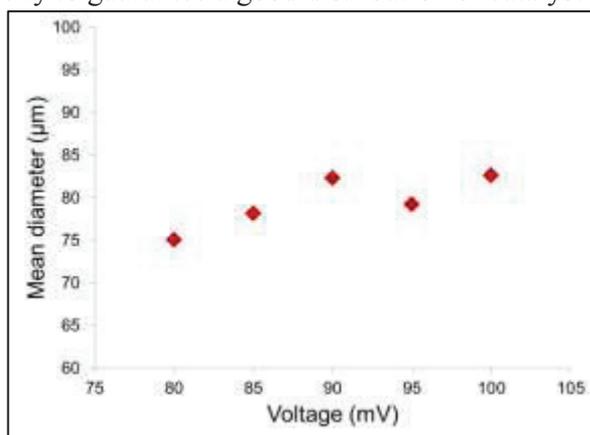


Figure 3. The mean diameter of the ethylene glycol droplets as a function of voltage.

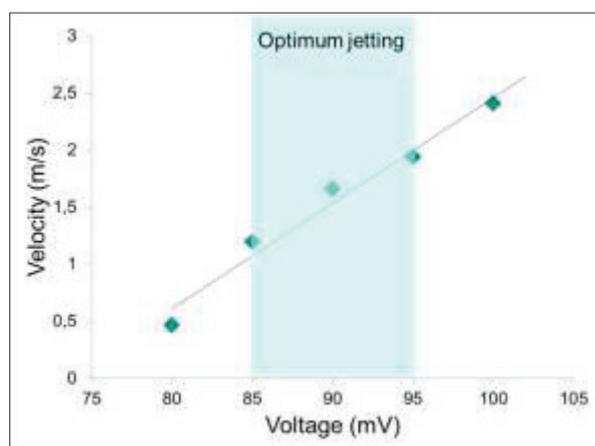


Figure 4. The velocity of the ink droplet as a function of voltage.

Fig. 5 shows the Ce-sol coated in the microchannel. The microchannel was smoothly coated by the Ce-sol. The magnified image reveals a particle layer on the surface. Ce-sol is selectively deposited only in the channel. However, composition and coating thickness cannot be estimated from these SEM images. More characterization, e.g. by investigating cross cuts, is required to further detail the coating quality.

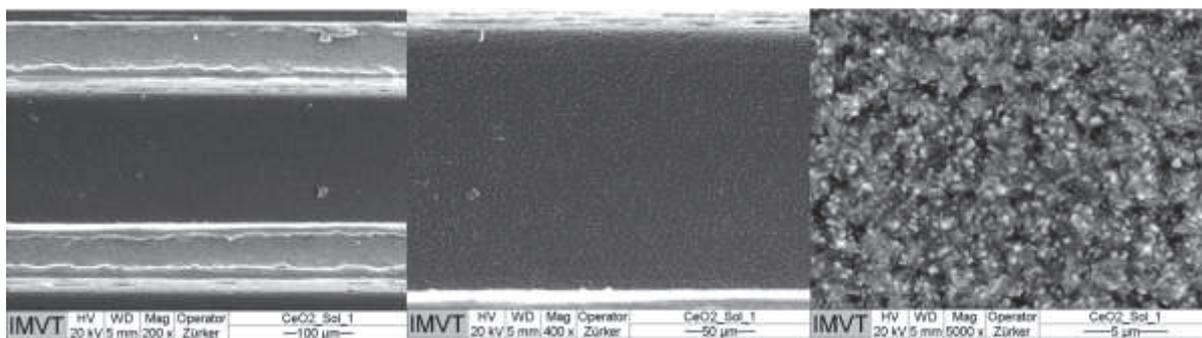


Figure 5. SEM images of Ce-sol printed into microchannels with increasing magnification from left to right. Droplet diameter = 57.47  $\mu\text{m}$ , Voltage = 67 mV, Velocity = 0.56 m/s.

## 4 Summary

We have demonstrated that inkjet printing is applicable to selective coating of microchannels. However, further studies on catalyst ink formulation and optimization of printing parameters should be accomplished. The current focus here is on using catalyst nanoparticles from flame spray pyrolysis as well as nano-sized core-shell particles. Afterwards the mass transport and reaction performance of the double layers and core-shell particle coatings will be elucidated via simulations and experiments.

## References

- [1] P. Pfeifer, Application of Catalysts to Metal Microreactor Systems, in: V. Patel (Ed.) Chemical Kinetics, InTech, 2012, pp. 325-344.
- [2] E. Tekin, P.J. Smith, U.S. Schubert, Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles, *Soft Matter*, 4 (2008) 703-713.



# Mitverbrennung von Solid Recovered Fuels mit hohem biogenen Anteil einer Rostfeuerung

Dipl.-Ing. Piotr Nowak, Dr.-Ing. Hans-Joachim Gehrman, Prof. Dr.-Ing. Helmut Seifert,  
Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Chemie,  
E-mail: piotr.nowak@kit.edu, Telefon: +49(0)16096933138

## 1 Einleitung

Biogene Brennstoffe werden in Deutschland überwiegend in Monoverbrennungsanlagen je nach Leistungsklasse mit elektrischen Wirkungsgraden von bis zu 27 % häufig im reinen Verstromungsmodus energetisch verwertet. Deutliche Effizienzsteigerungen sind nur bei der Mitverbrennung in Kraftwerksprozessen mit hohen Dampfparametern bzw. in Kraft-Wärmekopplungsanlagen (KWK-Anlagen) möglich.

Ziel des EU-Projektes RECOMBIO [1] ist die nachhaltige Nutzung von aus biogenen und energiereichen Abfällen hergestellten Solid Recovered Fuels (SRF) in energieeffizienten Kraftwerken mit Kraft-Wärme-Kopplung. Regionale Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien und erhöhte Brennstoffflexibilität für Produzenten und Nutzer sprechen neben technischen Aspekten für einen kombinierten SRF-Biomasseinsatz.

Hierzu wurde ein internationales Konsortium von 12 Partnern aus 6 europäischen Ländern gegründet und ab dem 01.01.2010 mit dem Demonstrationsbetrieb der Brennstoffherstellung (BIOBS für Deutschland) und -nutzung in Finnland bzw. Deutschland begonnen [2], [3].

Die Aufgabenteilung im Konsortium stellt sich wie folgt dar:

- REMONDIS: Brennstoffproduktion und Projektkoordination
- RWE Power: Brennstoffeinsatz
- Universität Stuttgart (IFK): Labor-/Technikums-/Kraftwerksmessungen
- Forschungszentrum Karlsruhe (KIT): Labor-/Technikums-/Kraftwerksmessungen
- L&T (Finnland): Brennstoffproduktion
- Stora ENSO (Finnland); Brennstoffeinsatz
- VTT (Finnland): Labor- und Technikumsmessungen
- Metso (Finnland): Additiveinsatz, Korrosion
- TiTech (Norwegen): Optische Sortier- und Analysetechnik (NIR)
- JRC der EU-Kommission (Belgien): Ökobilanzen

- ElTurow/PGE (Polen):           Verbreitung-/Transfer

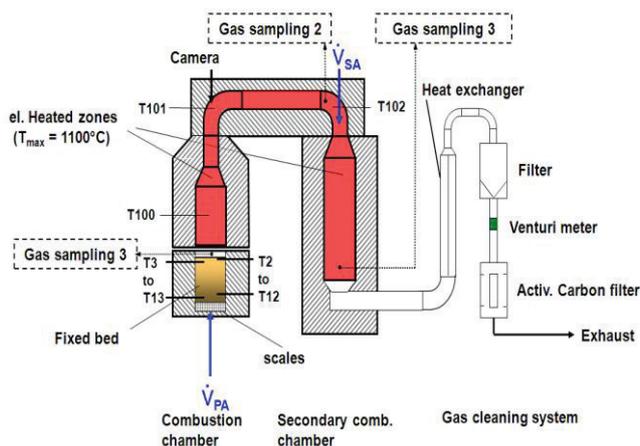
Neben dem erfolgreichen und umweltverträglichem Einsatz der gütegesicherten und CEN-konformen Solid Recovered Fuels im Kraftwerk Wachtberg von RWE wurde eine Demo-Mitverbrennung von gewählten Ersatzbrennstoffen mit Biomassen in der Rostfeuerung TAMARA am KIT durchgeführt.

## 2 Experiment

### 2.1 Brennstofftechnische und verbrennungstechnische Charakterisierung

Vor dem Hintergrund der Mitverbrennung von SRF mit Holzhackschnitzeln in einem Kraft-Wärme-Kopplungsprozess auf einer Rostfeuerung wurden die Brennstoffe SBS<sup>®</sup>1 und BIOBS am KIT im Institut für Technische Chemie über die brennstofftechnischen Eigenschaften hinausgehend hinsichtlich ihrer verbrennungstechnischen Eigenschaften in einem Festbettreaktor charakterisiert. Eine ausführliche Beschreibung der Anlage ist im Schrifttum unter [4] zu finden. Dabei wurde das Mischungsverhältnis zwischen den SRFs und Holzhackschnitzeln (HHS) variiert und das Verbrennungsverhalten mittels unterschiedlicher Kennzahlen beschrieben. Die Kennzahlen erlauben eine erste Abschätzung des Verbrennungsverhaltens der untersuchten Brennstoffe auf einem kontinuierlichen Rost.

Abb. 2 zeigt den entsprechenden Reaktor mit den wesentlichen Kennzahlen.



- Reaktionsfrontgeschwindigkeit  $u_{RF}$

$$u_{RF} = \frac{dh}{dt} \left[ \frac{mm}{min} \right]$$

- Zündrate  $ZR$

$$ZR = u_{RF} \cdot \rho_{BS} \left[ \frac{kg}{m^2s} \right]$$

- Massenumsatzrate  $MUR$

$$MUR = \frac{dm_{BS}}{A_{Rost} \cdot (1 - \xi_{A,BS}) \cdot dt} \left[ \frac{kg}{m^2s} \right]$$

$h$ : Brennbethöhe [mm];  $t$ : Zeit [min];  $\rho_{BS}$ : Brennstoffschüttdichte [ $kg/m^3$ ];  $m_{BS}$ : Brennstoffmasse [kg];  $A_{Rost}$ : Querschnittsfläche Rost [ $m^2$ ];  $\xi_{A,BS}$ : Aschegehalt Brennstoff [-]

Abb. 2 – KLEAA Laborfestbettreaktor mit Kennzahlen

## 2.2 Mitverbrennung von Ersatzbrennstoffen mit Biomasse in der Rostfeuerung TAMARA

TAMARA ist eine halbtechnische Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung und Abwasserreinigung des ITC am KIT, die mit allen wesentlichen Komponenten einer Großanlage mit einer Vorschubrostfeuerung ausgestattet ist. Durch die Anwendung eines gemäß der 17. BImSchV gebauten Gasreinigungssystems ist der Einsatz von einer breiten Auswahl der Abfälle und Ersatzbrennstoffe möglich (Abb. 3). Die Rostanlage hat eine thermische Leistung von 0,5 MW.

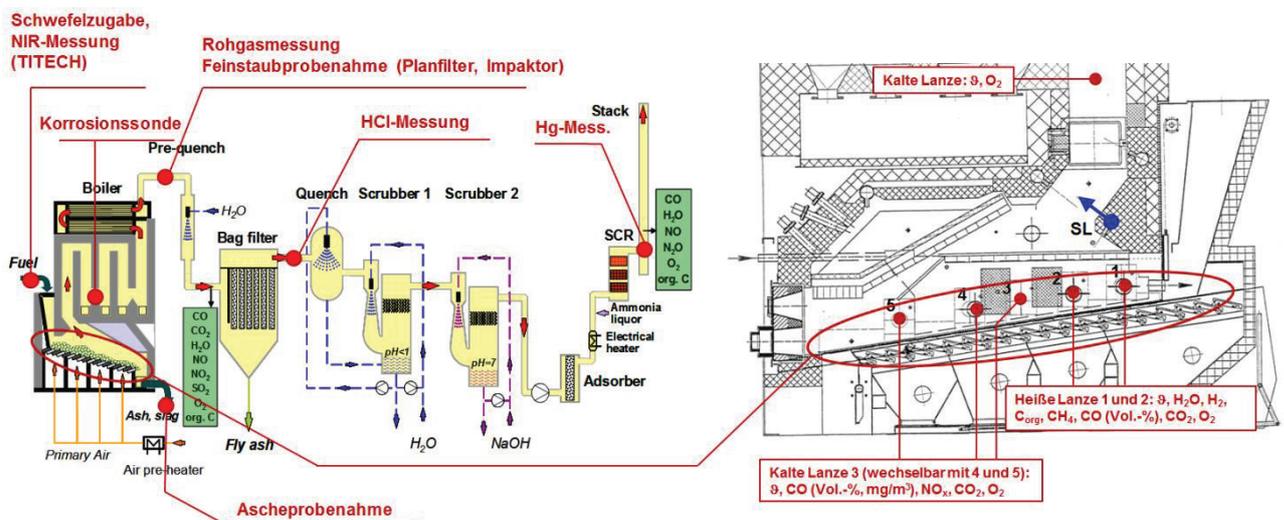


Abb. 3: TAMARA Versuchsanlage und Messstellen

Alle Messungen und Tätigkeiten, die während der im Rahmen des RECOMBIO-Projektes realisierten Messkampagne durchgeführt wurden, sind in der obigen Abbildung rot dargestellt. Neben Versuchseinstellungen zur Validierung des Kennzahlenmodells aus KLEAA mit Brennstoffmischungen von BIOBS und SBS<sup>®</sup>1 mit Holzhackschnitzel waren von besonderem Interesse Versuche von BIOBS und SBS<sup>®</sup>1 ohne und mit Schwefelzugabe, um den Einfluss eines S-reichen Brennstoffes auf die Belagsbildung und Korrosion sowie die Emissionen im Rohgas zu untersuchen. Die Betriebseinstellungen hinsichtlich Luftzahl auf dem Rost und Gesamtluftzahl waren vergleichbar. Das IFK stellte für die Untersuchungen eine Korrosionssonde zur Verfügung. Zur Beschreibung der Belagsbildung und Zusammensetzung wurden an verschiedenen Stellen im Rost und im Kessel Proben entnommen und analysiert.

### 3 Ergebnis

Die Reaktionsfrontgeschwindigkeit im Festbett beschreibt das Fortschreiten der Zündung des Brennstoffes von oben nach unten entgegen der Primärluftströmung. Sie wird mit Hilfe von Thermoelementen ermittelt. Durch Multiplikation mit der Ausgangsschüttdichte des Brennstoffes kann eine Zündrate bestimmt werden, die im direkten Vergleich mit der Massenumsatzrate MUR I den Abbrand in der Hauptverbrennungszone beschreibt. Die MUR II beschreibt den Umsatzverlauf in einer separaten Koksabbrandphase. Abb. 4 zeigt wesentliche Ergebnisse dieser Untersuchungen. Für BIOBS und SBS<sup>®</sup>1 sind im linken bzw. rechten Bild die Zündrate, die Massenumsatzraten in der stationären Verbrennungsphase (MUR I) und während des Koksabbrands (MUR II) für die untersuchten Brennstoffgemische dargestellt.

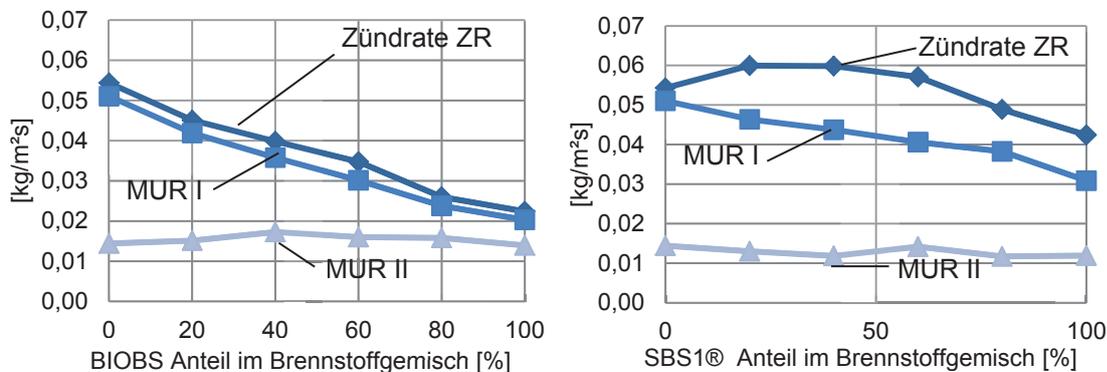


Abb. 4: Zündrate, Massenumsatzrate für BIOBS und SBS<sup>®</sup>1 -Gemische mit Holz hackschnitzel (HHS)

Der in KLEAA eingesetzte BIOBS hatte abweichend von Abb. 1 ein Wassergehalt von 30 Ma.%, SBS<sup>®</sup>1 lag bei 20 Ma.-%, HHS bei 15 Ma.-%. Damit ergab sich eine Differenz im Flüchtigengehalt von BIOBS zu SBS<sup>®</sup>1 bzw. HHS von etwa 10 Ma.-%. Bedingt durch den geringeren Flüchtigengehalt und einer höheren Schüttdichte von BIOBS (240 kg/m<sup>3</sup>) im Vergleich zu SBS<sup>®</sup>1 (140 kg/m<sup>3</sup>) und HHS (160 kg/m<sup>3</sup>) zündet reiner BIOBS deutlich langsamer (ZR bei 100 % BIOBS: 0,02 kg/(m<sup>2</sup>s) im Vergleich zu 100 % SBS<sup>®</sup>1: 0,04 kg/(m<sup>2</sup>s) bzw. HHS: 0,05 kg/(m<sup>2</sup>s)). Der Wasserdampf, der durch die Trocknung freigesetzt wird, verdünnt die Sauerstoffkonzentration in der Primärluft und verzögert die Zündung der freigesetzten Flüchtigen bei BIOBS im Vergleich zu HHS und SBS<sup>®</sup>1. Während der Flüchtigenfreisetzung gebildeter Koks wird größtenteils noch während der Zündung umgesetzt. Aus Untersuchungen in Kooperation mit Firma MARTIN GmbH mit einem SRF [4] zeigte sich darüber hinaus, dass mit Abnahme der Schüttdichte, d.h. mit Zunahme des Porenvolumens und damit verbunden einer Zunahme des Strahlungsanteiles gegenüber der reinen Festkörperleitung, der Zündvorgang

beschleunigt wird. Daher nimmt die ZR bei Zunahme des BIOBS-Anteils in der Mischung mit HHS durch die steigende Gesamtschüttdichte kontinuierlich ab. Durch den etwas geringeren Wassergehalt der HHS im Vergleich zu SBS<sup>®</sup>1 weisen die HHS die höchste Zünd- und Massenumsatzrate I auf. Unabhängig von der Hauptverbrennungszone, die durch die ZR und die MUR I gekennzeichnet werden kann, wird der aus dieser Phase verbleibende Koks unter den gegebenen Betriebsbedingungen (lokale Luftzahl, Reaktivität des Kokes) mit nahezu konstanter MUR II verbrannt. Für eine kontinuierliche Rostanlage bedeutet dies, dass der Ausbrandrost unabhängig von der eingesetzten Brennstoffmischung bei den gegebenen Betriebsbedingungen in ähnlicher Weise betrieben werden kann.

Während der Messkampagne an der TAMARA Versuchsanlage wurden die im Festbettreaktor KLEAA ermittelten Verbrennungseigenschaften bestätigt und erweitert. Zur Bewertung des Abbrandverhaltens wurden lokale Verbrennungsparameter oberhalb des Rostes, im Kessel und in der Abgasreinigung gemäß Abb. 3 ermittelt. In Abb. 5 ist der aus lokalen Messungen berechnete Massenumsatz (als Massenstrom) über der Rostlänge an TAMARA für BIOBS dargestellt.

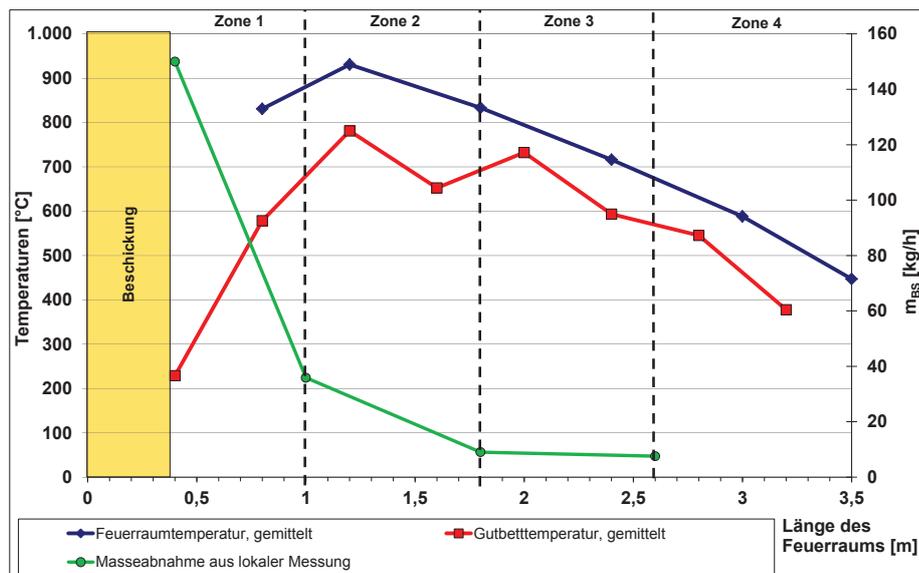


Abb. 5: Massenumsatz und Temperaturen in der Rostanlage TAMARA bei der BIOBS-Verbrennung

Zusätzlich sind Feuerraum- und Gutbetttemperaturen gezeigt. Das Maximum beider Temperaturen fällt mit dem größten Massenumsatz zwischen 1 m und 1,2 m zusammen. In diesem Bereich liegt die Hauptverbrennungszone.

Ergebnisse bezüglich der Belagsbildung und Korrosion und ihre Diskussion sind im Schrifttum [5] zu finden.

## Literaturverzeichnis

- [1] Gehrmann, H.-J.; Seifert, H.; Beckmann, M.; Glorius, T.: Ersatzbrennstoffe in der Kraftwerkstechnik, Chemie Ingenieur Technik 2012, 84, No. 0, 1–15
- [2] Glorius, T.: Produktion und Einsatz von gütegesicherten Sekundärbrennstoffen - Entwicklungen und Perspektiven, Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz, Berlin, 30.-31.01.2012
- [3] Glorius, T.: SRF: a practical example from the EU-project RECOMBIO, Workshop "Production and utilisation options for SRF, IEA Bioenergy, Dublin, 20.10.2011
- [4] Weber, T.; Gehrmann, H.-J.; Horn, J.; Seifert, H., Kolb, T.: Thermische Verwertung von Ersatzbrennstoffen auf einem MARTIN Rückschub-Rost. Verbrennung und Feuerung: 23. Deutscher Flammentag, Berlin, 12.-13. September 2007, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2007, S. 481-87, VDI-Berichte 1988, ISBN 978-3-18-091988-1
- [5] Miller, E.; Fuller, A.; Maier, J.; Scheffknecht, G.; Glorius, T.; Gehrmann, J.; Nowak, P.; Seifert, H.: Investigations on minimizing chlorine corrosion of super heater materials using the sulfation effect under pure SRF combustion in a pilot grate firing; 4<sup>th</sup> international symposium on energy from biomass and waste, Venice 2012

# Entwicklung eines Kühlsystems für Geothermie-Bohrlochsonden

## Experimentelle Ermittlung wichtiger Kenndaten und Konstruktion eines Prototyps

Benedict Holbein

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Informatik IAI,*

*76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, E-Mail: [benedict.holbein@kit.edu](mailto:benedict.holbein@kit.edu), Telefon:*

*+49(0)721/608-25765, Webseite: <http://geothermiewiki.iai.kit.edu>*

## 1 Einleitung

Die Geothermie ist eine Möglichkeit der Energiebereitstellung die großes Potential besitzt. Neben der Möglichkeit des Wärmespeichers und der Gebäudeheizung durch oberflächennahe Geothermie ist vor allem die Tiefen-Geothermie eine vielversprechende Technologie für die Energieversorgung der Zukunft. Die Energiequellen, der heiße Erdkern und die Zerfallswärme radioaktiver Zerfallsprozesse in der Erdkruste sind quasi unerschöpflich und unabhängig von Jahreszeit und geografischer Position. Dadurch ist die Tiefen-Geothermie überall anwendbar und kann als grundlastfähiger Energieversorger eingesetzt werden. Allerdings muss sie aktuell mit Problemen kämpfen, die einen breiten Einsatz bisher verhindern. Zum einen verursachen die Suche nach geeigneten Bohrstellen und die Bohrung der Geothermie-Löcher selbst enorme Kosten, andererseits sind die Wirkungsgrade gerade der geothermischen Stromerzeugung noch zu gering um einen wirtschaftlichen Einsatz zu ermöglichen. Hinzu kommt die mangelnde Akzeptanz der Technologie, die meist mit dem Gefahrenpotential etwa durch erzeugte Erdbeben begründet wird. Klar ist, dass in diesen Bereichen Verbesserungen vorgenommen werden müssen um die Geothermie als bedeutende Energiequelle zu etablieren. Dafür sind in erster Linie verlässliche Informationen über die Begebenheiten in der Erdkruste und den Bohrlöchern notwendig. Um möglichst umfassende Daten zu erhalten, ist es wichtig sie direkt aus den Bohrlöchern zu gewinnen. Aus diesem Grund wurde das Projekt ZWERG ins Leben gerufen.

Das **Projekt ZWERG** beinhaltet die Entwicklung und Erprobung eines Baukastens für Geothermie-Bohrlochsonden. Realisiert werden soll ein System bei dem es möglich ist durch den Einsatz verschiedener Sonden-Module je nach Bedarf Informationen zu sammeln. Beispielsweise sollen Module zur Entnahme, Kapselung und Sicherung von Gewässer und Gesteinsproben sowie Kameras einsetzbar sein. Zurzeit werden die Einzelmodule entwickelt und erprobt.

Die **schwierigen Umgebungsbedingungen** sind dabei eine große Herausforderung. Um die Sonde in Tiefen bis 5km einsetzen zu können, müssen dort herrschende Umgebungstemperaturen von um die 200°C, Umgebungsdrücke von über 600bar und eine Umgebung mit korrosiven Medien beherrscht werden. Dies erschwert nicht nur die Werkstoffauswahl und Dimensionierung der Modulkomponenten sondern stellt vor allem die elektronischen Bauteile vor Probleme.

Die meisten elektronischen Bauteile wie Mikrocontroller für die Steuerung von Motoren oder Datenspeicher, die in der Sonde für die Aufnahme der Daten und den Betrieb der Messeinrichtungen benötigt werden, halten nur Temperaturen bis 70°C aus. Hochtemperaturvarianten sind für viele Elemente nicht verfügbar und um ein vielfaches teurer. Eine funktionierende Wärmedämmung [1] hilft dabei das Problem mit der Umgebungswärme in den Griff zu bekommen, ist aber da die Bauteile in der Sonde selbst Wärme erzeugen nicht ausreichend. Dieser Umstand, kombiniert mit der Forderung über längere Zeiträume, bestenfalls mehrere Wochen im Bohrloch bleiben zu können um Messungen zu machen, erfordert ein aktives Kühlsystem.

## 2 Das Kühlsystem

In einer Masterarbeit von Cedric Strubel [1] wurde das Thema Sonden-Kühlung bereits betrachtet. Dort wurden verschiedene PCM (Phase Change Materials), Phasenwechselmaterialien untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit einem ausreichend großen Speicher, von 15m Länge, mit Eis als PCM, eine Kühlung über 4 Tage aufrechterhalten werden könnte.

Zum einen ist jedoch die Größe des Speichers unpraktisch für eine kompakte Sonde, zum anderen soll ein längerer Einsatz ohne größere Wartungs- bzw. Auffüllvorgänge möglich gemacht werden. Aus diesem Grund befasste sich die Bachelor-Arbeit: „Entwicklung eines Kühlsystems für Geothermie-Bohrlochsonden“[2] mit alternativen Möglichkeiten der Kühlung für die Sonde. Aus der theoretischen Betrachtung unterschiedlicher Kühlvarianten und entsprechender Berechnungen ergab sich, dass eine Kompressionskältemaschine die geeignetste Variante darstellt. Im Zuge der Arbeit wurden die notwendigen Prozesse und Komponenten dafür anhand von Literaturwerten, und iterativ genäherten Stoff- und Prozessdaten berechnet und ein erstes Modell des Kühlsystems erstellt. Außerdem wurden geeignete Kältemittel für die Maschine gesucht wobei Aceton und 1,1-Dichlorethan als verwendbare Stoffe gefunden wurden.

Der in Abb.1 dargestellte Prozess ist der zugehörige idealisierte Kreisprozess. Die wichtigsten Teilprozesse sind durch die markierten Prozesspunkte eingegrenzt:

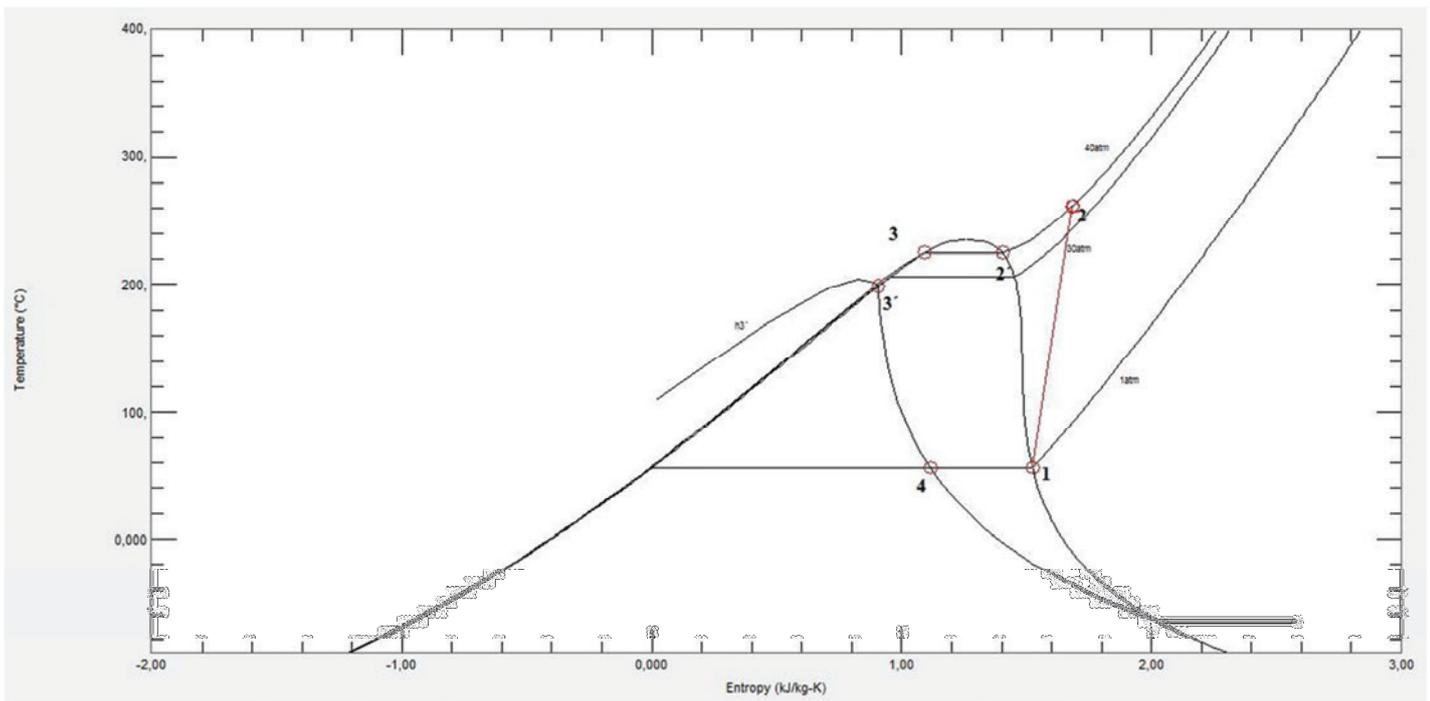


Abb. 1: Kältemaschinenprozess mit Aceton

<b>4-1</b>	<b>isobare, isotherme Verdampfung</b>
<b>1-2</b>	polytrope Verdichtung
<b>2-2'</b>	Abgabe sensibler Wärme
<b>2'-3</b>	isobare, isotherme Kondensation
<b>3-3'</b>	isobare Unterkühlung
<b>3'-4</b>	isenthalpe Drosselung

Das Prinzip des Kreislaufes entspricht dem eines Kältschranks, die Umgebungsbedingungen erfordern aber einen speziellen Prozessverlauf. Da die Umgebungstemperatur  $200^{\circ}\text{C}$  beträgt, muss das Kältemittel bei einer Temperatur  $T_{2'} > 200^{\circ}\text{C}$  kondensieren, zudem muss bei Standarddruck im gekühlten Bereich eine Verdampfung bei unter  $70^{\circ}\text{C}$  stattfinden, um die Temperatur dort auf ein für die Elektronik ungefährliches Niveau zu begrenzen. Diese Bedingungen, zusammen mit dem Umgebungsdruck von über 600bar und den korrosiven Umgebungsflüssigkeiten erfordern spezielle Komponenten für die Kältemaschine. Die wichtigsten Komponenten sind die in Abbildung 2 gezeigten Verdichter, Kondensator, Drossel und Verdampfer.

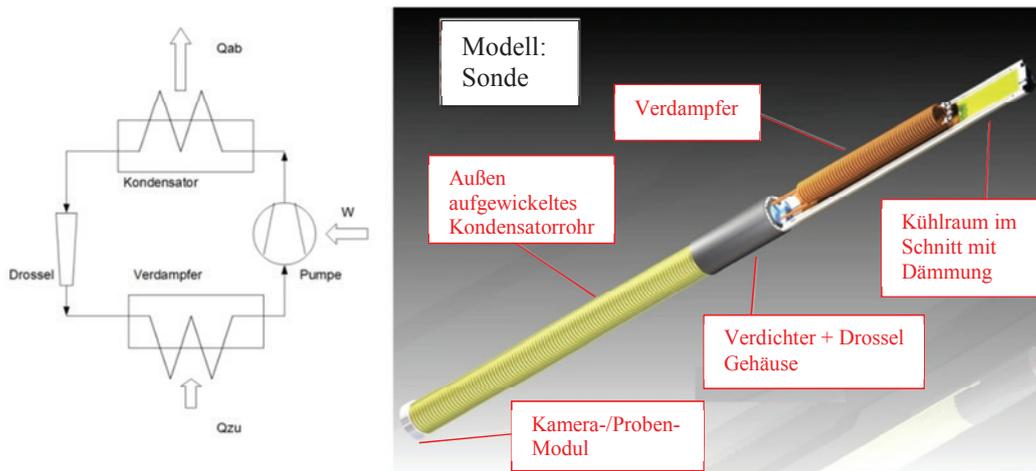


Abb. 2: Wichtige Komponenten im Prozess- und Sonden-Modell

Aufbauend auf den theoretischen Vorüberlegungen wird aktuell die Verifizierung der prognostizierten Größen durch geeignete Laborversuche und die Umsetzung der gewonnen Erkenntnisse für die Konstruktion der Einzelkomponenten durchgeführt.

### 3 Versuche

Um die bisherigen Betrachtungen experimentell zu stützen und bisher unbekannte Eigenschaften festzustellen werden momentan verschiedene Laborversuche vorbereitet und durchgeführt. Dabei werden zunächst die Teilprozesse, wie die Verdampfung isoliert realisiert und betrachtet und dann der gesamte Kreislauf im Labor aufgebaut. Die Umgebungsbedingungen werden durch geeignete Versuchsaufbauten simuliert. Zudem werden die Temperaturbeständigkeiten einzelner Bauteile und die Dämmung getestet. Das Schema in Abbildung 3 zeigt exemplarisch anhand des Verdampfungsversuches wie die Durchführung und Auswertung der Einzelversuche abläuft.

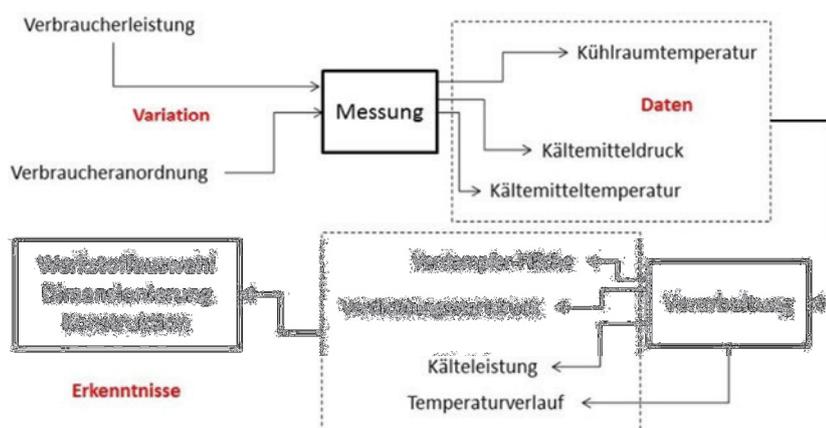


Abb. 3: Schema des Verdampfungsversuchs

Die jüngsten Versuche im Labor sollten den Einfluss einer **Vakuumdämmung** auf die Aufheizung des Inneren der Sonde untersuchen. Getestet werden sollte wie gut ein Vakuum in der Hohl-Wand der Sonde, unter den Temperaturbedingungen der Sonden-Umgebung als Dämmung funktioniert. Zu diesem Zweck wurde die Sonde von außen, mittels eines Heizmantels auf über 200°C beheizt. Dabei wurden die Temperaturverläufe im Inneren der Sonde, ohne Vakuum und mit einem Vakuum von  $5 \cdot 10^{-4}$  mbar, jeweils 24 Stunden lang aufgezeichnet und verglichen.



Abb. 4: Bild des Versuchsaufbaus mit Heizmantel und Vakuumpumpe

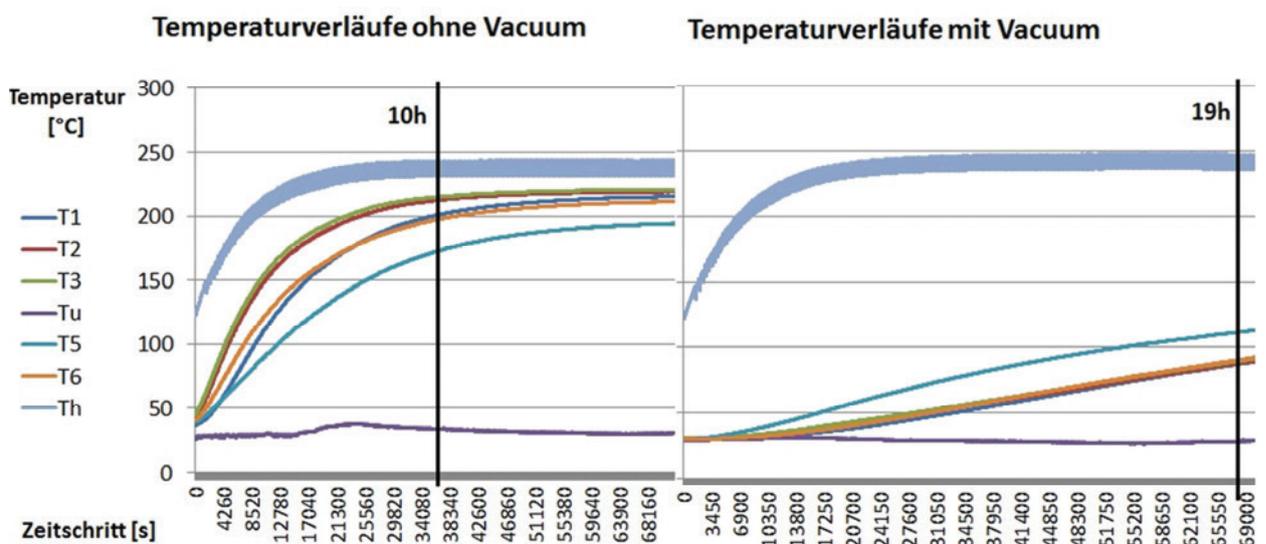


Abb. 5: Temperaturverläufe der Innentemperaturen T1 bis T6 und Manteltemperatur Th

In Abbildung 5 kann man deutlich erkennen, dass die Aufheizung innen sehr viel langsamer abläuft wenn die Vakuumdämmung eingesetzt wird. Während bei Normaldruck bereits nach 10 Stunden die 200°C Marke im Inneren überschritten wird, erreichen die Innentemperaturen der Sonde mit Vakuum nach über 19 Stunden nur etwa 90°C. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass mit einem ausreichend guten Vakuum, der Wärmeeintrag in die Sonde von außen sehr gering gehalten werden kann.

#### **4 Ausblick**

In den kommenden Wochen und Monaten sollen auch die weiteren Versuche aufgebaut und durchgeführt werden. Zunächst soll die Kälteleistung des Verdampfers getestet werden, sobald dieser aus der Fertigung kommt. Für den Kondensator werden gerade geeignete Werkstoffe und Fertigungsprozesse ausgewählt. Er soll in den kommenden Wochen in die Fertigung gehen und anschließend ebenfalls im Labor getestet werden. Zurzeit beschäftigt sich eine Bachelorarbeit mit der Entwicklung eines geeigneten Verdichters, für die Realisierung des Kreisprozesses.

Für die Drosselung laufen zurzeit mehrere Anfragen bei möglichen Zulieferern. Zudem wird nach geeigneten Antrieben und Steuerungen für die Sonden-Module gesucht.

Auf der Webseite des Projekts ist der aktuelle Entwicklungsstand nachlesbar.

#### **Abbildungsverzeichnis**

Abb. 1: Kältemaschinenprozess mit Aceton

Abb. 2: Wichtige Komponenten im Prozess- und Sonden-Modell

Abb. 3: Schema des Verdampfungsversuchs

Abb. 4: Bild des Versuchsaufbaus mit Heizmantel und Vakuumpumpe

Abb. 5: Temperaturverläufe der Innentemperaturen T1 bis T6 und Manteltemperatur Th

#### **Literaturverzeichnis**

[1] Cedric Strubel, *Entwicklung eines Kühlsystems für eine Geothermie Bohrlochsonde, Masterarbeit HS Karlsruhe und ENSMM Besançon, 2010.*

[2] Benedict Holbein, *Entwicklung eines Kühlsystems für Geothermie Bohrlochsonden, Bachelorarbeit Karlsruher Institut für Technologie KIT, 2011*

# Geochemisch-mineralogische Charakterisierung der Scalings in der Geothermieranlage Soultz-sous-Forêts

Fabian Nitschke<sup>(1)</sup>, Julia Scheiber<sup>(2)</sup>, Thomas Neumann<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mineralogie und Geochemie,  
76131 Karlsruhe, Deutschland.

<sup>(2)</sup>GEIE Exploitation Minière de la Chaleur, 67250 Kutzenhausen, France.

## 1 Einleitung

Die Bildung von Scalings ist ein weitverbreitetes Phänomen in der tiefen Geothermie, aber auch in der Erdölindustrie. Durch die Produktion des geothermalen Fluids kommt es zu Änderungen der physikalischen Parameter des Systems. So erfährt das Fluid während der Förderung eine kontinuierliche Druckentlastung. Die eigentliche Energiegewinnung geht einher mit einer erheblichen Temperaturabsenkung. Infolge der Änderung dieser Randbedingungen ändern sich auch die Löslichkeiten der im Fluid gelösten Feststoffe. Wird so die Sättigung des Fluids hinsichtlich dieser Phasen überschritten und bestehen keine kinetischen Hemmnisse, fallen sie als Minerale aus. Bei kontinuierlicher Zufuhr des übersättigten Fluids, wachsen diese weiter und überziehen die mit dem Fluid in Kontakt stehenden Oberflächen der Anlagen mit einem Belag mineralischer Feststoffe.

In Soultz-sous-Forêts sind davon vor allem die kalte Seite des Kraftwerkes und die Wärmetauschersysteme betroffen [1]. Hier verringern die angelagerten Scalings den Wärmeübergang und können so bei ausreichender Schichtmächtigkeit die Kraftwerkseffizienz erheblich beeinträchtigen. Darüber hinaus bauen die Scalings hier natürlich vorkommende Radionuklide ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  und  $^{210}\text{Pb}$ ) in ihre Kristallgitter ein [2]. Da das Material so eine potenzielle Gefährdung für Gesundheit und Umwelt darstellt, erschwert dies den Umgang mit den Scalings beispielsweise bei anfallenden Reinigungsarbeiten erheblich. Auch die Entsorgung des Materials gestaltet sich infolge dessen kostspielig. Eine Vermeidung oder zumindest eine Reduzierung der Ablagerungen ist daher in jedem Fall erstrebenswert. Dies kann etwa durch eine entsprechende Beschichtung der Innenoberflächen der Anlage, durch eine ausreichende Druckhaltung im System oder durch die Zugabe eines Inhibitors erreicht werden. Ein effektives und zielführendes Anti-Scalingkonzept erfordert jedoch eine bessere Kenntnis des Systems Fluid-Feststoff und der Bildungsmechanismen der Scalings. Hierfür wurden die Scalings in dieser Arbeit zunächst mineralogisch und geochemisch charakterisiert.

## 2 Probenahme und Analytik

Für die Entnahme der Proben wurde eine Stillstandphase des Kraftwerks genutzt. Hierbei wurden aus den Wärmetauschern die angelagerten Scaling-Plättchen entnommen (FORC, EVAPfront, PRE2back, PRE1back und PRE1front). Zum Teil wurden diese maximal einige wenige Millimeter mächtigen Ablagerungen von den Rohrwandungen abgekratzt, zum Teil hatten sich diese aufgrund einer Beschichtung der Anlagenoberflächen bereits zuvor gelöst. Lediglich eine Probe (PRE2front) besteht nicht aus mineralischen Plättchen. Hier wurde stattdessen ein schlammartiger Belag am Boden des Rohres entnommen.

Zur Entfernung von Verunreinigungen (sekundäre Salze, Schmierfett aus der Anlage, etc.) wurden die Proben vorsichtig mit deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend bei 40° C in einem Trockenschrank getrocknet. Um den Laboruntersuchungen ausschließlich die relevanten, in der Anlage präzipitierten Mineralneubildungen zuführen zu können, wurden andere Bestandteile, hauptsächlich Bruchstücke des Reservoirgesteins, aussortiert. Ein Teil des Probenmaterials wurde anschließend mit einem Handmörser analysefein aufgemahlen.

Die quantitative chemische Zusammensetzung wurde mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (Tracor Spectrace 5000) ermittelt. Die enthaltenen mineralogischen Phasen wurden durch XRD (Bruker AXS D8 Advanced) identifiziert. Schließlich wurden morphologische und strukturelle Analysen mit dem Rasterelektronenmikroskop mit gekoppelter EDX (FEI Quanta 650 FEG ESEM) durchgeführt. Darüber hinaus bietet diese Anordnung auch die Möglichkeit semiquantitativ den Chemismus einzelner Mineralkörner zu ermitteln.

## 3 Ergebnisse

Anhand der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ist ersichtlich, dass sich die Proben aus dem ORC-Kreislauf des Kraftwerks zwei unterschiedlichen Typenklassen zuordnen lassen. Dabei ist eine Probe (PRE2front) ausschließlich aus sulfidischen Mineralen aufgebaut. Alle anderen Proben bestehen vor allem aus Barium- und Strontiumsulfat und zu geringen Anteilen aus Sulfiden.

Den Diffraktogrammen der sulfathaltigen Proben (Abbildung 1a) wurden die Muster der beiden reinen Endglieder der Sulfatmischreihe Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) und Coelestin ( $\text{SrSO}_4$ ), welche sich in ihrer Lage nur wenig unterscheiden, unterlegt. Vor allem die Hauptpeaklagen der beiden Sulfate kommen in allen Proben zwischen den beiden Endgliedern zu liegen. So lässt sich darauf schließen, dass in allen Fällen von einem Ba/Sr-Mischsulfat ausgegangen werden kann.

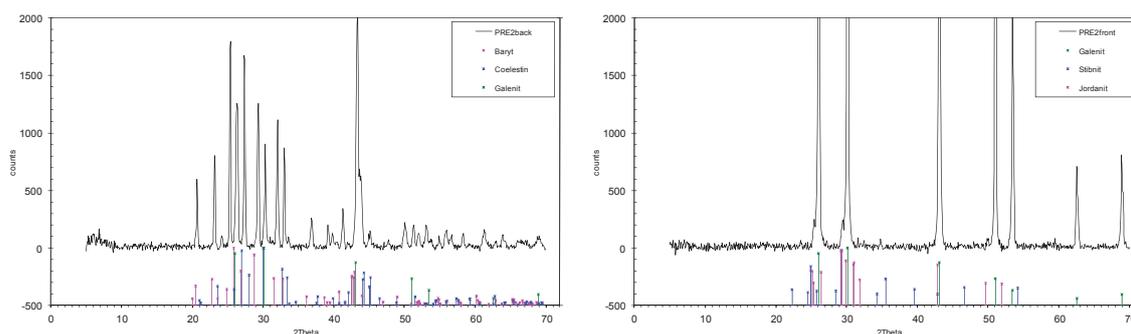


Abb. 1: Diffraktogramme der Probe PRE2back (a) als Beispiel für die sulfathaltigen Scalings und der rein sulfidischen Probe PRE2front (b).

Reinphasen (Baryt oder Coelestin) konnten dagegen in keiner Probe nachgewiesen werden. Neben dem Mischsulfat findet sich in diesen Proben noch Galenit als zweite Phase. Weitere Sulfidminerale konnten mittels Diffraktometrie nicht nachgewiesen werden. Die rein sulfidische Probe (PRE2front) enthält neben dem absolut dominierenden Galenit auch noch weitere sulfidische Bestandteile (Abbildung 1b). So findet sich auch Stibnit als reines Sb-Sulfid ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) bzw. Jordanit als Pb-As-Sb-Mischsulfid ( $\text{Pb}_{14}(\text{As},\text{Sb})_6\text{S}_{23}$ ).

In Tabelle (1) sind die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse dargestellt. Alle Proben, außer Probe PRE2front, weisen einen sehr hohen Gehalt der beiden Elemente Strontium (10.8 – 12.1 Mass.-%) und vor allem Barium (31.7 – 34.6 Mass.-%) auf. Zusammen mit dem jeweils hohen Schwefelgehalt (11.7 – 13.8 Mass.-%) lässt sich so die mit der Röntgendiffraktometrie ermittelte Hauptphase dieser Proben,  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4$ , bestätigen. Es zeigt sich, dass das Massenverhältnis der beiden Kationen in den sulfatreichen Proben sehr stabil ist ( $(\text{Ba}_{0.65-0.66}\text{Sr}_{0.34-0.35})\text{SO}_4$ ). Neben diesen Elementen ist auch Blei in hohen Konzentrationen zwischen 6.2 – 12.4 Mass.-% enthalten und stellt in Galenit vorkommend die zweite Hauptphase dar. Auch die stark von Galenit dominierte Zusammensetzung von Probe PRE2front wird durch die Elementkonzentrationen gut abgebildet. So besteht die Probe zu 66.6 Mass.-% aus Blei und zu 14.5 Mass.-% aus Schwefel.

Neben diesen dominierenden Elementen ist in allen Proben Arsen und Kupfer, vor allem aber Antimon und Eisen in größeren Mengen enthalten. Dies gilt insbesondere für die Probe PRE2front, in welcher diese Elemente zusammen mehr als 10 Mass.-% ausmachen. Desweiteren sind eine ganze Reihe Spurenelemente im ppm-Bereich enthalten (Tab. 1).

Probe	S [%]	Sr [%]	Ba [%]	Pb [%]	Sb [%]	As [%]	Cu [%]	Fe [%]	Ti [%]	Ca [%]	Cl [%]
FORC	13.4	11.9	34.6	6.2	1.2	0.8	0.1	4.9	0.1	1.2	0.4
EVAPfront	13.1	10.8	31.7	11.2	1.7	0.3	1.2	4.7	0.3	1.1	0.9
PRE2back	11.7	12.1	34.7	10.7	2.1	0.2	0.8	1.1	0.1	0.9	0.5
PRE2front	14.5	0.2	0.5	66.6	5.6	2.3	4.2	2.0	0.1	0.6	2.2
PRE1back	13.8	11.0	32.6	12.4	3.7	0.7	0.2	0.5	0.1	1.3	0.1
PRE1front	13.8	11.0	32.8	11.0	3.2	0.7	0.2	1.7	0.5	1.4	0.2

Probe	K [ppm]	Mn [ppm]	Zn [ppm]	Ga [ppm]	Mo [ppm]	Ag [ppm]	Br [ppm]	Rb [ppm]
FORC	1900	1430	483	361	489	87	88	63
EVAPfront	865	1730	1120	451	77	247	63	121
PRE2back	201	1400	350	383	144	195	54	141
PRE2front	2160	453	1720	1700	330	2310	756	331
PRE1back	700	1390	262	400	38	55	0	147
PRE1front	1740	1390	140	367	233	124	55	108

Tab.1: Chemismus der Scalings. Die Angaben beziehen sich auf die Gesamtmasse der Proben

Die Ergebnisse der REM/EDX-Analysen zeigen eine poröse Oberfläche (ursprünglich zur Rohrwandung weisend), die von Mineralen ähnlicher Korngröße aufgebaut ist (Abb. 2a). Die entsprechende EDX-Analyse weist mit einer starken Dominanz von Blei und Schwefel und dem Fehlen von Barium und Strontium eine sulfidische Zusammensetzung aus. EDX-Spektren einzelner Körner zeigen neben Blei auch weitere Metalle wie Antimon, Kupfer, Arsen, Eisen und Nickel. Hieraus lässt sich ableiten, dass außer den mittels Diffraktometrie ermittelten Sulfidphasen noch weitere Polymetall-Sulfide in den Scalings enthalten sind.

Um den Aufbau der Scalings nachvollziehen zu können, wurden Tiefenprofilanalysen an Scalingquerschnitten mittels REM/EDX angefertigt. Die Ergebnisse zeigen einen deutlich lagigen Aufbau der Scalings (Abb. 2b). Der dunkle untere Teil der Abbildung stellt den Probenhalter dar, dessen ebene Grenzfläche deutlich zu erkennen ist. Die Probe wurde mit der ursprünglich an der Rohrwandung anhaftenden Oberfläche auf dem Probenhalter befestigt. Die Wachstumsrichtung der Probe ist folglich - bezogen auf die Abbildung - von unten nach oben. Diese Aufnahme wurde im Rückstreuelektronenmodus (BSE) durchgeführt, um so über die Materialkontraste die Struktur visualisieren zu können. Der hauptsächliche Anteil der Probe wird von relativ großen leistenförmigen und dunkelgrau erscheinenden Baryt-Coelestin-Mischmineralen aufgebaut. Nach oben hin (ursprüngliche Grenzfläche des Scalings mit dem Fluid) bildet eine dünne Schicht sehr hell erscheinender Sulfide den Abschluss. Auch in der Mitte des Probenkörpers finden sich einige Sulfidkörner, die auch hier, wenn auch nicht so durchgehend, in einer Schicht angeordnet zu sein scheinen.

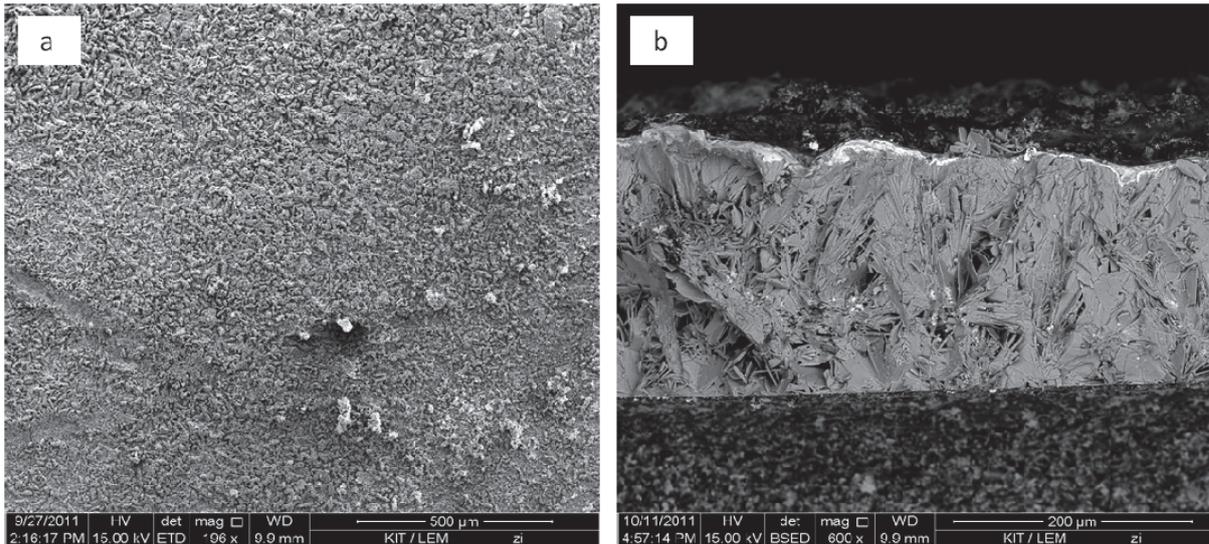


Abb. 2: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Oberfläche (a) und Tiefenprofilaufnahme der Probe EVAPback (b).

Unter Berücksichtigung der in Abbildung (2a) dargestellten Oberfläche (die zur Rohrwandung weisenden Grenzschicht), besteht der Aufbau der Scalings folglich aus drei mehr oder weniger ausgeprägten, dünnen Schichten von Sulfidmineralen. Diese befinden sich sowohl an der Grenzschicht zur Rohrwandung, als auch an der Scaling-Fluid-Kontaktfläche. Die lediglich rudimentär vorhandene dritte Schicht trennt die beiden mächtigen Sulfatschichten im Inneren des Probenkörpers.

#### 4 Diskussion und Ausblick

Die Zusammensetzung der Scalings ist im Wesentlichen geprägt von einer Wechsellagerung ca. 100 µm dicker Minerale der Barium-Strontium-Sulfatmischreihe und von ca. 5 – 10 µm dicker Polymetall-Sulfiden. Letztere Fraktion wird dabei in starkem Maße von Galenit dominiert. Neben Blei als sulfidischem Kation, kommen hier aber vor allem auch Antimon, Arsen, Zink, Kupfer und Eisen vor. Die strukturellen Analysen mittels Rasterelektronenmikroskop zeigen einen laminierten Aufbau der Scalings. So ist wohl davon auszugehen, dass die beiden Mineralphasen nicht gleichzeitig präzipitieren, sondern dass sich alternierend zum einen Sulfate und zum anderen Sulfide bilden.

Die Ausbildung jeder der beiden Phasen (Sulfat und Sulfid) kann jeweils individuell durchaus durch Änderungen der physikalischen Parameter des Fluids durch die Förderung und dem damit verbundenen Überschreiten der Sättigungen erklärt werden. Die gemeinsame Fällung aus dem

gleichen aquatischen System ohne signifikante Änderung der Fällungsbedingungen ist dagegen sehr viel schwieriger zu erklären.

Die Speziation von Schwefel hängt im Wesentlichen von den Redoxbedingungen des Fluids ab. Da bisher jedoch noch kein reduzierter Schwefel im Fluid nachgewiesen werden konnte [2], erscheint eine Änderung des Redoxpotentials, als Ursache für die Präzipitation der beiden Schwefelfractionen, sehr unwahrscheinlich. Vielmehr scheint es sich um eher kleinskalige Prozesse zu handeln, die kurzfristig zu sich ändernden Fällungsbedingungen führen. So wäre es unter Umständen möglich, dass eine thermochemische oder biogene Sulfatreduktion dazu führt, dass lokal eine gewisse Menge an gelöstem, reduziertem Schwefel gebildet wird. Aufgrund der z.T. relativ hohen Konzentrationen an entsprechenden chalkophilen Metall- und Übergangsmetallkationen im Fluid [3], wäre es plausibel anzunehmen, dass der reduzierte Schwefel unmittelbar als entsprechendes Sulfid gefällt wird.

Um derartige Prozesse verstehen zu können, müssen weiterführende Untersuchungen angestellt werden. In der Lagerstättenkunde, wo Paragenesen mit sehr ähnlichem Mineralbestand durchaus nicht unbekannt sind [4], haben sich beispielsweise Schwefelisotopieanalysen als sehr nützliches Werkzeug zur Identifikation der Genesemechanismen erwiesen.

## Literaturverzeichnis

- [1] J. Scheiber, F. Nitschke, A. Seibt, A. Genter. *GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL MONITORING OF THE GEOTHERMAL POWER PLANT IN SOULTZ-SOUS-FORÊTS (FRANCE)*, *Proceedings, Thirty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, California. 2012.*
- [2] B. Sanjuan, M. Brach, E. Béchu, S. Touzelet, C. Crouzet, V. Jean-Prost. *Soultz EGS pilot plant exploitation – Phase III: Scientific program about on-site operations of geochemical monitoring and tracing (2010-2013) – First yearly progress report. BRGM. 2011.*
- [3] B. Sanjuan, R. Millot, C. Dezayes, M. Brach. *Main characteristics of the deep geothermal brine (5 km) at Soultz-sous-Forêts (France) determined using geochemical and tracer test data. C.R. Geoscience. 2010.*
- [4] D. Large, E. Walcher. *The Rammelsberg massive sulphide Cu-Zn-Pb-Ba-Deposit, Germany: an example of sediment-hosted, massive sulphide mineralisation. Mineralium Deposita. 1999.*

# Hochzyklisch beanspruchte Gründungen von Offshore-Windenergieanlagen

## Nachweise der Gebrauchstauglichkeit

Hauke Zachert, Torsten Wichtmann, Peter Kudella

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Bodenmechanik und Felsmechanik,*

*76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: Hauke.Zachert@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-42224*

## Kurzfassung

Gründungen für Offshore-Windenergieanlagen sind einer hochzyklischen Belastung aus Wind und Wellen ausgesetzt. Es gibt aber derzeit noch keine abgesicherten oder genormten Prognosemodelle, welche die aus dieser Belastung resultierenden akkumulierten Verformungen im Boden und die sich daraus ergebenden Schiefstellungen der Offshore-Windenergieanlagen beschreiben könnten. Am Institut für Bodenmechanik und Felsmechanik (IBF) wird an solchen Modellen zur Prognose der Gebrauchstauglichkeit gearbeitet. Ein auf Laborversuchen basierendes hochzyklisches Akkumulationsmodell wurde entwickelt und es wurden Modellversuche an Flach- und Monopilegründungen durchgeführt. Ergänzt durch numerische Berechnungen sollen diese Untersuchungen die Entwicklung vereinfachter Ingenieurmodelle ermöglichen, welche eine Prognose der Verformungen von Flachgründungen und Monopiles infolge zyklischer Belastung erlauben. Diese Modelle sollen dann ebenso wie die numerischen Berechnungen anhand von Messdaten von In-Situ-Großversuchen validiert werden.

## Stichworte

Windenergie, Gründung, Akkumulationsmodell, Zyklisch, Modellversuche, Gebrauchstauglichkeit

## 1 Einleitung

Der forcierte Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland führt derzeit zu einem starken Wachstum der geplanten und ausgeführten Parks für Windenergieanlagen auf hoher See, also offshore. Die Offshore-Windenergie bietet die Möglichkeit, einen hohen Beitrag zur erneuerbaren Energiegewinnung zu leisten, ohne dabei von den beschränkten Platzverhältnissen an Land ausgebremst zu werden. Außerdem ist offshore ein höherer Windertrag zu erwarten als onshore. Den zahlreichen Vorteilen der Offshore-Windenergie stehen jedoch auch einige Nachteile

gegenüber. So ist die Installation der Anlagen offshore sehr stark wetterabhängig und zur Windbelastung der Anlage kommt noch eine bis zu dreimal höhere Wellenbelastung hinzu.

Die Gründung von Offshore-Windenergieanlagen (OWEA) ist dadurch einer hochzyklischen Belastung mit ca. 100 Millionen Lastspielen ausgesetzt. Diese führt zu bleibenden Verformungen im Boden, welche sich unter Umständen akkumulieren können. Dann führen sie zu bleibenden Schiefstellungen der Anlage, was die Gebrauchstauglichkeit der OWEA gefährdet. Obwohl die Berücksichtigung der zyklischen Belastung sowohl in nationalen [1] als auch in internationalen (z. B. [2]) Regelwerken gefordert ist, stehen derzeit keine geeigneten Prognosemodelle für die Berechnung der akkumulierten Verformung von Gründungen von OWEA zur Verfügung. Berechnungsvorschriften, die den Einfluss einer zyklischen Belastung auf den Baugrund zutreffend beschreiben können, gibt es für Tiefgründungen (z. B. Monopiles) erst im Ansatz, für Flachgründungen (Schwergewichtsgründungen) noch gar nicht..

## 2 Beschreibung des Bodenverhaltens mit dem Akkumulationsmodell

Um Verformungsprognosen von Gründungen für OWEA mit Hilfe von Finite Elemente (FE)-Berechnungen durchführen zu können, wird ein selbst entwickeltes Akkumulationsmodell verwendet. Es wurde anhand von zahlreichen zyklischen Laborversuchen validiert und beschreibt das Bodenverhalten auf Elementebene unter der Berücksichtigung von Zustandsänderungen wie z. B. Dichte- oder Spannungsänderungen [3]. Die Beschreibung des Materialverhaltens auf Elementebene hat gegenüber der Systembeschreibung, wie sie in der Regel in einfacheren Modellen vorliegt, den generellen Vorteil, dass beliebige Gründungsvarianten berechnet werden können. Das Vorgehen bei einer solchen Berechnung, bei der das Akkumulationsmodell mit einem konventionellen „impliziten“ Stoffgesetz gekoppelt wird, ist in Bild 1 am Beispiel einer Flachgründung dargestellt. Die impliziten Zyklen werden hier mit der expliziten Berechnung der Dehnungsakkumulation über das Akkumulationsmodell verbunden.

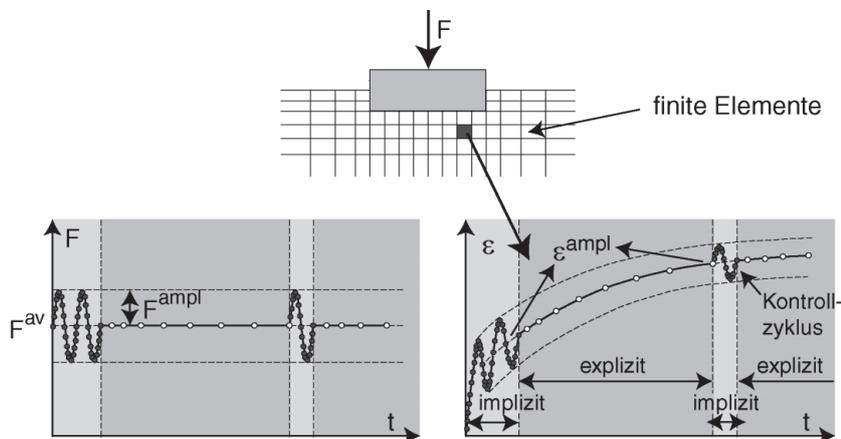


Abb. 1: Ablauf einer FE-Berechnung mit dem Akkumulationsmodell.

Eine rein implizite Berechnung kommt in der Regel aufgrund des immensen Rechenaufwands und der Akkumulation von Fehlern für Berechnungen mit mehr als 50 Zyklen nicht in Frage. In den impliziten Zyklen wird der Verlauf der Dehnung aufgezeichnet und daraus die Dehnungsamplitude  $\varepsilon^{ampl}$  ermittelt. Diese ist der maßgebende Eingangsparameter für das Akkumulationsmodell:

$$\dot{\varepsilon}^{acc} = f_{ampl} \dot{f}_N f_e f_p f_Y \quad [1]$$

Das Modell beschreibt die inkrementelle Dehnungsakkumulation  $\dot{\varepsilon}^{acc}$  in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude ( $f_{ampl}$ ), der Zyklenzahl ( $f_N$ ), der Porenzahl ( $f_e$ ), dem mittleren Druck ( $f_p$ ) und dem mittleren Spannungsverhältnis ( $f_Y$ ). Die Funktionen  $f$  sind mit Gleichungen hinterlegt, die anhand von zyklischen Triaxialversuchen kalibriert wurden. Das vollständige Modell ist z. B. in [4] dargestellt. Die Weiterentwicklung und Überprüfung des Modells wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) von 2006 bis 2011 in dem Vorhaben „Geotechnische Robustheit und Selbstheilung bei der Gründung von Offshore-Windenergieanlagen“ gefördert. Aktuell (2011-2013) wird im Rahmen des von der DFG unterstützten Vorhabens „Verbesserung eines Akkumulationsmodells für hochzyklische Belastung“ an dem Modell gearbeitet.

### 3 Modellversuche

Um neben dem zyklischen Verhalten auf Elementebene auch das Systemverhalten von typischen Gründungen für OWEA zu untersuchen, wurden zahlreiche Modellversuche an hochzyklisch belasteten Gründungsstrukturen durchgeführt. Es wurde das Verformungsverhalten von Flachgründungen und Monopiles im Maßstab 1:100 untersucht.

Dabei wurden jeweils verschiedene Lastamplituden  $F_{ampl}$  bei verschiedenen Lastmittelwerten  $F_{av}$  und bis zu 100000 Zyklen aufgebracht. Außerdem wurde der Einfluss unterschiedlicher Lagerungsdichten des Bodens auf die akkumulierten Verformungen untersucht. In jedem Zyklus wurden dabei die Verschiebungen von Fundament bzw. Monopile mit hoher Genauigkeit ( $\approx 0,1\mu\text{m}$ ) aufgezeichnet, um ein vollständiges Bild aller Weggrößen über die gesamte Versuchsdauer zu erhalten. Die Details des Versuchsaufbaus sind in [5] beschrieben. In Bild 2 ist ein Ausschnitt des Versuchsstandes mit dem Flachgründungsmodell abgebildet. Außerdem sind die Setzungen des Flachgründungsmodells bei verschiedenen zyklischen Belastungen dargestellt. Es wird deutlich, dass beispielsweise eine mehrdimensionale Belastung in etwa zu einer Verdopplung der Setzung bei gleicher Zyklenanzahl führt. Ebenso führen hohe Lastamplituden und geringere Lagerungsdichten zu einer Vergrößerung der Setzung. Weitere Ergebnisse der

Untersuchungen an dem Flachgründungsmodell, z. B. mit verschiedenen Zyklenpaketen oder dem Verhalten nach einem Extremereignis, sind in [6] zusammengefasst.

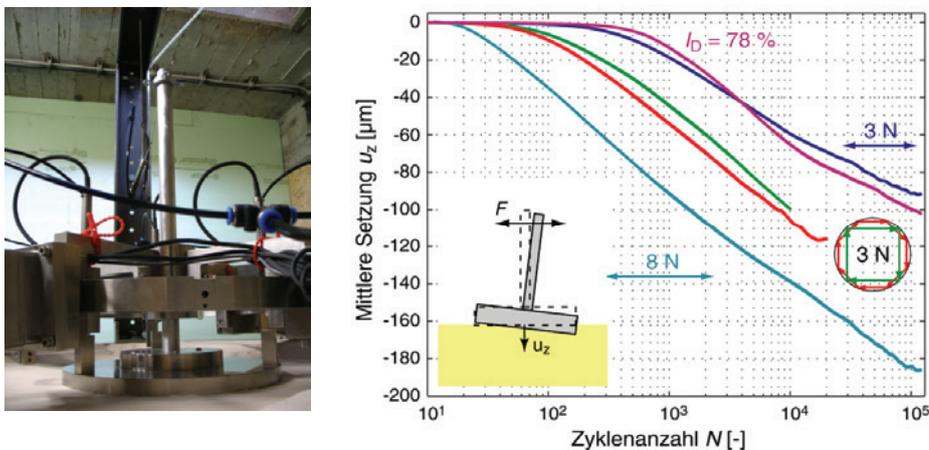


Abb. 2: Foto des Modellfundaments (links) und Setzung des Flachgründungsmodells bei verschiedenen zyklischen Belastungen (rechts).

Bei den Modellversuchen an Monopiles wurden neben den vorgenannten Größen außerdem noch die Einbindetiefe, die Pfahlsteifigkeit und der Pfahldurchmesser variiert. Die Ergebnisse der Versuche sind unter anderem in [7] dargestellt.

Die Versuche an Flachgründungen und an Monopiles liefern wertvolle Informationen über die Abhängigkeiten der akkumulierten Verformungen von der aufgetragenen Belastung und den Bodenverhältnissen. Außerdem bilden sie eine Datenbasis für den Vergleich mit numerischen Berechnungen.

#### 4 FE-Berechnungen und Ansätze für vereinfachte Berechnungsmodelle

Das kommerzielle FE-Programm ABAQUS wurde verwendet, um die Modellversuche numerisch abzubilden. Dabei wurde für die Berechnung der impliziten Zyklen die Hypoplastizität mit intergranularer Dehnung [8] als Stoffmodell verwendet. Die expliziten Zyklen wurden mit dem oben genannten Akkumulationsmodell beschrieben.

Die numerischen Berechnungen sind in der Lage, Effekte wie die Verdichtung unter dem Fundament oder in der Umgebung des Pfahls infolge der zyklischen Belastung zu beschreiben. Die Berechnung großer Zyklenzahlen stellt dank des Akkumulationsmodells keine Schwierigkeit dar. So kann z. B. für den Monopile gezeigt werden, wie sich der Boden um den Pfahl herum verspannt, wenn der Pfahl mit einer großen horizontalen Einzellast belastet wird, siehe Bild 3, links. Infolge einer anschließenden zyklischen Belastung kommt es insbesondere im

oberflächennahen Bereich wieder zu einer Relaxation der Spannungen im Boden, was zu einer leichten Rückdrehung des Monopiles führt, siehe Bild 3, rechts. Weitere Berechnungen sind in [8] dargestellt.

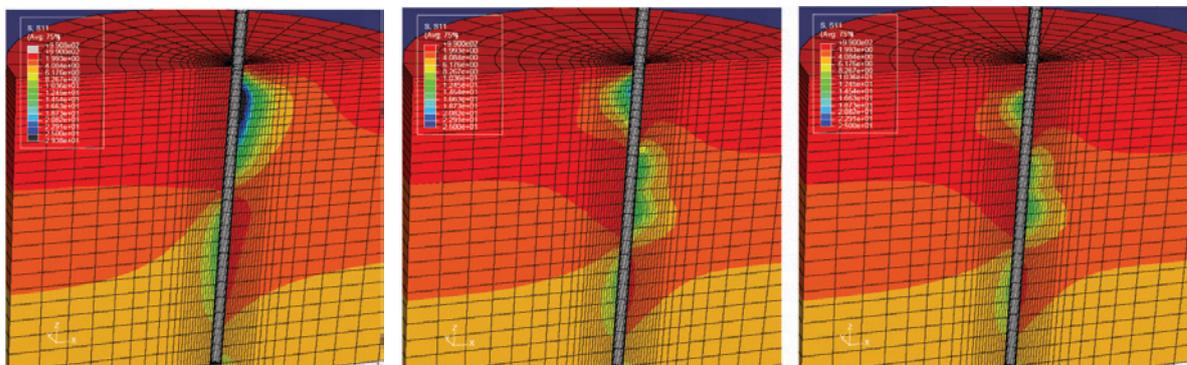


Abb. 3: Horizontale Spannungen im Boden bei einer Maximalbelastung (links), nach der Entlastung (Mitte) und nach einer zyklischen Belastung (rechts).

FE-Berechnungen bieten die Möglichkeit, die gemessenen äußeren Verschiebungen im Modellversuch mit inneren Variablen wie der Dehnungsamplitude, der Porenzahländerung oder der Spannungsverteilung im Boden ins Verhältnis zu setzen. Damit bilden sie die Grundlage für die Entwicklung einfacher Ingenieurmodelle zur Beschreibung des zyklischen Verhaltens von Flachgründungen und Monopiles. Solche Modelle werden derzeit am IBF entwickelt. Für den Monopile kommt ein Federmodell mit beidseitigen Federn in Betracht, um auch die Ver- und Entspannungseffekte simulieren zu können. Für die Flachgründung wird zunächst ein Lamellenmodell untersucht, aber es sind auch Federmodelle denkbar. Allen Modellen ist gemeinsam, dass sie das zyklische Verhalten über das Akkumulationsmodell beschreiben.

## 5 Validierung der Modelle

Mit dem Ziel, die numerischen Berechnungen und die vereinfachten Modelle zu validieren, werden die Daten eines Großversuchs der Ed. Züblin AG an einer zyklisch belasteten Flachgründung [10] ausgewertet und mit den Prognosen verglichen. Die detaillierte Auswertung der Versuchsdaten und die Erweiterung der Modelle auf ein zertifizierbares Nachweisverfahren für Flachgründungen wird im Rahmen des BMU-Projekts „Validierung eines Nachweisverfahrens für hochzyklisch beanspruchte Flachgründungen von OWEA anhand von Messdaten eines Großversuchs“ (2012-2015) gefördert. Darüber hinaus soll die Ausführung von 10 Schwerkraftfundamenten auf See im BMU-Projekt „Demonstrationsprojekt Albatros I – Technische Begleitforschung – Langzeit-Lagestabilität der Fundamente“ messtechnisch begleitet

werden. Diese Maßnahmen dienen ebenso wie das Engagement im Windenergie Forschungsnetzwerk *WindForS* der nachhaltigen Etablierung von validierten Modellen und Nachweisverfahren für die Berücksichtigung von zyklischen Lasten bei der Bemessung von Gründungen von Offshore-Windenergieanlagen.

## Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 1997-1:2010-10 - Eurocode 7. *Entwurf, Berechnung und Bemessung in der Geotechnik – Teil 1: Allgemeine Regel, Normenausschuss Bauwesen im Deutschen Institut für Normung e.V., 2010.*
- [2] American Petroleum Institute (API). *Recommended Practice for Planning, Designing and Constructing Fixed Offshore Platforms - Working Stress Design, API RP 2A - WSD, Washington DC, USA, 2000.*
- [3] T. Wichtmann und Th. Triantafyllidis. *Prognose der Langzeitverformungen für Gründungen von Offshore-Windenergieanlagen mit einem Akkumulationsmodell, Bautechnik, Vol. 88, Nr. 11, 2011.*
- [4] A. Niemunis, T. Wichtmann and Th. Triantafyllidis. *A high cycle accumulation model for sand, Computers and Geotechnics 32, No. 4, 2005.*
- [5] H. Wienbroer und H. Zachert. *Modellversuche zur Verformungsakkumulation einer zyklisch belasteten Flachgründung, Modellversuche zur Verformungsakkumulation einer zyklisch belasteten Flachgründung. In: Workshop Gründung von Offshore-Windenergieanlagen, Veröffentlichungen des Institutes für Bodenmechanik und Felsmechanik, KIT, Heft 172, Karlsruhe, 2010.*
- [6] H. Zachert, H. Wienbroer und Th. Triantafyllidis. *Experimentelle Untersuchung der Verformungsakkumulation eines Flachgründungsmodells von Offshore-Windenergieanlagen, Bautechnik, Vol. 88, Nr. 11, 2011.*
- [7] O. Solf. *Modellversuche zur Untersuchung der Selbstheilungseffekte an Monopile-Gründungen, In Workshop – Gründung von Offshore Windenergieanlagen. Veröffentlichungen des Instituts für Bodenmechanik und Felsmechanik, Heft 172, 2010.*
- [8] A. Niemunis. *Extended hypoplastic models for soils, In: Triantafyllidis (ed.), Schrifreihe des Instituts für Grundbau und Bodenmechanik der Ruhr-Universität Bochum, Heft 34, 2003.*
- [9] P. Kudella und O. Solf. *Untersuchungen zur Verformungsakkumulation bei zyklisch horizontal beanspruchten Offshore-Monopiles, In: Workshop “Gründungen von Offshore-Windenergieanlagen”, Veröffentlichungen des Grundbauinstitutes der Technischen Universität Berlin, Heft 56, 2011.*
- [10] U. Hartwig. *Das Testfundament, Bau und erste Messergebniss, In Workshop – Gründungen von Offshore-Windenergieanlagen, Veröffentlichungen des Grundbauinstitutes der Technischen Universität Berlin, Heft Nr. 56, 2011.*

# Semitransparente organische Solarzellen mit sehr guter Farbneutralität

Jens Czolk, Andreas Pütz, Henry Vogeler, Uli Lemmer, Alexander Colsmann

*Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, 76131 Karlsruhe, Deutschland,*

*E-mail: jens.czolk@kit.edu, alexander.colsmann@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-42531*

## 1 Einleitung

In den letzten Jahren hat die Organische Photovoltaik begonnen, erste Nischenmärkte zu besetzen. Es besteht Einigkeit darin, dass semitransparente Solarzellen eine sehr vielversprechende Anwendung für die organische Elektronik sind. Das liegt vor allem darin begründet, dass organische Halbleiter intrinsisch ein anderes Absorptionsverhalten als ihre anorganischen Gegenstücke zeigen. Photovoltaische Ladegeräte für mobile Telefone und Laptops oder auch in Taschen integrierte organische Solarmodule sind bereits kommerziell erhältlich. Schlüsselapplikationen könnten Anwendungen im Bereich der gebäudeintegrierten Photovoltaik, vor allem Fenster, und Automotive-Applikationen sein. Entscheidend für eine semitransparente Solarzelle sind zwei transparente Elektroden. Diese können aus dem industriell verwendeten Indiumzinnoxid (ITO) oder anderen leitfähigen Metalloxiden aber auch aus leitfähigen Polymeren wie Poly(3,4-ethylendioxythiophen)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) realisiert werden. So wurden in der Vergangenheit gesputterte ITO- oder Zinkoxid-Elektroden in Verbindung mit Alkalisalz-Zwischenschichten als Top-Elektroden eingesetzt [1]. J. Meiss et al. hingegen nutzten ultradünne Metallelektroden als semi-transparente Elektroden [2]. F. Nickel et al. konnten am KIT eine PEDOT:PSS Top-Elektrode realisieren und diese über eine n-dotierte organische Zwischenschicht an die Solarzellen anschließen [3].

Für die Integration in Fenster oder Vordächer müssen Solarzellen darüber hinaus vor allem eine gute Farbneutralität besitzen, um die dahinter liegenden Bereiche (wie z.B. Büros) mit möglichst natürlichem Licht zu beleuchten. So wurde gezeigt, dass semitransparente organische Solarzellen aus dem Polymer/Fulleren-Gemisch poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silol)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazol)-4,7-diyl] (PSBTBT) und [6,6]-phenyl-C<sub>71</sub>-butylsäuremethylester (PC<sub>70</sub>BM) eine ausgezeichnete Farbneutralität aufweisen und zudem auch noch einen ausgesprochen guten Farbwiedergabe-Index (CRI) von 85 besitzen können [4][5]. Diese ausgezeichneten Eigenschaften liegen vor allem darin begründet, dass PSBTBT ein breites und flaches Absorptionsspektrum im sichtbaren Teil des Sonnenspektrums besitzt. Diese wichtigen Eigenschaften weisen jedoch nur sehr wenige organische Halbleiter auf.

Wir stellen hier eine kostengünstige und einfach zu realisierende Möglichkeit vor, die Farbneutralität und Farbwiedergabe semitransparenter organischer Solarzellen zu optimieren ohne bei der Auswahl der hocheffizienten Absorber oder Zellarchitekturen beschränkt zu sein. Dazu verwenden wir komplementär zur Solarzelle absorbierende Farbstoff-Filterschichten, die völlig unabhängig von der Solarzelle prozessiert werden können und keinen nachteiligen Effekt auf den Wirkungsgrad der Solarzellen haben.

## 2 Solarzellen-Architektur

Als Ausgangspunkt wurde die in Abb. 1 gezeigte Solarzellen-Architektur verwendet, die semitransparente Solarzellen mit Wirkungsgraden von über 3 % ermöglicht [1]. Auf ein Glassubstrat mit strukturierter ITO-Elektrode wurde eine selektiv lochleitende PEDOT:PSS-Schicht aus wässriger Lösung abgeschieden, um die Rekombination gegensätzlicher Ladungsträger an der Elektrode zu verhindern. Darauf wurde das ca. 100 nm dicke lichtabsorbierende Polymer-Gemisch bestehend aus Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und [6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butylsäuremethylester (PC<sub>60</sub>BM) aus der Lösung appliziert. Am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) wurde eine semitransparente Top-Elektrode mit einem Dreischichtsystem aus 1 nm Lithium-Cobalt(III)-oxid (LiCoO<sub>2</sub>) und 3 nm Aluminium als Anpassungsschichten für eine verlustfreie Extraktion der Ladungsträger, sowie eine 400 nm Aluminium dotierte Zinkoxid (ZnO:Al)- Schicht als hochleitfähige Elektrode aufgesputtert. Für genauere Prozessparameter sei auf Referenz [4] verwiesen. Auf das Verkapselungsglas wurde der komplementär zum Polymer-Gemisch absorbierende Farbstoff ADS680HO in einer Polymethylmethacrylat (PMMA) Matrix aufgeschleudert.

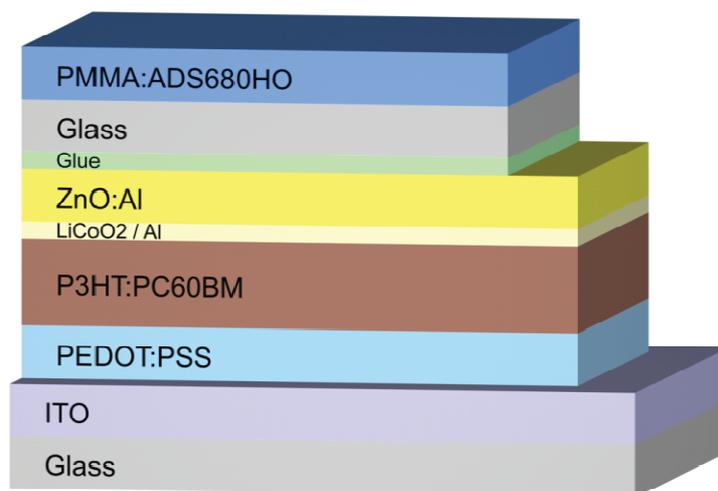


Abb. 1: Zellarchitektur der semitransparenten organischen Solarzelle mit zusätzlicher Farbstoff-Filterschicht auf dem Verkapselungsglas.

### 3 Farbanpassung der Solarzelle

Wie aus dem Absorptionsspektrum der organischen Solarzelle in Abb. 2 ersichtlich, wird das langwellige, rote Licht von dem Polymer-Gemisch der Solarzelle nur unzureichend absorbiert, so dass das durch die Solarzelle transmittierte Licht rötlich erscheint. Die verwendete Farbstoff-Filterschicht aus dem Farbstoff ADS680HO besitzt eine sehr selektive komplementäre Absorption im Wellenlängenbereich zwischen 550 und 750 nm und ermöglicht so einen farbneutralen Eindruck der gesamten Solarzelle, da eine gleichmäßige Absorption im gesamten sichtbaren Spektralbereich gewährleistet wird.

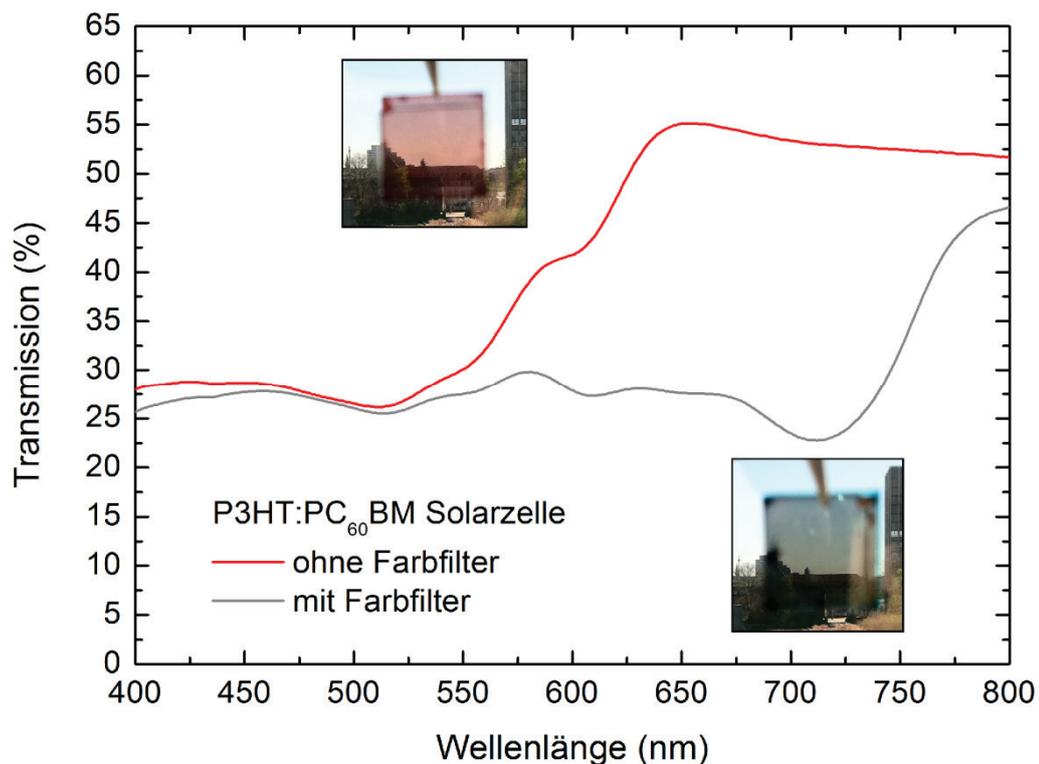


Abb. 2: Transmissionsspektren der Solarzelle ohne und mit Farbfiler. Die Absorption der Solarzelle im kurzwelligen Spektralbereich wird durch den Farbfiler ausgeglichen. Es entsteht ein neutraler Farbeindruck. Die eingefügten Bilder zeigen die Solarzelle ohne (rot) und mit Farbfiler (grau).

Um einen quantitativen Eindruck der Veränderung des Farbeindrucks der Solarzelle durch Verwendung der Farbstoff-Filterschicht zu gewinnen, haben wir die Farborte der Solarzelle im CIE1931 Farbraum berechnet (Abb. 3). Deutlich ist eine Verschiebung des Farbortes der Solarzelle ohne Filterschicht aus dem Roten hin zum planckschen Kurvenzug zu erkennen. Alle Farborte auf dem Kurvenzug werden vom menschlichen Auge als farbneutral wahrgenommen.

Ein neutraler (weißer) Farbeindruck allein ist aber nicht ausreichend, da beispielsweise auch eine Mischung aus einem gelben und blauen Licht einen weißen Eindruck erreichen kann. Dieses aus

gelben und blauen Anteilen zusammengesetzte weiße Licht, vermag jedoch nicht rote Objekte richtig darzustellen. Diese würden in einem solchen Licht weitgehend schwarz erscheinen. Der Farbwiedergabe-Index (CRI) ist ein Maß für die Fähigkeit einer Lichtquelle, Farben unverfälscht darzustellen [6]. Mit einer passend ausgewählten Farbstoff-Filterschicht kann unter Verwendung einer die Sonne simulierenden ASTM 1.5AM global Lichtquelle ein Farbwiedergabe-Index für die semitransparente Solarzelle von bis zu 95 erreicht werden, wobei das Maximum von 100 die Identität mit der Tageslicht-Referenz bedeutet. Ein solch hoher CRI-Wert garantiert, dass die Farben aller Objekte, die mit dem transmittierten Licht der Solarzellen beleuchtet werden, unverfälscht dargestellt werden. Weiterhin verschiebt sich die ähnlichste Farbtemperatur (CCT) der gefilterten Solarzelle von einem Warmweiß mit 3600 Kelvin hin zu Tageslichtweiß mit 5300 Kelvin. Der Farbfilter ermöglicht also einen neutralen Farbeindruck der Solarzelle bei gleichzeitig herausragender Farbwiedergabe und einer angenehmen, sonnenähnlichen Farbtemperatur.

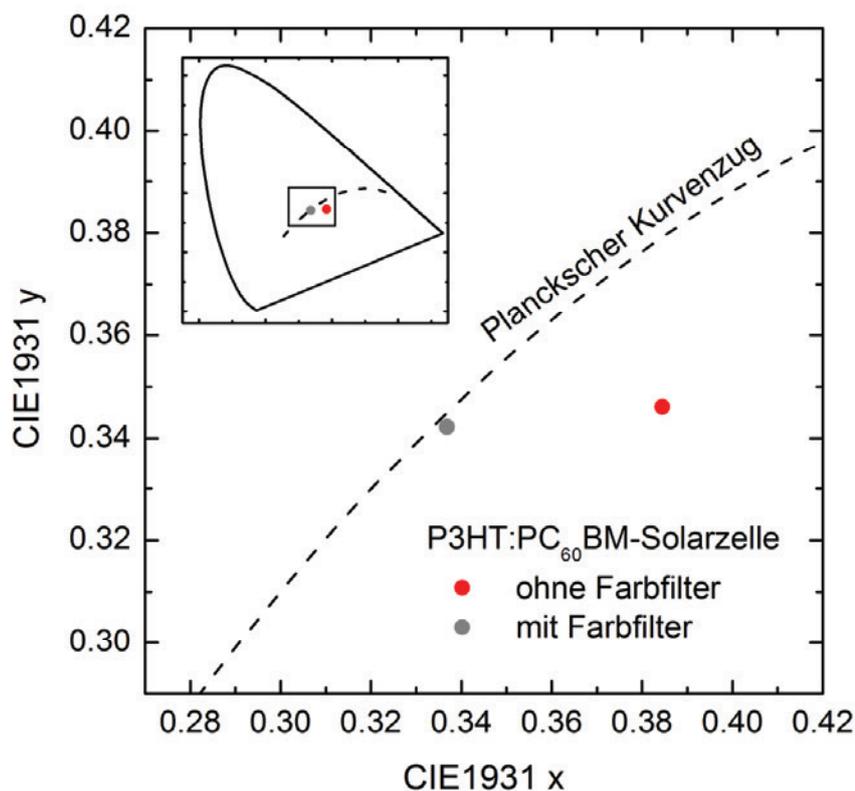


Abb. 3: Farbort der P3HT:PC<sub>60</sub>BM-Solarzelle im CIE 1931 Farbraum. Mit Farbfilter verschiebt sich der Farbort auf den planckschen Kurvenzug. Das durch die Solarzelle mit Farbfilter transmittierte Licht entspricht einem Schwarzkörperstrahler mit einer tageslichtähnlichen Farbtemperatur von 5300 Kelvin.

Um neben den Auswirkungen der Farbstoff-Filterschicht auf die optischen Eigenschaften der Solarzelle auch den Einfluss der Filterschicht auf die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen,

wurde die externe Quanteneffizienz (EQE) der semitransparenten Solarzelle unter verschiedenen Einstrahlrichtungen gemessen (Abb. 4). Damit lässt sich wellenlängenaufgelöst der Wirkungsgrad der Umsetzung von Photonen in freie Ladungsträger ermitteln. Aufgrund der höheren Transmission der ITO-Elektrode ist es vorteilhaft, die Solarzelle mit der ITO-Seite zur Lichtquelle aufzustellen und die Filterschicht auf der ZnO:Al-Elektrodenseite anzubringen. Wegen der geringen Überschneidung des Absorptionsspektrums von Solarzelle und Farbstoff-Filterschicht geht aber auch bei Beleuchtung durch die ZnO:Al-Elektrode mit Farbstoff-Filterschicht nur ein geringer Anteil für Wellenlängen unter 400 oder über 550 nm für die Erzeugung elektrischer Energie verloren.

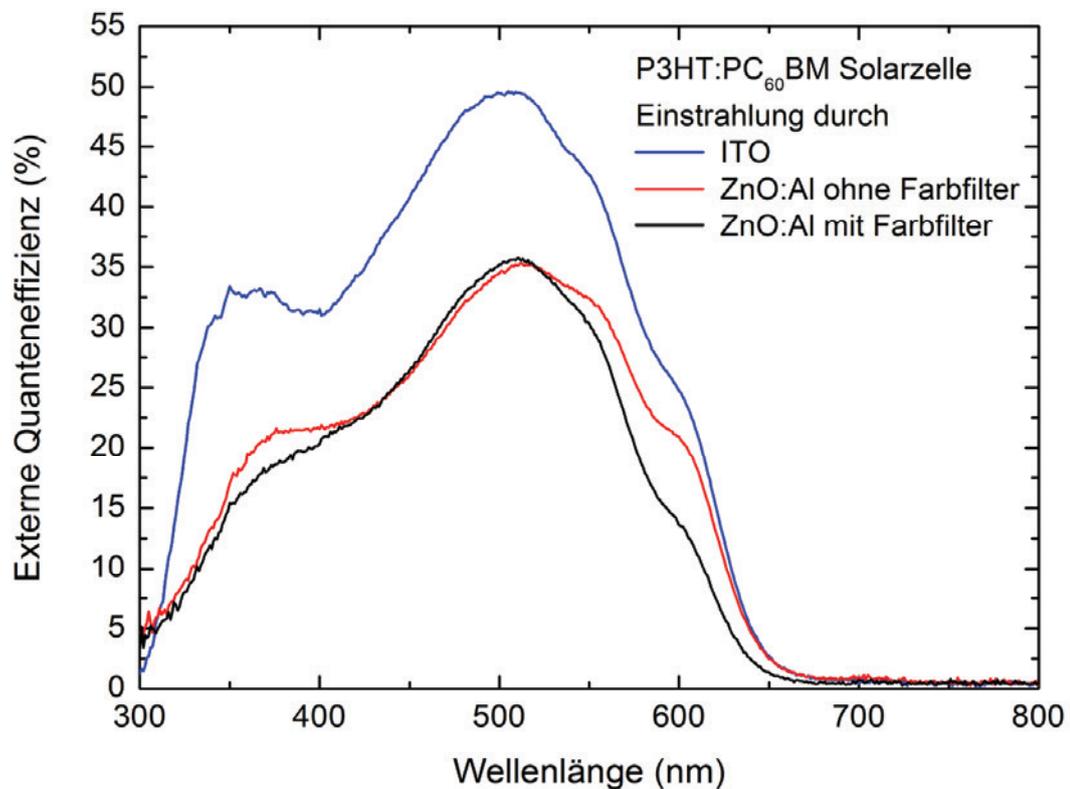


Abb. 4: Externe Quanteneffizienz der semitransparenten Solarzelle in Abhängigkeit von der Einstrahlrichtung. Die ITO-Elektrode besitzt eine höhere Transmission im gesamten sichtbaren Spektrum als die ZnO:Al-Elektrode. Aufgrund der komplementären Absorption reduziert der Farbstoff die Quanteneffizienz bei Einstrahlung durch die ZnO:Al-Elektrode nur für Wellenlängen unter 400 und über 550 nm geringfügig.

#### 4 Zusammenfassung

Durch die passende Auswahl und Applikation einer komplementär zur semitransparenten organischen Solarzelle absorbierenden Farbstoff-Filterschicht können nun beliebige hocheffiziente organische Absorber und Zellarchitekturen verwendet werden, die nicht intrinsisch

eine gute Farbwahrnehmung oder –wiedergabe aufweisen. Dies wird erreicht ohne den Wirkungsgrad der Solarzelle zu vermindern, da die Filterschicht nicht in direktem Kontakt mit der eigentlichen Solarzelle ist und fast nur in einem Wellenlängenbereich absorbiert wird, der nicht von der Solarzelle zur Ladungsträgergeneration genutzt wird. Somit bietet diese Technik eine kostengünstige und einfache Möglichkeit organische Solarzellen beispielsweise in Fenster zu integrieren ohne aus Rücksicht auf Beleuchtungsnormen eine Reduktion des Wirkungsgrades oder Einschränkung der verwendbaren Solarzellenarchitekturen in Kauf nehmen zu müssen.

## 5 Danksagung

Die Autoren danken dem Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW), Stuttgart, für das Sputtern der ZnO:Al-Elektroden. Das Vorhaben wurde finanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Projektes TRAPOS, SPP 1355.

## Literaturverzeichnis

- [1] J. Hanisch, E. Ahlswede, and M. Powalla. *All-sputtered contacts for organic solar cells, Thin Solid Films*. 2008.
- [2] J. Meiss, M. K. Riede, and K. Leo. *Optimizing the morphology of metal multilayer films for indium tin oxide (ITO)-free inverted organic solar cells, Journal of Applied Physics*. 2009.
- [3] F. Nickel, A. Puetz, M. Reinhard, H. Do, C. Kayser A. Colsmann, and U. Lemmer. *Cathodes comprising highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells, Organic Electronics*. 2010.
- [4] A. Colsmann, A. Puetz, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, and U. Lemmer. *Efficient Semi-Transparent Organic Solar Cells with Good Transparency Color Perception and Rendering Properties, Advanced Energy Materials*. 2011.
- [5] T. Ameri, G. Dennler, C. Waldauf, H. Azimi, A. Seemann, K. Forberich, J. Hauch, M. Scharber, K. Hingerl, and C. J. Brabec. *Fabrication, Optical Modeling, and Color Characterization of Semitransparent Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells in an Inverted Structure, Advanced Energy Materials*. 2010.
- [6] Commission Internationale de l'Éclairage International. *Method of Measuring and Specifying Colour Rendering Properties of Light Source, ISBN 3 900 734 57 7*. 1995.

# Flüssigmetalle für konzentrierende Solarenergie

## Aufbau der KASOLA Anlage. Entwicklung und Optimierung von Komponenten für den Flüssigmetallkreislauf

Alexandru Onea, Wolfgang Hering, Angela Jianu, Martin Lux, Sarah Scherrer, Robert Stieglitz

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Reaktortechnik und Neutronenphysik,  
76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: alexandru.onea@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-22949

### 1 Einleitung

Weltweit wird nach neuen Technologien gesucht, um erneuerbare Energien zu erschwinglichen Kosten bereitzustellen. Einer der Vorteile der konzentrierenden thermischen Solarenergie ist die Speicherung für die Bereitstellung von Grund- und Regelenergie. Konventionell werden Öle und Salze als Speichermedien oder Wärmeträger verwendet [1]. Diese Medien erlauben Betriebstemperaturen bis zu etwa 400 °C. Da Natrium bis zu 700-800 °C anwendbar ist, kann der Wirkungsgrad eines Energiewandlungssystems im Vergleich zu konventionellen solarthermischen Systemen deutlich gesteigert werden.

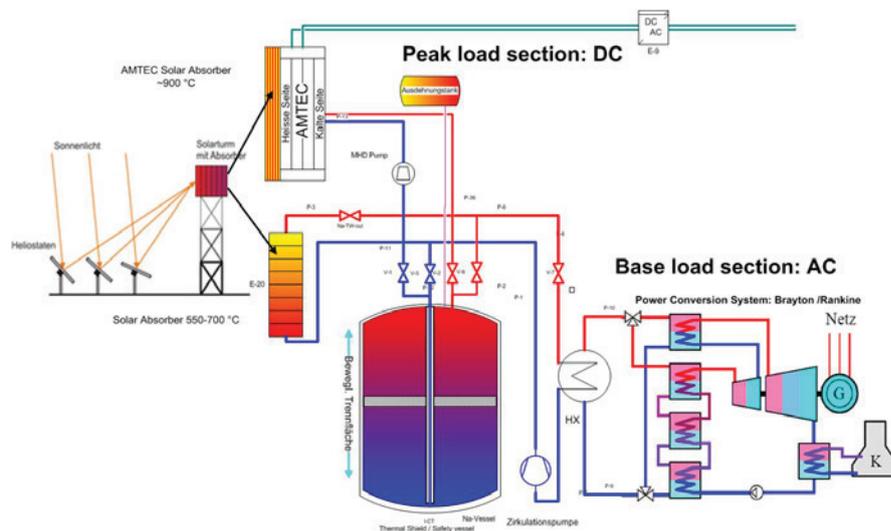


Abb. 1: Anwendungsbeispiele für Natrium in einer Solaranlage

Zwei Anwendungsmöglichkeiten für Natrium in einer Solaranlage sind möglich (siehe Abb. 1). Erstens kann Natrium als Wärmeträger in Verbindung mit einem AMTEC<sup>1</sup> Umwandler be-

<sup>1</sup> Alkali-Metal Thermal Energy Converter

nutzt werden, um direkt aus Wärme elektrische Energie zu produzieren. Zweitens erlaubt Natrium als Speichermedium aufgrund seiner thermischen Eigenschaften eine deutlich höhere Betriebstemperatur und längere Speicherzeiten als konventionellen Medien. Hierzu werden diese Anwendungsmöglichkeiten von Natrium anhand eines Prototyps untersucht.

In Natrium können während des Betriebs verschiedene verunreinigende Stoffe abgegeben werden, wie z.B. Sauerstoff, Wasserstoff, Argon, Kohlenstoff. Als eventuelle Konsequenzen kann eine Verminderung der thermischen Leistung oder eine Beschädigung der Strukturen nicht ausgeschlossen werden. Die am häufigste auftretende Verunreinigung ist Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Bei Kontakt von Natrium mit Luft kann es aufgrund des Sauerstoffs zur Bildung einer Oxidschicht kommen. Hierzu kann es bei der Inbetriebnahme oder bei Wartungsarbeiten kommen. Das Natriumoxid führt zur Korrosion metallischer Oberflächen, daher müssen Werte kleiner als 2 ppm erreicht werden [2].

Die Reinigung des Natriums wird in einem Reinigungskreislauf mit einer Kaltfalle durchgeführt, die die Ablagerung von Natriumoxiden auf der großen Oberfläche eines Edelstahlgeflechtes ermöglicht. Dieser Artikel befasst sich mit der Auslegung und Optimierung der Kaltfalle.

## 2 KASOLA Anlage

Die KASOLA<sup>2</sup> Anlage im Institut für Reaktortechnik und Neutronenphysik (siehe Abb. 2) dient dazu, die oben genannten Anwendungsmöglichkeiten anhand von Prototypen zu untersuchen und CFD<sup>3</sup>- und Systemcodes für Wärmeübergang, Naturkonvektion oder thermofluiddynamische Prozesse zu qualifizieren.

Die KASOLA Anlage ist ein geschlossener Kreislauf mit einer Höhe von etwa 12 m, wahlweise mit einem Pool-Segment und einem Mehrzweck-Segment für die Experimente. Die Teststrecke im Pool-Teil hat die Abmessung 4,4×2,2×0,5 m und erlaubt die Untersuchung von quasi 2D Strömungen. Die Höhe der Testsektion im Mehrzweckteil kann bis zu 6 m eingestellt werden. Die maximale Wärmeleistung der Anlage beträgt rund 800 kW, die eine Betriebstemperatur im Bereich 150 – 500 °C erlaubt. Die Pumpe kann einen Natrium-Durchsatz von bis zu 150 m<sup>3</sup>/h liefern, was zu einem maximalen Druck von 6 bar im Kreislauf führt.

Die wichtigsten Komponenten des Kreislaufs sind: die magneto-hydrodynamische Pumpe, der Na-Luft Wärmetauscher, der Natrium Behälter der ungefähr 7 m<sup>3</sup> Natrium enthält, der Tropfenabscheider und der magnetische Durchflussmeter für die Überwachung des Natrium-Durchsatzes. Um die Volumenunterschiede aufgrund der thermischen Transiente auszugleichen, und um eventuelle Gasblasen zu sammeln, wurde ein Ausdehnungsbehälter vorgesehen. Außerdem verfügt die Anlage über einen Reinigungskreislauf, eine Kalibrierungseinheit und ein Argon-Schutzsystem.

---

<sup>2</sup> KARlsruher SODium/Natrium LABor

<sup>3</sup> Computational Fluid Dynamics

Die Regelung des Reinigungskreislaufs wird durch einen Reinheitsindikator eingestellt. Um den Druck im Kreislauf zu steuern, wird ein Coriolis-Durchflussmesser benutzt.

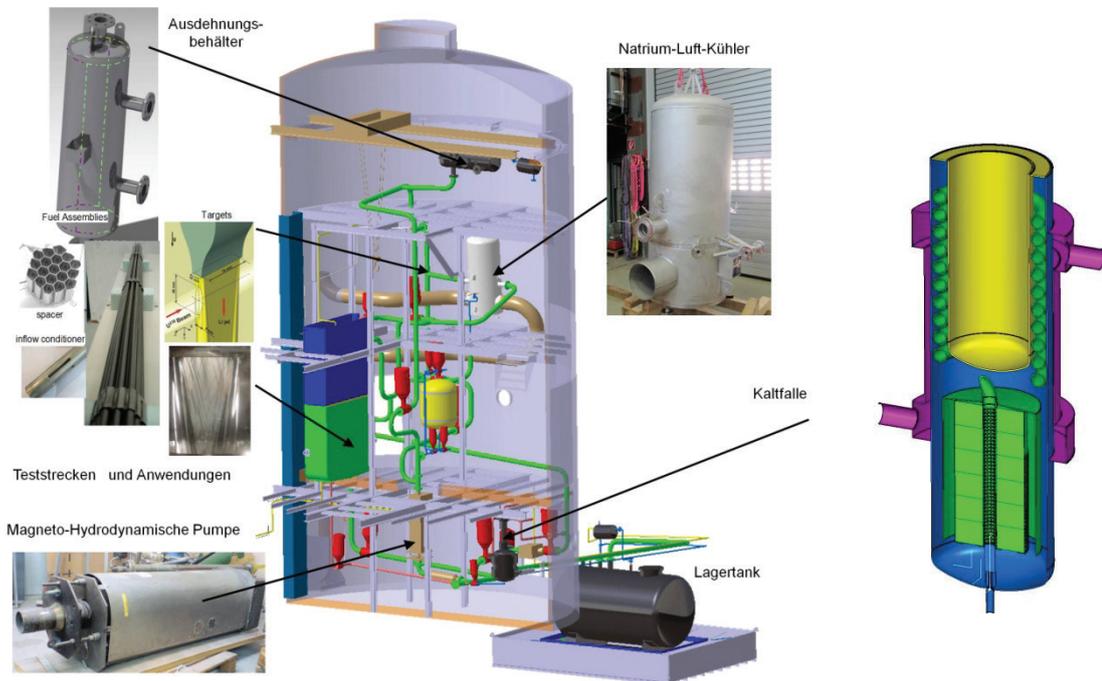


Abb. 2: CAD-Darstellung der KASOLA Anlage und der Kaltfalle

### 3 Reinigungskreislauf und Auslegung der Kaltfalle

Um Korrosion der Materialien und Ablagerungen in der Strömung zu vermeiden muss das Natrium in einem Reinigungskreislauf gereinigt werden. Die Verunreinigungen lassen sich auf der metallischen Oberfläche eines Edelstahlgeflechtes (Abb. 3) auskristallisieren. Dazu wird das Natrium in einer Kaltfalle bis auf ungefähr 120 °C abgekühlt.

Die Kaltfalle enthält im oberen Bereich einen Na-Luft-Wärmetauscher und einen Na-Na-Wärmerecuperator, sowie im unteren Bereich einen Filterbereich mit sechs Edelstahlgeflecht-Pakete (siehe Abb. 2). Das warme Natrium tritt im oberen Bereich bei zirka 200 °C ein und fließt außerhalb, entlang der Helix, die als Wärmerecuperator dient, abwärts. Der äußere Luftkreislauf, der für erhöhte Effizienz in Gegenströmung ausgelegt ist, kühlt das Natrium bevor es im Geflecht eintritt. Das Natrium strömt radial im Metallgeflecht, um optimal die ganze Oberfläche zu nutzen und Verstopfungen des Geflechtes zu vermeiden. Bei vertikaler Durchströmung des Geflechtes kann es zu Aufstauungen und Verstopfungen im obersten Geflecht-Paket kommen. Nachdem das Natrium im Metallgeflecht gereinigt wurde, fließt es weiter durch ein zentrales perforiertes Rohr und danach durch eine Helix, um möglichst viel Wärme zurück zu gewinnen.

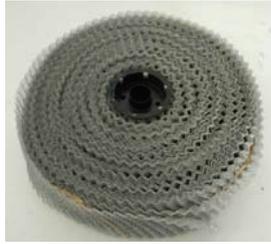


Abb. 3: Beispiel eines Metallgeflechtes

Die Geometrie des Metallgeflechtes wurde konservativ für ein großes Volumen an Verunreinigungen dimensioniert (mindestens um einen Faktor 2 größer als das abgeschätzte Volumen der Verunreinigungen) und anhand experimenteller Ergebnisse [4], [5] optimiert.

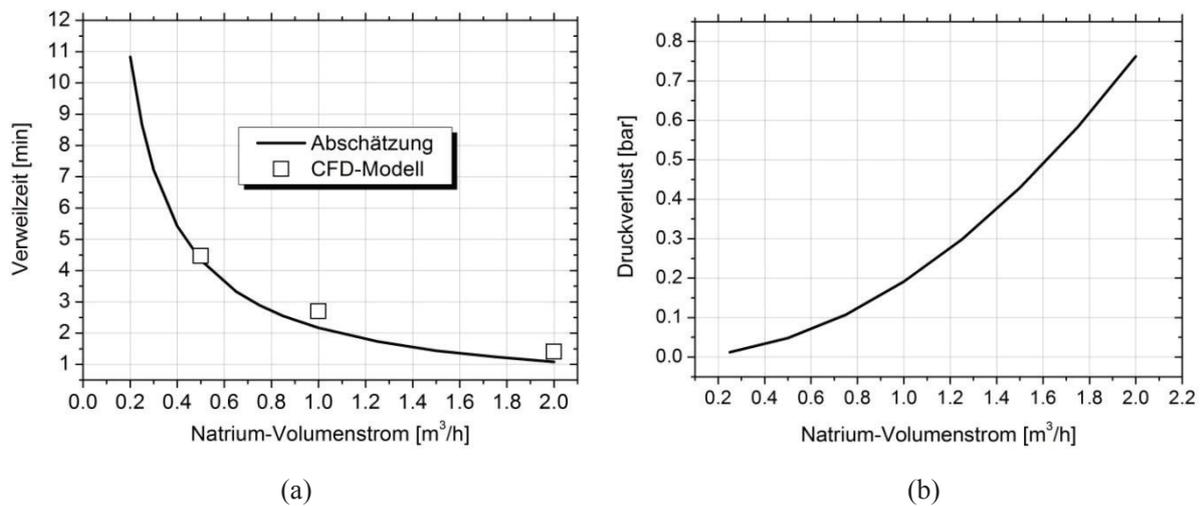


Abb. 4: Verweilzeit der Verunreinigungen (a) und Druckverlust im Metallgeflecht (b)

Ein wichtiger Parameter der Auslegung ist die Verweilzeit der Verunreinigungen im Metallgeflecht (Abb. 4a): eine längere Verweilzeit erlaubt eine bessere Ablagerung von Natriumoxiden, wodurch sich der Wirkungsgrad der Reinigung erhöht. Die Abschätzung der Verweilzeit stimmt mit CFD Rechnungen überein. Fast das ganze Natrium kann in einem Zeitraum von 10–24 Stunden einmal durch die Kaltfalle zirkuliert werden, was einem Natriumdurchsatz von 0,3–0,7 m³/h entspricht. Für diesen Betriebsbereich liegt die Verweilzeit im Bereich von 3–7 Minuten, was lange genug für eine ausreichende Reinigung ist. Der Druckverlust im Metallgeflecht (siehe Abb. 4b) wurde anhand der Korrelation [6] abgeschätzt:  $\Delta P = (\rho v^2 f t l) / (\varepsilon^2 d_h)$ , wobei  $f$  der Reibungsfaktor  $f=8,61/N_{Re}+0,52$  ist und  $N_{Re} = (\rho v) / (\mu a^2 d_h)$ , dabei sind  $v$  die Eintrittsgeschwindigkeit,  $\rho$  die Dichte des Natriums,  $\mu$  die dynamische Viskosität des Natriums,  $\varepsilon$  die Porosität des Metallgeflechtes,  $d_h$  die Breite des Drahtes,  $l$  die Dicke des Metallgeflechtes und  $t$  der Gewundenheitsfaktor. Bei geringem Natrium-Durchsatz bleibt der Druckverlust im Geflecht gering, was vorteilhaft ist.

Für die Rückströmung des Natriums wurden in [3] zwei Varianten berücksichtigt. Um einen sehr hohen Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnung zu erreichen, wurde eine Helix für den Abfluss vorgesehen. Dadurch entsteht eine große Oberfläche für den Wärmeaustausch und damit ein effizienterer Na-Na Wärmetransfer. Außerdem wird auch eine große Austauschfläche für die Luftkühlung ermöglicht. Deswegen ist der benötigte Durchsatz an Luft für die Kühlung deutlich gesunken, was auch die Betriebskosten reduzieren wird.

Um die Helix optimal auszulegen wurde das Verhältnis von Abstand zum Durchmesser P/D auf etwa 1,26 festgelegt, entsprechend dem optimalen P/D-Verhältnis, das im [7] ausgewiesen ist. Der Durchmesser der Helix wurde konservativ großzügig dimensioniert und auf 53,1 mm festgelegt, da alle Rohre in der Kaltfalle diesen Durchmesser haben. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Druckverlust in der Helix gering bleiben wird.

#### **4 Numerische Modelle und Ergebnisse**

Um das entwickelte Design genau zu untersuchen, wurde eine CFD-Analyse mit dem Code ANSYS CFX 13 durchgeführt. Die CFD Modelle berücksichtigen gleichzeitig die Natrium- und die Luft-Seite und basieren auf einem konjugierten Wärmeübergangsansatz. Das Metallgeflecht wurde als poröser Bereich modelliert mit einem Druckverlust wie im Abb. 4b definiert. Die dafür zugehörige Permeabilität wurde nach dem Darcy-Gesetz abgeschätzt. Das Gitter des Modells hat etwa 23,4 Millionen Zellen, zirka 82 % davon sind hexagonale Zellen. Auf der Natrium-Seite wurde das Gitter so eingestellt, dass maximale Werte von  $y^+ \approx 1-2$  an der Wand erreicht werden können, während auf der Luft-Seite die maximalen  $y^+$  Werte im Bereich 20-100 liegen. Für beide Fluide sind temperaturabhängige Stoffeigenschaften implementiert. Für den vorhergesehenen Durchsatzbereich der Luft ist die Luftströmung fast immer turbulent und wurde mit dem Shear Stress Transport Model modelliert. Anhand der Korrelation [8]  $Re_{krit} = 2100[1+12(R/r)^{0.5}]$  wurde die kritische Reynolds-Zahl in der Helix als  $Re_{krit} \sim 10700$  abgeschätzt. Ab einem Natrium-Durchsatz von zirka  $1 \text{ m}^3/\text{h}$  ist die Strömung in Helix turbulent, ansonsten wurde die Strömung als laminar betrachtet.

Das Natrium wird zuerst in der Anlage bis auf zirka  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, bevor es in die Kaltfalle eintritt. Die Eintrittstemperatur der Luft wurde auf  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  festgesetzt, da die Umgebungsluft vom Luftgebläse erwärmt wird. Die gewünschte Temperatur im Geflecht liegt im Bereich  $115-130 \text{ }^\circ\text{C}$  (blaues Rechteck in Abb. 5a). Bei einem Natrium Durchsatz von  $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$  wird dieser Bereich erreicht, wenn der Luft-Durchsatz zwischen  $0,03-0,05 \text{ m}^3/\text{s}$  eingestellt wird. Außerdem ist die Temperatur im Geflecht fast konstant (siehe Abb. 5b), was auch eine gleichmäßige und effiziente Ablagerung der Verunreinigungen gewährleisten wird. Die Austrittstemperatur des Natriums am Ende des Rekuperators beträgt zirka  $192 \text{ }^\circ\text{C}$ , was einer hohen Wärmerückgewinnung von ungefähr 96% entspricht.

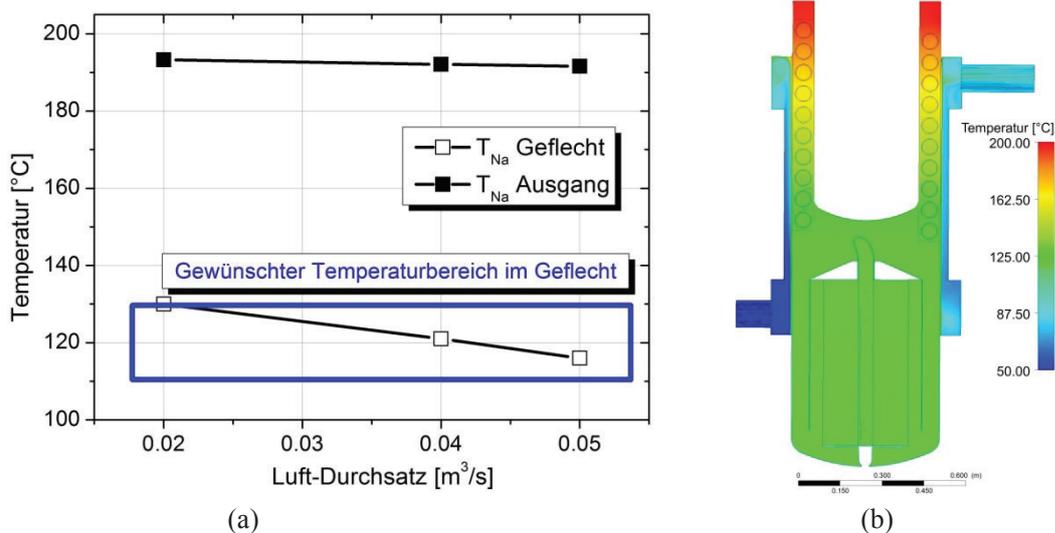


Abb. 5: a) Mittlere Na-Temperatur im Geflecht und am Ausgang in Abhängigkeit vom Luft-Durchsatz. b) CFD-Analyse: Temperaturverteilung in der Kaltfalle (axialer Schnitt)

Das Geflecht der Kaltfalle wurde konservativ dimensioniert und für einen wartungsfreien Betrieb optimiert. Die CFD-Analysen haben gezeigt, dass für den üblichen Betriebsbereich von 0,3-0,7 m³/h die gewünschte Temperatur im Geflecht sehr effizient und wirtschaftlich erreicht werden kann. Weitere Untersuchungen des gesamten Betriebsbereichs sind geplant.

## Literaturverzeichnis

- [1] Z. Yang, S. V. Garimella. *Thermal analysis of solar thermal Energy storage in a molten-salt thermocline*, *Solar Energy*, 84, 974-985, 2010
- [2] M. Hemanath. *Theoretical and experimental performance analysis for cold trap design*, *Nuclear Engineering Design* 240, 2737-2744, 2010
- [3] A. Onea, M. Lux und W. Hering. *Optimization of the cold trap design for the KASOLA sodium facility*, *Jahrestagung Kerntechnik, Compact* 8715, Stuttgart, 2012
- [4] C. Allan. *Impurity deposition in PFR plugging meters and cold traps*, *Int. Conf. Liquid Metal Techn. Energy Prod.*, 22-29, Pennsylvania, 1976
- [5] D. Hebditch und B. Gliddon. *Impurity crystallization in liquid sodium systems*, *Int. Conf. Liquid Metal Techn. Energy Prod.*, 643-650, Pennsylvania, 1976
- [6] J. Armour und J. Cannon. *Fluid flow through woven screens*, *AIChEJ* 14, 415-420, 1968
- [7] A. Karno und S. Ajib. *Effect of tube pitch on heat transfer in shell-and-tube heat exchangers-new simulation software*. *Heat and Mass Transfer* 42, 263-270, 2006
- [8] P. Srinivasan, S. Nandapurkar und F. Holland. *Friction factors for coils*. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 48, T156-T161, 1970

# Kühlung thermisch hochbelasteter Oberflächen mittels flüssiger Metalle

## Experimente zur Untersuchung von Wärmeübergängen an Flüssigmetalle

Dipl.-Ing. Simon Taufall, Prof. Thomas Wetzel, Dipl.-Ing. Markus Daubner

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Kern- und Energietechnik, KALLA-Labor,  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, E-mail: simon.taufall@kit.edu, Telefon:  
+49(0)721/608-26630*

### 1 Einleitung

Eine technische Option zur Verminderung der Radiotoxizität nuklearer Abfälle ist das Konzept „Partitioning and Transmutation“. Das Herzstück der Transmutation sind dabei sogenannte Accelerator Driven Systems (ADS). In diesen sollen bei unterkritischem Kern langlebige radioaktive Nuklide, die beim Betrieb von konventionellen Kernkraftwerken anfallen, zu kurzlebigeren oder stabilen transmutiert werden. Die dazu nötigen schnellen Neutronen werden durch Spallation mit einem Protonenstrahl erzeugt. Hierbei treffen die schnellen Protonen auf ein „schweres“ Target und schlagen unter Abgabe ihrer Energie Neutronen aus den Atomkernen. Als mögliches Target hat sich flüssiges Schwermetall, speziell eutektisches Blei-Wismut (LBE), herauskristallisiert, da man die hohe Wärmeleitfähigkeit sowie die hohe volumetrische Wärmekapazität [5] ausnutzt, um das Flüssigmetall gleichzeitig als Kühlmedium zu nutzen. Flüssigmetalle als Kühlmedien sind in der Reaktortechnik in den 1960er Jahren bereits untersucht worden, allerdings waren die Messmethoden und die Messdatenverarbeitung im Vergleich zu heute auf niedrigerem Niveau. Weitere vielversprechende Einsatzgebiete für Flüssigmetalltechnologien sind: Spallationsteilchen, konzentrierende solarthermische Kraftwerke, Kühlung elektronischer Bauteile. Darüber hinaus ist das Verständnis der Thermofluiddynamik von flüssigen Metallen für die Optimierung weiterer technologischer Prozesse wie Siliziumschmelzen bei der Halbleiterherstellung, Schmelz-, Legierungs- und Gießprozesse in der Metallurgie, Flüssigmetallbäder bei der Glasherstellung -um nur einige zu nennen- notwendig.

Während für konventionelle Fluide mit Prandtlzahlen von 1 und höher eine Vielzahl an Modellen zur Beschreibung der Strömungs- und Wärmeübertragungsprozesse verfügbar sind [8], ist das für flüssige Metalle mit ihren Prandtlzahl-Werten von 0,01 – 0,02 nicht der Fall. Die mit diesen niedrigen Werten einhergehende Skalenseparation zwischen Geschwindigkeits- und Temperaturfeld führt dazu, dass weder konventionelle Nusselt- oder Druckverlustkorrelationen noch einfache Turbulenzmodelle wie Zweigleichungs- $k$ - $\epsilon$ - oder  $k$ - $\omega$ -Modelle einsetzbar sind.

Auch höherwertige Modelle und selbst Large-Eddy-Simulationen bedürfen sorgfältiger Validierung und Anpassung.

Hierfür sind zeitlich hochaufgelöste Messungen notwendig, die kleinste Wirbelstrukturen und Fluktuationen auflösen können. Solche Messungen sind daher ein Ziel des hier beschriebenen Experiments. Daraus sollen Validierungsdaten für die Entwicklung von hochwertigen zeitaufgelösten 3D-Simulationen ebenso abgeleitet werden, wie Nusselt- und Druckverlustkorrelationen. Letztere dienen dann der Auslegung technischer Systeme. Sie können über den Vergleich mit existierenden Ansätzen für konventionelle Fluide aber auch zur Untersuchung einzelner physikalischer Effekte wie Grenzschichteinläufe, Übergang von Natur- und Zwangskonvektion etc. genutzt werden.

Um die o.g. Ziele zu erreichen wird ein Stabbündel aufgebaut, das an die Dimensionen eines prototypischen ADS-Reaktors, der in sich in der Planungsphase befindet, angelehnt ist. Dieses ist mit einer Vielzahl von Druck- und Temperatursensoren instrumentiert, wird elektrisch beheizt und von flüssigem LBE umströmt.

## 2 Experiment

### 2.1 Aufbau

Um den Wärmeübergang im Kern eines ADS-Reaktors modellhaft untersuchen zu können, wird ein skaliertes Stabbündel, das an die Abmessungen des in Belgien im Rahmen europäischer Forschungsprojekte geplanten ADS-Forschungsreaktors mit schnellem Neutronenspektrum „MYRRHA“ (Multi-purpose hybrid research reactor for high-tech applications) angepasst ist, aufgebaut (Abbildung 1).

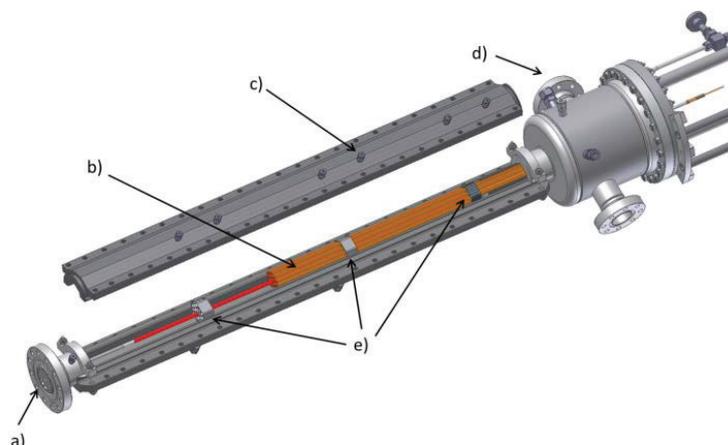


Abbildung 1: 3D-Ansicht der geplanten Teststrecke mit a) Einlass, b) Stabbündel, c) Drucksensoranschlüsse, d) Auslass, e) Spacer. Das Bündel ist aufgeschnitten, um auch den Querschnitt sichtbar zu machen

Es handelt sich um eine hexagonale Anordnung von 19 äquidistanten Stäben in einem hexagonalen Rohr, welche von drei sogenannten Grid-Spacern in ihrer Position gehalten werden und mit einer Leistung von insgesamt 450 kW elektrisch auf einer Länge von 870 mm beheizt werden können. Der Durchmesser der Stäbe beträgt 8,2 mm, das P/D Verhältnis (pitch / diameter) 1,4 und das W/D Verhältnis (walldistance / diameter) 0,71. Ein umfangreicherer Vergleich zwischen technischen Daten des Experiments und des geplanten Reaktorsystems ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Parameter	Experiment	MYRRHA
Design of FA	hexagonal	hexagonal
Total Power	0,43 MW	1,466 MW
Number of fuel pins	19	91
Pin diameter	8,2 mm	6,55 mm
P/D ratio	1,4	1,3
Pin length	1272 mm	1200 mm
Active height	870 mm	600 mm
Nr. of grid spacers	3	3
coolant mean veloc.	2 m/s	2.5 m/s
mass flow	~ 26 kg/s	~ 71 kg/s
sub channel area	1260 mm <sup>2</sup>	2760 mm <sup>2</sup>
mean heat flux	100 W/cm <sup>2</sup>	131 W/cm <sup>2</sup>
Inlet temperature	~ 200 °C	~ 200 °C
Outlet temperature	~ 415 °C	~ 337 °C

Tabelle 1: Vergleich der technischen Daten des Experiments und des geplanten Forschungsreaktors MYRRHA

Die Teststrecke wird in den am KALLA-Labor vorhandenen THEADES-Kreislauf eingebaut und dann senkrecht von unten mit eutektischem Blei-Wismut (LBE) durchströmt (in Abbildung 1 von links nach rechts). Das Stabbündel setzt unter Vollast eine maximale thermische Gesamtleistung von 450 kW frei. Ein Luftkühler mit 500 kW Leistung in Kombination mit Begleitheizungen an der gesamten Verrohrung des Kreislaufs sorgt für eine konstante Einlauftemperatur.

## 2.2 Messtechnik

Die Spacer sind mit jeweils 12 Thermoelementen (TE) vom Typ K bestückt, die einen Durchmesser von 0,25 mm aufweisen. Einige sind an den Stab herangebogen um die Wandtemperaturen zu messen, wohingegen die anderen mittig auf gleicher Höhe zwischen den

beheizten Stäben entgegen der Strömung 2 mm über den Spacer hinaus nach unten ragen, um die Unterkanaltemperaturen zu bestimmen, ohne die Strömung zu beeinflussen. Die Ansprechzeit T90 beträgt in etwa 10-15 ms. Die Positionen der Thermoelemente sind im Schnittbild in Abbildung 2 gezeigt.

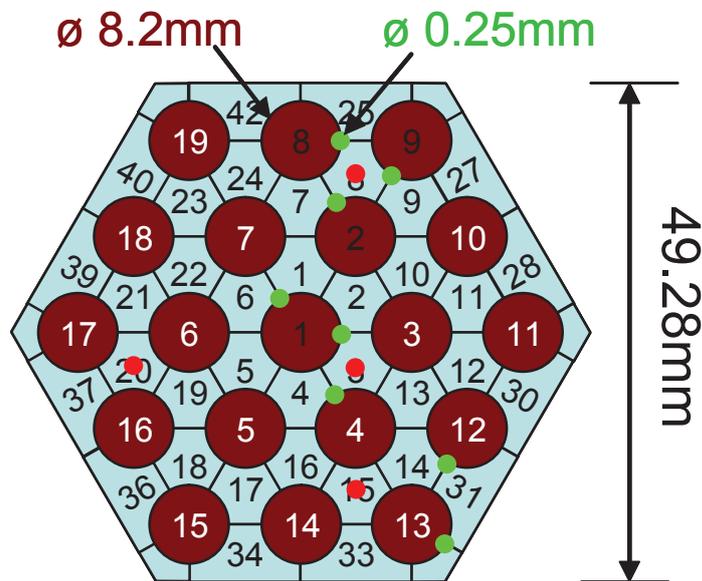


Abbildung 2: Querschnitt Spacer mit Thermoelementpositionen und nummerierten Stäben sowie Unterkanälen (Grün: Stabwand, Rot: Unterkanal)

Bei den rot markierten TE handelt es sich um Unterkanaltemperaturmessungen, bei den grünen um Stabwandtemperaturmessungen. Der im Teststreckenverlauf letzte Spacer lässt sich in Strömungsrichtung um 200 mm verfahren, sodass ein axiales Temperaturprofil gemessen werden kann, da hier der Übergang von einlaufender Strömung zum voll ausgebildeten Bereich erwartet wird.

### 2.3 Betriebsparameter

Vorberechnungen der Austrittstemperatur bei verschiedenen Volumenströmen und Heizleistungen wurden mit Hilfe der Energiebilanz [9] durchgeführt, um Anhaltspunkte für die möglichen Messparameter im Experiment zu erhalten. Abbildung 3 zeigt die erwarteten Austrittstemperaturen in Abhängigkeit von den Betriebsparametern unter Vernachlässigung von Verlusten für eine Eintrittstemperatur von 200 °C, die der Eintrittstemperatur des MYRRHA-Kerns entspricht. Hierbei wurde sowohl bei der Pumpleistung als auch bei der Heizleistung der gesamte von Systemseite erreichbare Bereich abgedeckt.

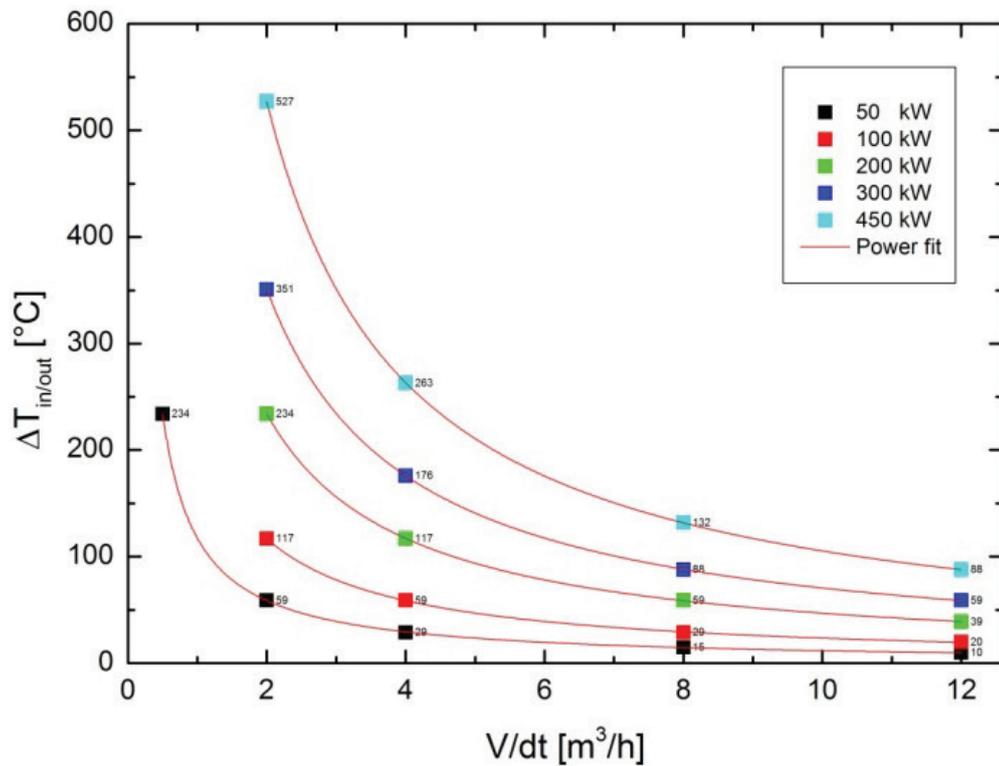


Abbildung 3: Temperaturdifferenz über das Bündel bei unterschiedlichen Leistungen und Volumenströmen

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine vorläufige Matrix mit Betriebsparametern (Tabelle 2) aufgestellt, die einen maximalen Bereich von Leistungen und Durchflüssen bei Einhaltung der Systemgrenzen (Temperatur) abdeckt.

Q [kW]	$V' [m^3/h]$				
	0,5	2	4	8	12
50	Green	Green	Green	Green	Green
100	Red	Green	Green	Green	Green
200	Red	Green	Green	Green	Green
300	Red	Red	Green	Green	Green
450	Red	Red	Red	Green	Green

Tabelle 2: Betriebsparametermatrix (grün: erreichbar, rot: außerhalb der Systemgrenzen)

### 3 Ausblick

Im Rahmen der Versuchsauswertung werden die aus den Messdaten generierten Nusseltzahlen mit bekannten Nusseltkorrelationen nach Dwyer, Subbotin und Ushakov [4][6][7] verglichen und auf dieser Basis eine neue Korrelation entwickelt oder eine bestehende optimiert.

Anhand des Verlaufs der lokalen Nusseltzahlen können nach Bestimmung mittels der Wand- und Unterkanalthermoelemente im verfahrbaren Spacer thermische Einlaufeffekte untersucht werden. Weiterhin kann über statistische Untersuchungen der TE-Signale auf Queraustausch zwischen den einzelnen Unterkanälen geschlossen werden. Über Spektralanalysen lassen sich Erkenntnisse über die Form der Strömung und die Wirbelgröße gewinnen [3].

Die Erzeugung von Validierungsdaten für CFD-Simulationscodes rundet die Ergebnisauswertung ab. Die gewonnenen Messdaten werden mit Berechnungen von Th. Baumann [1][2] verglichen, der in seiner Arbeit das geplante Experiment numerisch untersuchte. Der Vergleich von simulierten und gemessenen thermischen Profilen macht Rückschlüsse auf die Geschwindigkeitsverteilung im Experiment möglich.

## Literaturverzeichnis

- [1] Baumann, T., Stieglitz, R., Wetzel, Th., Oertel H.jr., *Validation of RANS Models for Turbulent Low Prandtl Number Flows, submitted to NUTHOS-9, Kaohisung, Taiwan, September 9-13th, 2012*
- [2] Baumann, T. et. Al., *Simulation of a turbulent rod bundle flow at a low molecular Prandtl number, submitted to THMT 7, Palermo, Italy, September 24-27th 2012*
- [3] Bendat, J.S., Piersol, A.G., *Random Data: Analysis and Measurement Procedures*, John Wiley & Sons, ISBN 0-471-31733-0 (2000)
- [4] Dwyer, O.E., *Liquid Metal Heat Transfer*, Sodium-NaK Engineering Handbook, Vol. 2, pp. 73-191 (1976)
- [5] Stieglitz, R., Low Prandtl Number measurement thermal hydraulics, *Handbook on Leadbismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies*, chapter 10, OECD/NEA Nuclear Science Committee, NEA No. 6195, OECD 2007a (2007)
- [6] Subbotin, V.I., Ushakov, P.A., Kirillov, P.L., Ibragimov, M.H., Ivanovski, M.N., Nomovilov, E.M., Ovechkin, D.M., Sorokin, L.N., Sorokin, V.P., *Heat transfer in elements of reactors with a liquid metal coolant*, Proc. of the 3rd international conference on peaceful use of nuclear energy, 8, NY, pp. 192-200 (1965)
- [7] Ushakov, P.A., Zhukov, A.V., Matyukhin, M.M., *Heat transfer to liquid metals in regular arrays of fuel elements*, High Temperature 15, pp. 868-873, (1977); translated from Teplofizika Vysokikh Temperatur 15 (5), pp. 1027-1033 (1977)
- [8] *VDI Wärmeatlas*, VDI-Verlag, 10. Auflage (2006)
- [9] von Böckh, P., *Wärmeübertragung – Grundlagen und Praxis*, Springer Verlag, 3. bearb. Auflage (2009)

# Experimentelle Untersuchung entgegengerichteter und geschichteter Zweiphasenströmungen

S. Gabriel<sup>1</sup>, T. Schulenberg<sup>1</sup>, E. Laurien<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Kern- und Energietechnik

<sup>2</sup>Universität Stuttgart, Institut für Kernenergetik und Energiesysteme

## Einleitung

In den EU-27 Staaten wurde im Jahr 2008 über 3300 TWh an elektrischer Leistung umgesetzt [8]. Über ein Viertel dieser Energie, nämlich 27,6 %, wurde durch den Betrieb von Kernkraftwerken bereitgestellt. Um jederzeit den sicheren Betrieb dieser Anlagen zu gewährleisten, wird das Anlagenverhalten auch für hypothetische Unfallszenarien untersucht. Ein Schwerpunkt ist die Entwicklung und Validierung von numerischen Codes, die das Systemverhalten der Reaktoren auch für alle Zustände abseits des normalen Betriebs abbilden können.

Der Kühlmittelverluststörfall („Loss of Coolant Accident“, kurz LOCA), ist ein hypothetischer Störfall, bei dem eine Leckage im primären Kreislauf eines Reaktors angenommen wird. Tritt dieses Leck im kalten Strang eines Druckwasserreaktors (DWR) auf, kann bei längerem Ausfall aller Kühlmittel-Einspeisesysteme der „Reflux-Condenser Mode“ an Bedeutung gewinnen (Abbildung 1).

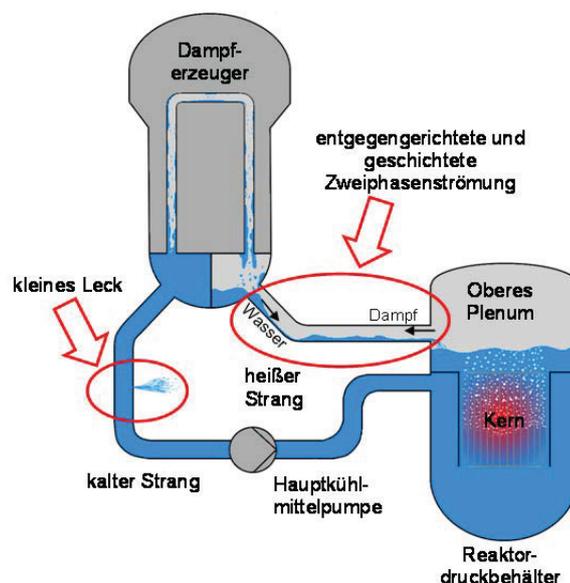


Abbildung 1: Reflux Condenser Mode Szenario im Primärkreis eines Druckwasserreaktors

Er entsteht, wenn aufgrund des Kühlmittelverlusts durch ein kleines Leck („Small Break LOCA“) nur noch Dampf aus dem oberen Plenum durch den heißen Strang in den Dampferzeuger strömt. Der Dampf kondensiert dann und fließt zumindest teilweise wieder zurück durch den heißen Strang in den Reaktordruckbehälter. Bei der so entstehenden entgegen gerichteten Zweiphasenströmung im heißen Strang kann es zu Strömungsinstabilitäten kommen, durch welche die Rückströmung des Wassers in den Reaktordruckbehälter RDB behindert oder im Extremfall ganz unterbunden wird. Dieses als Gegenstrombegrenzung („Counter-current Flow limitation“ CCFL) bekannte Phänomen wurde bereits in verschiedenen Experimenten untersucht. Es wurde festgestellt, dass das Auftreten eines hydraulischen Sprungs eine notwendige Bedingung darstellt. Eine Zusammenfassung der Experimente kann dem Review-Artikel von Al Issa und Macian [1] entnommen werden.

Die Beschreibung der Gegenstrombegrenzung in CFD-Codes erfordert die Entwicklung von numerischen Phasenwechselwirkungsmodellen, [4] die die lokalen Strömungsparameter auch quantitativ hinreichend genau abbilden. Für die Entwicklung und Validierung dieser Modelle werden wiederum lokal hochaufgelöste experimentell ermittelte Daten der Strömungsparameter benötigt. Die wichtigsten zu ermittelnden Strömungsparameter sind dabei die Strömungsgeschwindigkeiten beider Fluide, der Druckverlust und der Luftvolumenanteil (engl. Void).

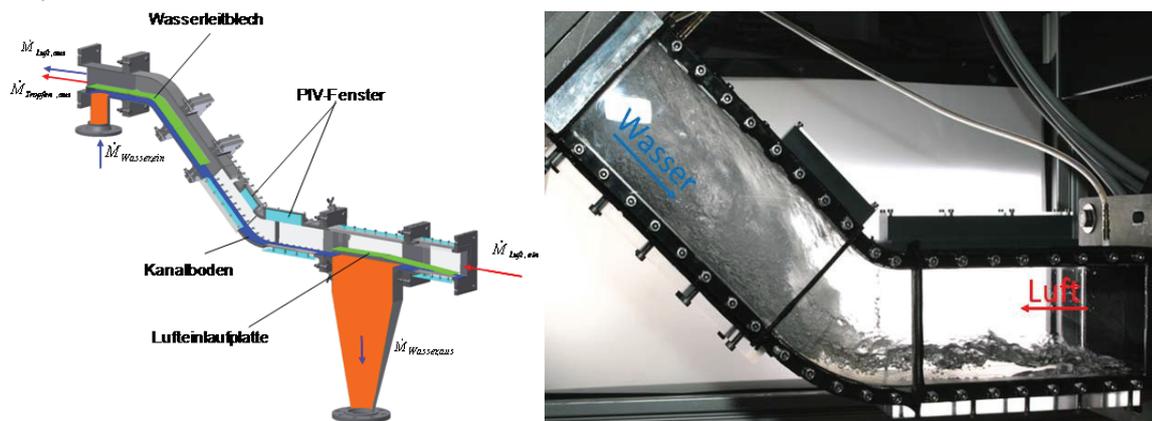


Abbildung 2: CAD-Modell des Knickkanals (l), partielle Strömungsumkehr im WENKA-Kanal (r)

In vorangegangenen Arbeiten wurden bereits Messungen an einem horizontalen Kanal durchgeführt [2,3]. Vallée et. al. [5] haben in der TOPFLOW-Anlage auch bereits Messungen in entgegengerichteter Strömung an einem geknickten Kanal durchgeführt. Um jedoch die lokalen Strömungsparameter auch unmittelbar am hydraulischen Sprung untersuchen zu können, wurde die WENKA-Anlage [2,3] mit einem Knickkanal ausgerüstet, der optischen Zugang von allen Seiten bietet (Abbildung 2) und somit eine Messung der lokalen Strömungsparameter am hydraulischen Sprung ermöglicht (Particle Image Velocimetry, High Speed Videometry, Zugänge für Sonden). Der Kanal hat einen Querschnitt von 90 x 110 mm (H × B) und wird unter Umgebungsbedingungen betrieben. Bei den Versuchen wird Wasser als flüssige Phase und Luft,

an der Stelle von Dampf, als Gasphase verwendet. Verdampfung und Kondensation werden somit zunächst nicht betrachtet.

## **Messmethode**

Zur Validierung des Phasenwechselwirkungsmodells ist die Entstehung einer partiellen Strömungsumkehr des Wassers von besonderem Interesse. Dabei strömt ein Teil des eingespeisten Wassers weiter in seiner ursprünglichen Richtung, der andere Teil wird von der Gasphase erfasst und in die entgegengesetzte Richtung zurück transportiert.

Zur Bestimmung des lokalen Luftvolumenanteils in Abhängigkeit des Orts im Kanal wurde dafür eine neue videometrische Messmethode entwickelt. Sie basiert auf der Auswertung von Schattenbildern, wie bereits von Vallée et.al. [5] beschrieben wurde. Das Verfahren kann dahingehend verändert werden, dass sogar der lokale Luftvolumenanteil aus den Bildern bestimmt werden kann. Dafür werden zunächst Schattenaufnahmen der zu beurteilenden Strömung gemacht. Bildbereiche, in denen über die gesamte Kanaltiefe nur eine Phase vorliegt, erscheinen hell. Bildbereiche, in denen eine zweiphasige Strömung vorliegt, erscheinen dagegen dunkel, da das Licht aufgrund von Brechung und Reflexion an Phasengrenzen abgelenkt wird. Es werden Sequenzen von je 376 Bildern aufgenommen, die ein Zeitintervall von je 2,5 Sekunden abdecken. In Abbildung 3.1 ist eine einzelne Aufnahme zu sehen.

Für die Auswertung des lokalen Void-Wertes wird zunächst, entsprechend Abbildung 3.2, der auszuwertende Bildbereich ausgeschnitten. Durch Subtraktion des Hintergrundbildes wird die Beleuchtung normalisiert. Das Bild (Abbildung 3.3) wird dann binärisiert, um kleine Tropfen und Blasen, die keinen wesentlichen Einfluss auf den Gasvolumenanteil haben, zu eliminieren. Dies geschieht mit den morphologischen Funktionen „Binary Erosion“ und „Binary Dilation“. Auf diese Weise verschwinden kleine Partikel auf den Bildern, wohingegen große Strukturen in ihrer Form erhalten bleiben. Helle Bereiche im Zweiphasengebiet werden geschwärzt, da sie offensichtlich nicht den einphasigen Bereichen zuzuordnen sind. Das Ergebnis dieser Vorgehensweise ist der isolierte Zweiphasenbereich (Abbildung 3.4).

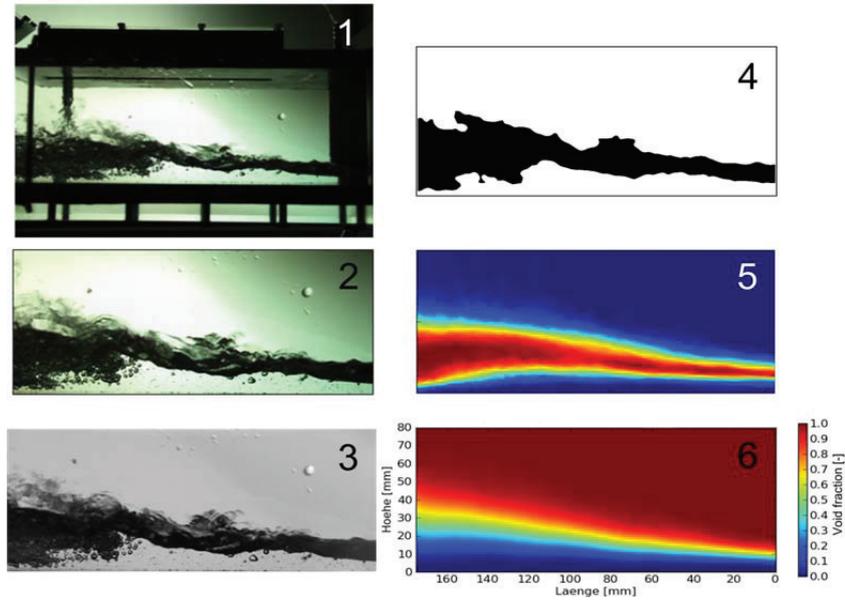


Abbildung 3: Verfahrensschritte der videometrischen Voidmessung

Nachdem der Zweiphasenbereich auf allen Bildern einer Sequenz isoliert ist, wird eine zeitliche Mittelung vorgenommen. Dazu werden alle Bilder der Sequenz gemäß Formel 1 addiert und mit der Bildanzahl normiert.

$$\bar{I}(y) = \frac{1}{T} \int_{t=0}^T I(y,t) dt \approx \frac{\sum_{n=0}^N I_n(y)}{N} \quad (1)$$

Es entsteht eine zeitliche Mittelung (Abb. 3.5 in Falschfarbendarstellung) auf der die Wahrscheinlichkeit zu sehen ist, mit der an einer Koordinate  $x,y$  ein Zweiphasen Gemisch vorliegt. Im Gegensatz zu [5] wird hier jedoch der gesamte Zweiphasenbereich isoliert. Bereiche, in denen immer eine Mischung aus beiden Phasen vorliegt, sind rot dargestellt. Bereiche, die überwiegend einphasig durchströmt werden, sind in Blau dargestellt. Integriert man die Grauwerte dieses Bildes gemäß Formel 2 spaltenweise von unten nach oben und normiert anschließend mit dem Wert des Integrals am oberen Bildrand, erhält man die in Abbildung 3.6 in Falschfarbendarstellung gezeigte Verteilung des Gasvolumenanteils. Diese Formulierung gilt unter der Annahme, dass der Verlauf des Luftvolumenanteils im isolierten Zweiphasenbereich linear ist. Die Integrationsrichtung muss von der flüssigen in die gasförmige Phase weisen. Das Verfahren ist also insbesondere für geschichtete Strömungen geeignet.

$$\bar{\alpha}(y) = \frac{\int_{\text{obererBildrand}}^{y'} \bar{I}(y) dy}{\int_{\text{untererBildrand}} \bar{I}(y) dy} \quad (2)$$

Zur Validierung dieses neuen Verfahrens wurden Vergleichsmessungen für mehrere Volumenstrompaare von Luft und Wasser und mehrere Messpositionen im Kanal durchgeführt

(siehe Tabelle 1). Gemessen wurde zum einen mit der oben beschriebenen videometrischen Methode und zum anderen mit einer elektrischen Kontaktsonde, die bereits früher im Einsatz war [2]. Um diese Sonde einsetzen zu können, muss dem Wasser eine kleine Menge Salz (NaCl) zugegeben werden, um die Ionenkonzentration und damit die Leitfähigkeit des Wassers zu erhöhen. Wird dann eine Gleichspannung an Kanal und Sonde angelegt, fließt bei Kontakt der Sondenspitze mit der freien Oberfläche ein Strom. Nach einer Messzeit von 260 s wird der lokale Gasvolumenanteil, als Verhältnis des Zeitintervalls, in dem sich die Sonde in Wasser befand, zum gesamten Messintervall errechnet. Durch Messung an verschiedenen vertikalen Positionen erhält man den Zusammenhang zwischen dem Gasvolumenanteil und der vertikalen Position im Kanal.

Beispielhaft für alle Validierungsmessungen soll im Folgenden eine Messung bei einem Luftvolumenstrom von 150 l/s und einen Wasservolumenstrom von 25 l/min diskutiert werden (Abbildung 4). Der Vergleich zwischen den Messwerten beider Methoden zeigt quantitativ eine gute Übereinstimmung. Es ist zu erkennen, dass die videometrische Methode den Void für niedrige Gasvolumenanteile im Vergleich zur Kontaktsonde überschätzt. Für hohe Gasvolumenanteile hingegen unterschätzt die Videometrie den Void gegenüber der Kontaktsonde.

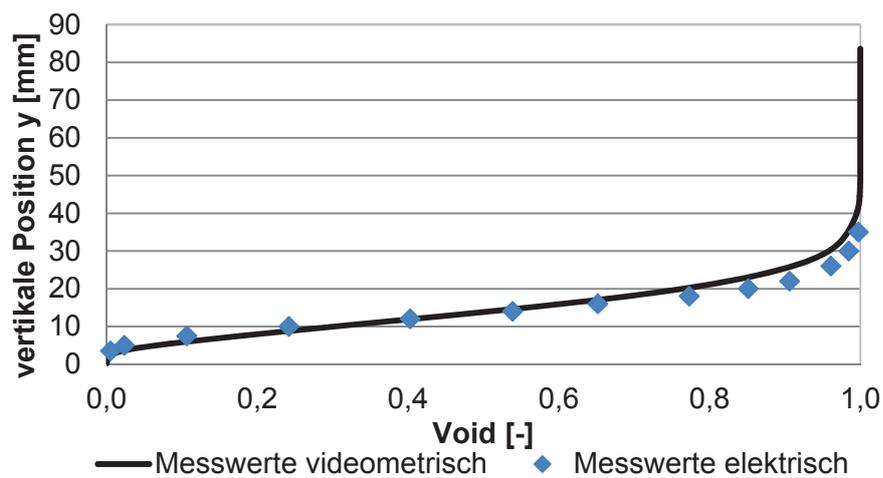


Abbildung 4: Ermittelter Void über die Kanalhöhe bei der Validierungsmessung

Insgesamt zeigte die Validierung eine mittlere Abweichung von 8,5 % zwischen den Messwerten beider Methoden. Die Standardabweichung dieser Differenz liegt bei 7,9 %.

## Ausblick

Die videometrische Voidmessung ermöglicht die Erfassung einer zweidimensionalen Voidverteilung in kurzer Zeit. Anhand der Daten die mit dieser und weiteren Methoden am WENKA-Zweiphasenkanal gewonnen wurden, wird am Institut für Kernenergetik und Energiesysteme der Universität Stuttgart ein numerisches Model erstellt. Damit können die

beobachteten Phänomene mit Hilfe eines CFD-Codes auch auf andere Geometrien übertragen werden. Dieses ermöglicht unter anderem eine mechanistische Betrachtung des Reflux Condenser Modes.

## Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$\bar{\alpha}$	zeitl. gemittelter Void	-
B	Breite des Kanals	mm
H	Höhe des Kanals	mm
I	Lichtintensität	-
$\bar{I}$	zeitl. gemittelte Intensität	-
N	Bildanzahl	-
t	Zeit	s
T	Dauer einer Messung	s
y	vertikale Koordinate	mm

## Literaturverzeichnis:

- [1] Statistisches Bundesamt, "Faltblatt Erneuerbare Energien in Europa", Wiesbaden, 2011
- [2] S. Al Issa, R. Macian: A review of CCFL phenomenon, Annals of Nuclear Energy, 38, S 1795-1819, 2011
- [3] T.D. Stähler: Experimentelle Untersuchung und physikalische Beschreibung der Schichtenströmung in horizontalen Kanälen, Universität Stuttgart, Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE), Stuttgart, 2007, Bericht FZKA 7296
- [4] M. Gargallo Gallego: Countercurrent Flow Limitations in Horizontal Stratified Flows of Air and Water, Institut für Kern- und Energietechnik (IKET), Forschungszentrum Karlsruhe, 2004, Bericht FZKA 7018
- [5] T. Winterle: Modellentwicklung und numerische Analyse zweiphasig geschichteter horizontaler Strömungen, Universität Stuttgart, Institut für Kernenergetik und Energiesysteme (IKE), Stuttgart, 2008,
- [6] C. Vallée, D. Lukas, M. Beyer, H. Pietruske, P. Schütz und H. Carl, "Experimental CFD grade data for stratified two-phase flows," Nuclear Engineering and Design, 240, 2347-2356 (2010)

# Modellstudien zur Optimierung von Ein- und Auslaufbauwerken an Pumpspeicherwerken

Thomas Mohringer und Franz Nestmann

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Wasser und Gewässerentwicklung,  
Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: thomas.mohringer@kit.edu, Telefon:  
+49(0)721/608-46915*

## 1 Einleitung

Durch das Ziel, weltweit den Ausstoß von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) zu verringern findet in Europa ein Wandel der Energiepolitik statt. Mehr und mehr wird auf die Nutzung regenerativer Energiequellen gesetzt. Im Jahr 2011 wurde durch eine Änderung der Gesetzeslage der Ausbau der Erzeugung aus regenerativen Energiequellen bis 2020 auf 35% und bis 2050 auf 80% festgelegt [2]. Der größte Anteil davon wird durch die sehr fluktuierend produzierenden Technologien Windkraft und Photovoltaik gedeckt werden. Dies führt im Stromnetz zu einem stetigen Anwachsen der Differenz zwischen Stromproduktion und Stromverbrauch, der sogenannten Residuallast. Um die Residuallast ausgleichen zu können wird zunehmend die Möglichkeit zur Zwischenspeicherung des Stroms benötigt. Hierfür ist derzeit und in naher Zukunft die Pumpspeichertechnologie die einzige Möglichkeit mit der der Speicherbedarf wirtschaftlich in der notwendigen Größenordnung gedeckt werden kann. Alleine in Deutschland sollen bis zum Jahr 2020 neue Pumpspeicheranlagen mit einer Gesamtleistung von ca. 5 GW entstehen [1]. Dies entspricht einer Steigerung der deutschen Stromspeicherkapazität um ca. 75%.

Pumpspeicherwerke (PSW) speichern Strom in dem sie Wasser von einem Unterbecken in ein höher gelegenes Oberbecken pumpen und so dessen potentielle Energie erhöhen. Wird die Energie wieder benötigt strömt das Wasser durch die Turbinen wieder zurück ins Unterbecken und der Strom wird ins Stromnetz rückgespeist. Aufgrund ihrer großen Bedeutung in der Energiewirtschaft ist es wichtig, dass die Funktionsfähigkeit und ein effizienter Betrieb der sehr großen Anlagen sichergestellt werden kann. Hierbei spielt das hydraulische System zwischen Ober und Unterbecken rund um die Pumpen und Turbinen eine wichtige Rolle. Die Verluste und die Funktion in einem solchen Rohrleitungssystem hängen von einem komplexen Zusammenspiel der Geschwindigkeit des Wassers, drallbehafteter Strömung und Krümmungseffekten ab. Abbildung 1 zeigt das hydraulische System eines PSW in Kavernenbauweise.

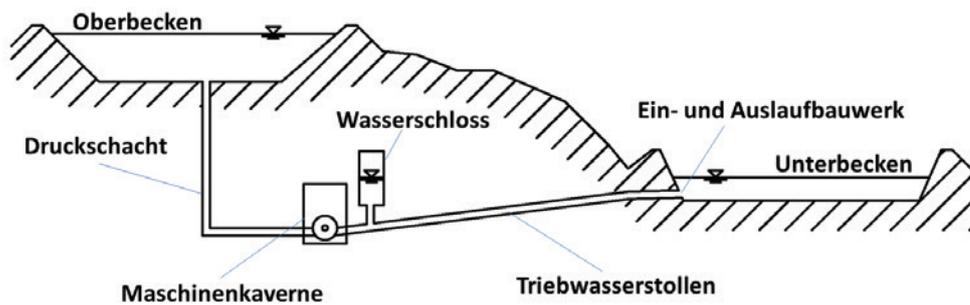


Abb. 1: Systemskizze eines Pumpspeicherwerks, Längsschnitt.

## 2 Ein- und Auslaufbauwerke

In einem Forschungsprojekt am Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG) des KIT wurden das Ein- und Auslaufbauwerk im Unterbecken von PSW in Kavernenbauweise als Teil des hydraulischen Systems herangezogen, dessen Funktion detailliert untersucht und eine Methode zur hybriden Optimierung dieser Bauwerke entwickelt.

Das Ein- und Auslaufbauwerk im Unterbecken eines PSW wirkt im Turbinenbetrieb als Diffusor. Durch eine allmähliche Querschnittsaufweitung wird das von den Turbinen kommende Wasser verzögert und somit ein großer Teil seiner Geschwindigkeitsenergie in potentielle Energie umgewandelt. Man spricht von der „Druckrückgewinnung“, die die hydraulischen Verluste beim Austreten der Strömung in das Unterbecken vermindert. Die verzögerte Strömung in einem Ein- und Auslaufbauwerk ist jedoch sehr anfällig für die Bildung von Strömungsablösungen, welche einen stark fluktuierenden Abflusszustand hervorrufen können. Dies bringt Probleme für die Betriebssicherheit und erhöhte hydraulische Verluste mit sich. Abbildung 2 zeigt eine Systemskizze eines Ein- und Auslaufbauwerkes und ein Beispiel mit starken Ablösungserscheinungen.

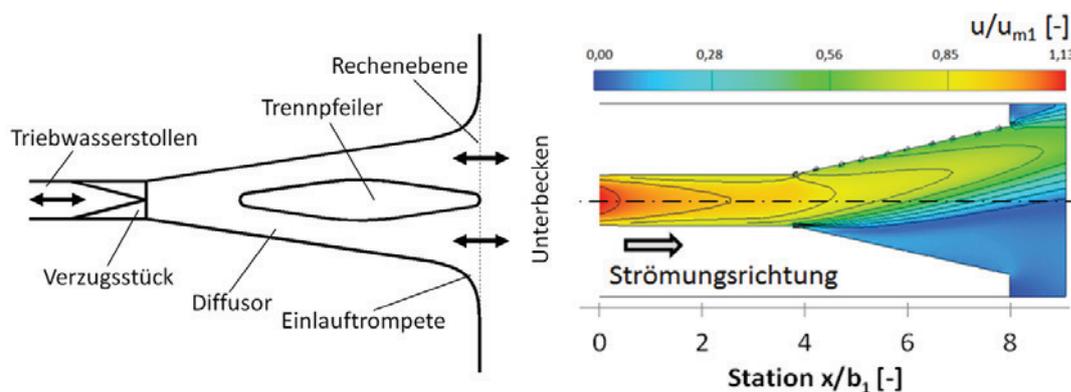


Abb. 2: links: Systemskizze eines Ein- und Auslaufbauwerkes, Draufsicht, rechts: Bsp. eines Ein- und Auslaufbauwerkes mit starken Ablösungen und großen hydraulischen Verlusten, Draufsicht.

Eine homogene Durchströmung eines Diffusors hängt in erster Linie von dessen geometrischer Form ab. Um das Auftreten von Strömungsablösungen im Turbinenbetrieb zu vermeiden und eine gute Diffusorwirkung zu erzielen muss das Ein- und Auslaufbauwerk im Allgemeinen möglichst langgezogen und mit einem geringem Öffnungswinkel ausgeführt werden. Weil das Bauwerk jedoch meist im Berg liegt und im Untertagevortrieb hergestellt wird bringt die Anforderung einer langen Ausführung aufgrund der sehr großen Dimensionen der Anlagen eine maßgebliche Vergrößerung der Baukosten mit sich. Hier wird in der Praxis meist ein Kompromiss eingegangen und eine nicht optimale hydraulische Funktion mit geringfügig erhöhten Verlusten hingenommen. Das Ziel der Optimierung eines solchen Ein- und Auslaufbauwerkes ist es, eine möglichst kompakte Geometrie mit gleichzeitig optimal funktionierender Hydraulik zu erarbeiten.

### **3 Numerische Optimierung**

Bei der Optimierung eines hydraulischen Bauwerkes hat die hydrodynamisch-numerische 3D-Simulation gewisse Vorteile gegenüber physikalischen Modelluntersuchungen. So kann die Bauwerksgeometrie mit geringerem zeitlichem und personellem Aufwand abgeändert werden und damit eine größere Anzahl an Varianten getestet werden, um eine möglichst ideale, an die Anforderungen angepasste Bauwerksgeometrie zu erhalten. Darüber hinaus stehen in einer numerischen Berechnung für jede Zelle des untersuchten Bereichs grundsätzlich alle zur Analyse der Bauwerksfunktion notwendigen Parameter wie die Geschwindigkeitswerte, Druckwerte und Turbulenzparameter zur Verfügung. Diese müssen in einem physikalischen Modell oft durch aufwendige Messungen erarbeitet werden.

Jedoch werden in hydrodynamisch-numerischen Modellen gewisse Vereinfachungen getroffen (Diskretisierung, zeitliche Mittelung der turbulenten Schwankungen, etc.) die Abweichungen des numerischen Ergebnisses von der Realität mit sich bringen können. Hier bringt im Rahmen der Dimensionierung eines Bauwerkes der Vergleich des numerischen Optimierungsergebnisses mit Messungen im physikalischen Modell (hybride Vorgehensweise) die gewünschte Modellierungssicherheit.

Um die numerische Optimierung eines Ein- und Auslaufbauwerkes möglichst umfangreich gestalten zu können, wird bei den Ein- und Auslaufbauwerken für die hydrodynamisch-numerischen 3D Berechnungen eine Software gewählt, die die Strömungsgleichungen nach der Finite-Differenzen Methode löst und so die Verwendung strukturierter Rechtecksgitter ermöglicht. Dies vereinfacht den Aufbau der Berechnungsnetze und die Auswertung der Berechnungsergebnisse. Dadurch wird der Pre- und Postprozessingablauf verkürzt und so eine

schnelle Analyse, ein Vergleich der Varianten untereinander und einer rascher Aufbau neuer Varianten ermöglicht.

Für die Auswertung und den Vergleich der Berechnungsergebnisse wurde eine Matlab-basierte Analysesoftware entwickelt, die automatisch aus den Ergebnisdateien der hydrodynamisch-numerischen Software die optimierungsrelevanten Parameter eines Ein- und Auslaufbauwerkes berechnet. Diese sind unter anderen der Auslaufverlustbeiwert des Bauwerkes, die Druck- und Energielinie entlang des Bauwerksverlaufes und die Geschwindigkeitsverteilung im Austrittsquerschnitt. Diese Werte werden so ausgegeben, dass die unterschiedlichen Varianten direkt miteinander verglichen, hydraulische Probleme identifiziert und so neue Varianten entwickelt werden können.

In Abbildung 3 wird die Vorgehensweise bei der Optimierung der Ein- und Auslaufbauwerke dargestellt. Hier wird im ersten Schritt eine numerische Optimierung mit vielen Varianten durchgeführt. Im zweiten Schritt wird das Ergebnis der numerischen Optimierung im physikalischen Modell überprüft und im physikalischen Modell eine Feinoptimierung durchgeführt.

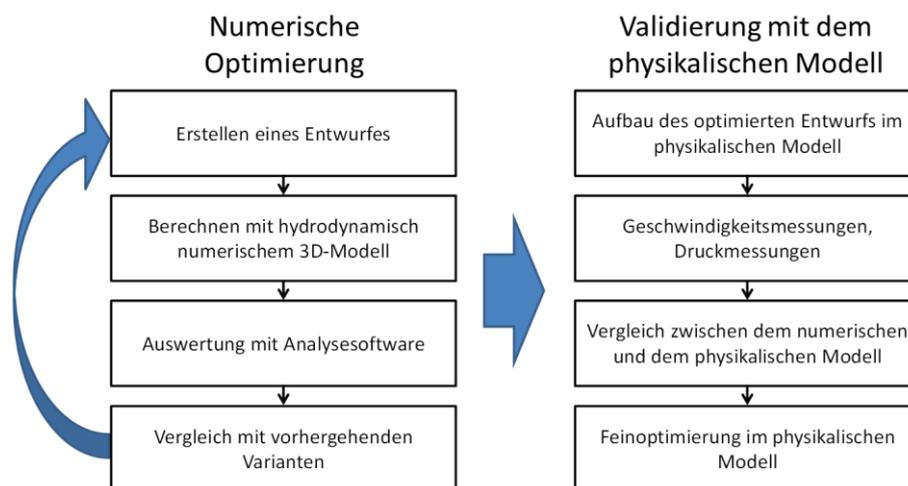


Abb. 3: Vorgehensweise bei der hybriden Optimierung von Ein- und Auslaufbauwerken.

#### 4 Bauwerkskonzept und Anwendung am PSW Atdorf

Mit Hilfe der beschriebenen Vorgehensweise wurde aufbauend auf hydraulischen Detailuntersuchungen an einem Versuchstand des Theodor Rehbock Labors (TRL) ein Konzept für Ein- und Auslaufbauwerke entwickelt, welches sowohl eine homogene Durchströmung und geringe hydraulische Verluste als auch geringe Bauwerksabmessungen möglich macht. Dies wurde aufgrund der Unterscheidung der zwei Betriebszustände Pumpbetrieb und Turbinenbetrieb erreicht.

Bei Ein- und Auslaufbauwerken ist im Pumpbetrieb eine große durchströmte Eintrittsfläche notwendig um zum Schutz der im Unterbecken lebenden Fauna geringe Ansauggeschwindigkeiten zur Verfügung stellen zu können. Im Turbinenbetrieb ist jedoch eine kleinere Austrittsfläche gefordert um das Bauwerk möglichst kurz aber dennoch ohne ungewollte Strömungsablösungen ausführen zu können. Hier wurde im Austrittsbereich eine starke Aufweitung des Querschnittes angebracht, an der sich die Strömung im Turbinenbetrieb aufgrund der verzögerten Strömung planmäßig ablöst. Im Pumpbetrieb kann die beschleunigte Strömung weit stärkeren Krümmungen folgen und liegt an der Außenwand an. Darüber hinaus wurde das Verzugsstück des Bauwerkes, welches den Kreisquerschnitt des Stollens mit dem Rechtecksquerschnitt des Bauwerkes verbindet, mit einer Querschnittsaufweitung versehen. Auf diese Weise kann in diesem Bereich nahezu Ablösungsfrei ein Großteil der Geschwindigkeitsenergie in Lageenergie umgewandelt werden. Das Bauwerk kann so kurz ausgeführt werden, da es im Turbinenbetrieb den Wasserstrom nicht auf die komplette Fläche verzögern muss. Es wurden auf diese Weise trotz geringer Abmessungen sehr geringe Austrittsverlustbeiwerte im Bereich von  $\zeta_a=0,2$  erreicht. Abbildung 4 zeigt eine Skizze des erarbeiteten Konzeptes.

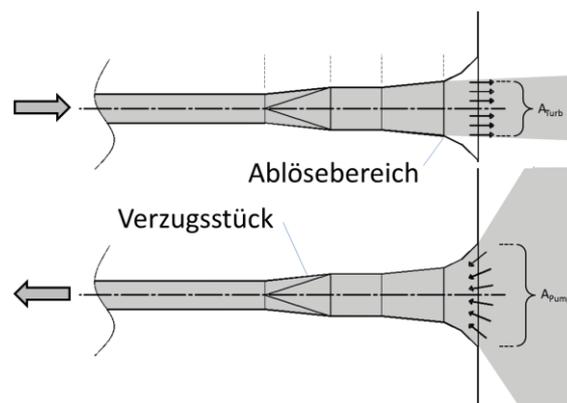


Abb. 4: Skizze des erarbeiteten Entwurfskonzeptes, oben: Turbinenbetrieb, unten: Pumpbetrieb.

Als Anwendung der entwickelten Vorgehensweise wurde im Rahmen des in Planung befindlichen Neubauprojekts PSW Atdorf nach der zuvor beschriebenen Vorgehensweise eine numerische Optimierung durchgeführt. Hierbei wurde unter Berücksichtigung der baulichen Anforderungen eine Vielzahl an Varianten untersucht und das Optimierungsergebnis dann mit den Ergebnissen eingehender Druck- und Geschwindigkeitsmessungen im physikalischen Modell im Maßstab 1:38 verglichen. Dabei konnte eine sehr gute Übereinstimmung der Optimierungsergebnisse im numerischen und im physikalischen Modell festgestellt werden. Die größten Abweichungen der Drucklinie und der maximalen Geschwindigkeitswerte lagen im Bereich von 5 %, was die Erwartungen übertraf. Abbildung 5 zeigt in Querschnitten entlang des

Ein- und Auslaufbauwerkes die Darstellung der Geschwindigkeitswerte aus dem numerischen und dem physikalischen Modell im Vergleich.

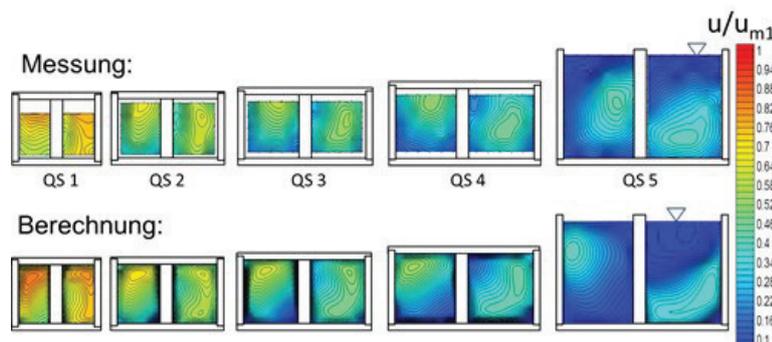


Abb. 5: Isotachendarstellung der normierten Geschwindigkeit in Querschnitten entlang des optimierten Ein- und Auslaufbauwerkes des PSW Atdorf, im Vergleich zwischen der numerischen Berechnung und den Messungen im physikalischen Modell.

## 5 Ergebnis

Pumpspeicherwerke sind in Bezug auf den Ausbau der Nutzung regenerativer Energiequellen ein unverzichtbarer Bestandteil der Energieversorgung. In einem Forschungsprojekt wurde eine Methode zur hybriden Optimierung ihrer Ein- und Auslaufbauwerke entwickelt. Der Vergleich zwischen numerischen Ergebnissen und physikalischen Messungen bietet eine große Modellierungssicherheit. Durch die Optimierung der Ein- und Auslaufbauwerke kann in diesem Bereich eine störungsfreie Funktion sichergestellt werden. Darüber hinaus kann durch die geringeren Austrittsverluste eine Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades der Anlage erreicht werden. Prozentual ist der hier erreichbare Wert zwar gering, in Anbetracht der großen Leistung der Anlagen kann er aber einen maßgebenden energiewirtschaftlichen Beitrag leisten. So ergibt sich beispielsweise bei der Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades einer Anlage mit einer Leistung von 1400 MW um 0,1% eine zusätzliche Regelleistung von 1,4 MW für das Stromnetz. Dies entspricht der Leistung einer mittleren Windkraftanlage, die durch die Optimierung ohne zusätzlichen baulichen Aufwand erreicht werden kann und jederzeit abrufbar ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Arch, *Übersicht über derzeitige PSW-Projekte in Europa und Deutschland*, *Mining + Geo* 03/2012.
- [2] BDEW, *Erneuerbare Energien und das EEG: Zahlen, Fakten, Grafiken*, Online: [www.bdew.de](http://www.bdew.de) [Zugriff: 17.07.2012]

# Frische Luft für Energiespeicher mit hoher Energiedichte: Metall-Luft Batterien

Peter Jakes, Frieder Scheiba, Helmut Ehrenberg, Rüdiger-A. Eichel

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien – Energiespeichersysteme  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland*

## Kurzfassung

Metall-Luft Batterien stellen in Bezug auf die Energiedichte eine sehr attraktive Alternative zu Lithiumionenbatterien dar. Vor einer Markteinführung müssen allerdings noch vielfältige grundlegende Prozesse verstanden und verbesserte Konzepte entwickelt werden. Aktuelle Fragestellungen betreffen dabei u.a. die zersetzende Wirkung reaktiver Sauerstoffspezies im Elektrolyten, die Deaktivierung des Katalysators zur Sauerstoffreduktion bei der Entladung, sowie die Ablagerung von Reaktionsprodukten an der Grenzfläche zwischen Luft-Elektrode und Elektrolyt.

## Stichworte

Metall-Luft Batterie, Energiedichte, Li-O<sub>2</sub>, Si-O<sub>2</sub>, Elektrolyt, Katalysator, Luft-Elektrode

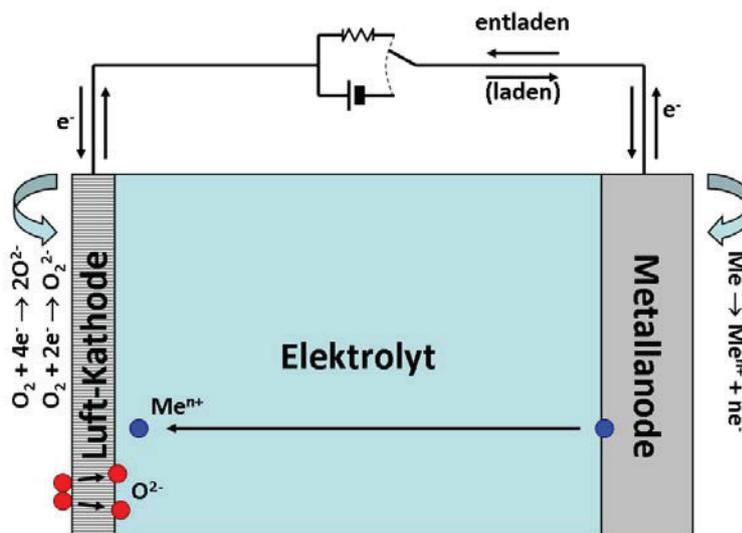
## 1 Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch beträgt derzeit ungefähr 14 TW und bis zum Jahr 2050 ist dessen Verdreifachung prognostiziert [Ric08]. Momentan wird etwa ein Drittel des weltweiten Energiebedarfs mit Öl als Primärenergiequelle gedeckt, was für etwa 40 % der jährlichen CO<sub>2</sub>-Emission verantwortlich ist [Ric08]. Um die ambitionierten Klimaschutzziele zu erreichen, stellen deswegen sowohl die Entwicklung von Elektromobilen als auch die stationäre Speicherung „erneuerbarer“ Energien wichtige Forschungsfelder dar [Mac09].

Die größte Hürde, sowohl für statische als auch mobile Energiespeicheranwendungen, besteht in der begrenzten Speicherkapazität und Energiedichte der derzeitig verfügbaren Lithiumionentechnik mit etwa 200 Wh/kg. Im Vergleich dazu können Metall-Luft Batterien theoretisch bis zu zwei Größenordnungen mehr Energie speichern (11680 Wh/kg für eine Li-O<sub>2</sub> Batterie), wobei die experimentelle Energiedichte bei etwa 1700 Wh/kg liegt und damit ähnlich hoch wie die in einem Verbrennungsmotor ist.

Die zugrundeliegende Funktionsweise dieser Batterien beruht dabei auf dem Prinzip, dass eine Metallelektrode mit dem Luftsauerstoff aus der Umgebung reagiert. Die hohen Energiedichten sind aufgrund

des Sauerstoffs, welcher nicht in der Batterie selbst enthalten ist, sondern von außen zugeführt wird, möglich. Da der Sauerstoff nicht im Batteriesystem mitgeführt wird ist die Masse dieser Batterie um ein Vielfaches geringer, jedoch nimmt die Masse im Verlauf des Entladevorgangs durch Ansammlung des entsprechenden Metalloxides zu. Die hohe Energiedichte von Metall-Luft Batterien stellt einen zahlenmäßigen Nachteil für andere Batteriesysteme, insbesondere im Vergleich zum Verbrennungsmotor, bei dem die angesaugte Luft und die ausgestoßenen Verbrennungsprodukte bei der Berechnung von Energiedichten immer unberücksichtigt bleiben, dar.



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Metall-Luft Batterie

Die Anode einer Metall-Luft Zelle besteht dabei aus einem Metall und die Kathode ist eine poröse Elektrode auf Kohlenstoffbasis mit Luftkontakt (siehe Abbildung 1). Beim Entladen der Batterie fließen die negativ geladenen Elektronen durch ein Stromkabel von der metallischen Anode zur porösen Luftporelektrode. Gleichzeitig werden Metallionen aus der Anode gelöst und diffundieren durch den ionenleitfähigen Elektrolyten zur Luft-Kathode. Hier kommt es zu einer Reaktion mit dem Sauerstoff aus der Umgebung, die durch einen Katalysator beschleunigt wird. Beim Laden der Metall-Luft Batterie läuft dieser Prozess in umgekehrter Richtung ab, und der zuvor gebundene Sauerstoff wird wieder an die Umgebung freigesetzt.

Die Lithium-Luft Zelle birgt den wesentlichen Vorteil einer geringen spezifischen Masse. Als Anode dient metallisches Lithium, welches zwei wesentliche Vorteile vereint: Lithium ist das Alkalimetall mit der geringsten Masse und weist die höchste Zellspannung aller Metall-Luft Batterien auf. Da die Energiedichte einer Batterie proportional zur Zellspannung ist ergeben sich für die Lithium-Luft Batterie besonders hohe Speicherdichten. Gegenwärtig befinden sich zwei unterschiedliche Konzepte zur Realisierung von Lithium-Luft Batterien in der Forschung. Beide Konzepte unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art des auf der Luft-Kathode eingesetzten Elektrolyten. So verfolgt ein Ansatz die Verwendung eines wässrigen der andere die eines organischen Elektrolyten. Aufgrund der hohen Reaktivität von Lithium mit

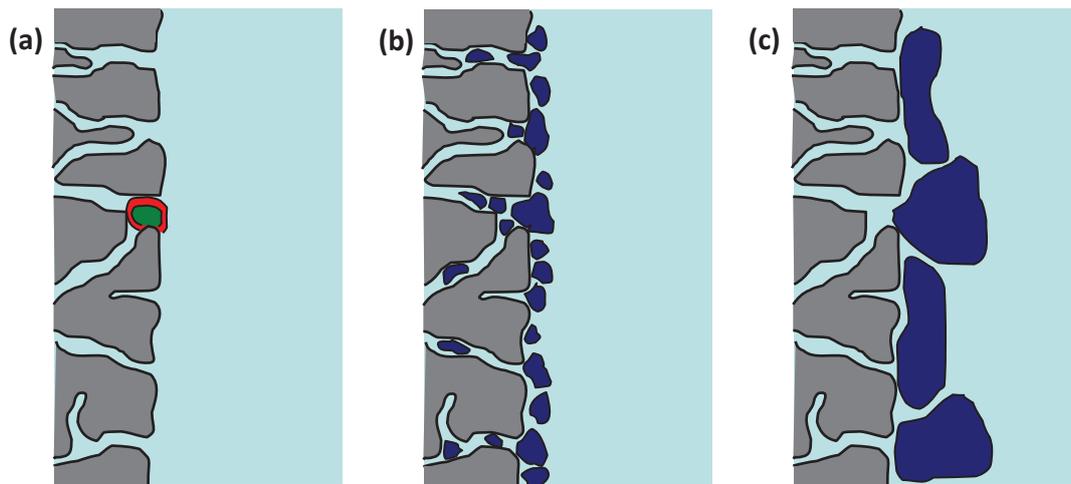
Wasser erscheint jedoch die Verwendung eines wässrigen Elektrolyten aus sicherheitstechnischen Aspekten bedenklich. Als Herausforderung für die Forschung an Lithium-Luft Zellen gilt momentan der Ladeprozess [Lu10], der derzeit noch zu langsam abläuft und zu viel Energie verbraucht. Außerdem ist die zyklische Lebensdauer bisher auf unter hundert Ladezyklen beschränkt.

Primäre Metall-Luft Batterien, wie die Zn-O<sub>2</sub> Zelle, sind kommerziell bereits seit vielen Jahren erhältlich [McI91] und bieten attraktive Eigenschaften in Bezug auf einen flachen Verlauf der Entladespannung, eine vergleichsweise lange Haltbarkeit und eine hohe Sicherheit. Neben der Zn-O<sub>2</sub> Zelle ist die erst kürzlich eingeführte Si-O<sub>2</sub> Batterie von großem Interesse [Coh10]. Das liegt hauptsächlich an der hohen Verfügbarkeit der entsprechenden Rohstoffe, da Silicium nach Sauerstoff, welches etwa die Hälfte der Masse der Erdkruste ausmacht, das meistverbreitete Element mit einem zugänglichen Anteil von mehr als 27.5% ist. Die bisher existierenden Zellen sind allerdings noch nicht wiederaufladbar, und die experimentelle Entladekapazität dieser Primärbatterie liegt bisher weit unter seiner theoretischen Kapazität.

## **2 Si-O<sub>2</sub> Primärbatterie – grundlegende Deaktivierungsmechanismen**

Ein Hauptaugenmerk bei der Untersuchung der grundlegenden Vorgänge an Si-Luft Zellen, die zu einem verfrühten Entladeabbruch führen, beziehen sich auf die Luft-Kathode [Jak12]. Dabei konnten kürzlich drei verschiedene Mechanismen aufgeklärt werden, die zu einer Deaktivierung der Silicium-Luft Batterie führen (siehe Abbildung 2).

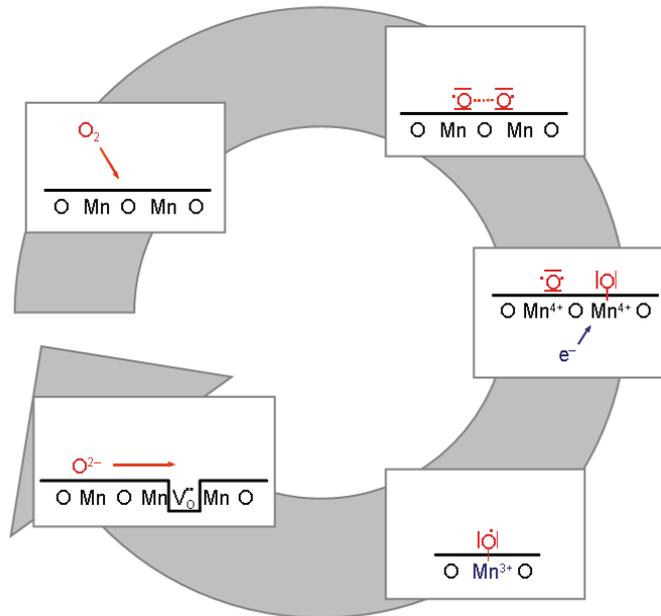
Unter Berücksichtigung der ablaufenden Reaktion, wird beim Entladen der Batterie das Reaktionsprodukt SiO<sub>2</sub> gebildet, welches ab einem bestimmten Grad eine weitere Entladung blockieren kann. In diesem Zusammenhang, wird zwischen zwei Mechanismen unterschieden [Coh10]: Bei geringen Stromdichten können sich kleine SiO<sub>2</sub>-Partikel in den Mikroporen der Luft-Kathode ablagern, wie in Abbildung 2 (b) schematisch dargestellt. Durch diesen Prozess werden die Poren der Kathode mit fortschreitender Entladung kontinuierlich verstopft, was den Prozess der Sauerstoffdiffusion in zunehmenden Masse behindert. Dadurch werden zunächst inaktive Bereiche in der Luft-Kathode erzeugt, die nicht weiter zur Zellentladung beitragen, bis schließlich der Entladevorgang komplett abgebrochen wird. Als Konsequenz dieses Mechanismus resultiert eine geringere Entladekapazität im Vergleich zur theoretisch verfügbaren Kapazität.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Mechanismen die zur Deaktivierung der Luft-Elektrode beim Entladen einer Si-O<sub>2</sub> Zelle führen. (a) Ausbildung einer katalytisch inaktiven MnF<sub>2</sub>-Schicht (rot) um den MnO<sub>2</sub>-Katalysator (grün). (b) Verstopfung von Mikroporen der Luftpore mit SiO<sub>2</sub>-Reaktionsprodukten bei geringem Entladestrom. (c) Ausbildung einer SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche bei hohem Entladestrom.

Für den Fall höherer Stromdichten bei der Entladung werden grobkörnigere SiO<sub>2</sub>-Partikel gebildet, die nicht in die Mikroporen der Luft-Elektrode eindringen können, wie in Abbildung 2 (c) gezeigt. Dieser Prozess führt zunächst zu einer Agglomeration der SiO<sub>2</sub>-Partikel an den Meso- und Makroporen der Luft-Elektrode und letztendlich zur Bildung einer SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche [Coh10]. In diesem Fall ist die Sauerstoffdiffusion durch die Mikroporen der Luft-Elektrode immer noch möglich; allerdings wird die Diffusion von Silicium Metallionen unterdrückt, sobald eine komplette SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche ausgebildet ist.

Neben der blockierenden Wirkung der SiO<sub>2</sub>-Reaktionsprodukte müssen allerdings auch Änderungen der MnO<sub>2</sub>-Katalysatorstruktur als Funktion der Batterieentladung berücksichtigt werden. Die entsprechenden elektrokatalytischen Elementarschritte zur Sauerstoffreduktion sind schematisch in Abbildung 3 dargestellt: einzelne Sauerstoffmoleküle aus der umgebenden Atmosphäre werden durch die Luft-Elektrode aufgenommen und chemisorbieren an der Oberfläche der MnO<sub>2</sub>-Katalysatoren. An der Oberfläche dissoziieren die O<sub>2</sub>-Moleküle, und die so entstehenden Sauerstoffionen können durch einen Valenzwechsel eines benachbarten Mn-Ions reduziert werden. Anschließend diffundieren die negativ geladenen Sauerstoffionen entlang der MnO<sub>2</sub>-Katalysatoroberfläche bis sie in einer Sauerstoffleerstelle in das Gitter eingebaut werden können.



**Abbildung 3:** schematische Darstellung der elektrokatalytischen Elementarschritte bei der Sauerstoffreduktion an einer MnO<sub>2</sub>-Katalysatoroberfläche auf atomarer Ebene.

Als ein maßgeblicher Prozess, der zu einem verfrühten Ende der Batterieentladung führt, konnte mittels Elektronen Paramagnetischer Resonanz (EPR) Spektroskopie eine grundlegende Änderung des MnO<sub>2</sub>-Katalysators nachgewiesen werden [Jak12]. Dabei wird das katalytisch aktive MnO<sub>2</sub> deaktiviert, indem sich eine katalytisch inaktive MnF<sub>2</sub>-Oberflächenschicht ausbildet, wie in Abbildung 2 (a) gezeigt. Die Ausbildung der MnF<sub>2</sub>-Schicht durch Reaktion mit den Anionen des verwendeten Elektrolyten verringert dabei die Rate der Sauerstoffreduktionsreaktion, was zu einer Verringerung der Entladespannung und letztendlich einem Abbruch der Batterieentladung führt.

Eine interessante Nebenwirkung des oben beschriebenen Mechanismus ist ein positiver Einfluss von Wasser auf die Entladekapazität, da ein erhöhter Wasseranteil im Elektrolyten die Ausbildung der MnF<sub>2</sub>-Schicht verhindert [Jak12]. Im Vergleich zum Lithium-Luft System, wo die Elektrolyte möglichst frei von Wasser sein müssen, um mit dem hoch reaktiven metallischen Lithium nicht zu reagieren, hat H<sub>2</sub>O im Falle der Silicium-Luft Zelle einen positiven Einfluss.

### 3 Li-O<sub>2</sub> Sekundärbatterie

Obwohl in den letzten Jahren einige Fortschritte auf dem Gebiet der Lithium-Luft Batterie erreicht wurden, ist der Weg zur wiederaufladbaren Lithium-Luft Batterie noch weit und es bedarf dazu der Lösung einer Reihe grundlegender technischer Probleme.

Die größte Herausforderung für die Forschung an Lithium-Luft Zellen stellen momentan reaktive Sauerstoffspezies dar, die während des Entladevorgangs gebildet werden [Fre11a]. Diese reagieren sowohl zu den gewünschten Entladeprodukten Lithiumperoxid und Lithiumoxid können aber auch mit Bestandteilen des Elektrolyten reagieren. Die Reaktionsprodukte können während des Ladevorgangs nicht oder nur bei sehr hohen Ladespannungen wieder zersetzt werden. Durch die Ansammlung nicht zersetzbarer Reaktionsprodukte in der Zelle kommt es zu einer raschen Abnahme der Zellkapazität und einem starken Anstieg des Zellwiderstandes, so dass aktuell die Lebensdauer auf wenige Zyklen beschränkt ist. Insbesondere die anfänglich eingesetzten karbonatbasierten Elektrolyte zeigen eine stark ausgeprägte Neigung zu Nebenreaktionen, so dass sich bereits innerhalb des ersten Entladezyklus überwiegend Lithiumkarbonat anstelle der erwünschten Lithiumoxide bildet [Fre11a]. Etherbasierte Elektrolyte weisen zwar eine höhere Stabilität auf, jedoch konnte auch hier die Bildung von Reaktionsprodukten mit dem Elektrolyten nachgewiesen werden [Fre11b].

Neben der Suche nach einem stabileren Elektrolytssystem sollte es daher Ziel der Forschung sein das während des Entladevorgangs gebildete Sauerstoffsuperoxid ( $O_2^-$ ), welches maßgeblich für die Zersetzung des Elektrolyten verantwortlich ist, so zu stabilisieren, dass nicht mit dem Elektrolyten reagiert. Alternativ ist die Entwicklung verbesserter Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion voranzutreiben, die die Bildung von Sauerstoffsuperoxid wirksam unterbinden.

Da die während des Entladens gebildeten Lithiumoxide im Elektrolyten unlöslich sind, kommt es ähnlich wie bei der Si- $O_2$  Batterie zu einer Ablagerung von Lithiumoxid in den Poren der Luft-Kathode. Dadurch kommt es sukzessive zu einer Verstopfung der Poren für den Gastransport, so dass die Zellreaktion zum Erliegen kommt. Durch die Wahl geeigneter Kohlenstoffstrukturen sind jedoch heute schon Kapazitäten von über 3000 mA/g möglich [Bea09].

Eine weitere Hürde bei der Entwicklung wiederaufladbarer Lithium-Luft Batterien stellt der Ladeprozess selbst da [Lu10], der derzeit noch zu langsam abläuft und zu viel Energie verbraucht. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass die hohen Ladespannungen zumindest teilweise auf Reaktionsprodukte des Elektrolyten mit reaktiven Sauerstoffspezies zurückzuführen sind und dass oxidative Zersetzung von reinem Lithiumperoxid bei niedrigeren Ladespannungen abläuft als bisher angenommen [Fre11b]. Dennoch bleibt die Entwicklung geeigneter Katalysatormaterialien für die Lithiumperoxidzersetzung ein wichtiges Forschungsgebiet.

Obwohl die Lithium-Sauerstoff Batterie allgemein als Lithium-Luft Batterie bezeichnet wird und es auch erklärtes Ziel ist den in der Luft enthaltenen Sauerstoff für diese Batterie zu nutzen, stellen einige in der Luft enthaltenen Gase eine große Herausforderung für die Zellentwicklung dar. Sowohl die Entladeprodukte  $Li_2O_2$ ,  $Li_2O$  als auch Lithium selber sind an Luft nicht stabil. Problematisch sind dabei sowohl der in der Luft enthaltene Wasserdampf als auch Kohlendioxid. Letzteres reagiert mit den Entladeprodukten zu Lithiumcarbonat, welches nur unter Anlegen einer sehr hohen Ladespannung wieder in Lithium, Kohlendioxid und Sauerstoff zersetzt werden kann. Der in der Luft enthaltene Wasserdampf kann an meh-

ren Stellen schädigend in der Zelle wirken. So reagieren die Entladeprodukte  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  als auch die Lithium-Anode mit Wasser zu  $\text{LiOH}$  dabei kann es zusätzlich noch zur Freisetzung von Wasserstoff kommen. Außerdem können durch Wasser in der Zelle unerwünschte Nebenreaktionen begünstigt werden. Daher müssen auf dem Weg zur alltagstauglichen Lithium-Luft-Batterien Membranen entwickelt werden, die in Eindringen von Wasser und Kohlendioxid in die Zelle zuverlässig verhindern.

## Danksagungen

Großer Dank gilt den Kooperationspartnern Prof. Dr. Yair Ein-Eli und M.Sc. Gil Cohn vom Technion - Israel Institute of Technology für eine sehr fruchtbare Zusammenarbeit und viele hilfreiche Diskussionen. Finanziell wurde das Forschungsvorhaben von der German-Israeli Foundation (G.I.F.) durch das Projekt G-1041-71.5/2009, sowie der DFG durch das Projekt SCHE 1714/1-1 gefördert.

## Literaturverzeichnis

- [Ric08] B. Richter, D. Goldston, G. Crabtree, L. Glicksman, D. Goldstein, D. Greene, D. Kammen, M. Levine, M. Lubell, M. Savitz, D. Sperling: "*Energy Future: Think Efficiency*", American Physical Society, College Park, (2008).
- [Mac09] D.J. Mackay: "*Sustainable Energy - Without the Hot Air*", UIT, Cambridge, (2009).
- [Lu10] Y.C. Lu, Z. Xu, H.A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 12170-12172.
- [Mcl91] F.R. McLarnon, E.J. Cairns, J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 645-664.
- [Coh10] G. Cohn, Y. Ein-Eli, J. Power Sources **195** (2010) 4963-4970.
- [Jak12] P. Jakes, G. Cohn, Y. Ein-Eli, F. Scheiba, H. Ehrenberg, R.-A. Eichel, Chem. Sus. Chem. (2012) DOI: 10.1002/cssc.201200199.
- [Fre11a] S.A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J.M. Griffin, L.J. Hardwick, F. Barde, P. Novak, P.G. Bruce, J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 8040-8047.
- [Fre11b] S.A. Freunberger, Y. Chen, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, F. Bardé, P.G. Bruce, Angew. Chem. Int. Edit. **50** (2011) 8609-13.
- [Bea09] S.D. Beattie, D.M. Manolescu, S.L. Blair, J. Electrochem. Soc. **156** (2009) A44-A47.



# Temperature Dependent Measurements of Dielectric Materials at 2.45 GHz

Dhidik Prastiyanto, Guido Link, Manfred Thumm and John Jelonnek

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Hochleistungsimpuls und Microwellentechnik,  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1. D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland,  
E-mail: Dhidik.Prastiyanto@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-26236*

## Abstract

The use of microwave energy in materials processing is a promising solution for resource efficient processes considering energy consumption and production. Due to selective and volumetric heating high product temperatures can be reached even in cold furnaces with an instantaneous and homogeneous heat transfer into the volume of the material. Efficient microwave processes require an extensive knowledge about the material parameters, in particular the complex permittivity and permeability. A non-resonant measurement setup is described which allows the determination of complex permittivities of non magnetic dielectric liquid and solid materials in the 2.45 GHz ISM band. A standard waveguide (WR340) is used. Technical details of the setup and the measurement procedure are described. Experimental results obtained with solid and liquid samples are shown.

**Keywords:** Measurement techniques, dielectric material, materials processing, RF transmission and reflection method, temperature dependent measurements

## 1 Introduction

Conventional heating processes are using gas fired or resistive heated furnaces. Thereby the product surfaces get heated by convective or irradiative heat exchange with the hot furnace walls. The heat transfer into the sample volume requires sufficient thermal conductivity of the material. This requirement very often limits the applicable heating rates. Therefore conventional processing is time consuming and inefficient with respect to energy consumption. Microwave systems for materials processing can improve the efficient use of energy. Selective heating with microwaves only heats lossy dielectrics. Furthermore heat can be generated within the volume of dielectric materials directly depending on the microwave penetration depth or dielectric loss

mechanisms, respectively [3]. There is no principal limit in heating rates and reachable temperature like in many conventional heating processes.

Microwave technology is successfully applied in different areas of industrial materials processing. As for example in food industry, microwave systems are commonly implemented for cooking, drying, sterilization and pasteurization. Microwave processing is also implemented in paper and textile industry for drying. It has the potential for industrial applications in ceramics processing such as for drying and sintering. Since several years microwave curing of carbon and glass fiber reinforced plastics and other polymerization process faces growing interest [4].

Any of the mentioned applications requires a process specific system design. One major prerequisite for successful processing is a uniform temperature distribution. In microwave systems, it is directly linked to the distribution of the electromagnetic field in the oven, which can be approximately achieved in large size, unturned and highly overmoded hexagonal applicator geometries [5]. Still the temperature distribution inside the material to be processed depends on the complex permittivity of the material and its distribution. The complex permittivity consists of the real part (dielectric constant) and the imaginary part (loss factor). The ability of a material to store electrical energy depends on the dielectric constant, while the energy dissipation depends on its loss factor. Previous studies usually use the assumption that the dielectric properties are constant over the considered temperature range during the process. This assumption has to be corrected based on the study of temperature dependent dielectric properties.

## **2 Methodology of the Measurement System**

For measurement of dielectric properties different methods have been developed in literature. All of them can be classified in either resonant or non-resonant methods [2]. Resonant methods use structures with high quality factors. Typically, the dielectric properties of a material under test are measured at single or several harmonic resonance frequencies only. The quality factor of the resonant system determines the accuracy of the measurement method. If the quality factor is chosen sufficiently high even very low loss factors (around  $10^{-4}$ ) can be measured. To calculate the complex permittivity from measurements, the cavity perturbation method is used where the dielectric properties of the material are calculated from the change in resonance frequency and quality factor before and after inserting the material under test.

The non-resonant method utilizes 1-port or 2-port measurements of scattering (S) parameters of a waveguide by inserting a material with complex permittivity or by changing the load impedance. The change in reflection and/or transmission coefficients is measured. For reconstruction of the complex permittivity either the reflection coefficient can be used out of 1-port measurements only or both transmission coefficients and reflection coefficients out of a 2-port measurement. Employing a vector network analyzer allows to use each of above mentioned

methods. A commonly used test set-up which is belonging to the type of non-resonant methods is to use a simple coaxial probe at the end of a coaxial cable and to bring that probe into close contact with the material under test. Of course, a proper model of that coaxial probe needs to be defined to reconstruct the dielectric properties sufficiently. As mentioned above, the transmission-reflection method uses both transmission and reflection coefficients to reconstruct the materials properties. One possible method is to insert a sample into a certain segment of a transmission line such as a waveguide or a coaxial line (see fig. 1). Alternatively, the free space method can be performed [1].

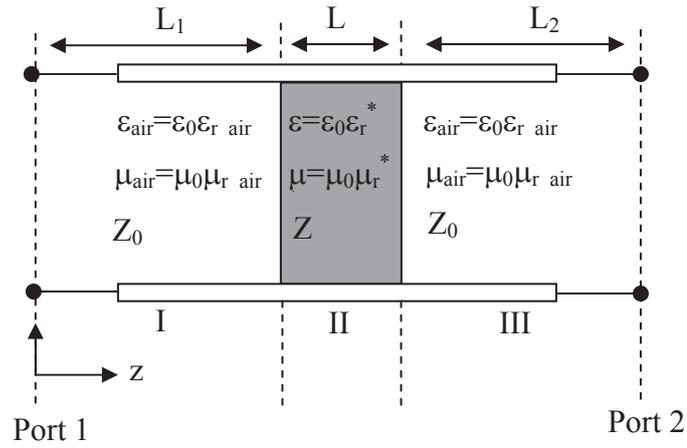


Fig. 1: A sample in transmission line.

In general, the complex permittivity and the complex permeability of a sample under test are defined as given below:

$$\varepsilon = (\varepsilon'_r - j\varepsilon''_r)\varepsilon_0 = \varepsilon_r^*\varepsilon_0, \quad \mu = (\mu'_r - j\mu''_r)\mu_0 = \mu_r^*\mu_0$$

Here  $\varepsilon_r^*$  and  $\mu_r^*$  are the relative complex permittivity and permeability of the sample, whereas  $\varepsilon_0$  and  $\mu_0$  are the permittivity and permeability of vacuum respectively. Here, it is assumed that the waveguide regions I and III are air filled so that  $\varepsilon_r^* = 1$  and  $\mu_r^* = 1$ . The impedance of the air filled regions (I and III) is defined as free space impedance ( $Z_0$ ), while the impedance in region II is defined as  $Z = \frac{\omega\mu_0}{\gamma}$ . The propagation constants in the regions region II ( $\gamma$ ) and I, III ( $\gamma_0$ ) can be described as:

$$\gamma = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 - \frac{\omega^2\mu_r^*\varepsilon_r^*}{c^2}} \quad \text{and} \quad \gamma_0 = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2}$$

with  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$  as the speed of light in vacuum, while  $\lambda_c$  is defined as the cutoff wavelength in the waveguide and  $\omega = 2\pi f$  is the angular frequency. Assuming homogeneous filled waveguides and considering waveguides of lengths  $L_1$ ,  $L_2$  the scattering matrix  $\bar{\bar{S}}$  at the input port and output port of the structure shown in Fig. 1 needs to be de-embedded as described in [2]:

$$\bar{\bar{S}}' = \bar{\bar{\Phi}} \bar{\bar{S}} \bar{\bar{\Phi}}$$

with

$$\bar{\bar{\Phi}} = \begin{pmatrix} e^{-\gamma_0 L_1} & 0 \\ 0 & e^{-\gamma_0 L_2} \end{pmatrix}$$

The scattering parameters for the fundamental mode of a two port measurement setup can be written as:

$$S_{11} = R_1^2 \left[ \frac{\Gamma(1 - T^2)}{1 - \Gamma^2 T^2} \right]$$

$$S_{22} = R_2^2 \left[ \frac{\Gamma(1 - T^2)}{1 - \Gamma^2 T^2} \right]$$

$$S_{21} = R_1 R_2 \left[ \frac{T(1 - \Gamma^2)}{1 - \Gamma^2 T^2} \right]$$

Where  $R_1 = e^{-\gamma_0 L_1}$  and  $R_2 = e^{-\gamma_0 L_2}$ , the transmission coefficient is:  $T = e^{-\gamma L}$ , and the reflection coefficient:

$$\Gamma = \frac{\frac{\gamma_0}{\mu_0} - \frac{\gamma}{\mu}}{\frac{\gamma_0}{\mu_0} + \frac{\gamma}{\mu}}$$

The analytical method to calculate the dielectric properties of materials can be easily derived from the formulas above.

An experimental setup has been developed to do temperature dependent measurements (see Fig. 2). The sample is heated until the desired temperature is reached using heating elements installed in the waveguide sample holder. Additional waveguides are installed to ensure that the high order evanescent modes vanish at the measurement ports. The sample is heated in a position separate from the measurement ports to avoid heating up the additional parts of the test set. The setup can measure samples from room temperature to 200 °C within the frequency range from 2.2 GHz to 3.2 GHz. The resolution for the measured dielectric constant and loss factor is 0.1 and 0.001 respectively.

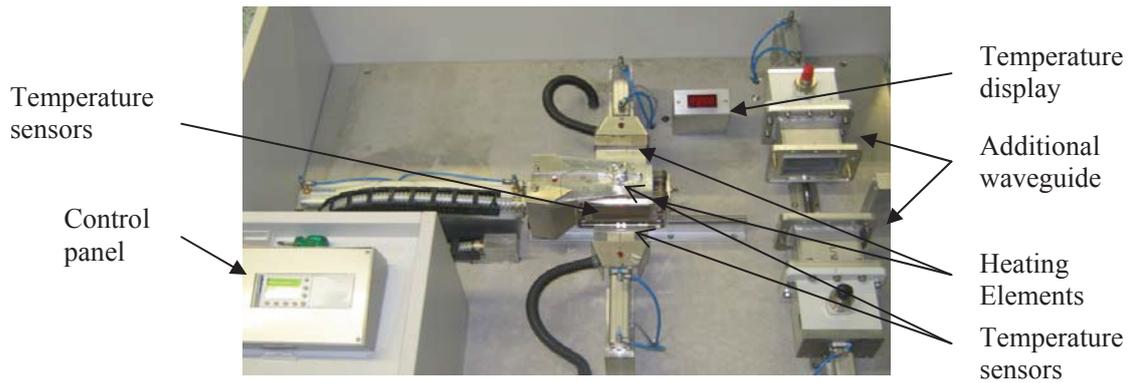


Fig. 2: The measurement setup.

### 3 Result and Outlook

Measurements of solid and liquid non magnetic dielectric materials have been done at 2.45GHz using the measurement setup described before.

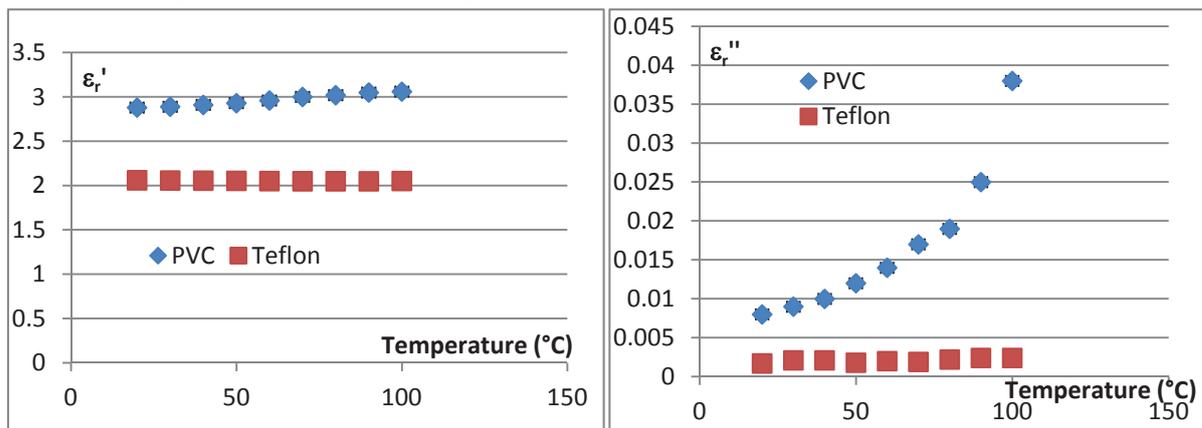


Fig 3: Dielectric properties of PVC and Teflon.

The measurement on PVC and Teflon all show that the dielectric properties change with changing temperature. At room temperature, the values of dielectric constant and loss factor are in good agreement with the values in [6] which are 2.03 and 2.90 for the dielectric constant and 0.006 and 0.02 for loss factor, respectively. Measurements of resins at 2.45 GHz show that both dielectric constant and loss factor change monotonously with increasing temperature (see fig.4). The loss factors of DGEBA (Diglycidyl ether of bisphenol-A) and TGMDA (Tetraglycidyl methylene dianiline resin) increase with increasing temperature till 100° C and decrease again at higher temperatures showing the polymerization process.

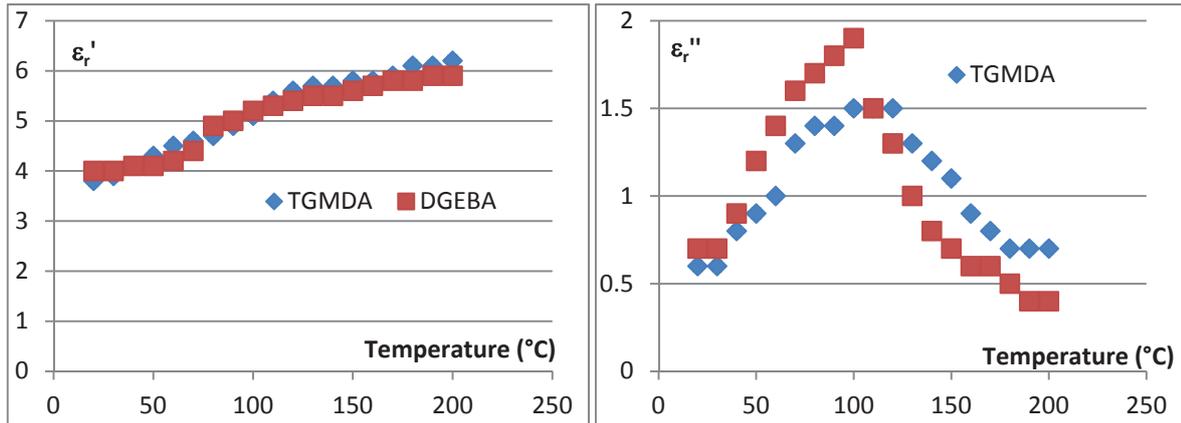


Fig. 4: Dielectric properties of TGMDA and DGEBA

The result during the cooling process might be different. Further work will be done to investigate the behavior of complex permittivities during the curing process. Dielectric properties of resins and hardeners will be studied during the process of polymerization.

## References

- [1] D. K. Ghogaonkar, V.V Varadan and V. K. Varadan, *Free-Space Measurement of Complex Permittivity and Complex Permeability of Magnetic Materials at Microwave Frequencies*. IEEE Trans on Instrumentation and measurement vol 39, No.2, pp.387-394, 1990
- [2] J. Baker-Jarvis, R. G. Geyer and P. D. Domich, *A nonlinear least-square solution with causality constraints applied to transmission line permittivity and permeability determination* ,” IEEE Trans. Instrumentation and measurement., vol. 41 no. 5, pp. 646-652, Oct. 1992.
- [3] K. G. Ayappa, H. T. Davis, E. A. Davis, and J. Gordon. *Analysis of microwave heating of materials with temperature-dependent properties*, AIChE Journal Vol 37 No. 3 pp. 313-322, Mar. 1991.
- [4] K. I. Sinclair, T. Tilford, G. Goussetis, C. Bailey, M. P. Y. Sesmulliez, A. K. Parrott and A. J. Sangster, *Advanced microwave oven for rapid curing of encapsulant*, Electronics Sys.-Integration Tech. Conf. Pp. 521-556, 2008.
- [5] L. Feher and M. Thumm, *Microwave innovation for industrial composite fabrication-the HEPHAISTOS technology*, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 32, No. 2, pp. 73–79, Feb. 2004.
- [6] M. J. Akhtar, L. E. Feher, and M. Thumm, *A waveguide-based two-step approach for measuring complex permittivity tensor of uniaxial composite materials*, IEEE Trans. Microw. Theory Tech.,vol. MTT-54, no. 5, pp. 2011–2022, May 2006.

# Neuartige Millimeterwellen-Spektraldiagnostik am IHM

## Fortschritte im Bereich der Gyrotron-Frequenzmesstechnik

Andreas Schlaich<sup>a,b</sup>, Gerd Gantenbein<sup>a</sup>, John Jelonnek<sup>a,b</sup>, Stefan Kern<sup>a</sup>, Manfred Thumm<sup>a,b</sup>

Karlsruher Institut für Technologie,

<sup>a</sup>Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM),

<sup>b</sup>Institut für Hochfrequenztechnik und Elektronik (IHE),

76131 Karlsruhe, Deutschland, Email: [andreas.schlaich@kit.edu](mailto:andreas.schlaich@kit.edu), Telefon: +49(0)721/608-29210

## 1 Einleitung

### 1.1 Kernfusion

Eine seit längerem untersuchte Methode für die Deckung des wachsenden Bedarfs der Menschheit an Energie ist die Kernfusion. Für die Kernreaktion zwischen den Wasserstoffisotopen Deuterium und Tritium sind sehr hohe Teilchenenergien ( $>10^4$  eV, etwa 120 Mio. °C) nötig. Da bei diesen Energien der Brennstoff als Plasma vorliegt, kann er magnetisch eingeschlossen werden. Zwei aktuelle Großprojekte mit KIT-Beteiligung sind Wendelstein 7-X (W7-X, Greifswald, Deutschland) [1] und ITER (Cadarache, Frankreich) [2].

Die Heizung und Stabilisierung der Plasmen stellt eine der großen Herausforderungen auf dem Weg zu kontinuierlicher Fusion dar. Neben anderen Technologien wird hierzu die sogenannte Elektron-Zyklotron Resonanzheizung (ECRH) eingesetzt. Die Bereitstellung der nötigen Heizleistungen bei den entsprechenden Plasma-Absorptionsfrequenzen von 140 GHz bei W7-X (10 MW) und 170 GHz bei ITER (24 MW) erfordert für jedes Fusionsexperiment leistungsstarke und dauerstrichfähige Millimeterwellenoszillatoren, sogenannte Gyrotrons.

### 1.2 Gyrotrons

Der schematische Aufbau eines modernen Hochleistungsgyrotrons ist in Abbildung 1 illustriert. Ein ringförmiger Emitter erzeugt einen Elektronenhohlstrahl, welcher mit einer Spannung von bis zu 90 kV beschleunigt wird. Die kinetische Energie der Elektronen verteilt sich dabei auf die Vorwärtsbewegung in axialer Richtung und eine dazu transversale Rotation unter dem Einfluss eines starken externen Magnetfelds – die Elektronen *gyrieren*. Nach Durchquerung der Kompressionszone („Strahlentunnel“) durchläuft der Elektronenstrahl den Resonator, wo eine

TE<sub>mn</sub>-Wellenleitermode hoher Ordnung, z.B. TE<sub>28,8</sub> für W7-X Gyrotrons, durch die sogenannte Gyrotron-Wechselwirkung angeregt wird. Dabei wird der Elektronenstrahl in einem nichtlinearen Prozess durch die Resonatormode phasenfokussiert („phase bunching“), was eine Energieabgabe aus der transversalen Rotation der Elektronen an die Wellenleitermode ermöglicht.

Während der Elektronenstrahl den Hauptmagnetfeldlinien zum Kollektor folgt, wird die Wellenleitermode durch einen quasi-optischen Wellentypwandler („Launcher“) in eine freiraumausbreitungsfähige TEM<sub>00</sub>-Welle, einen sogenannten Gaußstrahl, gewandelt und mit Hilfe eines metallischen Spiegelsystems transversal durch ein dielektrisches Fenster abgestrahlt.

Diese Technologie erlaubt die Erzeugung hoher Dauerstrichleistung bis in den Terahertz-Bereich. Die am KIT entwickelten und getesteten W7-X Gyrotrons erreichen bei 140 GHz eine Ausgangsleistung von 1 MW pro Röhre bei Pulslängen bis zu 30 min [3].

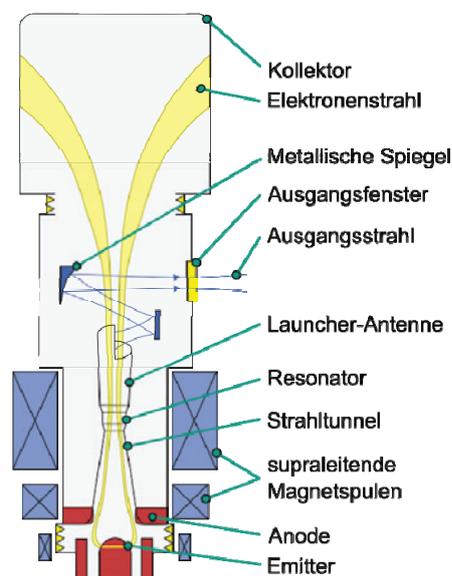


Abb. 1: Modernes Hochleistungsgyrotron mit transversaler Strahlauskopplung

### 2.1.1 Messtechnik

Bei Gyrotrontests wird grob zwischen Lang- und Kurzpulsbetrieb unterschieden. Kurzpulsbetrieb umfasst hierbei typisch Pulse von 0.1 - 5 ms Länge, während im Langpulsbetrieb bis zu 30 Minuten Dauerstrichleistung erzeugt wird.

Detaillierte Spektraldiagnostik wird hauptsächlich für den Kurzpulsbetrieb benötigt, da Entwicklungsgyrotrons ohnehin nur für kurze Pulse ausgelegt sind, und problematische Arbeitspunkte aus Sicherheitsgründen auf diese Betriebsart beschränkt sind.

Die Messung der erzeugten HF-Leistung erfolgt kalorimetrisch, während für die allgemeine Frequenzmesstechnik durch eine Hohlleiterantenne ein schwaches Signal aus dem Ausgangsstrahl des Gyrotrons oder einem Zusatzfenster („refief window“) abgegriffen und den Messsystemen zugeführt wird.

## 2 Neuentwickeltes Messsystem

### 2.1 Überblick

Das entwickelte Spektralmesssystem erlaubt die zeitvariante Untersuchung des Gyrotron-Ausgangsspektrums mit gleichzeitig hoher Bandbreite  $B \approx 7$  GHz und einer Messdynamik von ca. 60 dB, wobei zur Zeit, begrenzt durch den verfügbaren Speicher, Pulse bis zu einer Länge von 4 ms vollständig erfasst werden können. Als relevante Grundprinzipien des Systems können

- zweikanaliger simultaner Heterodynempfang für Frequenzeindeutigkeit
- schnelle Detektion im Zeitbereich
- Analyse im Frequenzbereich durch Kurzzeit-Fouriertransformation (STFT)

genannt werden.

Aufbau und Funktionsweise sind in den folgenden Abschnitten in Kürze dargelegt und in Abbildung 2 illustriert. Detailliertere Ausführungen finden sich in [4].

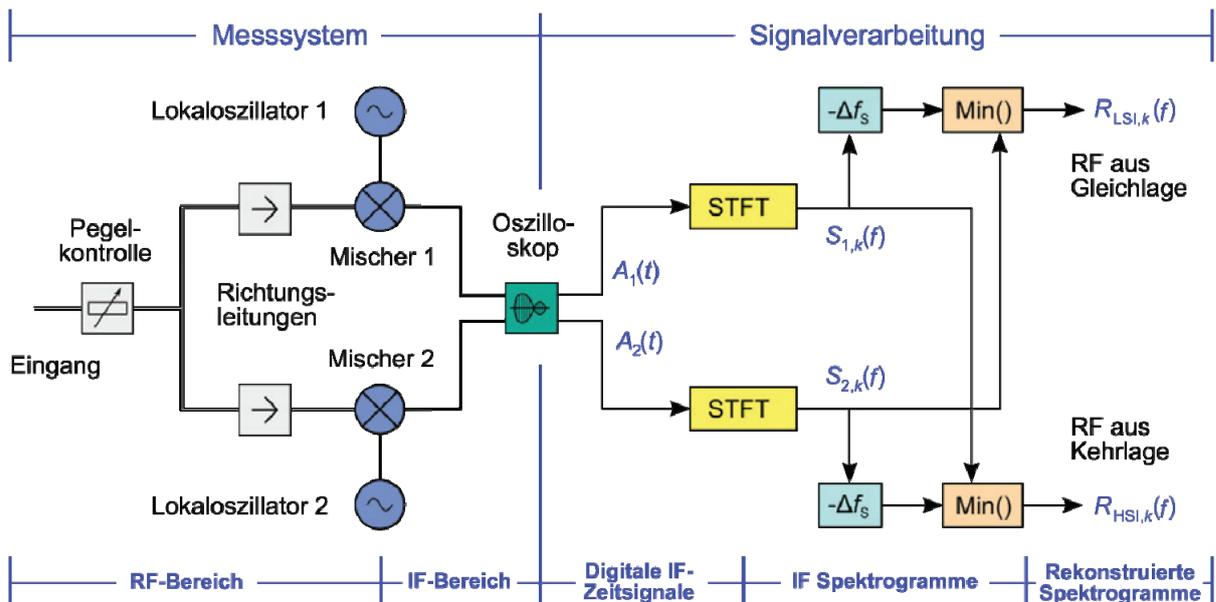


Abb. 2: Hardware-Aufbau und schematischer Datenfluss des neuen Messsystems

## 2.2 Aufbau

Hinter einer Einrichtung zum Schutz vor Überlastung wird das Empfangssignal in zwei Kanäle aufgespaltet und mit Hilfe harmonischer Mischer ( $h_S = 9 - 12$ ) in den Zwischenfrequenzbereich umgesetzt. Die Bandbreite des ZF-Bereichs wird maßgeblich durch die Tiefpasscharakteristik der Mischer als auch des Empfängers, welcher als schnelles Oszilloskop mit einer Abtastrate von 10 GS/s realisiert ist, bestimmt. Die wichtigsten Kenngrößen des Systems können Tabelle 1 entnommen werden.

## 2.3 Funktion

Die Anwendung der Kurzzeit-Fouriertransformation (*short-time Fourier transform*, STFT) auf die beiden Zeitsignale liefert pro Kanal ein ZF-Spektrogramm der Empfängerbandbreite  $B_E$ , in welchem die Zeitvarianz des Spektrums direkt untersucht werden kann.

Durch den Empfang über harmonische Mischer in zunächst unbekannter Mischlage sind die Frequenzen in diesen Spektrogrammen jedoch mehrdeutig. Dies wird durch die Kombination der Information beider Kanäle behoben: Bei Empfang sind die Frequenzen der beiden Lokaloszillatoren  $f_{LO1}$  und  $f_{LO2}$  so eingestellt dass sich die Empfangsbereiche der beiden Kanäle für die gewünschten Misch-Harmonischen  $h_{S1}$ ,  $h_{S2}$  weitgehend überlappen. Hierdurch kann über  $\Delta f_S = h_{S1} f_{LO1} - h_{S2} f_{LO2}$  eine Beziehung zwischen den gewünschten Empfangsfrequenzen der beiden ZF-Kanälen hergestellt werden, wobei meist ein Wert um  $\Delta f_S = 100$  MHz gewählt wird.

Die Anwendung eines geeigneten Korrelationsoperators, z.B. *Minimum()*, auf die um  $\pm \Delta f_S$  im Frequenzbereich relativ zu einander verschobenen ZF-Spektrogramme kann nun eindeutige HF-Spektrogramme für Gleich- und Kehrlage rekonstruieren, die gemeinsam eine Bandbreite  $B_R = 2B_E - \Delta f_S$  abdecken, also etwa die doppelte ZF-Empfängerbandbreite.

Es ist zu beachten, dass zwischen den HF-Spektrogrammen ein „blinder Fleck“ der Breite  $\Delta f_S$  bleibt. Zur eindeutigen Zuordnung muss  $\Delta f_S$  des Weiteren größer als die Bandbreite der einzelnen Spektrallinien sein, welche bei Gyrotrons typischerweise geringer als 10 MHz ist.

Parameter	Wert
HF-Bereich / GHz	110 – 170
ZF-Bereich / GHz	0 – 3.5
Echtzeitbandbreite / GHz	~7
Dynamikbereich / dB	60
Frequenzauflösung (typ.) / MHz	0.1 - 10
Maximale Aufnahmedauer	4 ms

Tab. 1: Kenngrößen des aktuellen Prototypsystems

### 3 Beispielmessung

Bereits im Prototypstatus wurde das neu entwickelte Messsystem am IHM Hochleistungs-Gyrotronteststand versuchsbegleitend eingesetzt. Die Fähigkeiten des Systems können an Hand der Beispielmessung in Abbildung 3 demonstriert werden, für welche das W7-X Gyrotron SN5 am Rande des Stabilitätsbereichs der Hauptmode betrieben wurde.

Bereits ab  $T = 180 \mu\text{s}$  ist die Hauptmode  $\text{TE}_{28,8}$  bei 140 GHz mit ihren während des Anfahrvorgangs des Hochspannungsnetzteils unvermeidbaren Frequenz- und Leistungsvariationen erkennbar. Nach einer kurzen Phase stabilen Betriebs ( $T = 260 - 305 \mu\text{s}$ ) setzt jedoch Wettbewerb mit der azimuthalen Nachbarmode  $\text{TE}_{27,8}$  um 137.47 GHz ein, welcher laut Interlocksystem mit einem HF-Überschlag am dielektrischen Ausgangsfenster einher ging. Die Auslösung des Interlocksystems erfolgte etwa im Zeitraum 310 - 330  $\mu\text{s}$  und gibt keine Information über die Dauer des Überschlags. Im Spektrogramm gut erkennbar sind starke Modulationsseitenbänder bei beiden Moden, welche auf die Leistungsreflexion am Überschlags-Lichtbogen in der Fensterebene zurückgeführt werden können.

Bei  $T = 360 \mu\text{s}$  reißt dieses Modulationsspektrum ab und wird von stabilem Einmodenbetrieb mit  $\text{TE}_{27,8}$  bei 137.54 GHz abgelöst, was für eine Selbstlöschung des Überschlagslichtbogens spricht.

Das Pulsende wird nach weiteren 20  $\mu\text{s}$  durch den Überschlagsinterlock herbeigeführt, und schlägt sich in den breitbandigen Signaturen bei  $T = 390 \mu\text{s}$  eindeutig nieder.

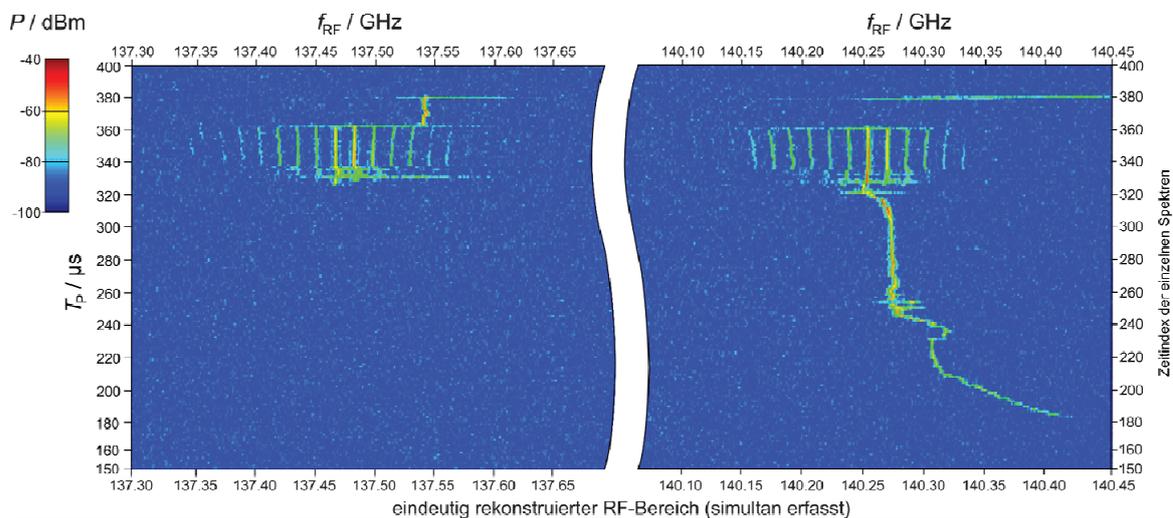


Abb. 3: Ausschnitt einer Messung an einem instabilem Arbeitspunkt des W7-X SN5 Gyrotrons mit Modenwechsel; Originalbreite des Spektrogramm-Paars insgesamt 6.9 GHz. Horizontal: Frequenzachse, Vertikal: Zeitachse; die Farbe gibt die Empfangsintensität an.

## 4 Ergebnis und Ausblick

Zur Untersuchung zeitvarianter Phänomene im Ausgangsspektrum von Hochleistungsgyrotrons wurde ein neuartiges Messsystem entwickelt, welches im Frequenzband 110-170 GHz mit Hilfe schneller Abtastung im Zeitbereich in Kombination mit STFT-basierter Analyse im Frequenzbereich detaillierte Spektrogramme mit hoher Dynamik liefern kann. Frequenzeindeutigkeit in Bezug auf den HF-Bereich wird hierbei durch die Ausnutzung redundanter Information aus Zweikanalempfang vollautomatisch hergestellt.

Erste Messungen demonstrieren neue Möglichkeiten für die Diagnostik parasitärer Oszillationen sowie beispielsweise der Charakterisierung von Niederfrequenz-Modulationsphänomenen und allgemeiner Modenstabilität. Für die Untersuchung experimenteller Gyrotrons als auch die Abnahme von Seriengyrotrons stehen nun neuartige und umfangreichere Daten zur Verfügung.

Das Vorliegen vollständiger Zeitsignale ermöglicht auch komplexere Techniken der Signalanalyse, welche noch ausgeschöpft werden müssen. Des Weiteren ist eine Hardware-Erweiterung um ein weiteres Empfänger-Kanalpaar geplant, welche die unabhängige gleichzeitige Untersuchung von Vorgängen in einem zweiten, frei wählbaren Empfangsband von weiteren 7GHz Bandbreite ermöglichen wird.

### Literaturverzeichnis

- [1] H.-S. Bosch, V. Erckmann, R.W.T. König, F. Schauer, R.J. Stadler, A. Werner: *Construction of W7-X – Engineering a steady-state Stellarator*, IEEE Transactions on Plasma Science, Volume 38, Issue 3 , Part 1, pp. 265-273, 2010
- [2] Y. Shimomura, W. Spears: *Review of the ITER Project*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Volume 14, Issue 2 , pp. 1369-1375, 2004
- [3] M. Thumm: *State-of-the-Art of High Power Gyro-Devices and Free-Electron Masers - Update 2011*, KIT Scientific Reports 7606, 2012
- [4] A. Schlaich, G. Gantenbein, J. Jelonnek, S. Kern, M. Thumm: *Systematic Observation of Time-Dependent Phenomena in the RF Output Spectrum of High Power Gyrotrons*, 17<sup>th</sup> Joint Workshop on Electron Cyclotron Emission and Electron Cyclotron Resonance Heating, Deurne (NL), 2012

# On the Influence of B-Field Shape Variations on Gyrotron Spurious Oscillations

Amitavo Roy Choudhury<sup>a</sup>, Danilo D'Andrea<sup>a</sup>, Stefan Kern<sup>a</sup>, and Manfred Thumm<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Institute for Pulsed Power and Microwave Technology (IHM),  
amitavo.choudhury@kit.edu

<sup>b</sup>Institute of High Frequency Techniques and Electronics (IHE)

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Association EURATOM-KIT, 76131 Karlsruhe, Germany.

## 1 Introduction

Gyrotrons belong to the family of coherent millimeter-wave sources, and are capable of producing high power operation ranging from short pulse to continuous wave (CW) at microwave and millimeter wavelengths for various technological, scientific and industrial applications, like electron cyclotron resonance heating (ECRH) in thermonuclear fusion reactors, high power communications, industrial heating and material processing etc. The next generation plasma reactors, like the Stellarator Wendelstein 7-X [1] and the tokamak ITER [2], will require large numbers of MW-level gyrotrons operating continuously thus maximizing the overall efficiency. Gyrotron oscillators generate radio frequency (RF) power in the millimeter wave region through the so-called gyrotron-interaction between an annular electron beam and a high order waveguide  $TE_{m,p}$ -mode inside an open waveguide cavity, which basically consists of a circular waveguide with weakly changing outer radius (see Fig. 1).

Recently it has been reported by Zapevalov et al. [3] that interaction between the beam and the wave can also occur at the region after the cavity, which has been designated as “After Cavity Interaction” (ACI).

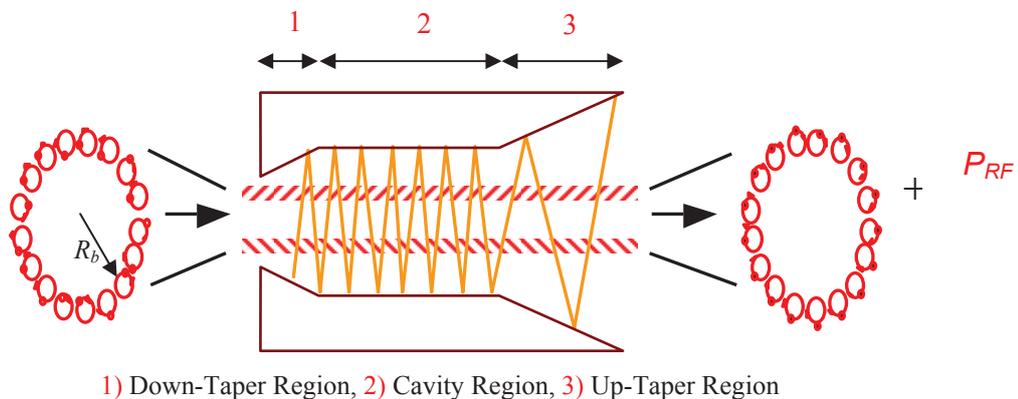


Fig. 1: Different regions of the gyrotron cavity

Fig. 1 shows the different regions of a gyrotron cavity: In the region after the cavity, the wave becomes a traveling wave and the interaction should stop, since a contribution in beam-wave interaction after the electrons passed through the cavity can be a serious problem causing overall efficiency degradation and is therefore undesired. Thus special attention has been paid to the role of ACI phenomenon [4,5] as it reduces not only the interaction efficiency by several percent but it also spoils the energy distribution of electrons in the spent electron beam which reduces the possibility of the use of a depressed collector [6] efficiently. In the following, the so-called dynamic ACI as described in [4] is investigated. It generates parasitic frequencies in addition to the desired operating mode.

The impact of ACI phenomenon strongly depends upon the coupling  $G_{m,p}$  between the electron beam and the transverse electric (TE<sub>m,p</sub>) field, defined by [7]:

$$G_{m,p} = \frac{J_{m\pm 1}^2(\chi_{m,p} R_b / R_w)}{(\chi_{m,p}^2 - m^2) J_m^2(\chi_{m,p})}, \quad (1)$$

here  $m$  and  $p$  are the TE mode's azimuthal and radial indices respectively,  $J_m$  is the Bessel function of  $m^{\text{th}}$  order and  $\chi_{m,p}$  is the eigenvalue for the TE<sub>m,p</sub>-mode. The coupling  $G_{m,p}$  depends upon the ratio of the radius of the electron guiding centers  $R_b$  to the cavity wall radius  $R_w$ . When electrons propagate along the decreasing magnetic field and simultaneously in the up-tapered portion of the cavity, the axial dependence of  $R_b$  can be given, according to the Busch's theorem, by:

$$R_b(z) = R^0 \sqrt{B_0 / B(z)}, \quad (2)$$

where  $R^0$  is the value of beam radius at the cavity entrance and  $B_0$  is the corresponding magnetic field. Optimization of  $R_b$  for small coupling  $G_{m,p}$  may result in reduced impact of ACI phenomenon and this can be done by wisely optimizing the  $B$ -field-shape, as from (2)  $R_b$  is related directly to the change in magnetic field. In this way we can optimize the coupling of the electron beam with the out-going traveling wave in the up-taper-launcher section of the gyrotron cavity (see Fig. 1). In this paper the effect of  $B$ -field-shape variation on the gyrotron spurious oscillations has been studied, and results are obtained by upgrading the self-consistent, time dependent, multi-mode code (SELFT) developed for gyrotron interaction calculations at KIT [9]. To perform numerical simulation of the effect of  $B$ -shape variation on ACI phenomenon, it is required to include explicitly the effect of  $B=B(z)$  in the gyrotron interaction calculation equations. This interest is motivated by the fact that spurious oscillations were experimentally found [8], possibly due to dynamic ACI. In this paper dynamic ACI is investigated by including the term  $dB(z)/dz$  in SELFT code [9].

## 2 Results and Discussions

In this study, the chosen example is the 140 GHz TE<sub>-28,8</sub>-mode gyrotron developed for the W7-X Stellarator. In this calculation, the beam parameters are: The electron beam energy  $V_{beam}=81.0$  KV, the beam current  $I_{beam}=39.0$  A, the ratio of transversal to longitudinal electron velocities  $\alpha=1.30$ , with  $R_b=10.10$  mm and  $B_0=5.59$  T. Multimode calculations have been carried out, up to 2400ns simulation time, using the modified version of the SELFT code. The possibility of reduction of ACI phenomenon due to  $B$ -field-shape variation was investigated by applying two different axial  $B$ -field profiles, namely  $B1$  and  $B2$  (see Fig. 2).

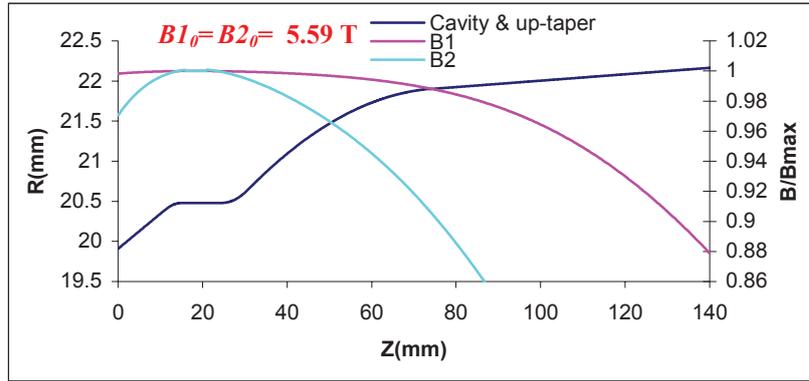


Fig. 2: Two different magnetic field profiles along the  $z$  axis

To ascertain the impact of  $dB/dz$  in terms of ACI phenomenon, numerical experiments have been performed using two different versions of the SELFT code. Multi-mode simulation results with  $B1=B1(z)$  can be found in [5]. Multi-mode cavity RF field profiles calculated using the magnetic field ( $B2=B2(z)$ ) is shown in Fig.3. As in [5], only those modes which are retained relevant to comparison are shown. The RF field profiles shown in Fig.3, recorded at time 2400ns, show that, considering  $B2=B2(z)$ , in addition to the operating mode (TE<sub>-28,8</sub>), an undesired parasitic mode (TE<sub>-28,9</sub>) is also oscillating in the cavity up-taper region, with a significant power level, while on the contrary, this does not happen if  $B(z)=B2_0=constant$ . These undesired oscillations can be attributed to the fact that the magnetic field towards the geometry output is significantly different from the magnetic field value at the mid of the cavity, and can be considered as ACI effect. In both cases, the RF field profile for the desired operating mode TE<sub>-28,8</sub> is identical.

Fig.4 shows the comparison between the two RF field profile which are calculated using the magnetic fields shown in Fig. 2: the steeper magnetic field profile ( $B2$ ) can suppress the parasitic mode [5] (TE<sub>-26,8</sub>) but on the other hand one can also observe that the TE<sub>-28,9</sub> mode appears as a parasitic mode, contributing as an ACI phenomenon, with significant amplitude. The appearance of this parasitic mode (TE<sub>-28,9</sub>) can be more evident in the RF spectrum plot (see Fig.5).

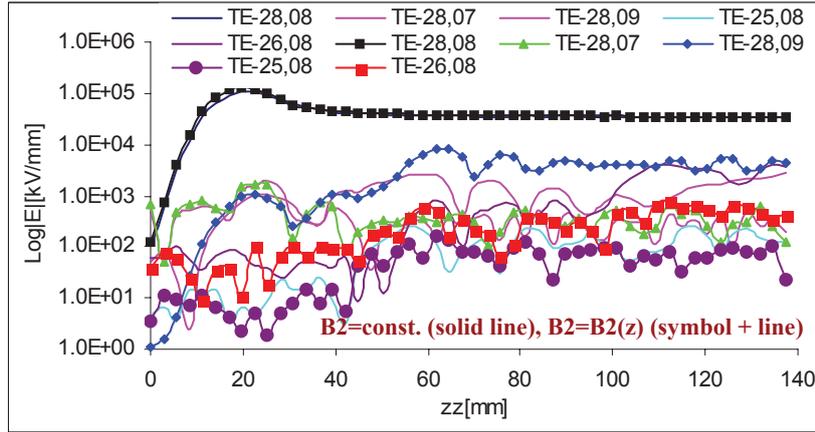


Fig. 3: RF field profiles obtained with  $B_2 = B_{2\theta} = \text{constant}$  and  $B_2 = B_2(z)$

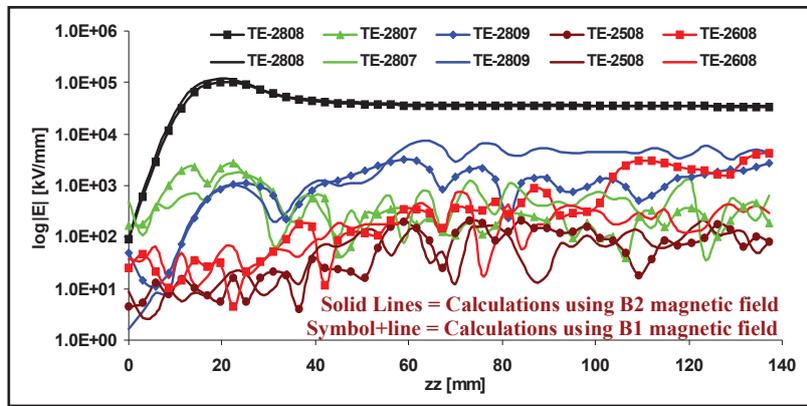


Fig. 4: Comparison between RF field profiles obtained with  $B_1$  and  $B_2$  magnetic fields

For the purpose of analyzing the effect of variation of two different magnetic fields w.r.t the output power delivered by the main mode (TE<sub>-28,8</sub>) as well as by the parasitic modes (TE<sub>-26,8</sub> and TE<sub>-28,9</sub>), a comparison has been plotted in Fig. 5. Here again only those modes are shown which are useful for comparison because all other modes have output powers close to  $\sim 0.01$  kW. From above numerical experiment, it has been observed that, because of the  $B_2$  profile, the output power of the main mode has been reduced to  $\sim 600$  kW in comparison to the output power delivered by main mode considering  $B_1$  magnetic field ( $\sim 620$  kW). Similarly it has also been observed, that the output power of parasitic mode (TE<sub>-28,9</sub>) has a significant power level compared to the parasitic mode (TE<sub>-26,8</sub>) due to the  $B_1$  profile. As expected, the electron efficiency is also affected and has been reduced from  $\sim 21.0\%$  to  $\sim 20.5\%$ . Just passing-by, we also note the enormous difference in the transients generated by these two  $B$ -field configurations.

A possible interpretation of the above observations is: Due to the fact that the parasitic mode (TE<sub>-28,9</sub>) has the same azimuthal index as the main mode (TE<sub>-28,8</sub>), the coupling is strong enough to share energy from the electron beam.

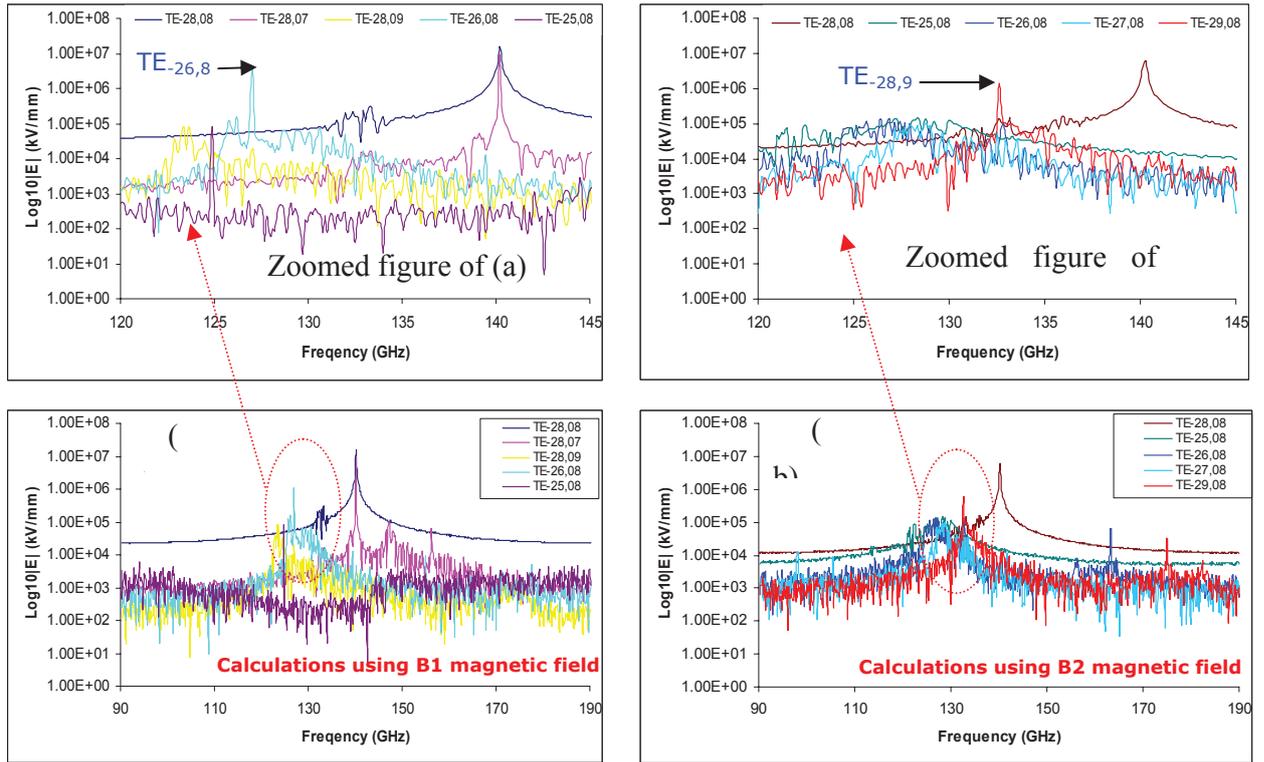


Fig. 5: RF spectrum at the geometry output corresponding to Fig.4

The RF spectrum, shown in Fig. 5, depicts the influence of the steeper magnetic field profile ( $B2$ ) more closely w.r.t the reduction of the effect of ACI phenomena: the undesired parasitic mode (TE<sub>-26,8</sub> at ~125GHz) appears clearly in the spectrum plot of the  $B1$  magnetic field (symbols+lines). On the other hand, calculations with the  $B2$  magnetic field show that the same mode has less influence as an ACI phenomenon (solid lines) but by taking a zoom picture of the encircled portion, shown in Fig. 5, one can observe that the other parasitic mode (TE<sub>-28,9</sub>) is now oscillating at ~133.5 GHz having significant impact as an ACI phenomenon.

### 3 Conclusions

This study suggests that by profiling the axial distribution of the magnetic field, parasitic modes (in this case TE<sub>-26,8</sub> mode) may disappear but it can happen that another parasitic mode may appear in the up-taper section, so careful optimization of the  $B$ -field profile is recommended. These calculations also confirm that the presence of ACI phenomena can be depicted in the up-taper region of the gyrotron cavity if  $B=B(z)$  is explicitly considered in the differential equations for the gyrotron beam-wave interaction calculations.

## 4 Acknowledgement

This work, supported by the European Communities under the contract of Association between EURATOM and Karlsruhe Institute of Technology (KIT), was carried out within the framework of the European Fusion Development Agreement (EFDA). The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission. Amitavo Roy Choudhury acknowledges DAAD for their financial support in doing research work.

## References

- [1] M. Thumm et al., “EU Megawatt-Class 140-GHz CW Gyrotron”, IEEE transactions on plasma science, vol. 35, no. 2, April 2007, pp.143-153.
- [2] M. Henderson et al, An Overview of the ITER EC H&CD System, IRMMW-THz Conference, 21-25 Sept. 2009, Busan, Korea.
- [3] V. E. Zapevalov and M. A. Moiseev, “Influence of aftercavity interaction on gyrotron efficiency,” Radiophys. Quantum Electrodyn., vol. 47, no. 7, pp. 520–527, Jul. 2004.
- [4] S. Kern et al., “Different Types of After Cavity Interaction in Gyrotrons” 35th Int. Conf. on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2010), Rome, Italy, 5-10 September 2010.
- [5] A Roy Choudhury et al “Influence of Non-Uniform Magnetic Field Distribution on Gyrotron Spurious Oscillations ”, 36th International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves-2011,Houston TX USA, 2-7 October 2011.
- [6] Manfred Thumm, “Progress on Gyrotron for ITER and Future Thermonuclear Fusion Reactors”, IEEE transactions on plasma science, vol. 39, No. 4, April 2011, pp.971-979.
- [7] O. V. Sinitzyn and G. S. Nusinovich, “Analysis of aftercavity interaction in gyrotrons,” Phys. Plasmas, vol. 16, no. 2, article no. 023101, Feb. 2009.
- [8] S. Kern et al “Simulation and Experimental Investigations on Dynamic After Cavity Interaction (ACI)”, 35th International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves-2010, Rome, Italy, 5-10 September 2010.
- [9] S. Kern, “Numerische Simulation der Gyrotron-Wechselwirkung in koaxialen Resonatoren“, Scientific report FZKA 5837, 1996.
- [10] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., 1992, *Numerical Recipes in FORTRAN*, Cambridge: Cambridge University Press.

# Wolframlamine für die Energiewende

Jens Reiser<sup>1</sup>, Michael Rieth<sup>1</sup>, Bernhard Dafferner<sup>1</sup>, Verena Widak<sup>1</sup>, Andreas Hoffmann<sup>2</sup>

1: *Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Angewandte Materialien, 76021 Karlsruhe, Deutschland,*

2: *PLANSEE SE, 6600 Reutte, Österreich*

*E-mail: jens.reiser@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-23894*

## 1 Einleitung

Die Frage, ob Wolfram spröde ist, beantworten einige Experten mit „Nein - Wolfram ist sehr spröde.“ Und genau das ist das Problem dieses Metalls der Superlative. Einerseits hat Wolfram den höchsten Schmelzpunkt ( $T_S = 3420^\circ\text{C}$ , [1]) und den niedrigsten Dampfdruck aller Metalle. Hinzu kommen exzellente Hochtemperaturfestigkeits- und Hochtemperaturkriecheigenschaften sowie eine gute Wärmeleitfähigkeit. Zu den negativen Eigenschaften von Wolfram zählen hingegen eine schlechte Oxidationsbeständigkeit sowie insbesondere eine geringe Risszähigkeit und ein Spröd-duktil-Übergang, der leider erst bei hohen Temperaturen auftritt. Daher findet Wolfram bisher ausschließlich als Funktionsmaterial Anwendung (Ofenbau, Ausgleichsgewichte), nicht jedoch als Strukturmaterial, d.h. nicht als Werkstoff für sicherheitsrelevante, drucktragende Bauteile.

Insbesondere im Bereich der Fusionsenergietechnik wird jedoch ein Wolframwerkstoff gefordert, welcher als Strukturwerkstoff eingesetzt werden kann (Divertor, 100 bar bei  $800^\circ\text{C}$  [2]). Weitere Anwendungsbereiche sind bei der fokussierenden Solarthermie (Receiver) als auch bei der Pyrolyse als Verfahrensschritt bei der Vergasung von Stroh (siehe bioliq<sup>®</sup> am Karlsruher Institut für Technologie, 80 bar bei  $1200^\circ\text{C}$ ) denkbar.

Die Fragen, die sich in diesem Zusammenhang stellen, lauten:

- Wie schaffen wir es, Wolfram, dieses widerspenstige Metall (lat.: refractarius = widerspenstig, halsstarrig), zu duktilisieren und die Spröd-duktil-Übergangstemperatur zu niedrigeren Temperaturen zu verschieben?
- Wie lassen sich schließlich Wolframrohre für innendrucktragende, sicherheitsrelevante Komponenten für Hochtemperaturanwendungen herstellen?

Wolframlamine sind spröde, aber Wolframfolie ist duktil. Sie lässt sich selbst bei Raumtemperatur biegen und plastisch verformen. Schichtet man nun mehrere Lagen dieser duktilen Wolframfolie übereinander und verbindet diese mit Hilfe einer geeigneten Kombination

aus Zwischenschicht und Verbindungstechnik, so gelingt es, die duktilen Eigenschaften der Wolframfolie auf ein Massivbauteil zu übertragen [3-4]. Dieser Ansatz der Duktilisierung von Wolfram durch die Synthese eines Laminats soll nun auf Rohre angewandt werden. Diese Arbeit beschreibt daher die Synthese als auch die Charakterisierung von Wolframlaminatrohren aus Wolframfolie.

## 2 Synthese und Charakterisierung von Laminatrohren

Ein unter Innendruck stehendes Rohr platzt immer in Längsrichtung. Der Grund dafür liefert die Kesselformel, nach welcher die Spannungen in einem Rohr in Umfangsrichtung, also in tangentialer Richtung,  $\sigma_t$ , mit

$$\sigma_t = \frac{p \cdot r}{t} \quad (\text{eq:1})$$

um den Faktor zwei größer sind als die Spannungen in axialer Richtung,  $\sigma_a$ , nach

$$\sigma_a = \frac{p \cdot r}{2 \cdot t} \quad (\text{eq:2})$$

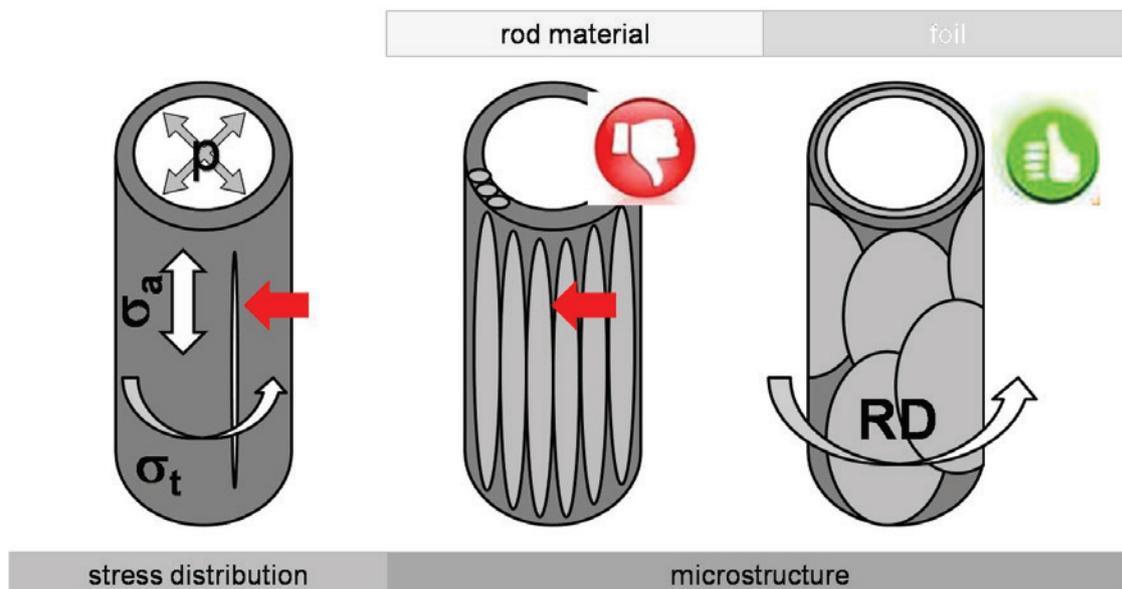


Abbildung 1: Links: Ein Rohr unter Innendruck platzt immer in axialer Richtung. Mitte: Bei einem Rohr aus einem Wolframstab ist zudem aufgrund der schwachen Korngrenzen die Achsrichtung die bevorzugte Rissrichtung. Rechts: Folgen die Körner der Kontur des Rohrs, so werden bei einer Belastung durch Innendruck die schwachen Korngrenzen nicht beansprucht. Stellt man das Rohr durch Wickeln einer Wolframfolie her, so ist es aufgrund der anisotropen duktilen Eigenschaften der Wolframfolie vorteilhaft, die Walzrichtung (engl.: rolling direction, RD) der Folie in Umfangsrichtung zu orientieren.

In den Gleichungen 1 und 2 ist  $p$  der Innendruck,  $r$  der Radius und  $t$  die Wandstärke des Rohrs. Wolframstabmaterial weist in Achsrichtung langgezogene Körner auf, und Wolfram hat schwache Korngrenzen und neigt daher zu Korngrenzenbrüchen. Stellt man also ein Wolframrohr her, indem man in einen Stab ein Loch bohrt (das Strangpressen von Wolframrohren ist höchst anspruchsvoll und aufwendig), so treffen zwei unglückliche Zustände aufeinander: (i) Die in Achsrichtung schwachen Korngrenzen stellen die bevorzugte Rissrichtung dar und (ii) aufgrund der Spannungsverteilung in einem mit Innendruck belasteten Rohr ist auch hier die bevorzugte Rissrichtung in Achsrichtung (Abbildung 1 links, Mitte). Druckbelastete Wolframrohre durch Bohren eines Loches in einen Stab herzustellen ist daher der falsche Weg. Die Frage die sich in diesem Zusammenhang stellt ist, wie man ein geeignetes Wolframrohr herstellt.



Abbildung 2: Abhängig von der Wahl der Zwischenschicht sowie der Verbindungstechnik ergibt sich eine spezifische Mikrostruktur des Laminats. Dabei ist der Zustand der Wolframfolie als auch die Art der Grenzfläche zwischen Wolfram und Zwischenschicht für die mechanischen Eigenschaften des Laminatrohrs entscheidend.

Durch Wickeln und Verbinden einer Wolframfolie lassen sich Wolframrohre herstellen (siehe Abbildung 1 rechts). Ein aus Folie gewickeltes Rohr hat viele Vorteile. Ein Vorteil ist, dass sich die Körner der Wolframfolie der Kontur des Wolframrohrs anpassen. Dadurch erreicht man, dass bei einer Belastung des Rohrs durch Innendruck die schwachen Korngrenzen nicht beansprucht werden. Wählt man zudem die Walzrichtung der Wolframfolie als die Umfangsrichtung des Rohres, so fällt die durch den Spannungszustand am meisten beanspruchte Richtung mit einer im

Zugversuch duktilen Folienrichtung zusammen [3]. Einen Eindruck der Mikrostrukturen verschiedener Wolframlaminatrohre gibt Abbildung 2.

## 2.1 Kerbschlagbiegeversuche

In diesem Abschnitt wird exemplarisch ein Vergleich der Kerbschlagbiegeergebnisse von einem Laminatrohr mit einem Wolframrohr, das durch Bohren eines Loches in einen Wolframstab (Durchmesser = 25 mm) hergestellt wurde gezeigt. Alle Rohrproben haben eine Länge von 27 mm, einen Außendurchmesser von 15 mm und eine Wandstärke von 1 mm. Verheerend ist das Ergebnis einer aus einem Wolframstab gebohrten Rohrprobe. Selbst bei maximaler Testtemperatur von 700°C wird annähernd keine Energie dissipiert, das Bruchbild sind Scherben (siehe Abbildung 3 links). Erstaunlich sind die Ergebnisse von mit einem eutektischen Silber-Kupfer-Lot gelöteten Laminatrosen. Erstes vollständig duktilen Verhalten tritt schon bei einer Prüftemperatur von 200°C, kombiniert mit einer Energiedissipation von min. 20 J auf (siehe Abbildung 3 rechts).

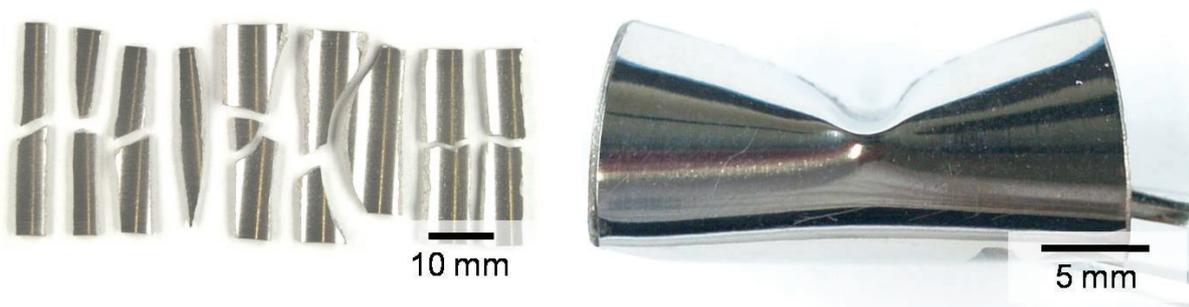


Abbildung 3: Kerbschlagbiegeversuche bei 300°C. Links: Ein Wolframrohr, das durch Bohren eines Loches in einen Stab hergestellt wurde bricht spröde ( $E = 0$  J). Rechts: Ein Wolframrohr, das durch Wickeln und geeignetes Verbinden einer Wolframfolie hergestellt wurde, kann in diesem Versuch min. 20 J dissipieren.

## 2.2 Berstversuch

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, bei welchem Innendruck ein Laminatrohr platzt und vor allem wie es platzt. Dabei ist besonders interessant, ob das Laminatrohr schlagartig versagt oder ob es das „leak before failure“-Prinzip ermöglicht. Der Versuch wurde bei PLANSEE SE,

Reutte, durchgeführt. Der Versuch fand bei Raumtemperatur statt und der Innendruck wurde mit Wasser aufgebracht.

Ergebnis: Das gewickelte Laminatrohr ist bei Raumtemperatur selbst bei 1000 bar nicht geplatzt. Der Versuch wurde bei 1000 bar erfolgreich beendet. Die Laminatprobe ist noch völlig intakt. Aus diesem Ergebnis lassen sich drei wesentliche Rückschlüsse ziehen: (i) Es scheint gelungen, ein für hohe Drücke geeignetes Rohr aus einem Refraktärmetall herzustellen. (ii) Der Übergang von Wolfram auf austenitischen Stahl konnte realisiert werden. (iii) Bei dem eutektischen Silber-Kupfer-Lot kann man von einer Zugfestigkeit bei RT von  $R_m^{RT} = 350 \text{ MPa}$  ausgehen. Wendet man die oben beschriebene Kesselformel (siehe Gleichung 1) auf die Versuchsparameter an, so ergibt sich eine Spannung in Umfangsrichtung,  $\sigma_t$ , von 750 MPa. Bei dieser Spannung müsste das eutektische Silber-Kupfer-Lot schon längst versagt haben. Dies tut es aber nicht, es gewährt weiterhin den Kraftfluss zwischen den einzelnen Wolframlagen, so dass man daraus schließen kann: Die Kraft wird von der Wolframfolie aufgenommen, das Lot dient hauptsächlich als Dichtung. Eventuell steckt hinter diesem Ergebnis der Mechanismus der „Selbstaftung“.



Abbildung 4: Aufbau eines Prüflings für einen Berstversuch. Das aus Wolframfolie gewickelte Laminatrohr befindet sich in der Mitte und ist zu beiden Seiten in ein Rohr aus Edelstahl (austenitischer Stahl) gefasst. Das Bild zeigt den Prüfling **nach** dem Versuch. Bei 1000 bar bei RT ist das Laminatrohr noch vollkommen intakt.

### **3 Ausblick**

Bei der Verwendung eines Wolframlaminatrohres für Hochtemperaturanwendungen gibt es noch offene bzw. kritische Punkte. Diese sind zum Beispiel (i) das Verhalten des Übergangs von Laminatrohr zu Stahl unter thermozyklischer Last oder (ii) das Oxidationsverhalten. Sollte kein ausreichender Oxidationsschutz gefunden werden, muss das Wolframlaminatrohr unter Schutzgas oder in Vakuum betrieben werden.

### **4 Danksagung**

Das Vorhaben wurde, unterstützt durch die Europäische Kommission, im Rahmen des European Fusion Development Agreement (EFDA) durchgeführt. Die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor und nicht bei der Europäischen Kommission. Die Autoren bedanken sich bei den Kollegen von PLANSEE SE und dabei insbesondere bei T. Huber und A. Zabernig für die Durchführung der Berstversuche sowie bei den Kollegen vom KIT, IAM.

### **Literaturverzeichnis**

- [1] [www.plansee.com](http://www.plansee.com) (2011).
- [2] P. Norajitra, S. I. Abdel-Khalik, L. M. Giancarli, T. Ihli, G. Janeschitz, et al., *Fusion Eng. Design*, 83 (2008) 893.
- [3] J. Reiser, M. Rieth, B. Dafferner, A. Hoffmann, *J. Nucl. Mater.*, 423 (2012) 1.
- [4] J. Reiser, M. Rieth, B. Dafferner, A. Hoffmann, X. Yi, D.E.J. Armstron, *J. Nucl. Mater.*, 424 (2012) 197.

# Verhalten von Actiniden unter endlagerrelevanten Bedingungen

David Fellhauer, Marcus Altmaier, Horst Geckeis

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung,*

*76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: David.Fellhauer@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-26134*

## 1 Einleitung

Die bei der Energiegewinnung durch Kernspaltung anfallenden abgebrannten Brennstoffe enthalten hochgiftige radioaktive Elemente, darunter die langlebigen, alphastrahlenden Actiniden wie das Plutonium. Um eine potentielle Gefährdung der Umwelt und Bevölkerung über geologische Zeiträume ausschließen zu können, ist es notwendig, die radioaktiven Abfälle nachhaltig und möglichst unzugänglich von der Biosphäre zu separieren. Für die Endlagerung ist die Einbringung in geologische Tiefenlager vorgesehen, was den besten Schutz gegen absichtlichen und unabsichtlichen Zugriff darstellt. Als mögliche geeignete Wirtsgesteinstypen werden insbesondere Ton-, Kristallin- und Salzformationen diskutiert. In Deutschland ist bisher noch keine Entscheidung über Gesteinsformation oder Standort gefallen. Damit ein potenzieller Standort bzw. ein Endlagergesamtkonzept als geeignet gilt, muss dessen Langzeitsicherheit nachgewiesen werden: hierbei ist zu überprüfen, ob die radioaktiven Stoffe über lange Zeiträume von bis zu 1 Million Jahre von der Biosphäre ferngehalten und die entsprechenden Schutzziele auch im Falle eines Störfalles eingehalten werden. Eines der dabei betrachteten Szenarien stellt der Wasserzutritt in ein Endlager dar, bei dem davon ausgegangen wird, dass nach Korrosion der Abfallbehälter die Radionuklide in Kontakt mit wässrigen Lösungen kommen. Zur zuverlässigen Abschätzung, in wie weit dieses zu einer Mobilisierung der Radioelemente im Nahfeld der Lagerstätte und einem möglichen Transport in die Biosphäre führen kann, ist die Kenntnis der grundlegenden Eigenschaften von Radionukliden in wässriger Lösung und ihrer Wechselwirkung mit den umgebenden Materialien (Wirtsgestein, Korrosionsprodukte der Abfallmatrix, Versatz) Grundvoraussetzung. In diesem Zusammenhang spielt die Radionuklid-Löslichkeit eine wesentliche Rolle: sie gibt die Höchstkonzentration eines Radionuklids in der wässrigen Phase an, oberhalb der es zur Ausfällung von immobilisierter Festphase kommt. Die Löslichkeit vieler Radionuklide ist grundsätzlich limitiert, so dass hierdurch ein wichtiger, intrinsischer Rückhaltemechanismus gegeben ist [1]. Zu der korrekten Ableitung von Löslichkeitsgrenzen ist die Kenntnis der löslichkeitslimitierenden Festphase, der entsprechenden wässrigen Radionuklid-

Gleichgewichtsspeziation, der Lösungszusammensetzung sowie die Abhängigkeit dieser Größen von den Lösungsparametern pH, Redoxpotential, Ionenstärke notwendig.

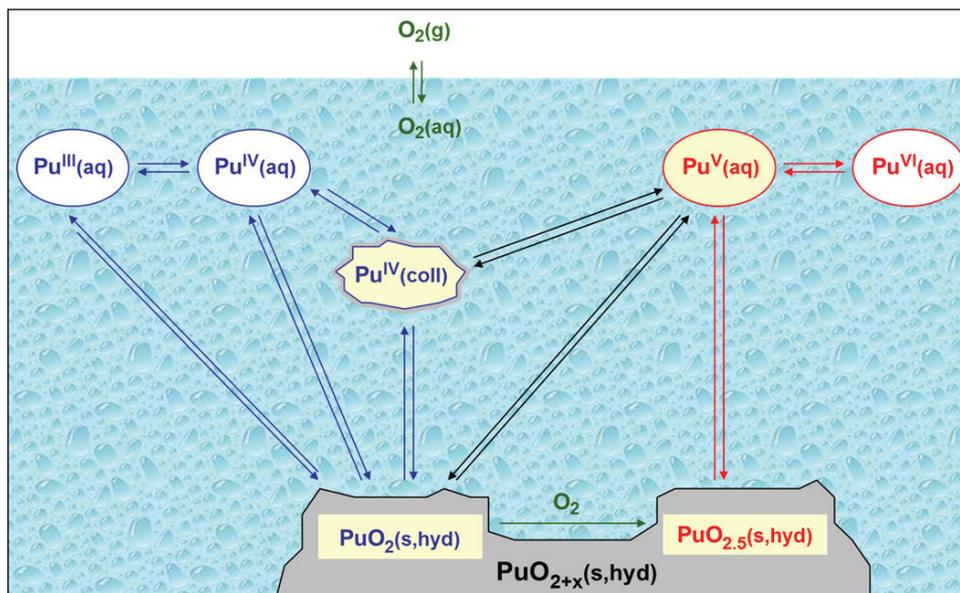


Abb. 1: Vereinfachtes Schema der wesentlichen Redoxgleichgewichte und Oxidationsstufen des Plutonium in wässriger Lösung (nach V. Neck [2]).

Unter den Radionukliden besitzen die alpha-emittierenden Actinide, insbesondere das Plutonium, über sehr lange Zeiträume von mehr als  $10^5$  Jahren die höchste potenzielle Radiotoxizität im abgebrannten Kernbrennstoff. Entsprechend kommt ihnen bei Langzeitsicherheitsanalysen eine besondere Relevanz hinsichtlich einer potentiellen Freisetzung in die Biosphäre zu. Aus geochemischer Sicht weisen sie die Besonderheit auf, dass sie in wässrigen Lösungen in unterschiedlichen Oxidationsstufen (ko)existieren. So tritt z.B. Uran vorwiegend vier- und sechswertig auf, Neptunium vier- und fünfwertig. Als einziges Actinid vermag Plutonium in vier Oxidationsstufen Pu(III) bis Pu(VI), unter bestimmten Bedingungen sogar gleichzeitig, aufzutreten. In Abb. 1 ist dieses Verhalten schematisch dargestellt. Die einzelnen geochemischen Reaktionen und entsprechend auch das Löslichkeitsverhalten sind für jede Oxidationsstufe grundsätzlich verschieden. Für verlässliche Abschätzungen der Actinid-Löslichkeit ist daher eine detaillierte Kenntnis ihrer Redoxchemie notwendig, und im Besonderen der Randbedingungen, unter welchen die verschiedenen Oxidationsstufen stabil sind.

Wissenschaftliche Untersuchungen zum Redoxverhalten von Pu, Np und anderer Spalt- und Aktivierungsprodukte (Tc) nehmen am KIT-INE seit Jahren einen hohen Stellenwert ein. Eine wichtige Klasse von Arbeiten stellen weiterhin die Experimente zur Löslichkeit, Speziation und

Festphasenzusammensetzung dieser Elemente in verdünnten bis hochkonzentrierten Salzlösungen dar, wie sie potenziell in einem Endlager in Salzformationen relevant sein können. Am besten untersucht ist das Verhalten in NaCl- und MgCl<sub>2</sub>-dominierten Lösungen, was die Wichtigkeit dieser beiden Salzsysteme unterstreicht.

Die Bildung konzentrierter, alkalischer CaCl<sub>2</sub>-Lösungen wurde im Zuge der Korrosion zementierter (Radionuklid)Abfallgebinde in Salzlösungen beschrieben. Voraussetzung ist hierzu die initiale Gegenwart von MgCl<sub>2</sub>-Lösung sowie gewisse stöchiometrische Gegebenheiten zwischen Zement und zutretender Lauge. Die bisherigen Löslichkeitsstudien am KIT-INE im CaCl<sub>2</sub>-Medium umfassen Experimente mit drei-, vier- und sechswertigen Actiniden bzw. Lanthaniden [3] – [6]. Es wurde gezeigt, dass sich Löslichkeit und Speziation der Actiniden insbesondere im stark alkalischen Bereich grundsätzlich vom Verhalten in NaCl- und MgCl<sub>2</sub>-Systemen unterscheidet. Die Bildung bisher nicht bekannter ternärer Ca-An-OH-Komplexe wurde erstmals wissenschaftlich beschrieben. Im Folgenden wird eine aktuelle Arbeit aus dieser Untersuchungsserie vorgestellt: Arbeiten zur Löslichkeit und Speziation von Np(V) in alkalischer CaCl<sub>2</sub>-Lösung, welche in Kooperation mit dem JRC-ITU, Karlsruhe, durchgeführt wurden.

## 2 Experiment

Die experimentellen Arbeiten wurden bei Raumtemperatur ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) unter inerter Argon-Atmosphäre im Kontrollbereich des KIT-INE durchgeführt. Untersucht wurde das Löslichkeitsverhalten von zwei zuvor hergestellten und vollständig charakterisierten Np(V)-Bodenkörpern,  $\text{Ca}_{0.5}\text{NpO}_2(\text{OH})_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  und  $\text{CaNpO}_2(\text{OH})_{2.6}\text{Cl}_{0.4} \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ , in Abhängigkeit von der CaCl<sub>2</sub>-Konzentration sowie der Protonenkonzentration  $\text{pH}_m = -\log [\text{H}^+]_m$ . Die systematische Variation dieser beiden Größen erfolgte in parallel angesetzten, unabhängigen Probengefäßen. Eine typische Löslichkeitsprobe bestand aus ca. 5 bis 10 mg der jeweiligen Festphasen, welche in ca. 20 ml alkalischer 0.25 bis 5.5 M CaCl<sub>2</sub>-Lösung mit  $\text{pH}_m$  zwischen 8 und 12 equilibriert war (in CaCl<sub>2</sub>-Systemen ist der  $\text{pH}_m$ -Höchstwert durch das Löslichkeitsgleichgewicht mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  auf ca. 12 beschränkt [4]). Als Funktion der Zeit wurden die Np-Konzentration (per Flüssigszintillationsmessung LSC nach 10kD-Ultrafiltration) und  $\text{pH}_m = -\log [\text{H}^+]_m$  (ROSS-Glasskombinationselektrode) ermittelt. Die Bestimmung der wässrigen Np(V)-Speziation erfolgte per Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie sowie, in ausgewählten Proben, per XANES und EXAFS (INE-Beamline for Actinide Research, ANKA).

### 3 Ergebnis und Ausblick

In Abb. 2 sind die experimentellen Löslichkeitsdaten für beide Np(V)-Festphasen gezeigt. Es handelt sich um Mittelwerte von ca. vier bis zehn Beprobungen zu verschiedenen Zeitpunkten nach Erreichen des chemischen Gleichgewichtszustandes.

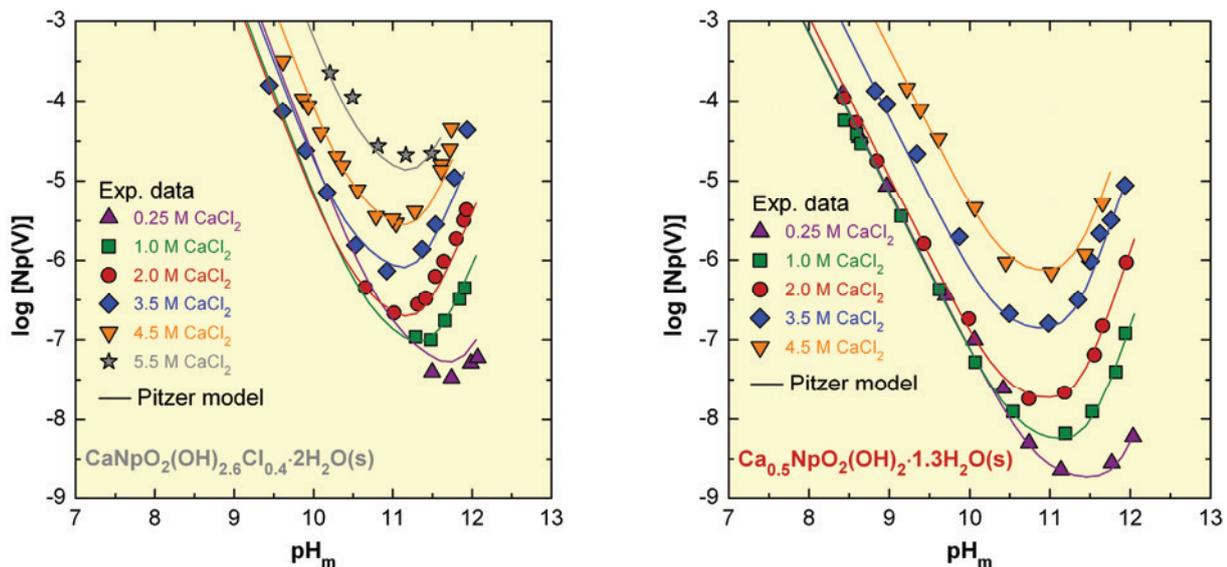
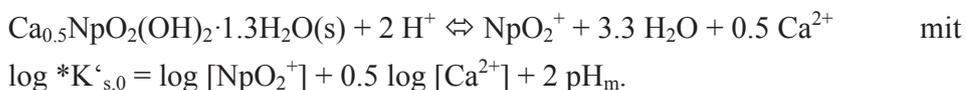


Abb. 2: Experimentelle Löslichkeit von meta-stabilem  $\text{CaNpO}_2(\text{OH})_{2.6}\text{Cl}_{0.4}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  (links) und stabilem  $\text{Ca}_{0.5}\text{NpO}_2(\text{OH})_2\cdot 1.3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  (rechts) in alkalischer 0.25 bis 5.5 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung. Die durchgezogenen Linien sind die Modellrechnungen basierend auf dem Pitzer-Ansatz.

Unter gleichen Randbedingungen ist die Löslichkeit von  $\text{CaNpO}_2(\text{OH})_{2.6}\text{Cl}_{0.4}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  höher als von  $\text{Ca}_{0.5}\text{NpO}_2(\text{OH})_2\cdot 1.3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ; die erstgenannte Festphase ist entsprechend nur metastabil und wandelt sich mit der Zeit in letztere um. Dieser Prozess läuft umso so schneller ab, je geringer die  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration und je niedriger der  $\text{pH}_m$ -Wert in der Lösung ist. In den Systemen mit  $[\text{CaCl}_2] \leq 2.0 \text{ M}$  und  $\text{pH}_m < 11$  war es aus diesem Grund nicht möglich, verlässliche Löslichkeitsdaten für  $\text{CaNpO}_2(\text{OH})_{2.6}\text{Cl}_{0.4}\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  zu erhalten, was die scheinbare „Unvollständigkeit“ der experimentellen Daten in diesem Bereich erklärt. Für  $\text{Ca}_{0.5}\text{NpO}_2(\text{OH})_2\cdot 1.3\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  gab es hingegen keine Hinweise auf eine weitere Transformation, sodass diese Phase als die thermodynamisch stabile und löslichkeitsbestimmende Festphase in diesem System identifiziert, und in Quelltermabschätzungen verwendet werden kann.

Die Diskussion der vorherrschenden wässrigen Np(V)-Spezies erfolgt anhand der Daten für den stabilen Bodenkörper (da die wässrige Np(V)-Speziation unter gleichen Bedingungen für beide Festphasen identisch sein muss, genügt die exemplarische Behandlung für den Bodenkörper mit der „vollständigeren“ Datenlage). Der Verlauf der Löslichkeitskurve lässt sich

grob in zwei Bereiche einteilen: zwischen  $\text{pH}_m = 8 - 10$  nimmt die Np-Löslichkeit  $\log [\text{Np(V)}]$  pro  $\text{pH}_m$ -Einheit mit einer Steigung von  $-2$  ab, wie es gemäß einem Gleichgewicht der Festphase mit dem unhydrolysierten  $\text{NpO}_2^+$ -Ion zu erwarten ist:



Per Vis-NIR-Spektroskopie konnte bestätigt werden, dass  $\text{NpO}_2^+$  in diesem Bereich die vorherrschende Np-Spezies darstellt. In stärker alkalischer Lösung für  $\text{pH}_m > 11$  wird ein deutlicher Anstieg der Löslichkeit mit Steigung  $+3$  gefunden, was auf die Bildung eines Np(V)-Hydrolysekomplexes mit fünf OH-Liganden hindeutete. Die zusätzlich beobachtete, systematische Abhängigkeit der Kurven in diesem  $\text{pH}_m$ -Bereich von der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration sowie die zahlreichen Erkenntnisse aus den aktuellen Studien am KIT-INE zum Verhalten von drei- und vierwertigen Actiniden in alkalischer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung [3] - [6] legten nahe, dass ein bisher nicht beschriebener *ternärer* Komplex  $\text{Ca}_x[\text{NpO}_2(\text{OH})_5]^{2x-4}$  die vorherrschende Np(V)-Spezies darstellt und für das beobachtete Löslichkeitsverhalten verantwortlich ist. Zur Absicherung wurde die wässrige Lösung einer Probe mit  $4.5 \text{ M CaCl}_2$  und  $\text{pH}_m = 12.1$  per Np L3 EXAFS untersucht. Aus der Analyse geht u.a. eindeutig hervor, dass sich in einem mittleren Abstand  $d_{\text{Np-Ca}} = 3.38 \text{ \AA}$  vom Neptunium eine Ca-Schale ( $N = 2.4 \pm 1$ ) befindet. Zusammen mit den Ergebnissen der thermodynamischen Auswertung unter Verwendung der SIT zu Modellierung von Aktivitätskoeffizienten (*specific ion interaction theory*, [7]) ist von drei koordinierten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im Komplex auszugehen:  $\text{Ca}_3[\text{NpO}_2(\text{OH})_5]^{2+}$ .

Zur adäquaten quantitativen Beschreibung des beobachteten Löslichkeitsverhaltens ist weiterhin von der Bildung eines weiteren ternären Komplexes,  $\text{Ca}[\text{NpO}_2(\text{OH})_2]^+$ , auszugehen, welcher im mittleren alkalischen Bereich  $\text{pH}_m \approx 10 - 11$  einen wesentlichen Anteil an der Np(V)-Speziation besitzt. Die bekannten Np(V)-Hydrolysekomplexe  $\text{NpO}_2\text{OH}(\text{aq})$  sowie  $\text{NpO}_2(\text{OH})_2^-$ , welche in alkalischen NaCl- oder  $\text{NaClO}_4$ -Systemen die vorherrschenden Spezies darstellen [8], sind in  $\text{CaCl}_2$ -Lösung von untergeordneter Bedeutung.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten im Standardzustand bei Ionenstärke  $I = 0$ ,  $\log *K^\circ$  und  $\log *\beta^\circ$ , sowie der Ion-Wechselwirkungsparameter aus den abgeleiteten konditionellen Konstanten wurde neben dem bereits erwähnten SIT-Modell [7] auch der für höhere Ionenstärken besser geeignete Ansatz von Pitzer verwendet [9]. In Abb. 2 sind die Pitzer-modellierten Löslichkeitskurven als durchgezogene Linien eingezeichnet; die experimentellen Daten werden über den gesamten  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationsbereich sehr gut beschrieben.

Mit der vorgestellten Arbeit zu Np(V) werden die früheren Studien am KIT-INE zur Löslichkeit und Speziation von drei-, vier- und sechswertigen Actiniden in alkalischer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung erweitert und vervollständigt. Der allgemeine Trend, dass  $\text{Ca}^{2+}$  die wässrige

Speziation und Festphasenzusammensetzung von Actiniden in allen Oxidationsstufen sehr stark beeinflusst und nicht anhand der Ergebnisse für die gut untersuchten NaCl- und NaClO<sub>4</sub>-Systeme abgeschätzt werden kann, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit auch für fünfwertige Actinide bestätigt. Die Studien sind relevant zur Modellierung der Radionuklid-Löslichkeit in Zement- und Chlorid-haltigen, konzentrierten Lösungen.

Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten und zur Redoxchemie der Actiniden sowie der langlebigen Spaltprodukte unter verschiedenen geochemischen Randbedingungen, in diesem Fall zur Np(V)-Löslichkeit in alkalischen CaCl<sub>2</sub>-Systemen, liefern grundlegende Informationen zu Prozessen, die in einem nuklearen Endlager im Falle eines Wasserzutritts ablaufen können. Die aus den Experimenten ableitbaren thermodynamischen Konstanten erlauben die geochemische Modellierung dieser Prozesse und eine robuste Abschätzung der Radionuklid-Löslichkeitsbegrenzungen für verschiedene Szenarien. Durch entsprechende wissenschaftliche Arbeiten werden Unsicherheiten in Langzeitsicherheitsanalysen für nukleare Endlager wesentlich verringert.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Wanner. *Solubility data in radioactive waste disposal, Pure Appl. Chem.*. 2007.
- [2] V. Neck et al.. *Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of PuO<sub>2+x</sub>(s,hyd), Radiochim. Acta.* 2007.
- [3] M. Altmaier et al.. *Solubility of U(VI) and formation of CaU<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O(cr) in alkaline CaCl<sub>2</sub> solutions, Migration Conference 2005, Avignon, book of abstracts.* 2005.
- [4] M. Altmaier et al.. *Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in CaCl<sub>2</sub> solutions and the formation of ternary Ca-M(IV)-OH complexes, Radiochim. Acta.* 2008.
- [5] V. Neck et al.. *Thermodynamics of trivalent actinides and neodymium in NaCl, MgCl<sub>2</sub>, and CaCl<sub>2</sub> solutions: Solubility, hydrolysis, and ternary Ca-M(III)-OH complexes, Pure Appl. Chem.*. 2009.
- [6] D. Fellhauer et al.. *Solubility of tetravalent actinides in alkaline CaCl<sub>2</sub> solutions and formation of Ca<sub>4</sub>[An(OH)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup> complexes: A study of Np(IV) and Pu(IV) under reducing conditions and the systematic trend in the An(IV) series, Radiochim. Acta.* 2010.
- [7] L. Ciavatta. *The Specific Interaction Theory in Evaluating Ionic Equilibria, Ann. Chim. (Rome).* 1980.
- [8] R. Guillaumont et al.. *Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium, Elsevier, Amsterdam.* 2003.
- [9] K. S. Pitzer. *Activity coefficients in electrolyte solutions, CRC Press, Boca Raton, Florida.* 1991.

# L-STAR: Eine Anlage zur Untersuchung der Wärmeübertragung in gasgekühlten Systemen

Sarah Scherrer, Frederik Arbeiter, Michael Böttcher, Rodrigo Gomez, Uwe Häfner, Wolfgang Hering, Tobias Heupel, Angela Jianu, Regina Krüßmann, Rupert Schmidt

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik,  
76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: frederik.arbeiter@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-23452*

## 1 Einleitung

Mit der am Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik (INR) betriebenen Anlage L-STAR<sup>1</sup> werden die wesentlichen Phänomene beim Wärmeübergang an gasgekühlten Heizstabelementen untersucht. Insbesondere die Verbesserung des Wärmeübergangs durch strukturierte Oberflächen steht im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Die Anlage besteht aus einem Kreislauf, der mit Luft als Kühlmedium betrieben wird. In einer Teststrecke, in der ein Heizstab montiert ist, werden der Temperaturverlauf und das Geschwindigkeitsprofil der Strömung gemessen. Die Geschwindigkeit wird mittels innovativer Lasermesstechnik erfasst.

Die primären Versuche erfolgen im Kontext der europäischen Projekte THINS<sup>2</sup> und GoFastR<sup>3</sup> und dienen der Entwicklung und Validierung numerischer Simulationsmodelle. Die Untersuchungsergebnisse lassen sich auf Anwendungen in nuklearen, konventionellen und solarthermischen Kraftwerken übertragen. Die Verbesserung der Wärmeübertragung führt zu einer niedrigeren Oberflächentemperatur und somit zu einer geringeren thermischen Beanspruchung. Dadurch kann mit höheren Temperaturen gearbeitet werden, was den Wirkungsgrad der nachfolgenden thermodynamischen Prozesse optimiert, bei sonst gleichen Geometriedaten und Materialien.

---

<sup>1</sup> Akronym für Luft - Stab, Abstandshalter, Rauigkeiten

<sup>2</sup> Abkürzung für Thermal-Hydraulics of Innovative Nuclear Systems

<sup>3</sup> Abkürzung für European Gas Cooled Fast Reactor

## 2 Ziele des Projekts

Untersuchungen zur Wärmeübertragung an strukturierten Oberflächen wurden schon mehrfach in der Vergangenheit durchgeführt, unter anderem auch am Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK) [1].

Die neuen Experimente zielen darauf ab, mit neuen Messmethoden detailliertere Daten zu erhalten. Untersucht wird die Geschwindigkeitsverteilung in der Strömung, besonders unter Einfluss von strukturierten Heizflächen, die die Turbulenz in der Gasströmung erhöhen. Durch Oberflächenstrukturen, wie z. B. Rippen, wird in der Grenzschicht der Strömung eine bessere Durchmischung erreicht und somit der Wärmeübergang verbessert [2], [3]. Eine weitere wesentliche Messgröße zur Untersuchung dieser Vorgänge ist die Temperaturverteilung auf der wärmeübertragenden Fläche.

Insgesamt wird eine Datenbasis generiert, die es ermöglicht, moderne CFD<sup>4</sup> Codes zu validieren. Bestehende physikalische Modelle können weiterentwickelt und verbessert werden.

## 3 Anlagenbeschreibung

Die L-STAR Anlage (Abb. 1) besteht aus einem Kühlkreislauf, der mit Luft betrieben wird. Ein Kompressor, der mittels Frequenzumrichter angesteuert wird, sorgt für die Zirkulation im Kreislauf. Dem Kompressor ist je ein Kühler vor- und nachgeschaltet. Sie dienen dazu, die Gastemperatur, die aufgrund des Heizers in der Teststrecke bzw. aufgrund der Kompression erhöht wurde, zu verringern. Ein Sicherheitsventil schützt das System vor Überschreitung des maximal zulässigen Drucks.

---

<sup>4</sup> Abkürzung für Computational Fluid Dynamics

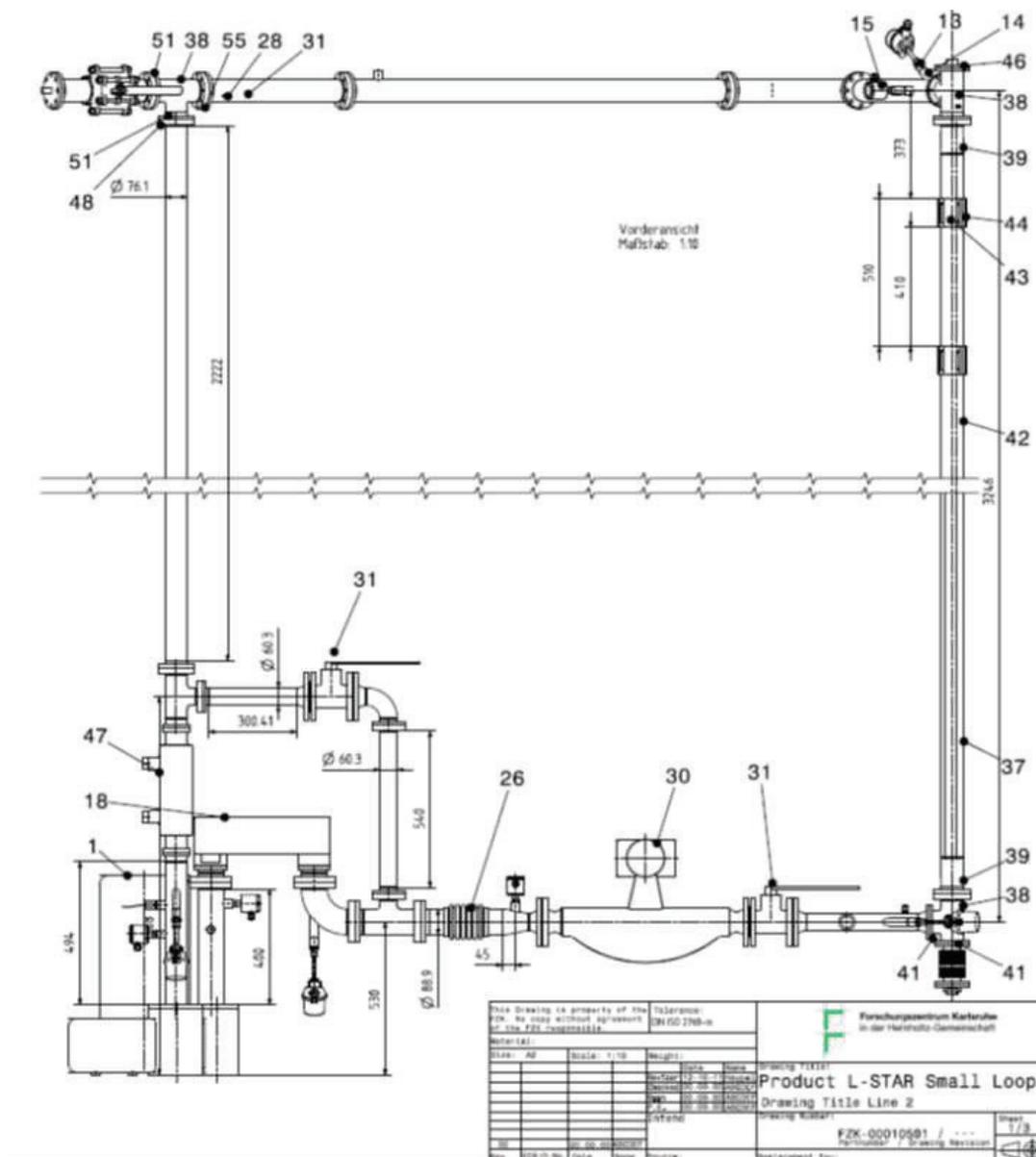


Abb. 1 Rohrleitungen und Instrumentierung der L-STAR Anlage

In den bisherigen Versuchen wird Luft als Medium verwendet. Es ist aber auch möglich mit anderen Gasen, z.B.  $N_2$  oder  $CO_2$  zu arbeiten. Helium ( $He$ ) kann aufgrund der unzureichenden Dichtigkeit der Anlage nicht eingesetzt werden. Im Kreislauf (ohne Bypass) befindet sich ein Gasvolumen von etwa 47 Liter. Das System wird bei folgenden Werten betrieben:

- Massenstrom:  $\dot{m} \leq 0,1 \text{ kg/s}$
- Gasdruck:  $p_{\text{abs}} = 0,1 \dots 0,15 \text{ MPa}$
- Einlasstemperatur an der Teststrecke:  $T_{\text{ein}} = 7^\circ \text{ C} \dots 40^\circ \text{ C}$  (=Umgebungstemperatur)
- Auslasstemperatur an der Teststrecke:  $T_{\text{aus}} = 20^\circ \text{ C} \dots 200^\circ \text{ C}$

Um das Geschwindigkeitsfeld der Strömung mit Lasermesstechnik erfassen zu können, werden feine Seeding-Partikel aus Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) benötigt. Diese werden mittels eines Aerosolgenerators direkt vor der Teststrecke in den Kreislauf eingebracht. Der Aerosolgenerator zerstäubt das Pulver, so dass sich die Partikel gleichmäßig in der Strömung verteilen.

Die Teststrecke (Abb. 2 und 3) besteht aus einem hexagonalen Außenrohr, in das zwei Fenster eingebracht sind. Die Fenster sind aus Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) mit hoher optischer und mechanischer Qualität und gut geeignet für optische Messverfahren wie LDA<sup>5</sup> oder PIV<sup>6</sup>. Bei Bedarf können sie gegen Aufsätze für Druck- und Temperaturmessungen getauscht werden. Zentrisch in der Teststrecke positioniert sitzt der zylindrische Heizstab.

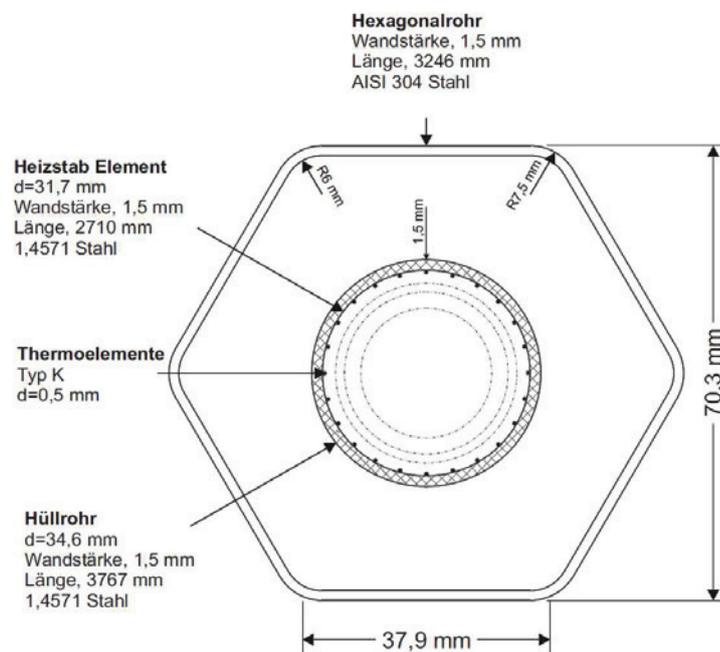


Abb. 2 Im Querschnitt dargestellt: hexagonale Teststrecke, zentrisch angeordnet der Heizstab mit Hüllrohr.

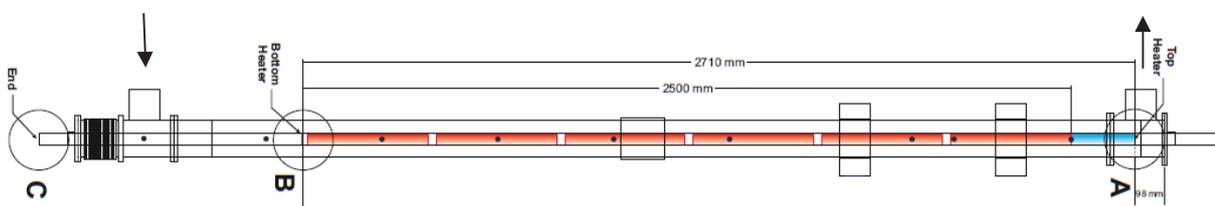


Abb. 3 Teststrecke mit eingebautem Heizstab. Der beheizte Teil ist rot gekennzeichnet.

<sup>5</sup> Abkürzung für Laser Doppler Anemometrie

<sup>6</sup> Abkürzung für Particle Image Velocimetry

Der Heizstab (Abb. 4) hat im Inneren eine Heizpatrone, die in sechs verschiedenen axialen Sektionen beheizt wird. Dazwischen gibt es unbeheizte Übergangsbereiche von 10mm Breite. Eine Isolationsschicht aus Magnesiumoxyd umgibt die Heizpatrone. Eine Ummantelung aus Edelstahl bildet die Außenschicht des Heizers. Darin sind über die gesamte Länge Nuten im Abstand von 15° eingebracht. In ihnen werden die Zuleitungen von Thermoelementen zur Oberflächentemperaturmessung geführt. Als Schutzhülle ist ein Edelstahl-Außenrohr der Länge  $l = 3767$  mm aufgehämmert. Der Außendurchmesser nach der Fertigung beträgt  $d = 34,6$  mm. Um die thermische Ausdehnung zu berücksichtigen, ist das untere Ende des Heizstabes flexibel in einer Buchse aufgenommen. Die Oberfläche des Heizstabes ist glatt und kann für Versuche mit strukturierter Oberfläche um Rippen ergänzt werden.

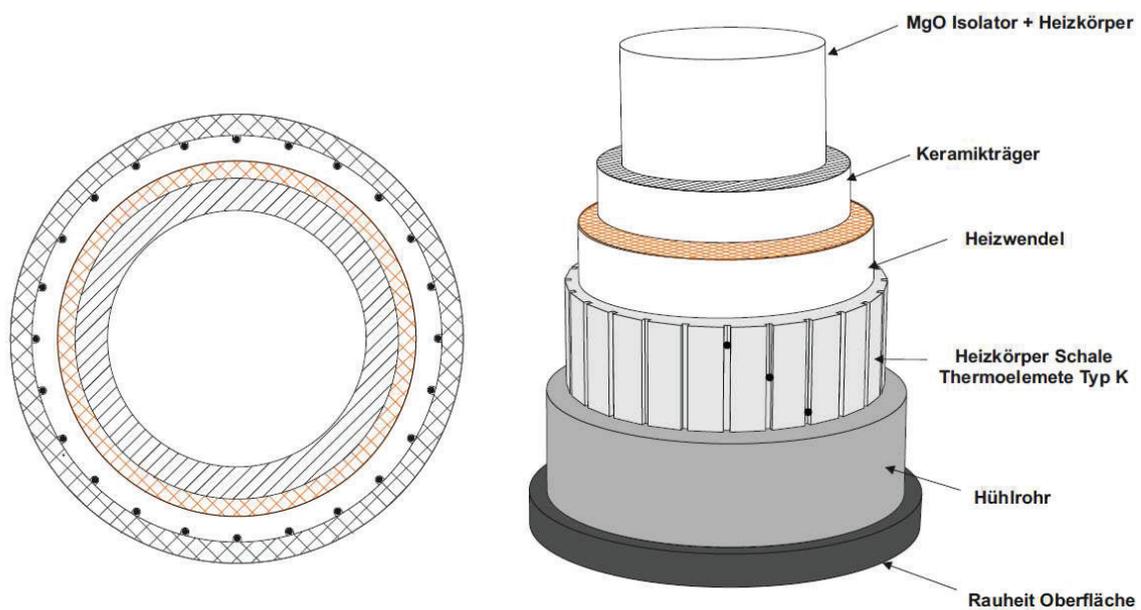


Abb. 4 Aufbau des Heizers, im Querschnitt dargestellt.

#### 4 Innovative Messtechnik

Zur Erfassung der Geschwindigkeitskomponenten der Fluidströmung wird die Laser Doppler Anemometrie als Messverfahren verwendet. Herkömmliche LDA Messtechniken sind dadurch begrenzt, dass die Ortsauflösung an das Messvolumen gebunden ist. Die TU Dresden hat im Auftrag des KIT einen speziellen Laser Doppler Profilsensor entwickelt (Abb. 5). Diese Weiterentwicklung ermöglicht die simultane Messung sowohl von der Position der einzelnen Partikel als auch von der Partikelgeschwindigkeit bei einer Messvolumenlänge von mehr als

1 mm und bei einer Ortsauflösung von unter 20  $\mu\text{m}$ . Dieses Messverfahren ist für Messungen in Gradienten und somit zur Untersuchung des Strömungsprofils an Oberflächenstrukturen (z.B. Rippen) geeignet.



Abb. 5 Laser Doppler Profilsensor der TU Dresden

## 5 Ausblick

In der L-STAR-Apparatur wird derzeit der Einsatz der neuen LDA-Messtechnik optimiert, so dass eine bestmögliche Ortsauflösung für Geschwindigkeitsmessungen erzielt wird. Aus den wandnahen Geschwindigkeitsfeldern in Kombination mit Heizflächentemperaturen wird eine Datenbasis generiert, die zur Validierung von CFD Simulationen zur Verfügung gestellt wird.

## Literaturverzeichnis

- [1] M. Dalle Donne, M. Hudina, M. Huggenberger, L. Meyer, K. Rehme. *EIR, KfK joint heat transfer experiment on a single rod, roughened with trapezoidal rounded ribs and cooled by various gases, KfK 2674, EIR-Bericht Nr. 349, Oktober 1978.*
- [2] W. Hering, F. Arbeiter, A. Jianu, W. Sengpiel, E. Stratmanns, J. Zhuang. *The L-STAR Project, A new approach to a sophisticated database for heat transfer and pressure loss in gas cooled systems, Jahrestagung Kerntechnik, 2008.*
- [3] J. Zhuang, W. Hering, A. Jianu, F. Arbeiter. *Experimental Setup, Instrumentation and Start-Up of the L-STAR Small Loop (S-Loop) Facility. The 13<sup>th</sup> International Topical Meeting on Nuclear Reactor Thermal Hydraulics (NURETH-13), 2009.*

# Nukleare Entsorgungs- und Sicherheitsforschung

Th. Walter Tromm, Klaus Gompper, Horst Geckeis

*Karlsruher Institut für Technologie, Programm Nukleare Entsorgung und Sicherheit (NUKLEAR);  
Institut für Nukleare Entsorgung (INE) 76131 Karlsruhe, Deutschland*

## 1 Ziele und Einbettung in das KIT Zentrum Energie

Nach den Ereignissen in dem japanischen Kernkraftwerk Fukushima Daiichi hat die Bundesregierung entschieden, dass Deutschland innerhalb eines Jahrzehnts aus der Stromproduktion mittels Kernkraft aussteigt. 2022 wird der letzte Reaktor vom Netz genommen. Diesen Ausstieg so sicher wie möglich mitzugestalten ist eine der Aufgaben, der sich das KIT Zentrum Energie mit dem Programm Nukleare Entsorgung und Sicherheit stellt. Auch der Rückbau der Kernkraftwerke und die Endlagerfrage werden die Gesellschaft und somit auch die Forschung noch über Jahrzehnte beschäftigen.

Der Ausstieg aus der Stromproduktion durch Kernenergie darf daher nicht bedeuten, sich von den entsprechenden kerntechnischen Kompetenzen zu verabschieden. In den Bereichen Reaktorsicherheit, Rückbau, Endlagerung, Strahlenschutz und Krisenmanagement, zur kritischen Begleitung internationaler Entwicklungen und zur kompetenten Bewertung kerntechnischer Einrichtungen um Deutschland herum sind diese Kompetenzen weit über den deutschen Ausstieg hinaus gefragt. Daher wird auch im 6. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung [i] die Bedeutung kerntechnischer Forschung hervorgehoben: *„Für Betrieb, Stilllegung und Entsorgung von Kernkraftwerken und Forschungsreaktoren, ebenso wie für die Endlagerung radioaktiver Abfälle, gelten höchste Sicherheitsanforderungen. Maßgeblich ist nicht nur der Stand der Technik, sondern nach § 7d Atomgesetz der „fortschreitende Stand von Wissenschaft und Technik“. Damit weist der Gesetzgeber der nuklearen Sicherheitsforschung eine herausragende Rolle zu. Denn fortschreiten kann der Stand von Wissenschaft und Technik nur durch die Ergebnisse beharrlicher Anstrengungen bei Forschung und Entwicklung.“*

Eine enge Zusammenarbeit auf nationaler, europäischer und internationaler Ebene ist dabei unerlässlich. Es geht darum, die hohen Kompetenzen in den Bereichen Anlagensicherheit und Rückbau, Umgang mit radioaktiven Abfällen und sichere Endlagerung sowie Strahlenschutz zu erhalten.

Das Topic Nukleare Entsorgung und Sicherheit wird deshalb weiterhin wissenschaftlich-technische Aspekte der Sicherheit in der Nuklearen Entsorgung und der Sicherheit von Kernreaktoren untersuchen. Die Forschungsarbeiten sind gesellschaftliche Vorsorgeforschung und müssen langfristig erhalten bleiben. Die Arbeiten sind eng mit den Partnern innerhalb der Helmholtz-Gemeinschaft sowie des Kompetenzverbundes Kerntechnik und des Kompetenzverbundes Strahlenforschung abgestimmt.

Alle Arbeiten sind in EU-Kooperationen und internationale Projekte eingebunden. Die Forschungsausrichtung orientiert sich deshalb an der SRA (Strategic Research Agenda) der Technologie-Plattformen „Sustainable Nuclear Energy“ (SNETP) und „Implementing Geological Disposal“ (IGD-TP), sowie im Bereich des Strahlenschutzes an der „Multidisciplinary European Low Dose Initiative“ (MELODI).

## 2 Sichere Endlagerung radioaktiver Abfälle

### Nukleare Entsorgung

Bei der Nutzung der Kernenergie aber auch in Forschung und Medizin fallen radioaktive Abfälle an, die sicher entsorgt werden müssen. Für schwach- und mittelaktive Abfälle steht das genehmigte Endlager Konrad zur Verfügung, wo die Einlagerung Ende des Jahrzehnts beginnen soll. Für hochradioaktive Abfälle wurde in Deutschland noch kein Standort bestimmt. Zu den

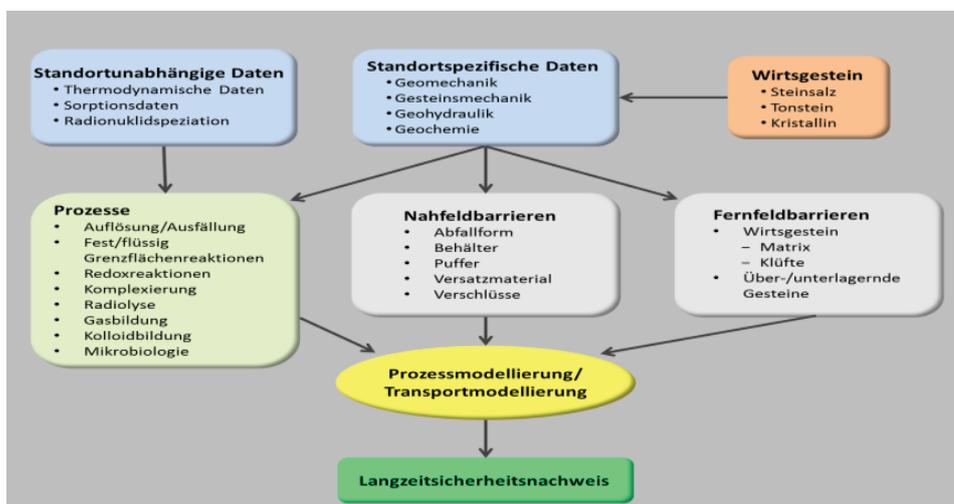


Abb. 1: Daten und Informationen, die für den Langzeitsicherheitsnachweis eines Endlagers für radioaktive Abfälle benötigt werden (Schwerpunkt auf geochemischen Arbeiten).

hochradioaktiven Abfällen werden in Deutschland abgebrannte Kernbrennstoffe, in Glas verfestigte Abfalllösungen aus der Wiederaufarbeitung sowie technologische Abfälle aus der Brennelementzerlegung gezählt. Dazu kommen noch abgebrannte Kernbrennstoffe aus Forschungsreaktoren. Der Salzstock Gorleben wird seit vielen Jahren auf seine Eignung als Endlager für hochradioaktive Abfällen untersucht. Neben Salz werden aber auch die Wirtsgesteine Ton und Kristallin betrachtet, wobei das Kristallin (Granit) in Deutschland weniger geeignet erscheint [ii].

Technische Fragen zur Errichtung und Betrieb eines Endlagers sind heute bereits weitgehend geklärt. Aber allein durch technische Maßnahmen kann die Langzeitsicherheit eines Endlagers nicht nach-

gewiesen werden. Aussagen zur Langzeitsicherheit sind nur möglich durch das Verständnis aller grundlegenden Prozesse, die in einem Endlagersystem wirken und denen Radionuklide in einem Endlagersystem ausgesetzt sein können.

Eine wissenschaftlich-technische Herausforderung stellt der Zeitraum von bis zu 1 Million Jahre dar [iii], für den nachzuweisen ist, dass Mensch und Umwelt durch das Endlager keine unzulässigen radiologischen Belastungen erleiden. Ein umfassender Sicherheitsnachweis für ein Endlager („Safety Case“) erfordert daher unter anderem ein fundiertes Verständnis der möglichen chemischen Vorgänge in Endlagersystemen und die Ermittlung radiochemischer und geochemischer Daten, um die mögliche Mobilisierung und Rückhaltung radioaktiver Abfallbestandteile möglichst genau quantifizieren zu können. Im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten zur Langzeitsicherheit, die sich auf phänomenologische Untersuchungen des Radionuklidverhaltens stützen, muss sich der Forschungsansatz zukünftig darauf konzentrieren, die grundlegenden Reaktionen, die für Mobilisierung oder Rückhaltung relevanter Radionuklide in einem Endlager verantwortlich sind, auf molekularer Ebene aufzuklären und zu quantifizieren. Dies erfordert die Entwicklung und Anwendung neuester analytischer, spektroskopischer und theoretischer Methoden. So lassen sich belastbare thermodynamische und kinetische Daten für die Sicherheitsanalyse eines nuklearen Endlagers bestimmen, die nicht nur für einen bestimmten Standort gültig sind, sondern weitgehend auf andere Endlagerformationen übertragen werden können. In Abbildung 1 sind die Daten und Informationen aufgeführt, die für den Langzeitsicherheitsnachweis eines Endlagers für radioaktive Abfälle benötigt werden. Diese grundlegenden Daten fließen in Modelle ein, um eine mögliche Radionuklidverbreitung für verschiedene Endlagerkonzepte und Szenarien der jeweiligen Endlagerentwicklung beschreiben und bewerten zu können. Dadurch ist ein wissenschaftlich fundierter Sicherheitsnachweis über die geforderten sehr langen Zeiträume möglich. Die Forschungsarbeiten begleiten die Auswahl des Endlagerstandorts, die Errichtung und den Betrieb des Endlagers bis in die Nachbetriebsphase. Durch die anwendungsorientierte Grundlagenforschung werden so Unsicherheiten im Wissensstand zum Radionuklidverhalten in Endlagersystemen beseitigt, sie ermöglicht aber auch die Untersuchung alternativer Methoden zur nuklearen Entsorgung.

### **Neue Entsorgungskonzepte**

Als Alternative zur Endlagerung langlebiger Radionuklide wird das Partitioning und Transmutation (P&T) Konzept untersucht. Es sieht vor, die langlebigen Radionuklide Neptunium, Plutonium, Americium und Curium abzutrennen (Partitioning) und dann in speziellen Anlagen durch Neutronenbestrahlung in stabile oder kurzlebige Isotope umzuwandeln (Transmutation) wozu mehrere Bestrahlungszyklen notwendig sind. So könnte das Langzeitgefährdungspotenzial der endgelagerten hochradioaktiven Abfälle deutlich reduziert werden. Ein weiterer Vorteil von P&T gegenüber der direkten Endlagerung abgebrannter Kernbrennstoffe wäre die Verringerung des

Volumens und des langfristigen Wärmeinventars der Abfälle, was zu einer verbesserten Ausnutzung eines Endlagers führen kann.

Unabdingbare Voraussetzung für den Erfolg von P&T ist die Entwicklung geeigneter chemischer Verfahren zur Abtrennung der langlebigen Actiniden von den Spaltprodukten. Forschungsbedarf besteht in der Entwicklung und Optimierung hocheffizienter chemischer Abtrennprozesse. Hierbei geht es besonders um die Entwicklung prozesstauglicher hochselektiver Reagenzien für die hydrometallurgische Trennung der dreiwertigen Actiniden von den während der Kernspaltung entstandenen Lanthaniden sowie um das grundlegende Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse. Wegen der chemischen Ähnlichkeit der beiden Elementgruppen ist diese Trennung sehr anspruchsvoll. Da mehrere Transmutationszyklen für die Vernichtung der langlebigen Radionuklide notwendig sind, müssen die Verluste beim Partitioning sehr klein gehalten werden.

Um die beim Partitioning abgetrennten Radionuklide in stabile oder kurzlebige Isotope umzuwandeln (Transmutation) sind hochenergetische Neutronen erforderlich. Hierfür sind „schnelle“ Transmutationsanlagen prinzipiell geeignet, d.h. entweder neutronenphysikalisch kritische Systeme oder sogenannte Beschleuniger getriebene unterkritische ADS-Systeme (ADS = Accelerator-Driven System). Zur Entwicklung dieser Systeme sind unterstützende theoretische und experimentelle Forschungsarbeiten beispielsweise in den Bereichen Neutronik, Thermohydraulik, Werkstoffe und Materialien, Reaktorphysik und Sicherheit und im Falle der ADS auch die Beschleunigerentwicklung erforderlich.

Partitioning und Transmutation kann die geologische Endlagerung nicht ersetzen. Diese wird weiterhin für die verbleibenden hochradioaktiven Abfälle (Spaltprodukte, Actinidenverluste bei den P&T-Zyklen, bereits vorhandene verglaste Abfälle aus der Wiederaufarbeitung) nötig sein. P&T geht über ein nationales Entsorgungskonzept hinaus und ist aus heutiger Sicht in einer europäischen oder internationalen Dimension zu sehen.

### **3 Sicherer Betrieb und Rückbau der Kernkraftwerke**

#### **Anlagensicherheit und Auslegungsstörfälle**

Die rechnerische Simulation spezieller Anlagendetails, ausgehend von den Brennstäben und Brennelementen bis hin zu kompletten Reaktorkreisläufen, muss noch weiter verbessert werden, um unter anderem das zeitabhängige Verhalten dieser Systeme bei verschiedenen Betriebszuständen simulieren und hinsichtlich ihrer Sicherheitseigenschaften analysieren zu können. Dies gilt speziell für Auslegungs-, aber zunehmend auch für auslegungsüberschreitende Unfälle.

Zur Bewertung der Sicherheit sind insbesondere bei der Nachbildung mehrdimensionaler Strömungsvorgänge Rechenprogramme mit erhöhter Aussagesicherheit erforderlich. Für die Simulation werden heute bereits hochauflösende Computational Fluid Dynamics (CFD)-Codes

erfolgreich eingesetzt. Eines der Hauptziele bleibt die Weiterentwicklung mehrdimensionaler Modelle für CFD-Codes und die Kopplung mit Neutronik-Modellen. Für integrale Sicherheitsbewertungen müssen diese Modelle im weiteren Verlauf mit integralen Systemcodes gekoppelt werden.

Fragen der Alterung von Komponenten und Materialien und der daraus resultierenden Minderung der Sicherheitsmargen von Komponenten und Funktionen gewinnen mit fortschreitender Betriebsdauer der Anlagen zunehmend an Bedeutung. Zukünftig wird es erforderlich sein, die Analysemodelle zur Simulation des mechanischen Gesamtsystemverhaltens weiterzuentwickeln. Dafür werden Berechnungsmethoden benötigt, mit denen auch die Wechselwirkung zwischen strukturellemechanischen und thermohydraulischen Prozessen beschrieben werden kann.

### **Auslegungsüberschreitende Störfälle**

Weltweit werden Rechenprogrammsysteme zur Simulation des Ablaufs von Störfällen und Unfällen in wassergekühlten Kernreaktoren entwickelt, um Notfallmaßnahmen bewerten sowie vorhandene Sicherheitsreserven quantifizieren zu können. Zentrale Sicherheitsfragen betreffen innerhalb des Reaktordruckbehälters (RDB) die Beurteilung möglicher Kühlbarkeits- und Rückhaltepotentiale oder die Vorhersage eines eventuellen RDB-Versagens.

Bei den Untersuchungen zur Kernzerstörung und zum Verhalten von Kernschmelzen spielen in der Anfangsphase die Mechanismen der Schädigung von Brennelementen ausgelöst durch die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten und der Dampfatmosfera die zentrale Rolle. Die grundlegenden Untersuchungen konzentrieren sich auf die Einflüsse der durch Fluten eines überhitzten Reaktorkerns mit Wasser hervorgerufenen hoch-transienten Phänomene und deren Überlagerung in ihren Konsequenzen für den Wasserstoff-Quellterm. Weitere Untersuchungen konzentrieren sich auf die Bildung, das Verhalten und die mögliche Beeinflussung von Kernschmelzen innerhalb und außerhalb des Reaktordruckbehälters mit dem Ziel, die Unfallfolgen weitestgehend zu mindern.

Bei schweren Störfällen, bei denen radioaktive Stoffe aus dem Primärkreis freigesetzt werden, stellt der Sicherheitsbehälter die letzte Spaltproduktbarriere gegen die Freisetzung von Radioaktivität in die Umgebung dar. Das Durchschmelzen des Beton-Fundaments hinsichtlich Zeitdauer und Versagensbereichen sowie der Druckaufbau im Containment und die Spaltproduktfreisetzung in die Atmosphäre des Sicherheitsbehälters bleiben dabei wichtige Untersuchungsziele. Ebenfalls spielt hier die Freisetzung von Wasserstoff in den Sicherheitsbehälter und seine möglichen Verbrennungsregimes eine zentrale Rolle, wenn es um die Integrität des Sicherheitsbehälters geht.

Kommt es zu einer Freisetzung in die Umgebung, so wird der Radionuklid-Quellterm maßgeblich vom Verhalten der Radionuklide und Aerosole innerhalb des Sicherheitsbehälters bestimmt. Für die Beurteilung der Sicherheit von Kernkraftwerken sowie zur Bewertung und Festlegung von

Notfallschutz-Maßnahmen sind deshalb möglichst detaillierte Kenntnisse über die Vorgänge im Sicherheitsbehälter erforderlich.

In einer PSA (Probabilistische Sicherheitsanalyse) werden alle wichtigen Informationen über Anlagenauslegung, Betriebsweisen, Betriebserfahrungen, Komponenten- und Systemzuverlässigkeiten, menschliche Handlungen sowie anlagenübergreifende sicherheitstechnische Einflüsse analysiert und zu einer Gesamtbewertung für eine Anlage zusammengeführt. Das Ziel von Forschungsarbeiten ist es, die methodischen Grundlagen und Werkzeuge für die Durchführung einer PSA fortzuentwickeln und deren Aussagesicherheit immer weiter zu verbessern. Dazu ist die Wechselwirkung mit den erzielten experimentellen Ergebnissen für Detailfragestellungen und den daraus entwickelten Modellen von großer Bedeutung.

### **Notfallschutzmaßnahmen**

Die Erfahrungen nach dem Tschernobyl-Unfall zeigten europaweit einen erheblichen Bedarf an Verbesserungen im Katastrophenmanagement nach Unfällen in kerntechnischen Anlagen. Unter Federführung des KIT wurde deshalb damals das Entscheidungshilfesystem RODOS entwickelt, das eine Zusammenführung aller relevanter Daten erlaubt, auf diesen Grundlagen Diagnosen und Prognosen erstellt und die Effizienz verschiedener Maßnahmen vergleicht. Aufgrund der von RODOS bereitgestellten Analysen können die Entscheidungsträger die Vor- und Nachteile von Notfallschutzmaßnahmen beurteilen und unter Berücksichtigung anderer Einflussgrößen und eigener Bewertungskriterien zu den bestmöglichen Maßnahmenempfehlungen kommen. Außer in Deutschland wird RODOS in mehr als zehn europäischen Staaten betrieben.

### **Innovative Sicherheitskonzepte**

Weltweit arbeiten zahlreiche Forschungseinrichtungen an innovativen Sicherheitskonzepten. Inwieweit diese Konzepte Elemente enthalten, die zu einer Erhöhung der Sicherheit deutscher Kernreaktoren bis zu deren Abschaltung beitragen können, ist ebenfalls Gegenstand der Reaktorsicherheitsforschung. Diese innovative Kernenergietechnik beruht verstärkt auf naturgesetzlichen Prinzipien, die auch bei auslegungsüberschreitenden Störfällen ohne Zufuhr von Fremdenergie funktionieren (z. B. Strom für Sicherheitssysteme zur Abfuhr der anfallenden Nachzerfallswärme).

### **Rückbau von Kernkraftwerken**

Die in Deutschland vorhandene Expertise zum Rückbau kerntechnischer Einrichtungen ist weltweit einzigartig. Das heute vorhandene Wissen ist an weitere Generationen weiterzugeben, um den Rückbau der deutschen Kernkraftwerke bis zur grünen Wiese sicherzustellen. Dabei müssen Verfahren weiterentwickelt und optimiert werden, die zu einer Verringerung der beim Rückbau anfallenden radioaktiven Abfallmengen sowie der Strahlenbelastung des Personals führen, zum

Beispiel durch Manipulator gestützte Arbeiten, bei denen keine oder eine nur sehr geringfügige radioaktive Belastung des Personals auftritt.

### **Strahlenschutz**

Die Risiken durch Strahlenexposition beim Umgang mit ionisierender Strahlung sowohl für Arbeitnehmer als auch Bevölkerung und Umwelt sind zentrale Größen zur Bewertung aller Maßnahmen während der Restlaufzeit und der Stilllegung kerntechnischer Anlagen. Des Weiteren stellen sie wichtige Bewertungsindikatoren für den Sicherheitsnachweis eines Endlagers für radioaktive Abfälle dar. Hierbei ist von zentraler gesellschaftlicher Relevanz, dass radioaktive Isotope und ionisierende Strahlung nicht nur in der Kerntechnik Anwendung finden, sondern auch in Medizin, Technik und Naturwissenschaften.

Von besonderer Bedeutung ist die Bewertung der Unterschiede bei der zeitlichen und räumlichen Verteilung der Dosis, speziell unter Berücksichtigung des Menschen als Einzelperson mit individuellen anatomischen und physiologischen Eigenschaften. Für eine Aussage zum Strahlenrisiko sind fundierte Kenntnisse der Dosis-Wirkung-Beziehung erforderlich und die individuelle Strahlenempfindlichkeit des Menschen zu berücksichtigen. Für die Betrachtung der Strahlenwirkung auf den Menschen und ihre langfristigen Effekte müssen entsprechende Wirkmechanismen genau geklärt werden.

## **4 Kompetenzerhalt und internationale Zusammenarbeit**

Die geordnete Beendigung der Kernenergienutzung in Deutschland und die sichere Behandlung/Endlagerung radioaktiver Abfälle erfordert, dass in Deutschland kerntechnische Exzellenz vorhanden bleibt und weiter ausgebildet wird. Die Kombination von anwendungsorientierter Grundlagenforschung im Rahmen von Lehre und Ausbildung durch Vorlesungen, Praktika und Diplom/Master/Doktorarbeiten schafft diese notwendige Expertise. Das zentrale Gremium in Deutschland hierzu ist der Kompetenzverbund Kerntechnik sowie für den Strahlenschutz der Kompetenzverbund Strahlenforschung, in dem alle kerntechnischen Interessenvertreter einschließlich der Bundesministerien BMBF, BMWi und BMU vertreten sind.

Die Erhaltung und die Fortentwicklung kerntechnischer Kompetenz auf höchstem wissenschaftlich-technischen Niveau sind für die Gewährleistung der Sicherheit von heutigen und zukünftigen Reaktorsystemen national und international unverzichtbar. Die derzeitige Entwicklung zeigt, dass viele europäische Staaten ihre Kernkraftwerkskapazitäten weiter nutzen oder sogar erweitern werden. Aus diesem Grund ist es zwingend erforderlich, dass Deutschland auch zukünftig einen wesentlichen Einfluss auf die Formulierung von Sicherheitszielen und Inhalten von internationalen Forschungs- und Entwicklungsprogrammen behält. Die hierfür notwendigen wissenschaftlichen Grundlagen können nur von den akademischen Einrichtungen in enger Zusammenarbeit mit den nationalen

Forschungszentren und mit Unterstützung der Industrie und der Behörden gelegt werden. Die Kompetenz der kerntechnischen Forschung und Entwicklung am KIT wird deshalb weiterhin in internationale Netzwerke (EU, IAEA, OECD) eingebracht werden. Dazu werden die Wissenschaftler auch zukünftig an internationalen Entwicklungen aktiv teilnehmen, um dieses Wissen auch in Deutschland verfügbar zu halten.

Die akademisch-wissenschaftlichen Aktivitäten zur Entsorgungsforschung werden sehr große Aufwendungen für deutsche Universitäten und Forschungszentren und damit auch für das KIT in den nächsten Jahren bedeuten, speziell für die wissenschaftliche Untermauerung des Nachweises für die Endlagersicherheit über sehr lange Zeiträume. Zusätzlich werden sich die wissenschaftlichen Zentren in internationaler Kooperation mit Fragen der Abtrennung und Umwandlung von Minoren Actiniden befassen.

---

[i] Forschung für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung  
Das 6. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung (Hrsg.: BMWi, Juli 2011, S. 65)

[ii] Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland -Untersuchung und Bewertung von Regionen mit potenziell geeigneten Wirtsgesteinsformationen, Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 2007

[iii] Sicherheitsanforderungen an die Endlagerung wärmeentwickelnder radioaktiver Abfälle; Endfassung des Bundesumweltministeriums, 30.09.2010 (<http://www.bmu.de>)

# Modelling and Simulation of Electrical Energy Systems through a Complex Systems Approach using Agent-Based Models

Case study: Under-frequency load shedding for refrigerators

Enrique Kremers<sup>1</sup>, José María González de Durana<sup>2</sup>, Oscar Barambones<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Karlsruher Institut für Technologie, European Institute for Energy Research (EIFER), KIT & EDF, 76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: kremers@eifer.org, Telefon: +49(0)721/6105 1451.*

<sup>2</sup> *Universidad del País Vasco, Escuela Universitaria de Ingeniería de Vitoria-Gasteiz, 01006 Vitoria (Spain), E-mail: josemaria.gonzalezdedurana@ehu.es*

## 1 Complexity in Energy Systems

Our world is facing a significant challenge from climate change and global warming, coupled with an increased awareness about the importance of preserving the environment. This challenge calls for optimising our resources and developing in a more sustainable way. Energy, as one of the main contributors to air emissions and pollution, holds great potential for improving this area. One of the results of moving towards sustainability is the general trend of introducing renewable energy sources in industrialised countries. This implies a great change in the structure of energy systems, moving away from a centralised and hierarchical energy system towards a new system influenced by diverse actors. Along with political decisions, such as the deregulation of the energy sector a paradigm shift in the energy system has been initiated.

The electrical energy system is traditionally an interconnected, large scale system with dynamic behaviour over time; it is composed of networks at different levels spread over vast geographical areas. Different participants from these areas, each with their own range of local interests and objectives, all interact with the energy system. These factors indicate that the energy system can be approached as a *complex system*. Complexity science is an emerging interdisciplinary field of research that has been mainly studied in the social sciences, biology and physics. However, complexity, as such, is not restricted to these areas as a subject of research [1]. It aims to better understand and analyse the processes of both natural and man-made systems which are composed of many interacting entities at different scales. Complexity can be found in the collective behaviour of large number of entities at a system level, swarms of birds or ant trails for example. This behaviour at the collective level, cannot, however, be directly inferred from the behaviour of the individual parts of the system. Complexity science is also closely related to network theory, which is used to describe relations or interactions among the entities. So, for

example, the topology of an electrical system is found to be scale-free, which means that there are many nodes with few connections, but only some very well connected ones. Another application of complexity related to electrical energy systems is the study of resilience of the network against targeted attacks, based on its topology. However, a *complex* approach in the energy domain is still marginal. In this work, the relevance and interest of a complex systems approach is discussed, as there seem to be many parallels to other systems already studied. The hypothesis of how such an approach could help to better understand the behaviour of energy systems is initially treated from a theoretical point of view. In a second stage, the application of the approach is illustrated through some examples of modelling and simulation.

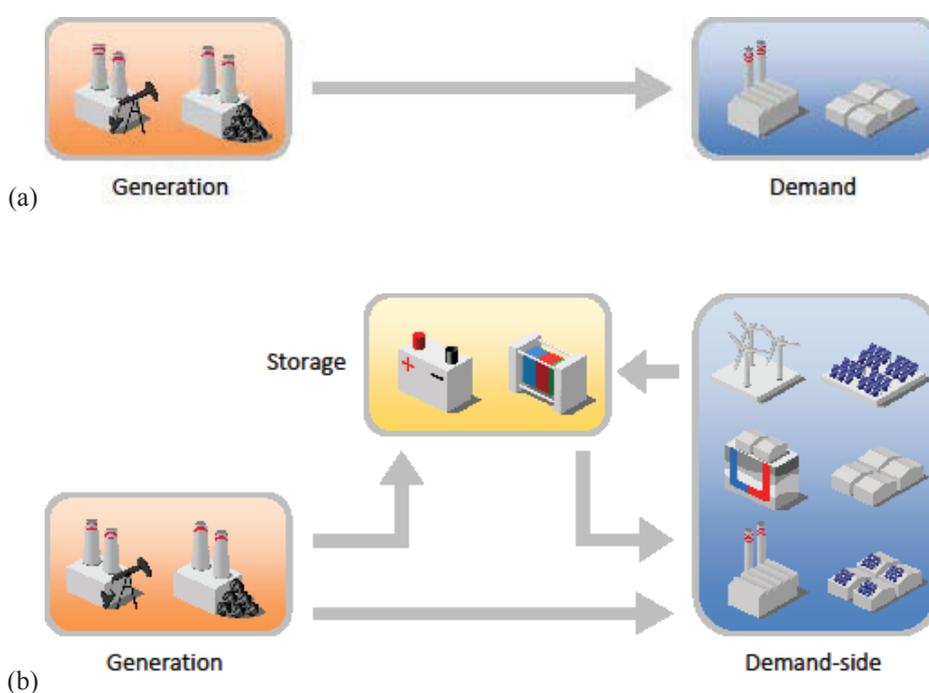


Fig. 1: Paradigm shift in electrical energy systems: In (a), a classical electricity system is shown, with unidirectional flows from generation to demand. Below (b), a modern system, in which the demand side becomes much more flexible by including production and demand side management. In this case, the energy flows can be in different directions. Storage can help to temporarily store energy between generation and demand-side.

## 2 Modelling and Simulation of Energy Systems

One of the ways of studying complex systems is through modelling and simulation, which are used as tools to represent these systems in a virtual environment. Current advances in computing performance (which has been a major constraint in this field for some time) allow for the simulation these kinds of systems within reasonable time horizons.

One of the tools for simulating complex systems is agent-based modelling. This individual-centric approach is based on autonomous entities that can interact with each other, thus modelling the system in a disaggregated way [2]. Agent-based models can be coupled with other modelling methods, such as continuous models and discrete events, which can be embedded or run in parallel to the multi-agent system. When representing the electrical energy system in a systemic and multi-layered way, it is treated as a true socio-technical system, in which not only technical models are taken into account, but also socio-behavioural ones. In this work, a number of different models for the parts of an electrical system are presented, related to production, demand and storage. The models are intended to be as simple as possible in order to be simulated in an integrated framework representing the system as a whole. Furthermore, the models allow the inclusion of social behaviour and other, not purely engineering-related aspects of the system, which have to be considered from a complex point of view.

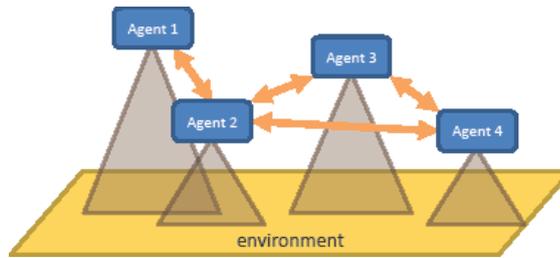


Fig. 2: Agent based model: agents, being autonomous and relatively independent entities, interact with each other and have only a limited view of their environment.

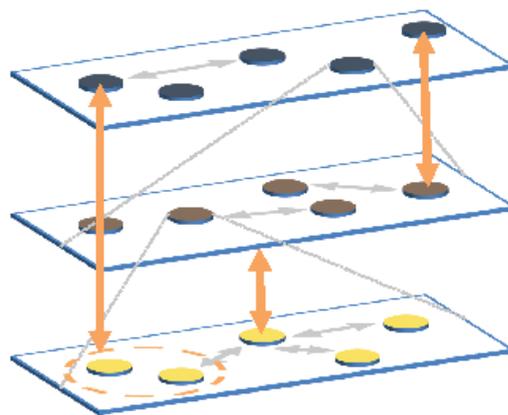


Fig. 3: A multi-scale system with different layers and horizontal and vertical interactions. The multi-scale system is composed of different layers; the top layer represents the whole system, whereas the layers below represent sub-systems at other scales. In gray, interactions are only present within a given scale. In orange, vertical interactions between scales are shown, which aim to reflect effects that encompass different scales. These are what we call cross-scale interactions.

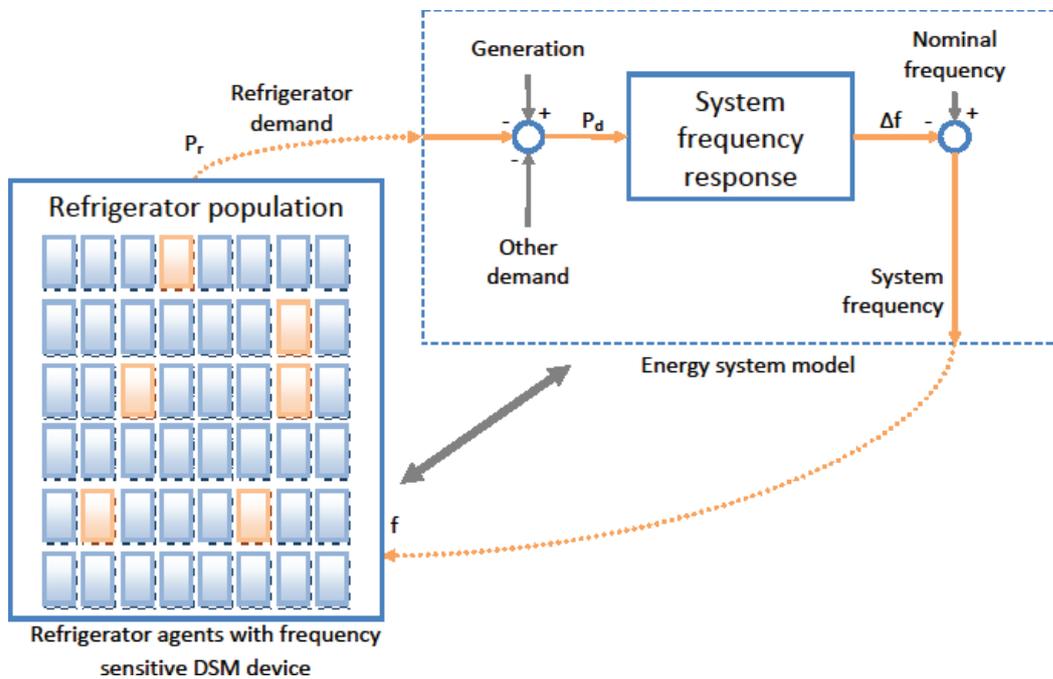


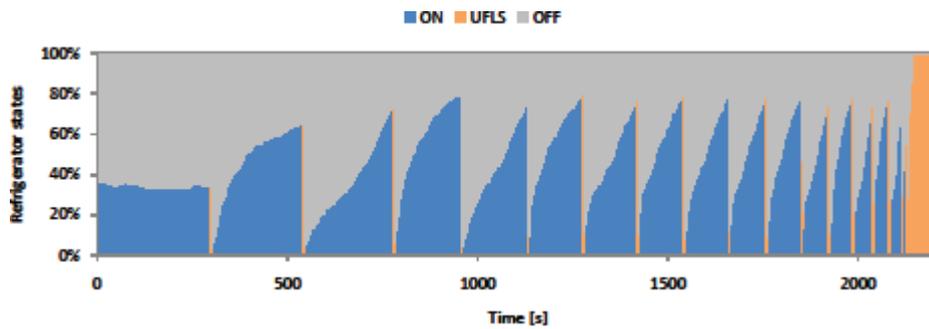
Fig. 4: Simulation environment for refrigerator demand side management. On the left, the refrigerator population is represented, showing the current state of each individual during simulation time. This multi-agent model is coupled to a simplified frequency response model, that represents the behaviour of the energy system. As shown in the previous figure, models at different system scales are integrated in the same framework. This allows simulating under-frequency load shedding strategies, by observing the effect of power on frequency and vice-versa, in a dynamic way. By representing the system from a complex point of view, emergent phenomena can be captured.

### 3 Case study: frequency-based load management on refrigerators

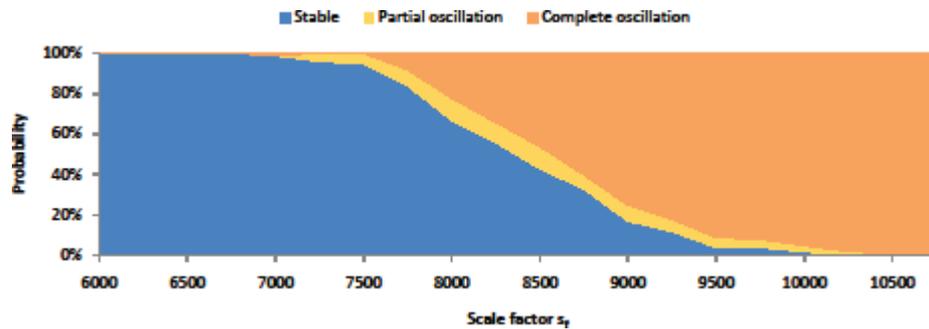
Models that have been created as individual agents to represent specific components can be combined and integrated to represent the energy system. Putting the models together allows the system to be represented by aggregating these models like building blocks in a modular way. A case study illustrating the demand side was developed. It employs a multi-level model that couples the simulation of individually modelled consumers [3] with a simplified grid model, representing frequency behaviour [4]. Refrigerators were chosen as consumers, because of their availability and thermal storage abilities.

An emergent phenomenon observed in some of the simulations in which, an under-frequency load shedding (UFLS) was applied. Disconnecting the refrigerators at a frequency drop can improve the stability of the grid, and therefore UFLS mechanisms are used. With a simple UFLS strategy, a rebound effect was observed, which can lead to synchronisation of the working cycles

among different refrigerators, which individually have a pulsing load curve. The synchronisation of a large number of them can have fatal effects on the system, as an oscillation of loads and frequency was detected [5]. This phase transition from a stable towards an oscillating system has shown many parallels with synchronisation effects that have been thoroughly studied in complexity science, such as hands clapping or firefly lightning [6]. The model allowed us to understand and analyse the origins of this phenomena. This was possible through the exploration of individual behaviour of the agents, as well as by using statistical methods such as Monte-Carlo simulations to analyse the behaviour of this non-deterministic model over several cases.



(a) Synchronisation of a refrigerator population



(b) Phase transition from a stable to an oscillating regime

Fig. 5: Synchronisation and oscillation of a population of refrigerators: using an under-frequency load shedding strategy, an emergent synchronisation could be observed. The refrigerators slowly start operating in phase (b). This creates sharp peaks in power and frequency and should be avoided in a real system. The probability of such an oscillation was analysed by varying the degree of influence of the refrigerators on the overall system ( $s_f$ ). In (b), it can be seen that the phase shift from a stable towards an oscillating regime follows an *s-shaped* curve, which is typical in complexity science.

## 4 Conclusions and Outlook

It can be said that, overall, complex systems can be very helpful in approaching the electrical energy system from an integral point of view, where interactions among different scales and

levels of the system are important. This is exactly the case in upcoming, distributed and communicating energy systems, or smart grids. Using techniques like agent-based modelling as simulation tools for complex systems, allows for simulating effects like emergent phenomena, which can have important effects on current and future systems. These effects are not restricted only to oscillations and synchronisations, as illustrated by cascade effects during blackouts. The complex system approach opens new research topics. For example, the emergent phenomena appearing in energy systems which were presented in this work should be analysed further. Oscillator models which explain similar phenomena in other domains should be considered [7]. We can conclude that complexity theory can help in the improvement and design of future energy grids, as well as in acquiring a better understanding of the operation of the system itself from an interdisciplinary perspective.

## References

- [1] Barabasi, A.L., The Architecture of Complexity. Control Systems Magazine, IEEE, 2007. 27(4): p. 33-42.
- [2] Wooldridge, M.J., An introduction to multiagent systems. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley. 2009.
- [3] Cerri, G., et al. Identification of domestic refrigerator models including cool storage. in International Congress of Refrigeration, Washington D.C., USA. 2003.
- [4] Anderson, P.M. and M. Mirheydar, A low-order system frequency response model. Power Systems, IEEE Transactions on, 1990. 5(3): p. 720-729.
- [5] Kremers, E., J.M. González de Durana, and O. Barambones. Emergent synchronization properties of a refrigerator demand side management system. Applied Energy. 2012. Accepted.
- [6] Strogatz, S.H., et al., Theoretical mechanics: Crowd synchrony on the Millennium Bridge. Nature, 2005. 438(7064): p. 43-44
- [7] Kuramoto, Y., Chemical oscillations, waves, and turbulence. 2003: Dover Pubns..

# Applied Energy Geo-Simulation for Cities from 3D Urban Data

Jean-Marie Bahu

*Energy Planning and Geo-Simulation, European Institute for Energy Research (EIFER)*

*Emmy Noether Strasse 11, 76131 Karlsruhe, Deutschland,*

*E-mail: bahu@eifer.org, Telefon: +49(0)721/61051447*

## 1 Context

During last two decades, many national and European policies were implemented to fight against global warming. Today, 40% of the global energy end-use takes place in buildings (IEA 2008) and more than 70% of energy use in residential buildings in Europe is heating related. The sustainable development and energy efficiencies of the building can be analysed and communicated through new urban analysis tools e.g. the 3D Geographical Information System (GIS) (Fig. 1).



Fig. 1: Visualisation of 3D building data of a quarter of Lyon (Fr.)

In this paper, different applications of energy geo-simulation based on 3D urban data for cities are presented: solar cadaster, heat energy demand assessment and simulation of building energetic behaviour.

The objectives are:

- to help increasing energy efficiency and sustainable development of building

- to analyse building photovoltaic (PV) potential at the urban scale
- to enable multi-agent energetic behaviour simulation

## 2 SOME EXAMPLES

### 2.1 Solar Cadaster

The aim of the solar cadaster is to precisely estimate the potential of PV Systems development in a region or a city. The method is based on a bottom-up approach using a local three dimensional building model that takes into account the 3D-roofs, in order to know the useful area for PV system (example in Lambesc - Fig. 2).

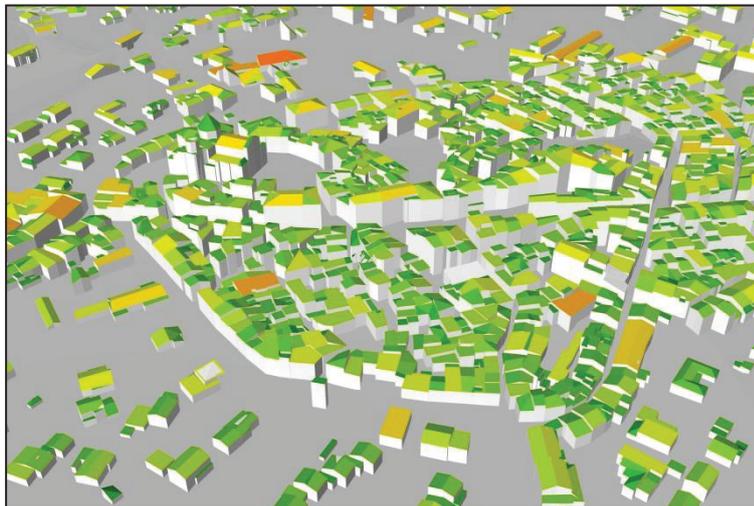


Fig. 2: Solar Cadaster of Lambesc (Fr.) - estimation of the potential of photovoltaic systems development

### 2.2 Heat energy demand assessment

The objective of the heat demand assessment is to describe the balance between energy losses and energy gains of buildings at the urban scale. It is based on a 3D city model and uses a bottom-up approach. At first, digital elevation models (DEM) are created and each building is classified according to morphology and local data (function, age, etc.). Afterwards, construction parameters of each building are simulated according to local building typologies to calculate thermal losses. Then, solar gains on each facade and internal gains are simulated in order to calculate the heat energy demand of buildings. This model is especially useful to allocate energy demand of buildings in an urban area (example in a quarter of Stuttgart - Fig. 3).



Fig. 3: Heat demand assessment in Stuttgart (De.) - representation and allocation of the energy demand of the residential building stock at the urban scale

### 2.3 Simulation of building energy performance

The aim is to carry out detailed analysis of each building as well as to compare different building energetic performance at the urban scale. It is done by integrating the building energy demand in an object-oriented simulation platform. Afterwards, differences between buildings or typologies in terms of energy performance, or effects of energy improvements can be assessed. Moreover, energy demand of each building can be spatially modelled and comparatively assessed with one another. The distribution of energy demand within each building typology and its evolution during a year can also be analysed (Fig. 4). Then different conclusions about the relationship between energy and building typology as well as particular parameters are possible.

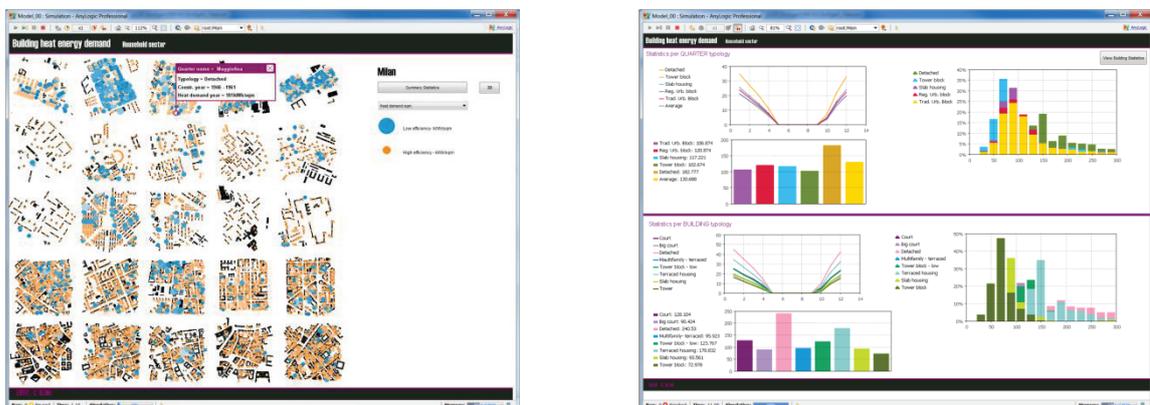


Fig. 4: Visualisation and analysis of the results of a spatial object-oriented simulation of building energy demand on different quarters of Milan (It.)

### **3 Perspectives**

These modelling approaches are still in development, trying to integrate different urban micro-simulation models through a systemic approach in order to better understand the complexity of the city. 3D representation provides a new view point regarding communication with local decision makers to better understand the city's energy needs and thus to support them in their sustainable development. The next steps are in particular the implementation of more accurate micro-climate simulations in order to better appreciate e.g. the effect of heat islands on the urban energy demand and the integration of household behaviour modelling. Finally the building based model holds the potential to integrate the simulation of electricity networks coupling thermal and electric needs via conversion systems e.g. co-generation systems and heat pumps supporting energy planning through a bottom-up scalable model of the city.

# Alles nur noch Bio und Elektro – wie sieht der Antrieb der Zukunft wirklich aus?

Dr. Amin Velji

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Kolbenmaschinen (IFKM),

76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: amin.velji@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-48561

## 1 Einleitung

Nach der von der Europäischen Kommission veröffentlichten „roadmap“ ist eine Senkung der CO<sub>2</sub>-Emission um 90% gegenüber 1990 erforderlich, um den Temperaturanstieg der Erdatmosphäre auf 2 K zu begrenzen.

Dieser Beitrag beschäftigt sich mit der Lebenszyklusanalyse hinsichtlich CO<sub>2</sub>-Emission eines Mittelklassewagens (C-Klasse). Als Antrieb werden ein Benzin-, ein Diesel- und ein Elektromotor betrachtet. Außerdem wird das Potenzial biogener Kraftstoffe zur CO<sub>2</sub>-Reduktion bewertet.

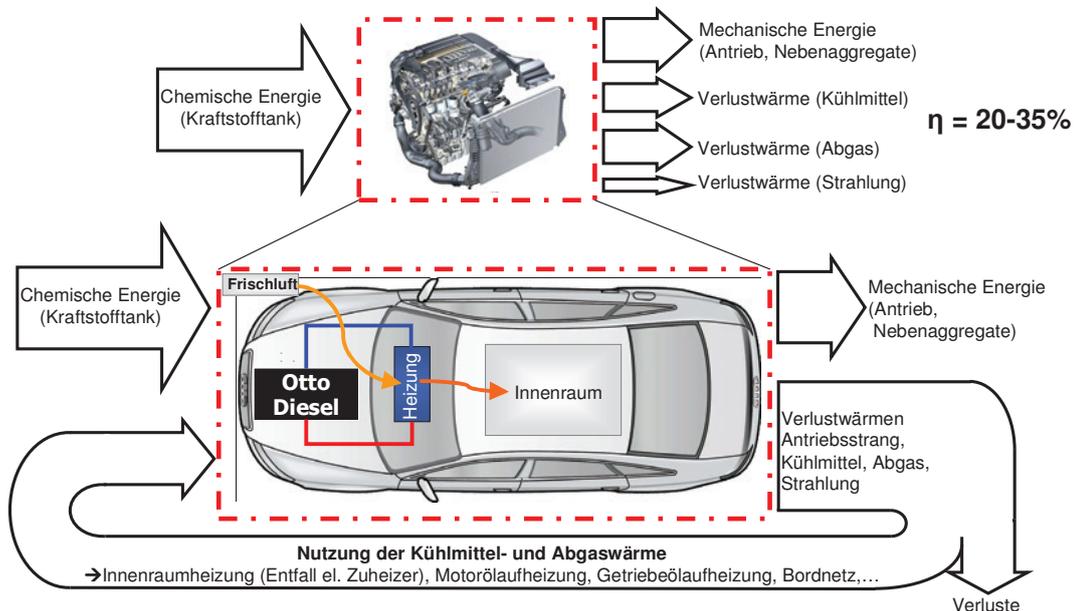


Abb. 1: Bilanzierung Fahrzeug mit Verbrennungsmotor.

Für die Marktzulassung neuer Modelle sind heute standardisierte Testzyklen nachzufahren. In der EU gilt der neue europäische Fahrzyklus (NEFZ). Hier wird nur der Antrieb bewertet. In heutigen Fahrzeugen wird jedoch neben der Energie zum Fahren (Antriebsenergie) auch ein großer Anteil an Energie für die Versorgung des Fahrzeugs selbst (Klimatisierung, elektrische Energie für Sicherheits- und Komfortfunktion, Transport des Energieträgers) benötigt. Darüber hinaus ist auch die Energie zu berücksichtigen, die erforderlich ist, um den jeweiligen Energieträger zu erzeugen und im Fahrzeug bereitzustellen. Den eben geschilderten Sachverhalt verdeutlichen die Abbildungen 1 und 2 für einen Verbrennungsmotor und einen Elektromotor, woraus sich dann auch die Notwendigkeit einer Quelle-zum-Rad-Bilanz ergibt.

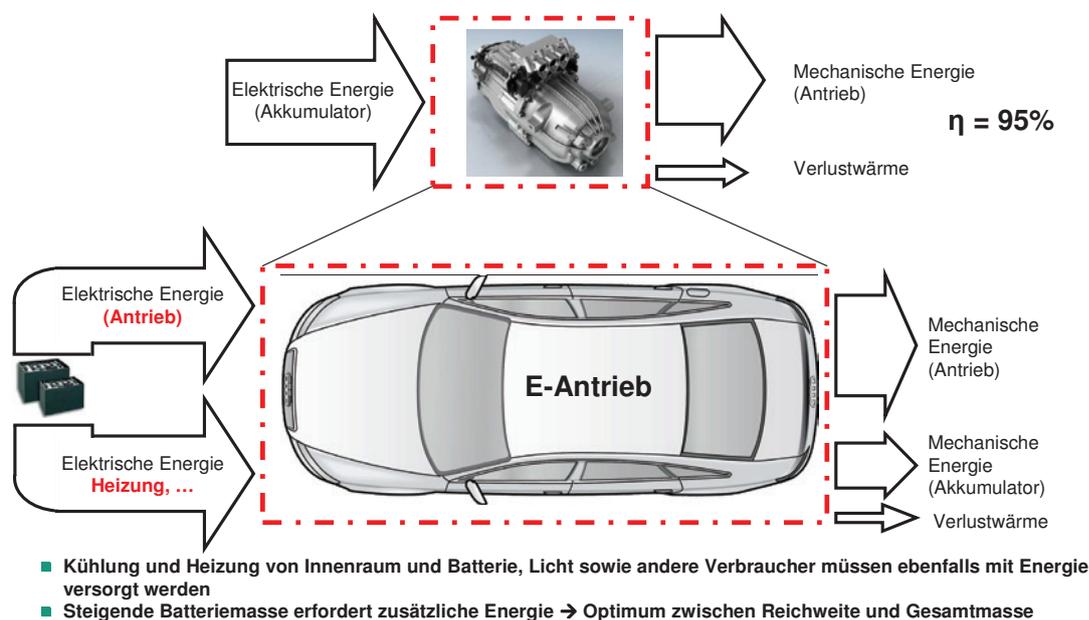


Abb. 2: Bilanzierung Fahrzeug mit Elektromotor.

## 2 Gesamt-CO<sub>2</sub>-Bilanz von der Quelle zum Rad

### 2.1 Verbrennungsmotorischer Antrieb (Benzin und Diesel)

Unabhängig von der jeweiligen Antriebsart ergibt sich für ein vorgegebenes Fahrzeug eine bestimmte Energiemenge, die für den Antrieb des Fahrzeugs erforderlich ist. Diese ist zunächst nur von der Fahrzeugmasse, dem Rollwiderstand, dem Luftwiderstand, der Stirnfläche und dem Fahrprofil (Ebene, Bergfahrt, Talfahrt, Geschwindigkeit, Beschleunigung, usw.) abhängig. Im Folgenden wird daher ein Referenzfahrzeug der Mittelklasse (C-Klasse) betrachtet, welches

sowohl mit einem Ottomotor als auch mit einem Dieselmotor betrieben wird. Für die Lebenszyklusanalyse werden die in Abbildung 3 aufgeführten Daten zu Grunde gelegt.

<b>Referenzfahrzeug aus dem C-Klasse-Segment (Mittelklasse)</b>			<b>Lebenszyklusanalyse</b>
Fahrzeugmasse	1700 kg		<b>Jahresfahrleistung: 600 Mrd. km</b>
Rollwiderstandsbeiwert	0,012		<b>Anzahl der Pkw: 42 Mio.</b>
Luftwiderstandsbeiwert	0,29		<b>Lebensdauer: 15 Jahre</b>
Stirnfläche	2,23 m <sup>2</sup>		<b>Gesamtfahrleistung/Pkw: 250.000 km</b>
Verbrauch im NEFZ	Benzin: 7,2 l/100 km	Diesel: 5,1 l/100 km	<b>Verhältnis= Benzin:Diesel = 70:30</b>
Verbrauch im Realbetrieb	Benzin: 8,5 l/100 km	Diesel: 6,2 l/100 km	<b>Jahresproduktion: 110 Mio. t CO<sub>2</sub></b>
			<b>Wirkungsgrad:</b>
			• Benzin: $\eta_{\text{Antrieb}} = 28\%$
			• Diesel: $\eta_{\text{Antrieb}} = 34\%$
<b>CO<sub>2</sub>-Ausstoß pro Pkw im Lebenszyklus</b>			
<b><u>Benzin: 58.100 kg</u></b>			
<b>47.800 kg + ca. 10% Kraftstoffproduktion: 53.100 kg</b>			
<b>zuzüglich 5.000 kg Fahrzeugproduktion</b>			
<b><u>Diesel: 48.900 kg</u></b>			
<b>39.500 kg + ca. 10% Kraftstoffproduktion: 43.900 kg</b>			
<b>zuzüglich 5.000 kg Fahrzeugproduktion</b>			

Abb. 3: Zu Grunde gelegte Daten und Annahmen: Verbrennungsmotor [1].

Für ein heutiges Kraftfahrzeug werden eine Lebensdauer von 15 Jahren und eine Gesamtfahrleistung von 250.000 km vorausgesetzt. Da bei der Umsetzung von 1 l Benzin 2,25 kg CO<sub>2</sub> und bei der Umsetzung von 1 l Diesel 2,55 kg CO<sub>2</sub> produziert werden, ergeben sich bei 250.000 km Reichweite mit dem aktuellen Verbrauch von 8,5 l/100 km Benzin 47.800 kg CO<sub>2</sub> und beim aktuellen Verbrauch von 6,2 l/100 km Diesel 39.500 kg CO<sub>2</sub>. Berücksichtigt man weiterhin den Energieverlust von 10% bei der Kraftstoffherstellung, so erhöhen sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen beim Fahrzeug mit Benzinmotor auf 53.100 kg und beim Fahrzeug mit Dieselmotor auf 43.900 kg.

Für die Produktion des Fahrzeugs wird hier eine CO<sub>2</sub>-Emission von 5.000 kg angenommen. Dadurch erhöhen sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen für das Fahrzeug mit Benzinmotor auf 58.100 kg und für das Fahrzeug mit Dieselmotor auf 48.900 kg über den gesamten Lebenszyklus von 15 Jahren bzw. 250.000 km einschließlich Produktion und Transport des Kraftstoffs sowie Produktion des Fahrzeugs.

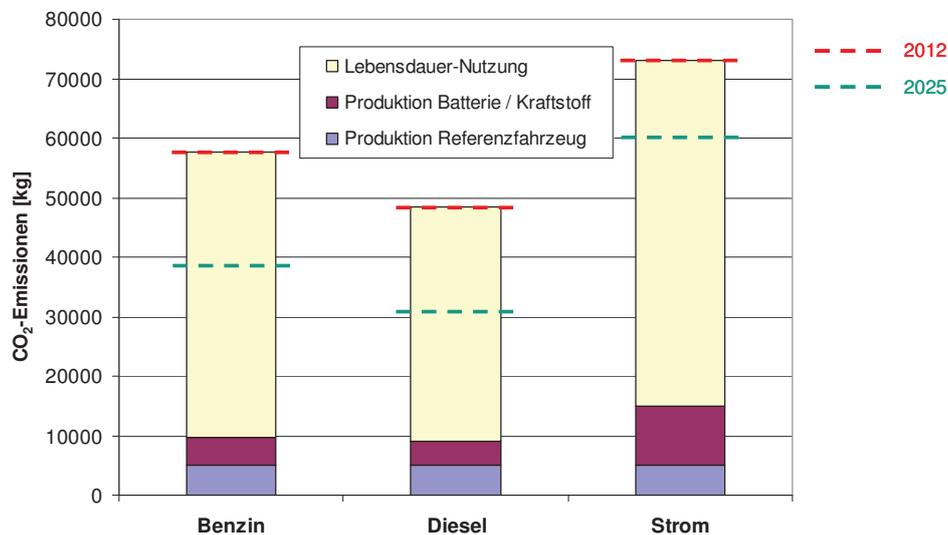
## 2.2 Elektromotorischer Antrieb

Für den elektromotorischen Antrieb wird angenommen, dass der Energieinhalt der Batterie einer Reichweite von 300 km entspricht. Die CO<sub>2</sub>-Emission für die Fahrzeugproduktion beträgt 5.000 kg wie beim verbrennungsmotorischen Antrieb. Da die Batterie während des Lebenszyklus von 15 Jahren einmal erneuert werden muss, werden für die Batterieproduktion je 5.000 kg oder insgesamt 10.000 kg CO<sub>2</sub>-Emission angenommen.

Für die Fahrstrecke von 250.000 km und einen Energieeinsatz von 135 kWh für 300 km Reichweite mit heutiger Technik der Lithium-Ionen-Akkumulatoren ergibt sich eine Gesamtemission von 61.800 kg CO<sub>2</sub> unter Berücksichtigung des heutigen Strommix in der BRD entsprechend einem CO<sub>2</sub>-Austoß von 515 g/kWh (konventionell (Kohle, Erdgas) 62,5%/erneuerbar 20%/Kernenergie 17,5%). In Summe beträgt die CO<sub>2</sub>-Emission 76.800 kg.

## 2.3 Vergleich der CO<sub>2</sub>-Emission: Verbrennungs-/Elektromotor

Einen Vergleich der CO<sub>2</sub>-Emission über den gesamten Lebenszyklus einschließlich Produktion und Transport für Kraftstoff bzw. elektrische Energie sowie Fahrzeug- und Batterieproduktion zeigt Abbildung 4.



Wechsel zur Elektromobilität im Jahre 2012: 50 Mio. t zusätzliches CO<sub>2</sub> pro Jahr (50% mehr)  
(technischer Stand im Jahre 2025: 66 Mio. t zusätzliches CO<sub>2</sub> pro Jahr)

Abb. 4: CO<sub>2</sub>-Emissionen für Fahrzeug-Lebenszyklus (jeweils 15 Jahre; 250.000 km).

Dabei zeigt die rot gestrichelte Linie den Vergleich entsprechend dem heutigen Stand der Technik (2012), während die grün gestrichelte Linie den Vergleich entsprechend dem Stand der Technik im Jahre 2025 angibt. Aus Abbildung 4 kann abgeleitet werden, dass ein 100%-iger Wechsel vom Verbrennungsmotor zum Elektromotor im Jahre 2012 eine Zunahme der CO<sub>2</sub>-Emission um 50 Mio t verursachen würde. Im Jahre 2025 würde sich die Zunahme sogar auf 66 Mio t erhöhen.

### 3 Zwischenfazit „Elektro“

Alles nur noch Elektro? Nein, denn, von den Kosten abgesehen, würde sich die CO<sub>2</sub>-Emission beim 100%-igen Wechsel zum reinen Elektroantrieb erheblich erhöhen.

Aber, für Nischenanwendungen machen reine E-Autos Sinn, denn sie sind, lokal gesehen, emissionsfrei.

### 4 Potenzial biogener Kraftstoffe zur CO<sub>2</sub>-Emissionsreduktion

Heute beträgt der energetische Anteil von Biokraftstoffen nur 5,6% [2]. Der Rest besteht aus fossilen Kraftstoffen (Erdöl, Erdgas, usw.). Laut [3] lässt sich der Bioanteil in den nächsten 30-50 Jahren auf 50% erhöhen. Das CO<sub>2</sub>-Minderungspotenzial von Biokraftstoffen aus landwirtschaftlichen Abfällen (Biomasse) wird mit über 90% angegeben [4]. Unter diesen Annahmen lässt sich die Gesamt-CO<sub>2</sub>-Emission im Jahre 2040 von Benzinfahrzeugen auf ca. 25.000 t und von Dieselfahrzeugen auf ca. 22.000 t reduzieren, Abbildung 5.

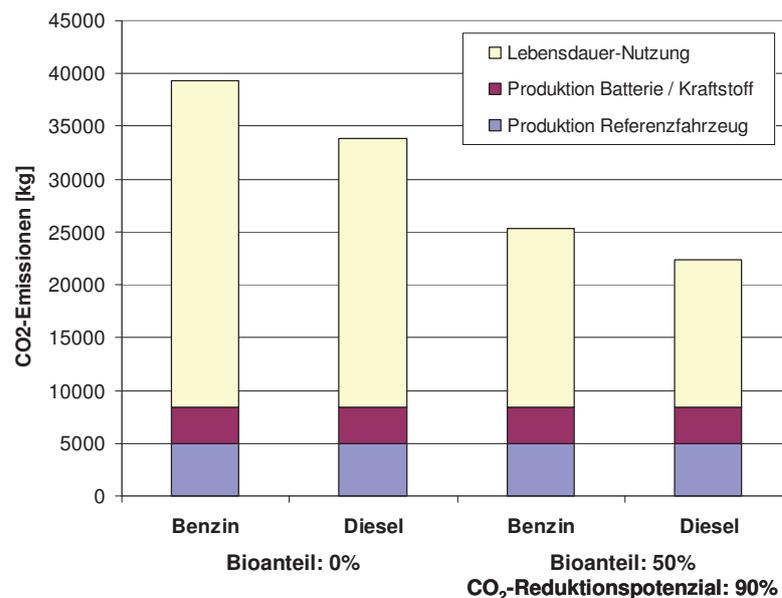


Abb. 5: CO<sub>2</sub>-Minderungspotenzial biogener Kraftstoffe (2026-2040).

## 5 Zwischenfazit „Bio“

Alles nur noch Bio? Im mobilen Bereich ja, weil:

- Biokraftstoffe ein hohes CO<sub>2</sub>-Vermeidungspotenzial haben
- vorhandene Infrastruktur nutzbar ist
- Biokraftstoffe zu akzeptablen Kosten hergestellt werden können

Je höher der Anteil an Biokraftstoffen wird, desto geringer wird die Abhängigkeit vom Erdöl, das zum großen Teil aus Krisenregionen dieser Welt importiert werden muss.

## 6 Energiedichte verschiedener Energieträger

Das Verhältnis der Energiedichte flüssiger Energieträger wie Benzin und Diesel (12 kWh/kg) zur Energiedichte heutiger Batterien wie Li-Ionen-Batterien (0,12 kWh/kg) beträgt nach heutigem Stand der Technik 100:1, Abbildung 6. Will man die Batteriegröße und damit die -masse in angemessenen Dimensionen halten, liegt das Verhältnis der erzielbaren Reichweiten bei 10:1 (1.000 km mit Diesel zu 100 km mit Li-Ion-Batterie). Ob sich die Energiedichte zukünftiger Batterien soweit erhöhen lässt, dass sie in der gleichen Größenordnung liegt wie die Energiedichte flüssiger Energieträger oder ob es hier physikalisch-chemische Grenzen gibt, kann heute nicht vorausgesagt werden.

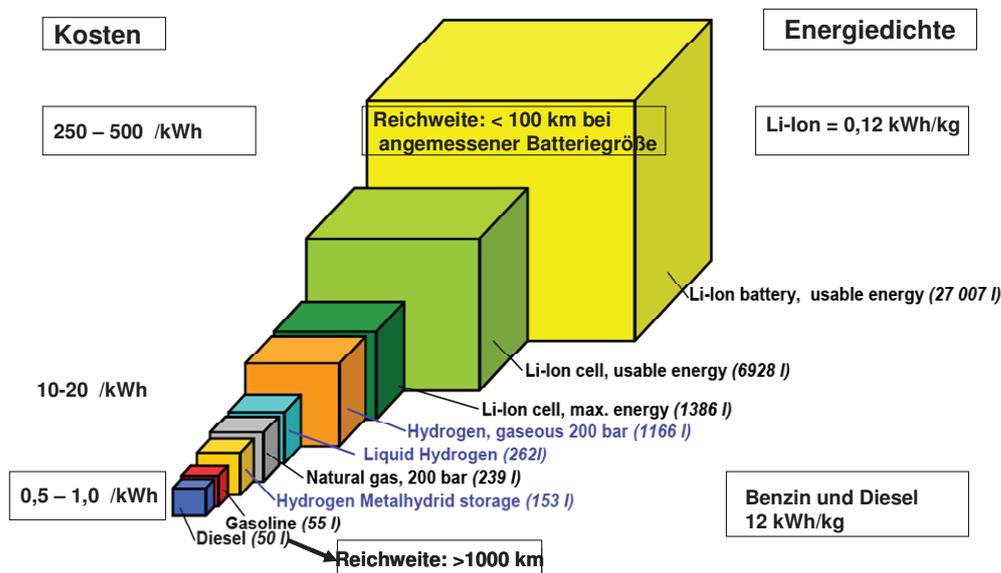


Abb. 6: Energiedichte verschiedener Energieträger.

## 7 Zusammenfassung

Verbrennungsmotoren wird es noch lange geben. Flüssige Kraftstoffe mit sehr hoher Energiedichte wird es ebenfalls geben, so lange es Verbrennungsmotoren gibt. Eine CO<sub>2</sub>-Reduktion größer als 90% ist nur mit einer kohlenstoffarmen Wirtschaft möglich. Wichtige Voraussetzung auf dem Weg zu diesem Ziel ist der Einsatz von Biokraftstoffen für mobile Anwendung und die Stromerzeugung mit erneuerbaren Energieträgern. Flüssige Kraftstoffe mit hoher Energiedichte sollten sinnvoller Weise in der mobilen Anwendung eingesetzt werden, während sich nicht-flüssige Kraftstoffe eher für die stationäre Anwendung eignen. Die Vorzüge hoher Energiedichte flüssiger Energieträger werden den zukünftigen Antrieb im mobilen Bereich bestimmen.

Je höher der Anteil an Biokraftstoffen wird, desto geringer wird die Abhängigkeit vom Erdöl, das zum großen Teil aus Krisenregionen dieser Welt importiert werden muss.

### Literaturverzeichnis

- [1] Spicher, U.: Der Verbrennungsmotor als Fahrzeugantrieb – Verfallsdatum oder Zukunft?, 20. Handelsblatt-Jahrestagung „Auf dem Weg zum Auto der Zukunft“, München, Juli 2012
- [2] BMU: 03/2012, [www.unendlich-viel-energie.de](http://www.unendlich-viel-energie.de)
- [3] FAO; Metzger and Hüttermann, 2/2009 , [www.unendlich-viel-energie.de](http://www.unendlich-viel-energie.de)
- [4] Renewable Energy Directive of the EU, 2009



# Räumliche Modellierung von Elektromobilität, Ladeinfrastruktur und Energieverbrauch

Johannes Wirges, Susanne Linder

Europäisches Institut für Energieforschung, Arbeitsgruppe Energieplanung und Geosimulation.  
76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: wirges@eifer.org, Telefon: +49(0)721/6105-1481

## 1 Einführung

Die Klimaerwärmung und knapper werdende Erdölvorkommen haben in den letzten Jahren dazu geführt, dass das Interesse an alternativ angetriebenen Fahrzeugen deutlich zugenommen hat. Im Jahre 2009 hat die Deutsche Bundesregierung das Ziel aufgestellt, dass bis 2020 eine Million Elektrofahrzeuge auf Deutschlands Straßen fahren sollen [1]. Die Regierungen anderer Industrieländer wie der USA, China, Japan und Frankreich verfolgen ähnliche Ziele. Die Einführung von Elektrofahrzeugen im großen Maßstab wird zu Veränderungen innerhalb der heute bestehenden Verkehrs- und Energiesysteme führen. Am Europäischen Institut für Energieforschung (EIFER) wurde in den letzten Jahren in mehreren Forschungsprojekten untersucht, wie diese Veränderungen aussehen werden. Dabei stand die Analyse raum-zeitlicher Interaktionen von Elektromobilität, Landnutzung, Ladeinfrastruktur und Energiesystem im Fokus (siehe Abb.1).

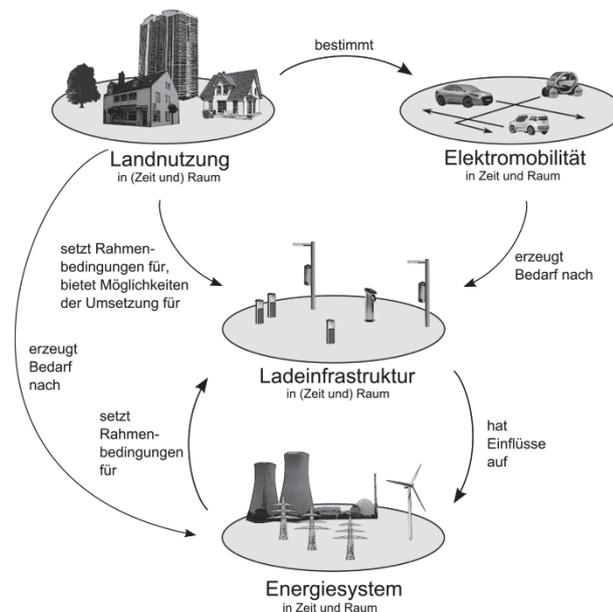


Abb. 1: Raum-zeitliche Interaktionen von Elektromobilität, Ladeinfrastruktur und Energiesystem

## 2 Fragestellungen, Modelle und ausgewählte Ergebnisse

Im Folgenden werden in kurzer Form vier Fragestellungen rund um geographische Effekte der Elektromobilität, sowie Modellierungsansätze und Ergebnisse dazu vorgestellt.

### 2.1 Wie werden Ladestationen für Elektrofahrzeuge zukünftig in einer Stadt räumlich verteilt sein?

Am EIFER wurde ein Ansatz entwickelt, der erlaubt Ladestationen basierend auf Daten zur Landnutzung (Verteilung von Bevölkerung, Arbeitsplätzen, Einkaufsmöglichkeiten...) im Raum zu verteilen. Hierbei wird eine gewählte Anzahl von Ladestationen proportional gemäß dem Bedarf in den verschiedenen Nutzungskontexten verteilt: x % der Ladestationen bei Wohnorten, y % bei Arbeitsorten etc. In Abb. 2 ist das Ergebnis solch einer Verteilung dargestellt. Die Methodik erlaubt eine einfache Generierung von räumlichen Infrastrukturszenarien, sowohl für eine praktische Umsetzung als auch als Ausgangspunkt für weitere Simulationen, z.B. des zukünftigen Einflusses auf Elektrizitäts-Verteilnetze.

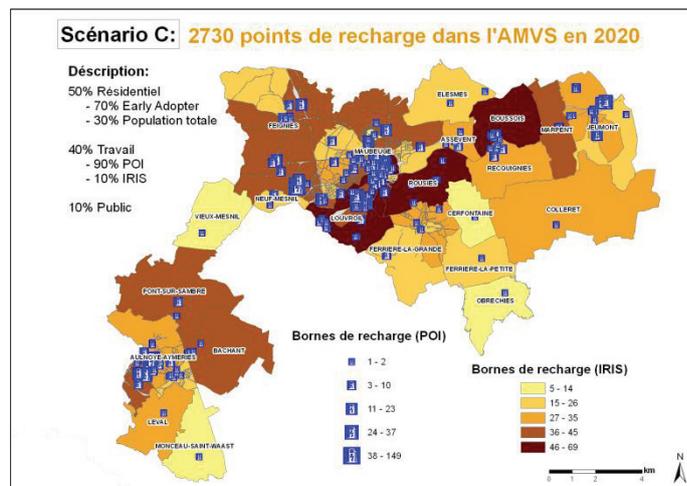


Abb. 2: Szenario der Verteilung von Ladeinfrastruktur in Maubeuge, Frankreich

## 2.2 Wie wird sich eine regionale Ladeinfrastruktur über eine Zeitspanne von zehn oder mehr Jahren räumlich entwickeln?

Anhand des etablierten Bass Diffusions-Modelles [2] wird simuliert, wie sich der Bestand an E-Fahrzeugen über die Jahre in den Gemeinden entwickelt. Mittels einer ökonomischen Berechnung wird die Anzahl von Ladestationen in Bezug zur Anzahl der E-Fahrzeuge gesetzt. Die Infrastruktur wird mit Hilfe von räumlichen Mobilitätsdaten im Raum verortet. Abb.3 zeigt das Ergebnis einer Simulation der Entwicklung einer Ladeinfrastruktur in der Region Stuttgart bis 2020. Die Simulations-Szenarien zeigen, dass für einen wirtschaftlichen Betrieb der Ladeinfrastruktur nur relativ wenige öffentliche Ladestationen aufgebaut werden können. Die öffentliche Ladeinfrastruktur sollte sich in den großen urbanen Zentren konzentrieren.

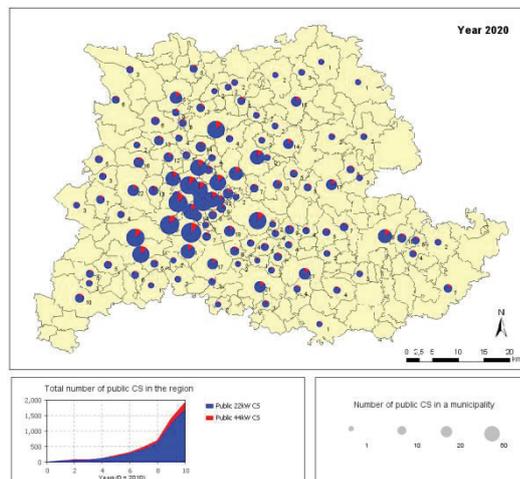


Abb. 3: Simulationsergebnis der Entwicklung einer öffentlichen Ladeinfrastruktur in der Region Stuttgart bis 2020

## 2.3 Wie beeinflussen lokal variierende Umstände wie Topographie und Temperatur den Energieverbrauch von Elektrofahrzeugen?

Um diese Frage zu beantworten, wird aus Geodaten der topographische Verlauf einer Strecke (Steigungen) errechnet. Bestehende Modellgleichungen aus der KFZ-Technik [3] werden anschließend genutzt, um den Energieverbrauch eines Elektrofahrzeuges auf der Strecke zu berechnen. Der Aufbau des Energieverbrauchmodells ist in Abb. 4 dargestellt. Erste Experimente zeigen, dass die örtliche Topographie einen deutlichen Einfluss auf den Energieverbrauch hat. Deshalb können Energieverbrauchswerte von E-Fahrzeugen zwischen Regionen schwanken.

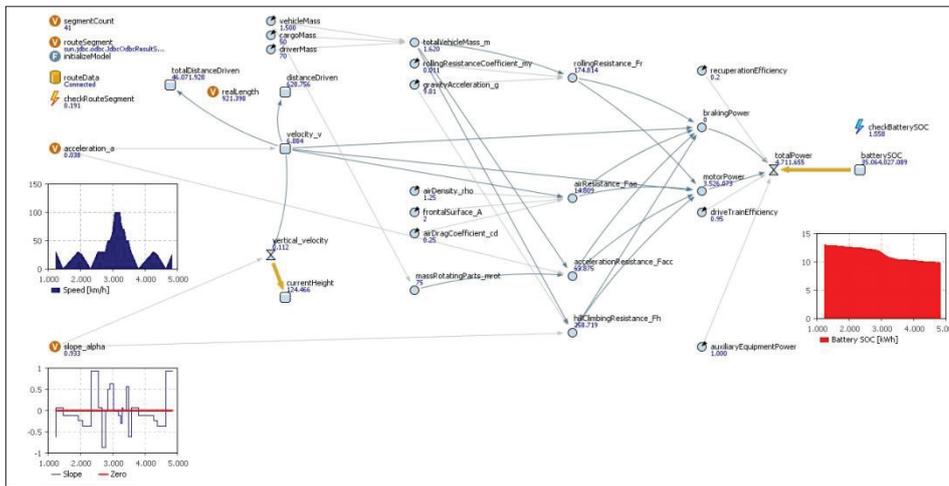


Abb. 4: Screenshot des Energieverbrauchsmodells in AnyLogic

## 2.4 Welche Ladeprofile (Lastkurven) entstehen für verschiedene Stadtviertel aufgrund von räumlichen Mobilitätsmustern?

Um diese Analyse durchzuführen, werden – basierend auf Daten einer Haushaltsbefragung zum Mobilitätsverhalten [4] – die Verkehrsströme zwischen Stadtvierteln simuliert. Anhand der zurückgelegten Distanzen und Annahmen zum Ladeverhalten lässt sich der Ladebedarf an den Zielorten quantifizieren. Abb.5 zeigt einen Simulationslauf des Modells, das für die Stadt Nizza in Frankreich entwickelt wurde. Aufgrund unterschiedlicher Landnutzungen (Wohnen, Arbeit, Einkauf, Freizeit, ...) und daraus resultierenden zeit-räumlichen Mobilitätsmustern ergeben sich verschiedene Ladeprofile für die einzelnen Stadtviertel.

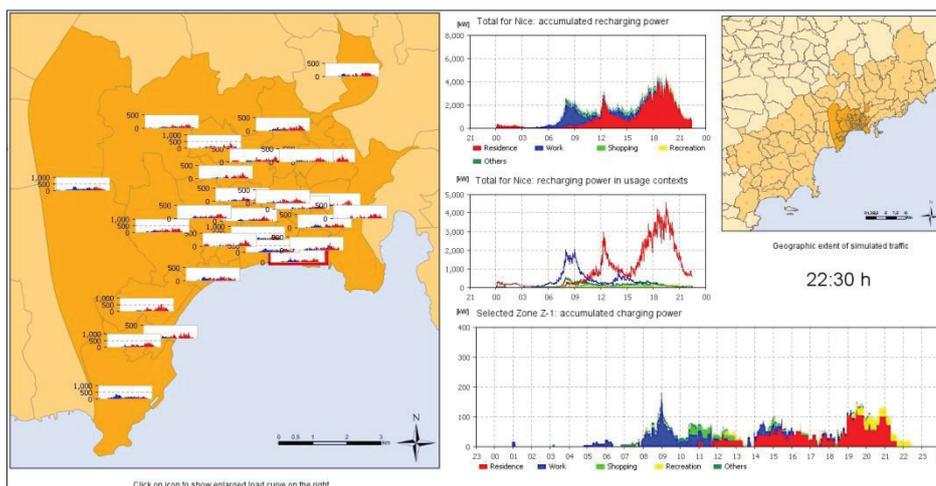


Abb. 5: Simulation von Ladeprofilen in der Stadt Nizza, Frankreich

### 3 Schlussfolgerungen

Die Forschungsergebnisse zeigen, dass die Elektromobilität im räumlichen Kontext mit Landnutzung und Energiesystemen betrachtet werden sollte (siehe Abb.1). Geographische Modelle ermöglichen, räumlich differenzierte Analysen der zukünftigen Entwicklung der Elektromobilität durchzuführen. Neben der Verfeinerung der bisher entwickelten geographischen Modelle bietet sich für die zukünftige Forschung an, Modelle zu entwickeln, die die hier vorgestellten Konzepte zusammenführen.

#### Literaturverzeichnis

- [1] Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, Nationaler Entwicklungsplan Elektromobilität der Bundesregierung. 2009.
- [2] Bass, F.M., A new product growth for model consumer durables. *Management Science*, 1969. 15(5): p. 215-227.
- [3] Larminie, J. and J. Lowry, Chapter 7: Electric vehicle modelling, in *Electric Vehicle Technology Explained*. 2003, John Wiley & Sons Ltd., p. 183-212.
- [4] Conseil Général des Alpes-Maritimes, Résultats de l'enquête ménages déplacements des Alpes-Maritimes, 2009



# Thermodynamische und numerische Untersuchung eines neuartigen Sorptionszyklus zur Anwendung in Adsorptionswärmepumpen und -kältemaschinen

Valentin Schwamberger, Chirag Joshi, Hadi Taheri, Ferdinand P. Schmidt

*Karlsruher Institut für Technologie, Fachgebiet Strömungsmaschinen, Gruppe Energie- und Gebäudetechnologie, Kaiserstraße 12, 76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: ferdinand.schmidt@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-43026*

## 1 Motivation

Im Gebäudesektor besteht ein großes Potenzial zur Reduktion von Primärenergieverbrauch, Betriebskosten und CO<sub>2</sub>-Ausstoß von Heizungs- und Klimatisierungsanlagen. Für ein Erreichen der Klimaschutzziele steht dabei eine anspruchsvolle energetische Sanierung des Gebäudebestands im Vordergrund. Wenn eine Verbesserung der Gebäudehülle mit einer Modernisierung der Anlagentechnik kombiniert wird, lassen sich sowohl bei der Energieeinsparung als auch beim Nutzerkomfort Synergien erzielen.

Im Hinblick auf die Energieeinsparung bieten Flächenheizsysteme den Vorteil, den Wärmebedarf bei geringer Temperaturdifferenz zur Raumluft decken zu können. Da der Wärmestrom vom Heizsystem zum Raum somit nur einen geringen Exergieanteil aufweist, werden thermodynamisch effiziente Energieumwandlungsketten möglich, wie sie mit Wärmepumpen realisiert werden können (vgl. [1]). Analog gilt dies im Kühlfall für den Einsatz von Flächenkühlssystemen.

Bezüglich des Nutzerkomforts führt eine gute Wärmedämmung zunächst zu einer Anhebung der raumseitigen Außenwandtemperaturen im Winter und somit zu einer Verminderung der als unkomfortabel empfundenen Temperaturasymmetrie. Der verringerte Heizwärmeverlust durch die Gebäudehülle erlaubt ein Absenken der Heizkörpertemperaturen und damit z.B. eine Vermeidung von Staubverschmelzung und Zuglufterscheinungen. Anlagenseitig werden bei verringerter Heizlast Flächenheizsysteme wie z.B. Fußbodenheizungen möglich, die den thermischen Komfort weiter verbessern. Bei einer hohen Luftdichtheit der (sanierten) Gebäudehülle können mechanische Lüftungsanlagen mit Wärmerückgewinnung zu einem hygienischen Luftwechsel und hoher Raumluftqualität beitragen und zugleich den Heizenergiebedarf gegenüber einer Fensterlüftung deutlich verringern.

In Deutschland ist aufgrund der Beschlusslage zur Energiewende absehbar, dass sich durch den Ausbau der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien die Primärenergie-Aufwandszahl des Netzstroms weiter verringern wird und auch die spezifischen Treibhausgasemissionen sinken

werden. Auf den ersten Blick scheinen sich daher elektrisch angetriebene Wärmepumpen als Standard-Heizsystem der Zukunft für den sanierten Gebäudebestand zu empfehlen. Bei einer zeitaufgelösten Betrachtung von Strombedarf und -deckung wird jedoch sehr schnell deutlich, dass eine starke Verlagerung der Raumwärmebereitstellung auf elektrische Wärmepumpen zu einem deutlichen Anstieg des Strombedarfs in den an Solarstrahlung armen Wintermonaten führen würde. Dies könnte zu einem zusätzlichen Bedarf an fossilen Kraftwerken und Netzübertragungskapazitäten führen, zumindest solange die Speicherung elektrischer Energie im großtechnischen Maßstab und über längere Zeiträume hinweg nicht wirtschaftlich darstellbar ist.

Thermisch angetriebene Wärmepumpen wie Adsorptionswärmepumpen stellen daher eine interessante Alternative dar, um Raumwärme auch ohne zusätzliche Anforderungen an Stromnetze und Kraftwerkspark effizient bereitstellen zu können. Die Möglichkeit der Nutzung von Wärme aus KWK-Anlagen, industriellen Prozessen und solarthermischen Anlagen erhöht dabei die Integrationsfähigkeit der Technologie in zukünftige Energiesysteme. In diesem Beitrag werden Simulationsergebnisse für einen Ansatz zur Effizienzverbesserung bei Adsorptionswärmepumpen vorgestellt. Das zugrundeliegende Systemkonzept wurde in [2] beschrieben.

## 2 Adsorptionswärmepumpen und Wärmerückgewinnung

Bei einer Adsorptionswärmepumpe wird statt eines elektrischen Kompressors ein Adsorber („thermischer Kompressor“) zur Überwindung der Druckdifferenz zwischen Verdampfer und Kondensator eingesetzt. Wie in einer elektrischen Wärmepumpe verdampft das Arbeitsfluid im Verdampfer und nimmt dabei Umweltwärme auf, strömt dann jedoch durch ein Ventil zum Adsorber. Unter Wärmeabgabe wird es an ein mikroporöses Material, das Adsorbens, angelagert (adsorbiert, exotherm). Über ein Wärmeträgerfluid, das den Adsorber durchströmt, wird dieser gekühlt. Sobald das Adsorbens mit dem adsorbierten Arbeitsmittel gesättigt ist, beginnt die Regenerationsphase. Der Adsorber wird nun über das Wärmeträgerfluid beheizt, das Verdampferventil schließt sich und der Dampfdruck in der Adsorberkammer steigt. Sobald der Kondensatordruck überschritten wird, öffnet sich das Ventil zum Kondensator. Nun beginnt das Austreiben (Desorption, endotherm) des Arbeitsmittels, das zum Kondensator strömt und dort unter Abgabe von Nutzwärme an das Heizsystem kondensiert. Danach folgt wieder die Adsorptionsphase. Die Betriebsweise ist also instationär, die Temperaturen schwanken zyklisch.

Um die maximal mögliche Effizienz eines einstufigen Adsorptionszyklus mit einem bestimmten Arbeitsstoffpaar (Arbeitsfluid, Adsorbens) zu ermitteln, müssen die Wärmeumsätze bei Ad- und Desorption untersucht werden. Die Effizienz ist das Verhältnis von Nutz- zu Antriebswärme und wird als Heizzahl oder Coefficient of Performance (COP) bezeichnet:  $COP = q_{\text{nutz}}/q_{\text{antrieb}}$ .

Für eine Hochtemperatur-Adsorptionswärmepumpe mit einem Thermoöl als Wärmeträgerfluid und mit dem Stoffpaar Zeolith Li-Y/Wasser sind die differentiellen Wärmen ( $\partial q/\partial T$  über  $T$

aufgetragen) in Abb. 1 dargestellt. Die blau gestrichelte Linie zeigt die während der Adsorptionsphase in jedem Temperaturintervall über das Wärmeträgerfluid abführbare Wärme, die rote Linie zeigt die während der Desorption in jedem Temperaturintervall zuzuführende Wärme. Die Flächen unter den Linien entsprechen den Wärmemengen. Der Überlapp zwischen den beiden Wärmemengen (hier violett dargestellt) ist die maximal rückgewinnbare Wärme  $q_{\text{rück}}$ , sie vermindert die benötigte Antriebswärme  $q_{\text{antrieb}}$  und führt damit direkt zu einer Erhöhung der Heizzahl.

In diesem Beispiel ergibt sich aus den differentiellen Wärmekurven unter Berücksichtigung einer treibenden Temperaturdifferenz von 5 K zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber eine maximale Heizzahl  $COP_{\text{id}} = 2,2$ . Bei den heute auf dem Markt befindlichen Adsorptionswärmepumpen mit Heizzahlen um 1,3 ist das Potenzial der Wärmerückgewinnung wesentlich kleiner, da sie für Wasser als Wärmeträgerfluid und Antriebstemperaturen bis etwa 110 °C ausgelegt sind. Das hier untersuchte Thermoöl-System wird zwar höhere Herstellungskosten aufweisen (beispielsweise aufgrund von Sicherheitsanforderungen bezüglich Leckagen), kann aber aufgrund der höheren Gesamteffizienz geringere Betriebskosten erreichen.

Um eine möglichst hohe Heizzahl zu erreichen, wird nun nach einer möglichst guten Realisierung der in Abb. 1 dargestellten idealen Wärmerückgewinnung gesucht. Seit den 1980er Jahren wurden hierzu verschiedene Zyklenskonzepte untersucht, die sich jedoch hauptsächlich wegen des apparativen Aufwands für ihre Realisierung nicht durchsetzen konnten. Hier wird nun ein neuartiges Zyklenskonzept [3] vorgestellt, das den apparativen Aufwand deutlich reduziert, da es mit nur einem Adsorber auskommt.

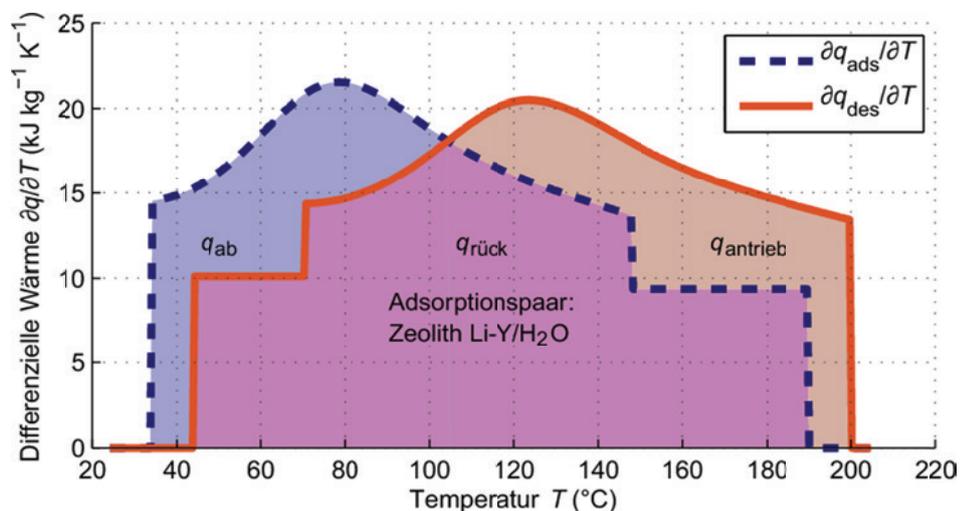


Abb. 1: Ideale Wärmerückgewinnung mit Verlusten aufgrund einer treibenden Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen Wärmeträgerfluid und Adsorber. Die beige eingefärbte Fläche stellt die zuzuführende Antriebswärme  $q_{\text{antrieb}}$  dar (z. B. Gasbrenner), die hellblaue Fläche die abzuführende Wärme  $q_{\text{ab}}$  (zur Heizung), und die violette stellt die rückgewinnbare Wärme  $q_{\text{rück}}$  dar. Die Antriebswärme und die Umweltwärme werden hier bei 200 °C bzw. 8 °C bereitgestellt, die Heizungsvorlauftemperatur beträgt 34 °C.

### 3 Beschreibung des Zyklenkonzepts *Stratisorp*

Der *Stratisorp*-Zyklus basiert auf der Integration eines thermischen Schichtspeichers in den Adsorptionszyklus (Abb. 2). Das Wärmeträgerfluid, das den Adsorber durchströmt, wird im Schichtspeicher gleichzeitig auch als Speichermedium eingesetzt. Die Einschichtung des vom Adsorber in den Speicher einströmenden Wärmeträgerfluids kann dabei passiv über eine Schichtladelanze erfolgen, wie sie beispielsweise aus solarthermischen Anlagen bekannt sind. Der Dichtegradient des Fluids im thermisch geschichteten Speicher sorgt für die Einschichtung in jener Höhe, in der sich die Temperaturen des einströmenden Fluids und des schon im Speicher vorhandenen weitgehend entsprechen. Zur Extraktion von Fluid einer bestimmten Temperatur dienen eine feste Anzahl von über die Höhe verteilten Entnahmeringen, die über ein Mehrwegeventil selektiert werden können. Die in Abb. 1 dargestellte Wärmerückgewinnung wird im *Stratisorp*-System nun realisiert, indem während der Adsorptionsphase Fluid aus immer tieferen Speicherschichten zum Adsorber gepumpt wird und ihn kontinuierlich abkühlt. Das vom Adsorber erwärmte Fluid schichtet sich dann jeweils etwas oberhalb seiner Entnahmestelle wieder in den Speicher ein (Abb. 2). In der Desorptionsphase wird zur Aufheizung des Adsorbers dann Fluid aus immer höheren Speicherschichten entnommen, das sich jeweils um einige Kelvin abkühlt und etwas tiefer im Speicher wieder einschichtet. Die Antriebswärmequelle ( $q_{\text{antrieb}}$ ) und der Nutzwärme abführende Kühler ( $q_{\text{ab}}$ ) können so an den oberen bzw. unteren Bereich des Schichtspeichers angekoppelt werden (Abb. 2), dass sie diesen als Puffer nutzen und kontinuierlich mit geringer Leistungsschwankung betrieben werden können.

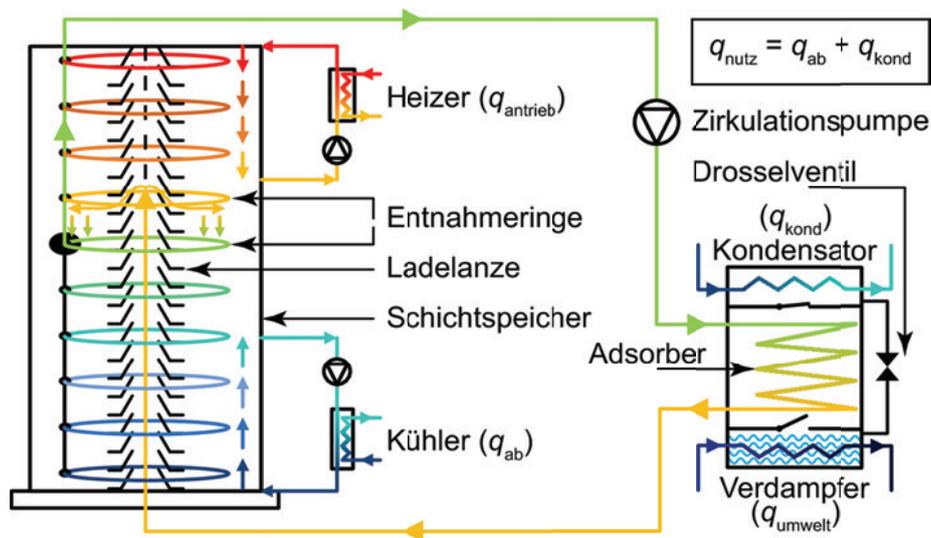


Abb. 2: Systemschema des *Stratisorp*-Systems. Rechts befindet sich die Vakuummehrwegkammer mit Adsorber, Verdampfer und Kondensator, links der Schichtspeicher, der hydraulisch mit dem Adsorber verbunden ist. Rückkühlung und Kondensator liefern zusammen die Nutzwärme für die Heizung. Die verwendeten Farben symbolisieren die Fluidtemperaturen, die schwarze Ellipsen die selektierten Entnahmeringe.

## 4 Modellierung und Ergebnisse

Zur Untersuchung des Stratisorp-Systems wurde ein dynamisches Systemmodell in MATLAB entwickelt [4], das für eine Pfropfenströmung des Wärmeträgerfluids zwischen einem Mehrknoten-Adsorber und einem eindimensionalen Speicher das System gekoppelter Differenzialgleichungen numerisch integriert. Beim Adsorber werden Wärmeleitung und Umlagerung des Arbeitsfluids berücksichtigt. Die übrigen Wärmeübertrager sind als Einknotenmodelle abgebildet. Beim Speicher werden Wärmeverluste an die Umgebung sowie Mischungseffekte zwischen den Speicherknoten abgebildet. Dafür wird eine effektive Wärmeleitung verwendet, die bisher durch Vergleich mit solarthermischen Systemen abgeschätzt wurde. Eine Bestimmung anhand experimenteller Daten und CFD-Simulationen steht noch aus.

Für die im folgenden dargestellten Ergebnisse der Systemsimulationen wurde das Adsorbermodell auf Basis neuartiger Adsorbens-Matrix-Komposite [5] parametrisiert, die bisher nur im Labormaßstab realisiert wurden: Bei einer Wärmeübertragermasse von 39 kg und einer Adsorbensmasse von 5 kg (wie auch in Abb. 1) wurde ein Wärmeübertragungswert  $U \cdot A \approx 3,2 \text{ kW K}^{-1}$  angesetzt. Kondensator und Verdampfer wurden jeweils mit  $U \cdot A = 4 \text{ kW K}^{-1}$  angenommen.

In diesem Modell wurde das dynamische Systemverhalten eingehend untersucht. Die Leistungsregelung wurde letztlich durch eine Variation des Massenstroms zwischen Adsorber und Speicher realisiert (Abb. 3). Hierbei zeigt sich eine mit abnehmender Heizlast deutlich steigende Heizzahl des Systems. Um die mit dem System in einem sanierten Bestandsgebäude erreichbare Jahresheizzahl abzuschätzen, wurde von einem Heizsystem mit 55/45 °C bei einer Nennleistung von 10 kW und einer Erdsonde als Niedertemperatur-Wärmequelle ausgegangen. In Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4650-2 für Sorptionswärmepumpen und an die DIN-Norm 4702-8 wurden fünf repräsentative Lastpunkte mit den zugehörigen Heizungsrücklauftemperaturen betrachtet, an denen jeweils ein eingeschwungener Systemzyklus ausgewertet wurde (Tab. 1).

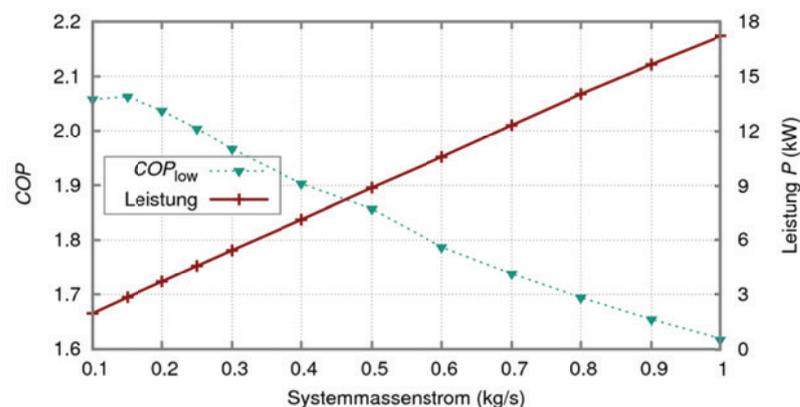


Abb. 3: Variation des Systemmassenstroms zwischen Adsorber und Speicher zur Leistungsregelung des Systems (Kühler- und Heizermassenstrom werden proportional zum Systemmassenstrom angepasst). Temperaturen wie in Abb. 1 (200 °C Antrieb, 34 °C Heizungsrücklauf, 8 °C Verdampfervorlauf).

Die so ermittelte Jahresheizzahl von 2,0 stellt für eine einstufige Sorptionswärmepumpe einen sehr guten Wert dar, der jedoch beim Stratisorp-System sehr sensitiv von den Wärmeübertragungseigenschaften und der Wärmekapazität des Adsorbers abhängt. Die bisherigen Simulationsergebnisse zeigen weiterhin, dass sich das System gegenüber Schwankungen der Quellen- und Senktemperaturen relativ stabil verhält.

Der Stratisorp-Zyklus wird daher nach dem bisherigen Erkenntnisstand von uns als aussichtsreich für den Wärmepumpen-Einsatz erachtet und weiter untersucht. Im Rahmen eines bereits laufenden Forschungsvorhabens (gefördert durch die Zukunftsoffensive III des Landes Baden-Württemberg) sollen auch experimentelle Untersuchungen an einem Prototypen durchgeführt werden.

$P$ (kW)	$T_{RL}$ (°C)	$T_{VL}$ (°C)	$\dot{m}$ (kg/s)	COP
1,3	24,8	26,5	0,07	2,17
3,0	29,6	33,7	0,16	2,16
3,9	31,7	37,1	0,21	2,03
4,8	33,8	40,5	0,26	1,93
6,3	37,2	46,3	0,34	1,76
Jahresheizzahl (Seasonal Performance Factor, <i>SPF</i> ):				2,00

Tab. 1: Jahresheizzahl nach VDI-Richtlinie 4650-2

## Literaturverzeichnis

- [1] Deutsche Physikalische Gesellschaft DPG (Hrsg.). *Elektrizität: Schlüssel zu einem nachhaltigen und klimaverträglichen Energiesystem*. Bad Honnef, Juni 2010.  
[http://www.dpg-physik.de/veroeffentlichung/broschueren/studien/energie\\_2010.pdf](http://www.dpg-physik.de/veroeffentlichung/broschueren/studien/energie_2010.pdf)
- [2] V. Schwamberger und F. P. Schmidt. *Effizienzsteigerung bei Gaswärmepumpen*. et – Energiewirtschaftliche Tagesfragen 01/02-2012, S. 70-72.  
[http://www.energieundklimaschutzbw.de/content/public/de/media/pdf/schwamberger\\_et.pdf](http://www.energieundklimaschutzbw.de/content/public/de/media/pdf/schwamberger_et.pdf)
- [3] G. Munz, F. P. Schmidt, T. Núñez und L. Schnabel: *Adsorptionswärmepumpe mit Wärmespeicher*. Europ. Pat. WO/2008/034561.
- [4] V. Schwamberger, C. Joshi und F. P. Schmidt. *Second law analysis of a novel cycle concept for adsorption heat pumps*. In: Proc. Int. Sorption Heat Pump Conf. (ISHPC11), Padua, 06.04.–08.04.2011, S. 991–998, 2011.
- [5] G. Földner, L. Schnabel, U. Wittstadt, H.-M. Henning und F. P. Schmidt. *Numerical Layer optimization of aluminum fibre/SAPO-34 composites for the application in adsorptive heat exchangers*. In: Proc. Int. Sorption Heat Pump Conf. (ISHPC11), Padua, 06.04.–08.04.2011, S. 533–542, 2011.

# Einfluss des Nutzerkomforts und -verhaltens auf den Energieverbrauch an Büroarbeitsplätzen im Sommer

Marcel Schweiker und Andreas Wagner

*Karlsruher Institut für Technologie, Fachgebiet Bauphysik und Technischer Ausbau, 76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: marcel.schweiker@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-46512*

## 1 Hintergrund und Ziele

Zur Erreichung der von der Regierung genannten CO<sub>2</sub>-Einsparziele sind – neben anderen Maßnahmen – massive Einsparungen im Gebäudebereich unumgänglich. Neue Gebäude- und Sanierungskonzepte beinhalten dabei oft eine Reduzierung der Interventionsmöglichkeiten des Nutzers bei gleichzeitiger Annahme, dass der thermische Komfort nicht oder wenn überhaupt dann nur in positiver Richtung beeinflusst wird.

Thermischer Komfort im Innenraum wurde lange Zeit als stabile Größe, abhängig hauptsächlich von den physikalischen Bedingungen des Raumes (Temperatur, Luftfeuchte, Luftgeschwindigkeit), der Aktivität und des Bekleidungsgrades der zu betrachtenden Person, jedoch unabhängig von zeitlichen und persönlichen Faktoren betrachtet [1,2]. Jüngere Studien haben jedoch gezeigt, dass auf Basis des adaptiven Komfortmodells [3] psychologische und physiologische Prozesse zusammen mit den Interaktionsprozessen zwischen Nutzer und Raum das Komfortempfinden signifikant beeinflussen [4,5]. Dabei haben insbesondere die Anzahl und Qualität der Interventionsmöglichkeiten einen signifikanten Einfluss auf das Komfortempfinden – eine Reduzierung führt dagegen zu erhöhter Unzufriedenheit und folglich dazu, dass die geplanten Einsparziele nicht erreicht werden bis hin zu sogar erhöhten Energieverbräuchen durch geringer akzeptierte Temperaturschwankungen [6].

Um dieses Szenario zu vermeiden, ist ein detaillierter Kenntnisstand über die Zusammenhänge zwischen beobachtbarem Nutzerverhalten, der Anzahl der Interventionsmöglichkeiten und der Nutzerzufriedenheit notwendig. Hierzu werden Ergebnisse von Feld- und Klimakammerstudien mit dynamischen Gebäudesimulationen kombiniert, um zusätzlich die Effekte auf den Energiebedarf zu quantifizieren.

Dieser Artikel beschreibt die ersten Schritten im Rahmen dieses vom BMWi geförderten Projektes, welches noch bis Ende 2014 läuft. Hierbei wird insbesondere auf das Versuchsdesign und erste Ergebnisse der Klimakammerstudien eingegangen.

## 2 Methodik

Um die Einflussfaktoren der thermischen Bedingungen außerhalb und innerhalb des Raumes, sowie der Kontrollmöglichkeiten separat untersuchen zu können, wurde ein Versuchsdesign entwickelt, welches 6 unterschiedliche Bedingungen umfasst [7].

Interaktionstyp		Außenbedingungen ( $T_{m}$ )	Innenraum- bedingungen	Angenommener Status der physiologischen Adaption
0-	i-	<20°C	Free running	Nicht adaptiert
0+	i+	<20°C	Free running	Nicht adaptiert
A-	i-	<20°C	Beheizt	Nicht adaptiert
A+	i+	<20°C	Beheizt	Nicht adaptiert
B-	i-	>20°C	Free running	Adaptiert
B+	i+	>20°C	Free running	Adaptiert

Tab. 1: Bedingungen während der Sitzungen.

Wie in Tabelle 1 dargestellt unterschieden sich die Bedingungen in dem Interaktionstyp, den Außenbedingungen, Innenraumbedingungen und dem angenommenen Status der physiologischen Adaption. Während des Interaktionstyps i- war es den Probanden nicht erlaubt, das Fenster zu öffnen, den Sonnenschutz zu bedienen oder den Deckenventilator anzuschalten. Im Gegensatz hierzu waren alle Verhaltensweisen, sich die thermischen Bedingungen des Innenraumes anzupassen, während der Sitzungen des Interaktionstypes i+ erlaubt.

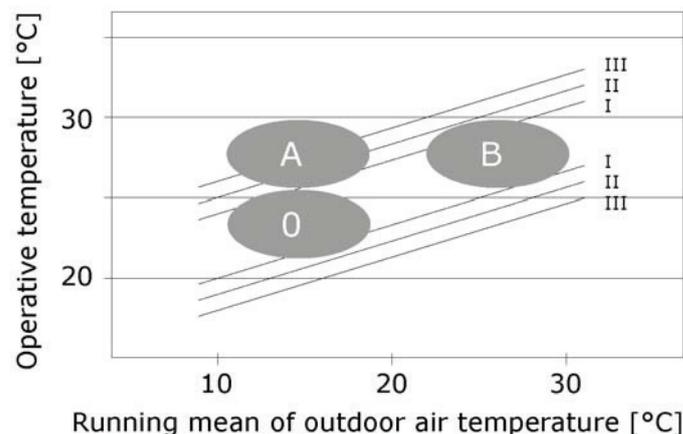


Abb. 1: Darstellung der Sitzungsbedingungen in Relation zum gleitenden Mittelwert der Außentemperatur und der operativen Raumtemperatur.

Die Bedingungen 0, A und B beziehen sich auf die erwartete physiologische und psychologische Adaption im Vergleich zu den Innenraumbedingungen. Zum Einen passt sich der menschliche Körper an längere Hitzeperioden durch Veränderungen des Thermoregulationssystems, wie z.B. vermehrtes und frühzeitiges Schwitzen, an, um den

thermischen Stress zu reduzieren [8]. Zum Anderen, verändert sich auch die Erwartung und Toleranz gegenüber wärmeren Bedingungen. Wie in Abbildung 1 dargestellt, werden die Bedingungen 0 bei kühlen Außentemperaturen und komfortablen Innenraumbedingungen durchgeführt. Die Bewertung der Innenraumtemperatur erfolgt in diesem Fall auf Basis der DIN EN 15251 [9].

Während der Bedingungen A sind die Außentemperaturen weiterhin kühl, daher wird auch keine physiologische Adaption angenommen, die Innenraumtemperaturen werden jedoch künstlich mit Hilfe einer Deckenheizung erhöht. Zu erwarten ist hier eine Inkongruenz zwischen erwarteten und erfahrenen Bedingungen. Bedingungen B finden statt, wenn die Außentemperaturen über einen längeren Zeitraum erhöht waren, so dass von einer erhöhten physiologischen Adaption der Probanden ausgegangen werden kann. Der Innenraum ist weder gekühlt noch beheizt; die Temperaturen liegen wiederum im Bereich der Komfortzonen der DIN EN 15251, so dass die Erwartung wieder mit der Erfahrung kongruiert.

Im Sommer 2010 wurde dieses Design in einer Klimakammer der Universität Wuppertal umgesetzt. 17 Probanden haben jeweils 6-8 Sitzungen á 8 Stunden absolviert. Hierbei wurden sowohl raumphysikalische, als auch physiologische und subjektive Parameter erhoben.

### 3 Erste Ergebnisse

Die Daten der ersten Messreihe wurden mittels SPSS und R ausgewertet. Eine abschließende Bewertung steht noch aus, folgende Aussagen können jedoch schon getroffen werden:

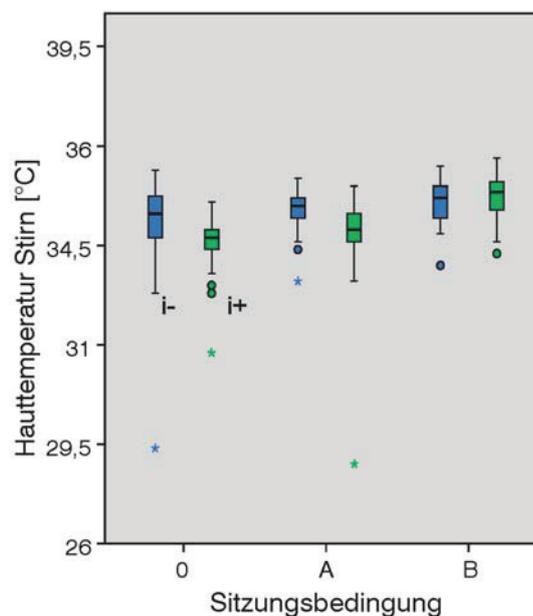


Abb. 2: Veränderung der an der Stirn gemessenen Hauttemperatur im Vergleich zu den Sitzungsbedingungen.

- Der Körper reagiert unterbewusst auf die thermischen Bedingungen. Die Hauttemperatur steigt mit höheren Raumtemperaturen. Hierdurch kann im Körper produzierte Wärme vermehrt abgeführt werden (s. Abbildung 2).
- Wenn die Möglichkeit verwehrt wird, durch das Öffnen eines Fensters für den Körper behaglichere Bedingungen zu schaffen, werden andere Maßnahmen, wie vermehrtes Trinken ergriffen (s. Abbildung 3).

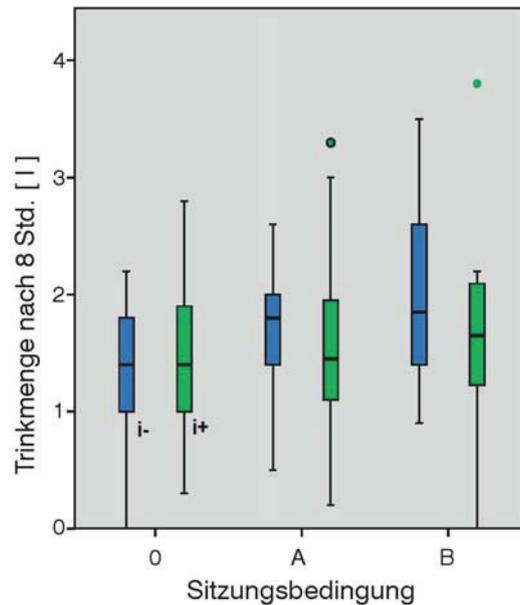


Abb. 3: Abhängigkeit der Trinkmenge, die während des 8-stündigen Aufenthalts in der Klimakammer getrunken wurde, von den Sitzungsbedingungen.

- Neben anderen noch nicht untersuchten Faktoren, ist deutlich zu erkennen, wie die höhere Anzahl an Möglichkeiten, zu einer erhöhten Zufriedenheit führen kann. Dies ist in Abbildung 4 im Vergleich der Komfortbewertungen zwischen den i- Sitzungen (ohne Kontrolle) und den i+ Sitzungen (mit Kontrolle) ablesbar.

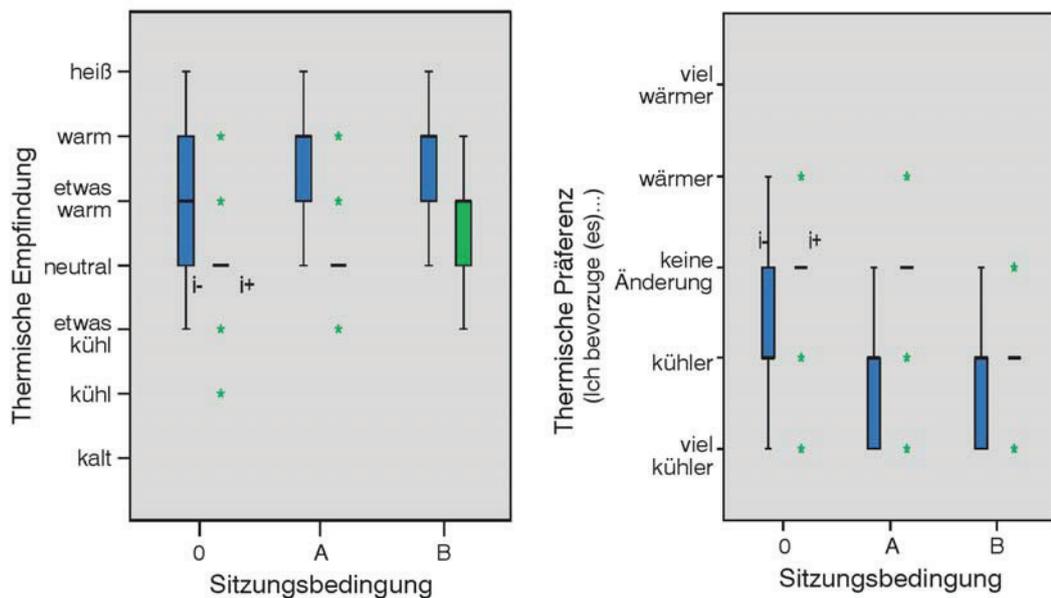


Abb. 4: Verhältnis zwischen der thermischen Empfindung (links) bzw. der thermischen Präferenz (rechts) und den Sitzungsbedingungen.

#### 4 Ausblick

Gefördert durch das BMWi, realisiert das Fachgebiet Bauphysik und Technischer Ausbau (fbta) einen Teststand, der für Untersuchungen zur thermischen und visuellen Behaglichkeit am Arbeitsplatz genutzt werden wird (s. auch Abbildung 5). Der Teststand weist folgende Merkmale auf:

- 2 voll ausgestattete Büroräume in einem ca. 10mx10m umfassenden Holzbau,
- Lagerung auf einem Drehkranz (Drehwinkel 340°)
- Austauschbare Südfassade, um neben der aktuellen Bandfassade weitere Fassadenkonzepte zu testen,
- thermisch aktivier- und individuell steuerbare Heiz- und Kühlflächen in Wänden, Decke und Boden der beiden Büroräume realisiert durch Auskleidung mit Kapillarrohrmatten
- Realisierung unterschiedlicher Lüftungskonzepte, von natürlicher Lüftung über die Fenster, über dezentrale Lüftungselemente im Bereich der Fassade bis hin zu einem zentralen Abluftsystem.

Der Teststand wird voraussichtlich im Sommer 2013 fertig gestellt sein.

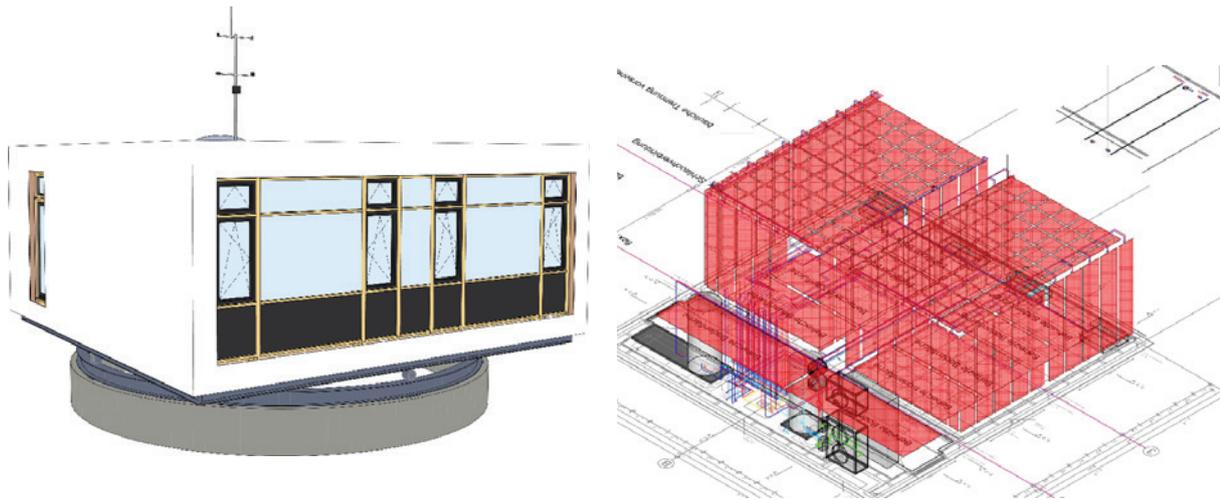


Abb. 5: Perspektive des geplanten Raumklimateststandes von außen (links) und von der Haustechnikanlage (rechts)

## Literaturverzeichnis

- [1] PO Fanger. *Thermal Comfort Analysis and Applications in Environmental Engineering*. New York: McGraw-Hill; 1970.
- [2] AP. Gagge, AP Fobelets, LG Berglund. *A standard predictive index of human response to the thermal environment*. ASHRAE Transactions 1986;92(2B): 709-31.
- [3] A. Auliciems. *Towards a psychophysiological model of thermal perception*. International Journal of Biometeorology 1981;25:109e22.
- [4] R. de Dear, G. Brager, D. Cooper. *Developing an adaptive model of thermal comfort and preference*. In: Final Report on ASHRAE Research Project 884. Macquarie University Sydney; 1997.
- [5] JF. Nicol, MA Humphreys. *Adaptive thermal comfort and sustainable thermal standards for buildings*. Energy and Buildings 2002;34:563e72.
- [6] G.S. Brager, G. Paliaga, and R. de Dear. *Operable windows, personal control, and occupant comfort*. ASHRAE Transactions 2004;110:17-35. Part 2.
- [7] M. Schweiker, S. Brasche, W. Bischof, M. Hawighorst, K. Voss, A. Wagner (2012), *Development and validation of a methodology to challenge the adaptive comfort model*, Building and Environment, 49, 336-347.
- [8] S. Hori. *Adaptation to heat*. Japanese Journal of Physiology 1995;45:921-46.
- [9] DIN EN 15251 (2007), *Indoor environmental input parameters for design and assessment of energy performance of buildings addressing indoor air quality, thermal environment, lighting and acoustics*, German version EN 15251:2007.

# Innovation für die Energiewende in Entwicklungs- und Schwellenländern: Kochen mit Pflanzenöl

Marc Werler, Heiner Wirbser, Ulrich Maas

*Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Technische Thermodynamik,*

*76131 Karlsruhe, Deutschland, E-mail: marc.werler@kit.edu, Telefon: +49(0)721/608-42881*

## 1 Problematik und Folgen verursacht durch das Kochen in Entwicklungs- und Schwellenländern

In der westlichen Welt sind moderne Haushaltsgeräte die Regel. In Entwicklungs- und Schwellenländern bereiten jedoch immer noch etwa 3 Milliarden Menschen ihr Essen auf offenen Feuerstellen zu. Neben der geringen Effizienz ist der Schadstoffausstoß das größte Problem. Die verursachte Luftverschmutzung im Wohnraum ist in den ärmsten Ländern der Welt die viert häufigste Ursache für Erkrankungen und Todesfälle. Nach Aussage der Weltgesundheitsorganisation (WHO) stirbt im Schnitt alle 20 Sekunden ein Mensch an den Folgen der durch das Kochen verursachten Luftverschmutzung [1].

Der Brennholzbedarf zum Heizen und vor allem zum Kochen macht in Entwicklungsländern 80 Prozent der Holzernte aus. Dies führt zu ökologischen und auch ökonomischen Problemen.

## 2 Vom Holzfeuer zum Pflanzenölkocher

Zur Verbesserung der Kochsituation in den Entwicklungs- und Schwellenländern wurde am Institut für Technische Thermodynamik des KIT in Zusammenarbeit mit der Firma Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH ein neuer Kocher entwickelt. Da fossile Energieträger in abgelegenen Gegenden teilweise nur schwer zugänglich sind und um eine Abhängigkeit von Subventionen für fossile Energieträger zu vermeiden, fiel die Wahl des Brennstoffes auf Pflanzenöl. Pflanzenöl besitzt einen sehr hohen Brennwert [2]. Es ist überall auf der Welt verfügbar und kann zur Selbstversorgung autark in kleinen Genossenschaften produziert werden. Ein weiterer Vorteil des Pflanzenöles ist, dass der Flammpunkt bei einer hohen Temperatur liegt [2]. Bei unsachgemäßer Benutzung oder Lagerung des Brennstoffes besteht somit eine geringe Gefahr der Entzündung. Von Pflanzenöl geht keine Gefahr der Umweltbelastung aus, da es biologisch abbaubar ist.

Die Benutzung von Pflanzenöl birgt jedoch auch Nachteile. Die hohe Verdampfungs- und Entflammtemperatur erfordert ein Vorheizen, damit das Öl verdampft und verbrannt werden kann. Zum Starten muss der Kocher erst durch einen anderen Brennstoff auf die Verdampfungs-

temperatur des Öls gebracht werden. Hierfür können verschiedene leicht entzündliche Stoffe wie Ethanol, Methanol und Aceton verwendet werden.

Der Verdampfer des Kochers ist ein Rohr-Wärmeübertrager, bei dem nachströmendes Pflanzenöl durch die Wärme aus der Verbrennung verdampft wird. Im Betrieb entstehen Verkrustungen auf der Innenseite des Verdampferrohres die zur Verstopfung des Kochers führen. Die Verschmutzung der Wärmeübertragerfläche wird Fouling genannt [2]. Die Bildung von Verkokungen unterscheidet sich nach Reinheit und Sorte des Pflanzenöles. Auch die Geometrie des Kochers hat einen Einfluss. Beim Pflanzenölkocher kommt es zum Fouling durch die Erstarrung bei niedrigen Oberflächentemperaturen aber vor allem auch durch chemische Reaktionen wie Polymerisation oder Krackvorgänge [2]. Um das Ablagerungs- und Verdampfungsverhalten zu verstehen, und somit einen stabilen Betrieb zu gewährleisten sowie das Reinigungsintervall zu verlängern, wurden am Institut für Technische Thermodynamik umfangreiche Versuche durchgeführt.



Abb. 1: Verminderung der Luftverschmutzung durch bessere Verbrennung.

### 3 Untersuchungen zum Abdampfverhalten von Pflanzenölen

In Abbildung 2 ist das Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Verdampfung von Pflanzenölen dargestellt. Die Anlage besteht aus einem Glasrohr als Verdampfer (2), das über eine Ausgleichsleitung (7) mit einem Öltank (8) verbunden ist. Das Volumen des Öltanks ist um ein vielfaches größer im Vergleich zu dem des Verdampfers (2), so dass der Pegel des Ölstandes während des Versuches trotz des Abdampfens von Öl annähernd konstant bleibt (kommunizierende Röhre). Das Verdampferrohr ist mit einem Heizdraht umwickelt (3), dessen Heizleistung über ein Netzgerät (5) eingestellt wird. Der beheizte Bereich kann in den Versuchen variiert werden. Innerhalb der Ölsäule im Glasrohr ist ein in der Höhe verstellbares Thermoelement des Typs K (2) angebracht. Zur Bestimmung der Ablagerungen wird das Öl im Versuchszylinder mit einer definierten Heizleistung aufgewärmt und über 120 Minuten auf einer konstanten Temperatur gehalten. Durch

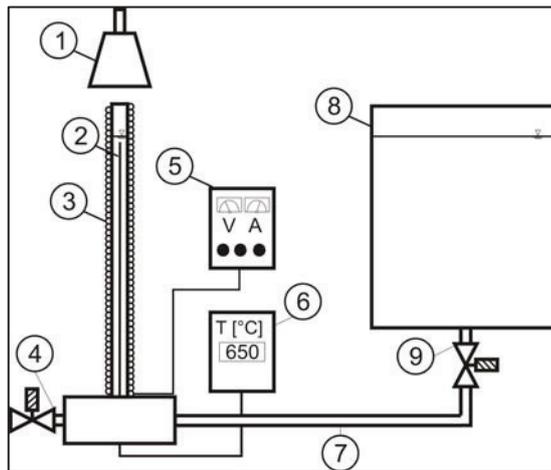


Abb. 2: Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung der Verdampfung von Pflanzenölen.

Differenzmessung des Gewichtes des Vorratsbehälters und des Verdampferrohres kann sowohl die Masse des verdampften Öls, als auch die Masse der im Verdampfer haftenden Ablagerungen bestimmt werden. Aus der Masse der Ablagerungen bezogen auf die Menge des verdampften Öls erhält man die spezifische Ablagerungsmasse (Gramm Ablagerungen/ Kilogramm verdampftes Öl).

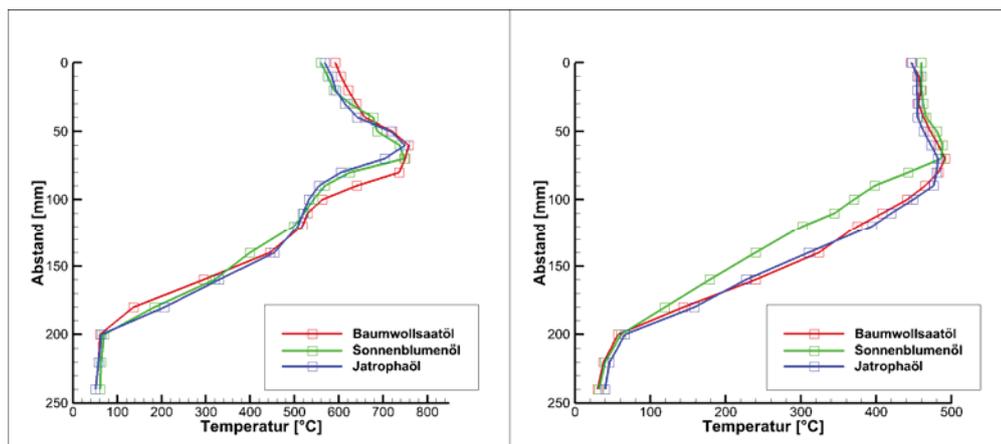


Abb. 3: Temperaturprofile im Verdampferrohr für verschiedene Öle und Heizleistungen.

Da sich der Großteil der Verkokungen auf chemische Zersetzungsreaktionen zurückführen lässt, spielt neben der Sorte des Pflanzenöles auch die Temperatur eine große Rolle [2]. Mechanismen der Umwandlung von Pflanzenölen unter Wärmeinfluss sind in den Quellen [3],[4],[5] zu finden. Die bei der Zersetzung von Öl entstehenden Alkene, bilden durch Polymerisierung und Dehydrierung Diene, Ethine und Poly-Alkene, welche zu Koks polymerisieren können [2].

In Abbildung 3 sind gemessene Temperaturprofile verschiedener Pflanzenöle über die Höhe (Millimeter) in der Ölsäule dargestellt. Bei null befindet sich das obere und bei 250 das untere Ende des Glasrohres. Die Temperatur steigt mit der Höhe im Versuchszylinder. Der spezifischen

Ablagerungsmasse wurde als Verdampfungstemperatur die Temperatur am Meniskus der Ölsäule zugeordnet.

Die unterschiedlichen Verdampfungstemperaturen sind auf die chemische Zusammensetzung der Pflanzenöle zurückzuführen. Diese bestehen hauptsächlich aus Fettsäuren, die aliphatische Monocarbonsäuren mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen in der Molekülkette, sind [2]. Fettsäuren besitzen unterschiedliche Siedetemperaturen, wodurch ein Pflanzenöl verschiedene Charakteristiken bei der Verdampfung besitzt.

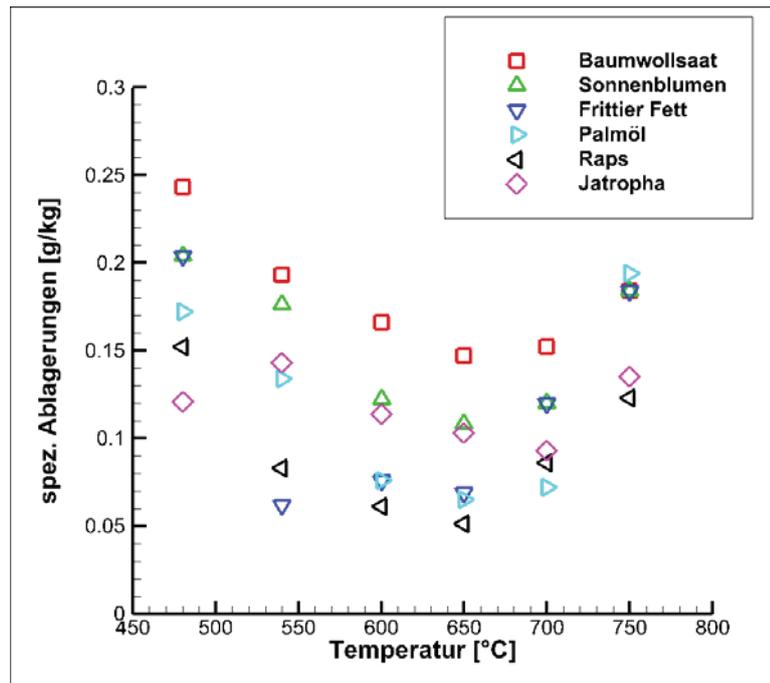


Abb. 4: Spezifische Ablagerungen von Pflanzenölen in einem weiten Temperaturbereich.

Im Temperaturbereich von 480°C bis 750°C wurden die spezifischen Ablagerungen für mehrere Pflanzenölsorten gemessen. Für jede Temperatur und jedes Öl wurden mindestens drei Vergleichsmessungen durchgeführt. In Abbildung 4 sind die Mittelwerte der spezifischen Ablagerungsmasse über die Verdampfungstemperatur aufgetragen. Bei der Menge der Ablagerungen gibt es signifikante Abweichungen. Es ist erkennbar, dass es im Temperaturbereich zwischen 600°C und 700°C für jedes Pflanzenöl ein Minimum an Verkokungen gibt. Die dargestellten Messungen wurden mit einem Rohrdurchmesser des Verdampfers von 8 Millimetern durchgeführt. Bei der Variation des Rohrdurchmessers zeigt sich das gleiche Ablagerungsverhalten. Das Minimum an Ablagerungen ist auch dann zwischen 600°C und 700°C zu finden, jedoch zeigen sich Abweichungen bei der Ablagerungsmasse. Als idealer Durchmesser haben sich 8 Millimeter herausgestellt. Um das Ablagerungsverhalten im Kocher zu verbessern, ist die Temperatur im Verdampfungsbereich des Brenners zwischen 600°C und 700°C zu halten.

#### 4 Umsetzung der Versuchsergebnisse im Kocherkonzept

Das Grundprinzip des Pflanzenölkochers ähnelt dem eines Petroleum-Kochers. Der Kocher besteht aus einem Druckluft beaufschlagten Vorratsbehälter, einem Kochgestell, das auch als Windschutz dient, einem Ventil und der Brennstoffzuleitung. Das wichtigste Bauteil des Kochers ist der Brenner. Dieser besteht aus einer Rohrschleife mit integrierter Düse. Durch die Druckluft wird Öl aus dem Tank in den Verdampfer gefördert. Dort wird das Öl durch die von der Verbrennung freigesetzte Wärme verdampft und tritt, mit sehr hoher Geschwindigkeit gasförmig aus der Düse am unteren Scheitelpunkt des Verdampfers aus. Am Prallteller vermischt sich der gasförmige Brennstoff mit dem Luftsauerstoff und verbrennt zwischen Prallteller und einem zur Flammenstabilisierung angebrachten Blechring. Der Prallteller ist zur Reduktion von Geräuschemissionen gelocht. Um die Bildung der Ablagerungen zu minimieren wurden die Konstruktion der Verdampferschleife, sowie die Form und Lage des Pralltellers anhand der vorgestellten Ergebnisse angepasst.

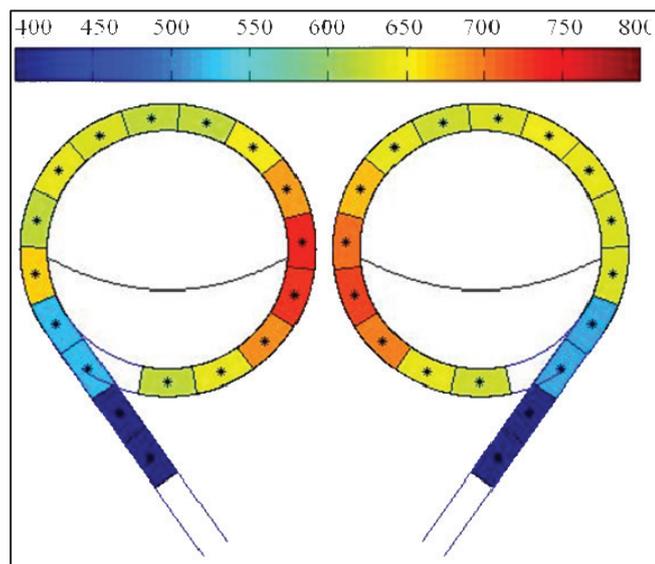


Abb. 4: Temperaturverlauf in der Verdampferschleife des Kochers.

Abbildung 4 zeigt den Temperaturverlauf im linken und rechten Schenkel der Verdampferschleife. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Thermoelement, Typ K, jeweils im Schwerpunkt der äquivalenten Abschnitte des Verdampfers. In den geraden Bereichen des Verdampferrohres steht die flüssige Ölsäule. Am Beginn der Krümmung befindet sich der Meniskus des Flüssigkeitsspiegels. Die Konstruktion der Schleife und des Pralltellers wurde so ausgelegt, dass im Bereich des Meniskus, und damit im Bereich der Verdampfung eine Temperatur zwischen 600°C und 700°C herrscht. Somit wird die Bildung der Verkokung gering gehalten. Durch die konstruktiven Veränderungen des Brenners konnte der Reinigungszyklus je nach Öl-

sorte um das Zwei- bis Dreifache verlängert werden. Die Ablagerungen bilden sich jetzt im geraden, leicht reinigbaren Abschnitt des Verdampfers. Durch die Absenkung der Temperatur auf 800°C im zweiten Flammendurchgang konnte die Bildung von Verkokungen aus der Gasphase reduziert werden.

## 5 Eigenschaften des Kochers

Das Pflanzenöl verbrennt im Kocher mit einer blauen Flamme. Es werden sehr hohe Verbrennungstemperaturen erreicht. Die gemessenen Schadstoffemissionen liegen deutlich unter denen von offenen Holzfeuern [6]. Durch seine robuste Bauweise ist der Kocher sehr verschleißarm. Problem des Kochers ist der komplizierte Startvorgang und die eng begrenzte Leistungsregelung. Geregelt wird derzeit die in den Topf eingebrachte Heizleistung mit einer Simmerplatte, die die Wärmeübertragung behindert. Der Pflanzenölkocher ist in mehreren von der Firma Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH initiierten Feldtests im Einsatz.

Daten des Kochers:

- Thermische Effizienz:  $\eta < 50\%$
- Leistung:  $P_{th} \approx 2,5 \text{ kW}$
- Vorheizzeit: ca. 4 bis 5 Minuten

Weitere Entwicklungsziele am Kocher sind einfachere Handhabung, automatisierter Startvorgang und Leistungsregelung. Um den Kocher für Schwellen- und Entwicklungsländer attraktiver und kostengünstiger zu machen muss die Kocherkonstruktion einfacher werden. Auf Grund der hohen Leistung des Brenners sind Adaptionen für den Einsatz in lebensmitteltechnischen Anwendungen (Trocknung) und zur Aufbereitung von Trinkwasser geplant.

## Literaturverzeichnis

- [1] World Health Organization, Media centre, Indoor air pollution and health, Fact sheet N°292, (2011)  
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs292/en/>
- [2] E. Stumpf, Entwicklung und Optimierung eines Pflanzenölkochers. 2005.
- [3] W. Nawar, Thermal Degradation of Lipids. J Agr Food Chem 17 (1969) Nr. 1, S. 18-21.
- [4] C. Chang, S. Wan, China's motor fuels from tung oil. Ind Eng Chem 39 (1947), S. 1543-1548.
- [5] A. Crossley, T. D. Heyes, J. F. Hudson, The Effect of heat on pure triglycerides. J Am Oil Chem Soc 39 (1962), S. 9-14.
- [6] E. Kituyi, L. Marufu, S. O. Wandiga, I.O. Jumba, M. O. Andreae, G. Helas, Carbon monoxide and nitric oxide from biofuel fires in Kenya, Energy Conversion and Management 42 (2001), S. 1517-1542.





ISSN 1869-9669  
ISBN 978-3-86644-985-5

