

Forschungsberichte



INSTITUT FÜR MASCHINEN-
KONSTRUKTIONSLEHRE
UND KRAFTFAHRZEUGBAU
UNIVERSITÄT KARLSRUHE(TH)
o. PROF. DR.-ING. A. ALBERS

Daniel Herbst

**Untersuchung der Eignung eines
neuartigen Verfahrens zur
Erzeugung von Wasserstoff mit
Hilfe von Silizium für den Einsatz
in Kraftfahrzeugen**

Analysis of the applicability of a
new process for generation of
hydrogen with the aid of silicon for
the implementation in vehicles

Band 7

Herausgeber: o. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. A. Albers

Copyright: Institut für Maschinenkonstruktionslehre und Kraftfahrzeugbau
Universität Karlsruhe (TH), 2003

Alle Rechte vorbehalten

Druck: Schnelldruck Ernst Grässer, Karlsruhe
Tel.: (0721) 61 50 50

ISSN 1615-8113

Untersuchung der Eignung eines neuartigen Verfahrens zur Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe von Silizium für den Einsatz in Kraftfahrzeugen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe

genehmigte
Dissertation
von

Dipl.-Ing. Daniel Herbst
aus Heidelberg am Neckar

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 2003
Hauptreferent: o. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. A. Albers
Korreferent: o. Prof. Dr.-Ing. M. Kind

Vorwort des Herausgebers

Wissen ist einer der entscheidenden Faktoren in den Volkswirtschaften unserer Zeit. Der Unternehmenserfolg wird in der Zukunft mehr denn je davon abhängen, wie schnell ein Unternehmen neues Wissen aufnehmen, zugänglich machen und verwerten kann. Die Aufgabe eines Universitätsinstitutes ist es, hier einen wesentlichen Beitrag zu leisten. In den Forschungsarbeiten wird ständig Wissen generiert. Dieses kann aber nur wirksam und für die Gemeinschaft nutzbar werden, wenn es in geeigneter Form kommuniziert wird. Diese Schriftenreihe dient als eine Plattform zum Transfer und macht damit das Wissenspotenzial aus aktuellen Forschungsarbeiten am Institut für Maschinenkonstruktionslehre und Kraftfahrzeugbau verfügbar.

Die Forschungsfelder des Institutes sind die methodische Entwicklung und das Entwicklungsmanagement, die rechnergestützte Optimierung von hochbelasteten Strukturen und Systemen, die Antriebstechnik mit einem Schwerpunkt auf den Gebieten Antriebsstrangengineering und Tribologie von Lager- und Funktionsreibsystemen, die Mechatronik und der Kraftfahrzeugbau mit dem Schwerpunkt Fahrwerk und Reifen. Die Forschungsberichte werden aus allen diesen Gebieten Beiträge zur wissenschaftlichen Fortentwicklung des Wissens und der zugehörigen Anwendung – sowohl den auf diesen Gebieten tätigen Forschern als auch ganz besonders der anwendenden Industrie – zur Verfügung stellen. Ziel ist es, qualifizierte Beiträge zum Produktentwicklungsprozess zu leisten.

Albert Albers

Vorwort zu Band 7

Die Forderung nach Mobilität ist in den Gesellschaften ungebrochen. Um diese unter Umweltgesichtspunkten verträglich gestalten zu können, sind neue Konzepte erforderlich. In vielen Institutionen werden Forschungsprogramme zur Schaffung umweltverträglicher Antriebskonzepte für individuelle Fahrzeuge untersucht. Ziel ist es, dabei ohne Emissionen mit so genannten Zero-Emission-Vehicles die Mobilität der Zukunft zu sichern. Nach dem bisherigen Stand der Technik, können ZEV-Fahrzeuge nur mit Elektroantrieben realisiert werden.

Das Problem eines mobilen Antriebs, ist die Forderung nach einem hohen Leistungsgewicht, das heißt sowohl für die Antriebsenergieerzeugung, als auch für die, im mobilen Betrieb notwendige Zwischenspeicherung der Energie, müssen Systeme gefunden werden, die eine hohe Leistungsdichte erlauben. Neue Konzepte verwenden die Brennstoffzelle zur Erzeugung elektrischer Energie im mobilen System. Die heutigen Brennstoffzellentypen basieren dabei auf der Verwendung von Wasserstoff. Damit stellt die temporäre Speicherung von Wasserstoff im mobilen Fahrzeug eine Herausforderung zur Umsetzung solcher Antriebskonzepte dar. Wasserstoff hat eine höhere massespezifische Energiedichte als z.B. Erdgas, hier ist aber eine Speicherung nur in besonderen Speichersystemen möglich. Diese verschlechtern jedoch die massespezifische Energiedichte des Energiespeicherungssystems als Ganzes.

Eine Möglichkeit Wasserstoff in Fahrzeugen zu generieren, ist die Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Silizium. Dabei reagiert Silizium nur mit Wasser zu Wasserstoff und wasserfreiem Siliziumdioxid. Diese Reaktion ist allerdings für den Fahrzeugbetrieb zu träge.

An dieser Stelle setzt die Arbeit von Herrn Dr.-Ing. Daniel Herbst an. Er untersucht eine Reaktion, bei der eine Zersetzung des Siliziums mit Zugabe einer Lauge genutzt wird und einen zweiten Prozessschritt, bei dem das entstehende Alkalisilikat durch Ausfällung von wasserfreiem Siliziumdioxid und damit Abspaltung der Lauge wieder regeneriert wird.

Herr Dr. Herbst setzt sich zum Ziel, diese mögliche Reaktion für eine Wasserstoffherzeugung in mobilen Systemen grundsätzlich zu untersuchen und ihre Umsetzbarkeit für mobile Energiespeicherung zu erforschen.

Er stellt zunächst den Stand der Forschung dar und spricht die Möglichkeiten der reversiblen Wasserstoffspeicher an. Anschließend bespricht Herr Dr. Herbst die Möglichkeiten der Wasserstoffherzeugung aus chemischen Elementen unter dem Ge-

sichtspunkt der Nutzung für mobile Antriebssysteme. Aus dem Stand der Forschung auf dem Gebiet der Wasserstofferzeugung aus Silizium stellt er fest, dass die bekannten Verfahren alle einen wesentlichen Nachteil haben, dass außer Silizium auch die Lauge selbst oder Zusatzstoffe wie Kalk oder Metalle verbraucht werden. Damit sind nicht nur sehr hohe Betriebskosten verbunden, auch das Betreiben eines solchen Systems in einem Fahrzeug verursacht erhebliche Aufwände zur Nachbefüllung der jeweils verbrauchten Stoffe.

Nun diskutiert Herr Dr. Herbst die nutzbaren Verfahren zur Wasserstofferzeugung aus Silizium ohne Laugenverbrauch. Dieses Kapitel ist ein Kern seiner Arbeit. Herr Dr. Herbst stellt die von ihm gewählte Reaktion in allen Einzelheiten vor und beschreibt auch seine zur Validierung und Klärung der grundsätzlichen Eignung durchgeführten experimentellen Untersuchungen. Aus den definierten Einzelverfahren synthetisiert er ein Gesamtverfahren. Hierbei werden zwei Arten untersucht. Die Autotherme Reformierung und die Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisator. Herr Dr. Herbst bewertet dann diese beiden Verfahren und kommt zum Schluss, dass eine Kombination beider Verfahren für die speziellen Anforderungen im Fahrzeug mit der großen Lastspreizung sinnvoll ist.

Im Weiteren beschreibt Herr Dr. Herbst die experimentellen Untersuchungen mit dem Ziel, die grundlegende Durchführbarkeit des Gesamtverfahrens nachzuweisen.

Abschließend entwirft er mit einer grundlegend systematischen und konstruktionsmethodischen Vorgehensweise ein Konzept für einen Reformer zur Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium für Fahrzeugantriebe. Er stellt die Funktionsstruktur des Gesamtreformers vor und sucht nach Teilfunktionslösungen für das von ihm vorgeschlagene System. In diesem Produktentwicklungsabschnitt seiner Arbeit zeigt Herr Dr. Herbst seine guten Kenntnisse in den Methoden der Produktentwicklung.

Mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick schließt Herr Herbst seine Arbeit mit der Feststellung ab, dass die Siliziumreformierung eine Technologie ist, die zur Zeit aus Bauraum- und Gewichtsgründen für den PKW-Antrieb noch nicht geeignet ist, der Einsatz aber bereits in Verbindung mit der Brennstoffzelle in Nischenanwendungen denkbar sein kann.

Herr Dr. Herbst stellt fest, dass noch erhebliche Potentiale zur Gewichtseinsparung vorhanden sind, die in folgenden Arbeiten untersucht werden müssen.

Albert Albers

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird ein Verfahren zur technischen Wasserstofferzeugung zur Zersetzung von Wasser durch Silizium untersucht, das im Wesentlichen nach der Reaktion



abläuft. Besonders wird dabei berücksichtigt, ob sich das Verfahren für den Einsatz in Brennstoffzellen-Pkw eignet.

Die technisch nutzbare Wasserstofferzeugung mit Silizium ist nur durch die Zersetzung von alkalischen Laugen bei Temperaturen über 60 °C möglich. Dabei verbraucht sich die Alkalilauge, so dass zuerst ein Teilverfahren zur Laugeregeneration gesucht wird, bei dem wasserfreies Siliziumdioxid abgeschieden wird. Wie die Literatur und eigene experimentelle Untersuchungen zeigen, muss die verbrauchte Lauge auf mindestens 200 °C erhitzt werden, damit wasserfreies Siliziumdioxid in der Form von Quarz auskristallisiert.

Im ersten Teil der Arbeit wird das Verfahren theoretisch mittels einer mathematischen Funktion, welche die Löslichkeit von Quarz in Abhängigkeit der Temperatur und der Alkalizusammensetzung beschreibt, untersucht. Ein Verfahrensablauf für den Einsatz in Fahrzeugen wird beschrieben, der eine ausreichend hohe Lastspreizung bei möglichst hohem Gesamtwirkungsgrad sicherstellt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird ein Vorentwurf für einen Apparat zur Umsetzung des beschriebenen Verfahrensablaufs entwickelt, um zu überprüfen, ob das Verfahren nach dem derzeitigen Kenntnisstand bereits für den vorgesehenen Einsatzfall geeignet ist. Die Dimensionierung des Apparates und der einzelnen Teilapparate erfolgt mittels Analogiebetrachtungen zum geläufigen Stand der Technik. Ein Apparat für ein Brennstoffzellen-Fahrzeug mit einer Antriebsleistung von 50 kW wiegt 242 kg und braucht einen Bauraum von 104 l. Einschließlich eines 30%-igen Zuschlags für Rohrleitungen, Gestell und Isolation sowie eines Siliziumvorrats für 10 kg Wasserstoff betragen das Gesamtgewicht 389 kg und der Gesamtbauraum 195 l. Damit überschreitet das System die Bauraumanforderungen um ein Drittel, jedoch liegt das Gewicht fast 100% über den Anforderungen. Damit ist die Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium für den **Serieneinsatz in Pkw noch nicht geeignet**, jedoch stellt sie in Verbindung mit Brennstoffzellen eine sicher handhabbare gewichts- und kostengünstige Alternative zu Batteriesystemen dar, die **in Nischenanwendungen bereits sinnvoll eingesetzt** werden kann.

abstract

This report concerns a procedure for the technical generation of hydrogen to decompose water by silicon essentially according to the following reaction:



Particular attention is given to the question of whether this procedure is suitable for use in passenger car fuel cells.

The technically useful generation of hydrogen with silicon can only be accomplished by decomposing alkaline solutions at temperatures above 60°C. The alkaline solution is consumed in the process, therefore a subprocess is sought to regenerate the alkaline solution in which water-free silicon dioxide is precipitated. As shown in the literature and a few experimental investigations, the consumed alkaline solution must be heated to at least 200°C so that water-free silicon dioxide crystallized in the form of quartz.

In the first part of this report, the procedure is theoretically investigated using a mathematical function that describes the solubility of quartz as a function of temperature and the alkali composition. A strategy for the use of the procedure in vehicles is described that ensures a sufficiently high load distribution with maximum overall efficiency.

In the second part of the report, a preliminary draft is developed of an apparatus for implementing the described procedure to examine if the procedure is suitable for the intended use given the present level of technology. The apparatus and the individual components are dimensioned by considering analogies with the present state of the art. An apparatus for a fuel cell vehicle with a propulsion power of 50 kW weighs 242 kg and requires an installation space of 104 l. Add to this an additional 30% for pipes, frame and insulation as well as a silicon supply for 10 kg hydrogen, and the overall weight is 389 kg, and the installation space is 195 l. The system hence exceeds the installation requirements by one-third, and the weight is nearly 100% above requirements. The generation of hydrogen by means of silicon is therefore unsuitable for mass production in passenger cars, however in conjunction with fuel cells, it represents an easily manageable, low-weight and low-cost alternative to battery systems that can be immediately useful in certain niche applications.

Danksagung

Mein Dank gilt meinem Doktorvater Herrn o. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Albert Albers, der sich für diese Themenstellung spontan begeisterte und damit die Bearbeitung dieser Aufgabe ermöglichte. Zahlreiche Gespräche, in denen er sein Fachwissen sowie seine Industrieerfahrung in der technischen Produktentstehung weitervermittelt hat, haben mir viele Erkenntnisse gebracht, die die erfolgreiche Umsetzung dieser Arbeit gestatteten.

Für die Übernahme des Korreferates bin ich Herrn o. Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind dankbar. Seine wertvollen Hinweise zur Durchführung der verfahrenstechnischen Prozesse und der technischen Kristallisation haben diese Arbeit wesentlich bereichert.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Maschinenkonstruktionslehre und Kraftfahrzeugbau danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders hat mich die Unterstützung von Herrn Dr. Burger und seinem Team bei der Umsetzung der Versuchsanlage gefreut. Natürlich werde ich auch die vielen Diplom- und Studienarbeiter sowie studentischen Hilfskräfte in Erinnerung behalten, die sich für die Thematik begeistern konnten und mit ihren Arbeiten eine Vielzahl von Detailfragen gelöst haben.

Daniel Herbst

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik und der Forschung von Wasserstoffbereitstellungssystemen für mobile Antriebe	3
2.1	Reversible Wasserstoffspeicher	3
2.1.1	Speicherung von gasförmigem Wasserstoff	3
2.1.2	Flüssiger Wasserstoff	5
2.1.3	Hydridspeicher	6
2.2	Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen	7
2.2.1	Methanol	7
2.2.2	Konventionelle Benzin- und Dieselkraftstoffe	8
2.3	Wasserstofferzeugung durch Reaktion chemischer Elemente und Metallhydride mit Wasser	9
2.3.1	Übersicht	9
2.3.2	Alkalimetalle und Alkalimetallhydride	10
2.3.3	Erdalkalimetalle und Erdalkalimetallhydride	11
2.3.4	Boro- und Aluminohydride	12
2.3.5	Aluminium	13
2.3.6	Zink	14
2.4	Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium	15
2.4.1	Physikalische Eigenschaften von Silizium	15
2.4.2	Chemische Eigenschaften von Silizium	15
2.4.3	Sicherheit und Toxikologie von Silizium	15
2.4.4	Bekanntes Verfahren zur Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium	16
2.4.5	Schlussfolgerungen	19
3	Technisch nutzbare Verfahren zur Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium ohne Laugenverbrauch	21
3.1	Zielsetzung und Motivation	21
3.2	Kristallisation von Quarz aus alkalischen Lösungen	23
3.2.1	Technische Nutzung der Quarzkristallisation	23
3.2.2	Kristallisationsmechanismen von Quarz und Siliziumdioxid-Anhydriden	25
3.2.3	Schlussfolgerung	28
3.3	Berechnung der Kristallisationsmechanismen	29
3.3.1	Zielsetzung und Berechnungsverfahren	29
3.3.2	Betrachtung der thermischen Übersättigung	32
3.3.3	Betrachtung der Kristallisation durch Verdünnung mit Wasser	33
3.4	Synthese der Einzelverfahren zu Gesamtverfahren	34
3.4.1	Grundlage	34
3.4.2	Autotherme Reformierung	36

3.4.3 Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisator	40
3.4.4 Bewertung der Verfahren	42
3.4.5 Auswahl eines geeigneten Verfahrens für den Einsatz in Fahrzeugen	42
3.4.6 Beschreibung eines geeigneten Verfahrens für den Einsatz in Fahrzeugen	43
3.5 Abschätzung des Kristallisationsertrags von Quarzkorngut auf Basis der Kristallwachstumsgeschwindigkeit	48
3.5.1 Zielsetzung	48
3.5.2 Kristallisation von Korngut	48
3.5.3 Rechnerische Abschätzung des Kristallertrags bei der Quarzkristallisation	50
3.6 Thermodynamische Untersuchung der chemischen Abläufe	52
3.6.1 Zielsetzung und Berechnungsgrundlagen	52
3.6.2 Exemplarische Berechnung der Reaktionen mit Natronlauge	54
3.6.3 Vergleich von Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxid als katalysierende Laugen	57
3.6.4 Berücksichtigung des Lösungsgleichgewichts auf die Kristallisation	59
3.7 Experimentelle Untersuchungen	61
3.7.1 Zielsetzung	61
3.7.2 Untersuchungsmethoden des ausgefallenen Kristallisats	62
3.7.3 Versuchsaufbau und Versuchsbedingungen	64
3.7.4 Untersuchungen zur Wasserstoffentstehung	65
3.7.5 Versuchsergebnisse zur Quarzabscheidung im Gesamtprozess	66
3.7.6 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	75
4 Konzeptentwicklung und Vorentwurf eines Apparates zur Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium für Fahrzeugantriebe	77
4.1 Zielsetzung und Vorgehensweise	77
4.2 Klärung der Aufgabenstellung und Anforderungsliste	79
Anforderungen	81
4.3 Funktionsanalyse	82
4.3.1 Abstraktion	82
4.3.2 Funktionsstruktur und Aufgliedern in Teilfunktionen	82
4.3.3 Suche nach Wirkprinzipien für Teilfunktionen	84
4.3.4 Detaillierte Bewertung und Auswahl der einzelnen Teilfunktionslösungen, Kombinieren von Wirkstrukturen, Morphologische Matrix	99
4.4 Gestaltung und Dimensionierung der Teilapparate	108
4.4.1 Zielsetzung	108
4.4.2 Werkstoffauswahl	108
4.4.3 Reaktionsbehälter für Kristallisation R1	110

4.4.4 Reaktionsbehälter für Siliziumzersetzung R2.....	112
4.4.5 Latentwärmespeicher B1 (für Kristallisator)	114
4.4.6 Luftkühler B2 und Gebläse V3	115
4.4.7 Latentwärmespeicher W1 (für Laugevorwärmung bei Kaltstart)	115
4.4.8 Katalytbrenner C1 und Regulier- und Absperrventil V2	116
4.4.9 Speisepumpe für Brauchwasser P1	116
4.4.10 Umwälzpumpe für Laugestrom P2.....	118
4.4.11 Pumpe für Kristallbrei P3	118
4.4.12 Zuteiler für Silizium X1	119
4.4.13 Expansionsmaschinen für Wasserstoffgas Y1 - Y4	119
4.4.14 Hauptregulierventil V1.....	122
4.4.15 Antrieb für Kristallisatorrührwerk M1	122
4.4.16 Antrieb für Siebmantel M2	123
4.4.17 Regelung der relevanten Systemgrößen	124
4.4.18 Übersicht.....	126
4.5 Diskussion und Bewertung.....	128
5 Zusammenfassung und Ausblick	129
Literatur.....	133
Anhang: Berechnungsdokumentation	141
Verwendete Stoffdaten für die Berechnungen	141
A3.1: Berechnung des Wassergehaltes im Wasserstoffstrom	142
A3.2: Berechnung der Autothermen Reformierung bei einer NaOH- Laugekonzentration von 1,58 mol/l	142
A3.3: Berechnung der Autothermen Reformierung bei einer NaOH- Laugekonzentration von 10,0 mol/l	146
A3.4: Berechnung der Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisator bei einer NaOH-Laugekonzentration von 10,0 mol/l	149
A3.5: Berechnung der erforderlichen Kristallisationsmasse in Abhängigkeit der erzeugten Wasserstoffmenge	153
A4.1: Dimensionierung Kristallisationsbehälter R1	154
A4.2: Dimensionierung Reaktionsbehälter für Siliziumzersetzung R2	155
A4.3: Dimensionierung Latentwärmespeicher B1 (für Kristallisator)	156
A4.4: Dimensionierung Luftkühler B2.....	157
A4.5: Dimensionierung Latentwärmespeicher W1 (für Laugevorwärmung bei Kaltstart)	157
A4.6: Dimensionierung Katalytbrenner C1	158
A4.7: Dimensionierungen der Speisepumpe für Brauchwasser P1.....	158
A4.8: Dimensionierung Umwälzpumpe für Laugestrom P2.....	159
A4.9: Dimensionierung Pumpe für Kristallbrei P3	159
A4.10: Dimensionierung Zuteiler für Silizium X1	160

A4.11: Dimensionierung Expansionsmaschinen für Wasserstoffgas Y1 - Y4161	
A4.12: Auslegungsgrundlage für das Hauptregulierventil V1	166
A4.13: Auslegungsgrundlage für Regulier- und Absperrventil V2	166
A4.14: Dimensionierung Antrieb für Kristallisorrührwerk M1	166
A4.15: Dimensionierung Antrieb für Siebmantel M2	167

1 Einleitung

Straßenfahrzeuge mit emissionsfreien Antrieben haben sich noch nicht am Markt etabliert, weil bislang ein geeigneter Kraftstoff fehlt. Die Anforderungen an Energieträger, die in Kraftfahrzeugen eingesetzt werden, sind hoch:

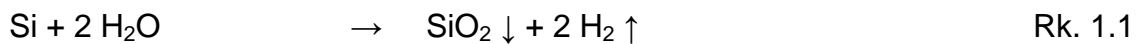
- Die Energie muss im Fahrzeug mitgeführt werden, also eine hohe masse- und volumenspezifische Energiedichte besitzen,
- die Handhabung muss für Laien gefahrlos möglich sein,
- die Energie muss in großen Mengen und kostengünstig zur Verfügung stehen,
- die gespeicherte Energie muss in Systemen hoher Leistungsdichte in Nutzenergie gewandelt werden können.

Es ist kein Energieträger bekannt, der diese Forderungen erfüllt und gleichzeitig emissionsfrei umgesetzt werden kann. Zwar ist Wasserstoff in flüssiger oder komprimierter Form ein denkbarer Kompromiss, jedoch hat er gravierende Nachteile in Bezug auf gefahrlosen Umgang und langfristige Speicherfähigkeit.

Außerdem können absolut emissionsfreie Fahrzeuge nur mit Elektroantrieben realisiert werden. Da selbst sehr gute Traktionsbatterien zu geringe Energiedichten besitzen, bietet sich die Brennstoffzelle als elektrochemischer Energiewandler an. Der heute kurz vor der Serienreife liegende Brennstoffzellentyp für Fahrzeugantriebe lässt sich ausschließlich mit Wasserstoff betreiben. Hieraus wird ersichtlich, dass in Zukunft ein Wasserstoffspeicher mit hoher Energiedichte notwendig sein wird.

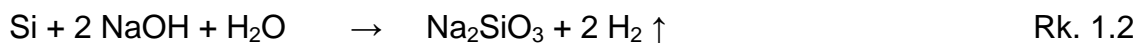
Die bekannten Systeme zur Wasserstoffspeicherung oder -erzeugung haben entweder geringe Energiedichten oder setzen klimarelevantes CO₂ frei, so dass sie für mobile **und** emissionsfreie Antriebe derzeit nicht geeignet sind. Die Wasserstofferzeugung durch Zersetzung von Wasser mit einigen Metallen und Metallhydriden verspricht hohe Energiedichten, jedoch sind die meisten Metalle und alle Metallhydride so reaktiv, dass sie unter Luftabschluss gelagert werden müssen, und so ihre Handhabung für Laien nicht möglich ist. Das Metall Beryllium, das gewichtsspezifisch die höchste Wasserstoffmenge freisetzen kann, und unter Normalbedingungen nicht mit Luftsauerstoff oder Wasser reagiert, ist aufgrund seiner extremen Giftigkeit nicht zu verwenden.

Sehr günstig erscheint die Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium, wenn Wasser von Silizium zu Wasserstoff zersetzt wird und als Nebenprodukt nur wasserfreies Siliziumdioxid SiO₂ entsteht:

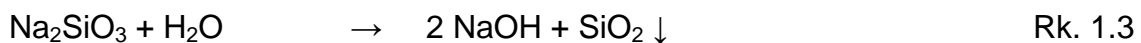


Wird mit Silizium nach dieser Reaktion Wasserstoff freigesetzt, verspricht es im Vergleich zu den bekannten Wasserstoffspeichern und –bereitstellungssystemen einen sehr guten Kompromiss, um als Energieträger zur technischen Wasserstofferzeugung genutzt zu werden [Albe01a], [Albe01b]. Silizium hat eine hohe Energiedichte bezogen auf den freigesetzten Wasserstoff. Außerdem ist es toxikologisch und sicherheitstechnisch völlig unbedenklich, weil es gegen Luftsauerstoff und Wasser inert ist.

Jedoch ist Reaktion Rk. 1.1 auch bei höheren Temperaturen so träge, dass sie nicht für die technische Wasserstoffproduktion geeignet ist. Akzeptable Reaktionsgeschwindigkeiten sind nur durch die Zersetzung von Alkalilauge, z. B. NaOH, zu erreichen:



Nachteilig wird bei Rk. 1.2 Lauge verbraucht. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit untersucht, wie das entstehende Alkalisilikat, z. B. Natriumsilikat Na_2SiO_3 , in einem zweiten Prozessschritt wieder zu Lauge unter Ausfällung von wasserfreiem Siliziumdioxid regeneriert werden kann:



Aus den Reaktionen Rk. 1.2 und Rk. 1.3 ist ein geeignetes Gesamtverfahren nach Rk. 1.1 zu synthetisieren. Dieses Gesamtverfahren soll auf seine Eignung für den Einsatz in mobilen Systemen untersucht werden. Dafür muss ein Vorentwurf für einen Apparat zur Durchführung des Gesamtverfahrens entwickelt und dimensioniert werden. Da es sich um eine Grundsatzstudie handeln soll, werden hierfür Berechnungen und abschätzende Analogiebetrachtungen als ausreichend erachtet, die aus der Literatur bekannte Daten als Grundlage verwenden. Der Vorentwurf ist hinsichtlich seiner Einsatzfähigkeit mit den gestellten Anforderungen abzugleichen. Als Referenzsystem ist ein Brennstoffzellen-Pkw vorzusehen, weil an Pkw-Antriebe die höchsten Anforderungen im Vergleich zu allen anderen mobilen Systemen gestellt werden.

2 Stand der Technik und der Forschung von Wasserstoffbereitstellungssystemen für mobile Antriebe

2.1 Reversible¹ Wasserstoffspeicher

2.1.1 Speicherung von gasförmigem Wasserstoff

Tabelle 2.1 zeigt die Energiedichte von Druckwasserstofftanks. Da Druckgasbehälter nicht bis zum Umgebungsdruck entladen werden können, ist ihre tatsächliche Energiedichte geringer. In mobilen Anwendungen kommen Druckbehältern aus Verbundmaterialien zum Einsatz. Kohlefaserverstärkte Kunststoffbehälter mit einem Nenn- druck von 250 bar haben bereits eine mehr als fünffach geringere Masse als herkömmliche Stahlflaschen. Bei neueren Entwicklungen werden mit Glas- oder Kohlefasern umwickelte Aluminiumbehälter verwendet, die auch für höhere Drücke geeignet sind [Ledj98]. Prototypen mit bis zu 700 bar Überdruck werden erprobt [Wurs97]. Noch höhere Drücke werden in der Technik nicht realisiert, weil Wasserstoff aufgrund seiner Realgaseigenschaften bei sehr hohen Drücken kaum noch kompressibel ist, Bild 2.1, und eine weitere Verdichtung kein geringeres Speichervolumen bringt. Dadurch nimmt der theoretische Energieaufwand $W = \int V dp$ für die isotherme Kompression auf Drücke über 700 bar erheblich zu, Bild 2.2. Durch Verdichterverluste wird der tatsächliche Energieaufwand wesentlich höher liegen. Für die Berechnung der Realgaskurve in Bild 2.2 wurde die Van-der-Waalssche Zustandsgleichung nach Gl. 2.1 angenommen.

$$(p + a \cdot n^2/V^2) \cdot (V - b \cdot n) = n \cdot R \cdot T \quad \text{Gl. 2.1}$$

mit den Proportionalitätsfaktoren für Wasserstoff:

$$a = 0,025 \text{ N}\cdot\text{m}^4/\text{mol}^2$$

$$b = 26,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

¹) Unter reversiblen Wasserstoffspeichern werden in dieser Arbeit alle Speicher verstanden, die sich durch Druck- und / oder Temperaturänderung be- und entladen lassen.

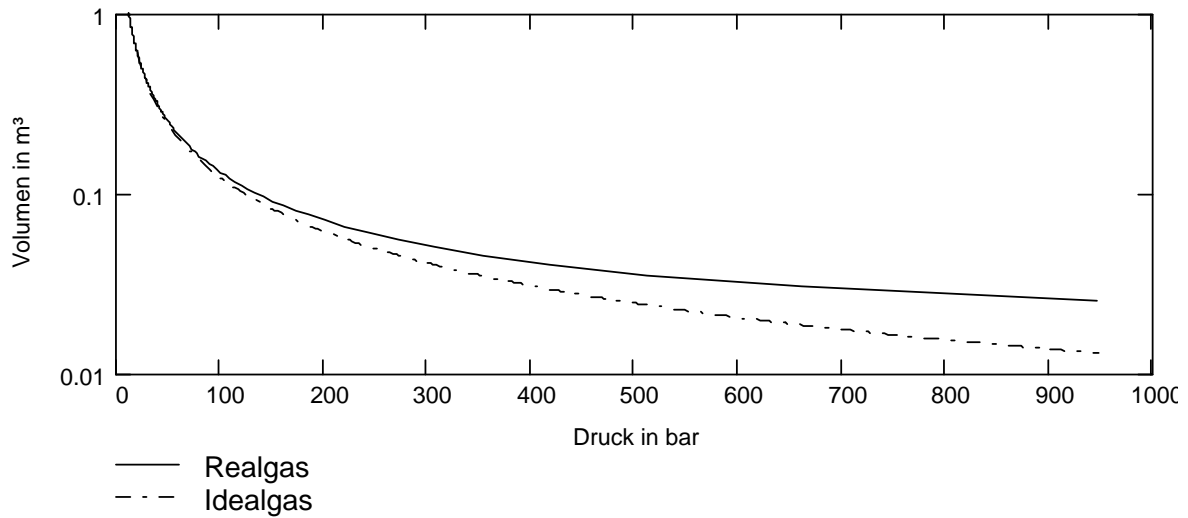


Bild 2.1: Volumen von 1 kg Wasserstoff bei 20 °C in Abhängigkeit des Drucks (Realgas angenähert nach der Van-der-Waalsschen Zustandsgleichung), berechnet nach [Wint89]

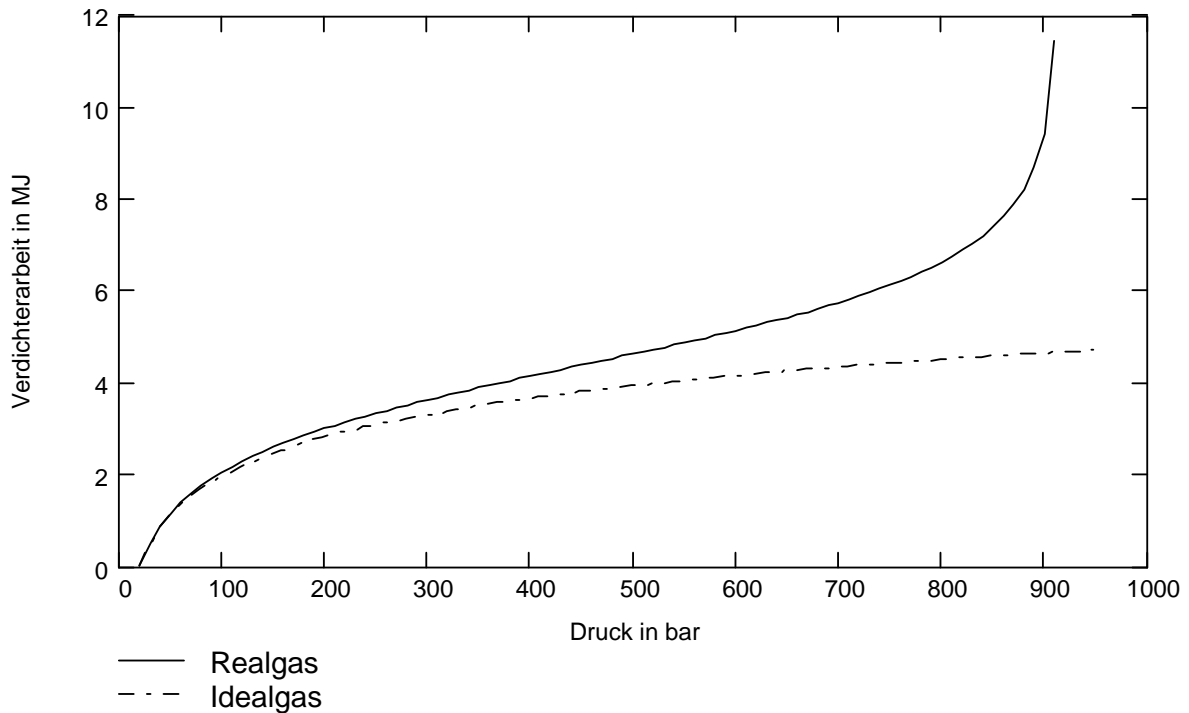


Bild 2.2: Arbeit für die isotherme Verdichtung von 1 kg Wasserstoff bei 20 °C (Realgas angenähert nach der Van-der-Waalsschen Zustandsgleichung); berechnet nach [Wint89]

Tabelle 2.1: Energiedichte von Druckwasserstoffspeichern; (*): [Büng01]

	Energiedichte	
	volumenspezifische MJ/l	massespezifische MJ/kg
Komposit-Behälter 300 bar (*)	1,9	15,8
Komposit-Behälter 700 bar (*)	3,2	10,9
CfK-Beh. 250 bar (NECAR II)	1,8	8,4

2.1.2 Flüssiger Wasserstoff

Flüssiger Wasserstoff (LH₂) wird üblicherweise bei einer Temperatur zwischen -247°C und -248°C und 2,5 - 3,5 bar Überdruck in sog. Kryospeichern aufbewahrt [Mönn89], [Pesc84]. Von allen reversiblen Wasserstoffspeichern für Fahrzeuge können Flüssigwasserstoffsysteme die höchsten massespezifischen Energiedichten erreichen. Bereits in den achtziger Jahren entwickelte die Firma Messer-Griesheim einen Fahrzeugtank für 70 l flüssigen Wasserstoff, der eine massespezifische Energiedichte von 22 MJ/kg besitzt [Ewal87], die immer noch Stand der Technik ist [Mich00]. Jedoch haben die aktuell in Fahrzeugen benutzten LH₂-Tanks lediglich Energiedichten zwischen 6 MJ/kg (BZ-Bus, 1995) und 7 MJ/kg (BZ-Pkw, 2000), Tabelle 2.2, um den Bauraum zu reduzieren.

Tabelle 2.2: In aktuellen Versuchsfahrzeugen realisierte Flüssigwasserstofftanks

	Stadtlinienbus MAN SL [MAN95]	Pkw Opel HydroGen 1 [Form00], [Scar00]
Vorgestellt	1995	2000
Außenvolumen	472 l	126 l
Speichervolumen	190 l LH ₂	75 l LH ₂
Speichermasse	13,4 kg LH ₂	5 kg LH ₂
Tankmasse (leer)	284 kg	90 kg
volumenbez. Energiedichte	3,4 MJ/l	4,8 MJ/l
massespez. Energiedichte	5,7 MJ/kg	6,7 MJ/kg

Durch die tiefe Temperatur von Flüssigwasserstoff ist ein Wärmeeintrag in Kryospeicher auch bei sehr guter Isolierung unvermeidbar. Dabei treten im Tank Drucksteigerungen auf, die durch ein Sicherheitsventil abgebaut werden, und zu Speicherverlusten führen. Der Wärmeeintrag ist proportional dem Oberfläche/Volumen-Verhältnis des Tanks. Daher haben kleine Speicher, wie Pkw-Tanks verhältnismäßig ungünstige Tagesverlusten von mindestens 1 %/Tag [Mich00]. Die Druckhaltezeit bis zum ersten Abblasen von Wasserstoff aus dem Tank beträgt bei gut isolierten Pkw-Tanks mehrere Tage [Mich00], wenn der zulässige Tankdruck auf bis zu 4,7 bar er-

hört wird [Scar00]. Kryospeicher für Flüssigwasserstoff sind sehr aufwendig aufgebaut. Sie bestehen aus mehrwandigen vakuumisolierten Behältern aus kostenintensiven Glas- und Carbonfasern [Pesc92].

Pkw können an speziellen Stationen innerhalb von 4 - 5 min mit Flüssigwasserstoff betankt werden. Allerdings hat Flüssigwasserstoff gravierende Nachteile in Bezug auf gefahrlosen Umgang [Rega89]: Neben der hohen Entzündlichkeit führt der Hautkontakt mit Flüssigwasserstoff durch die extrem tiefe Temperatur und die hohe Wärmeleitfähigkeit zu Erfrierungen, die schweren Verbrennungen gleichen. Daher erfolgt die Betankung automatisiert mit Robotern, Bild 2.3.



Bild 2.3: Automatisierte Betankungsanlage (li.) mit Betankungsroboter (re.) für Flüssigwasserstoff

Für die Verflüssigung des Wasserstoffs müssen im Realfall mindestens 36 MJ/kg aufgewendet werden [Ewal87], [Stro87]. Für aktuelle mittelgroße Verflüssigungsanlagen sind sogar 48 MJ/kg elektrische Energie notwendig [Drei01], was die hohen Kosten für Flüssigwasserstoff erklärt.

2.1.3 Hydridspeicher

Bei Metallhydridspeichern wird Wasserstoff physikalisch in das Gitter von Metalllegierungen eingebunden [Sast98]. Dadurch erlauben Hydridspeichern eine weitgehend verlustfreie Speicherung über der Zeit. Bei der Hydrierung wird Wärme freigesetzt, die bei der Dehydrierung zugeführt werden muss. Die Dehydrierungstemperatur ist von der Legierung abhängig und liegt zwischen -70 °C und $+700\text{ °C}$ [Buch82]. Niedertemperturhydridspeicher sind durch die Verwendung von Titan und seltenen Metallen verhältnismäßig kostenintensiv.

Hydridspeicher besitzen mit bis zu **7,5 MJ/l** [Pomm00] eine hohe volumetrische Energiedichte, die jene von Flüssigwasserstoffsystemen übertrifft. Jedoch haben sie durch das hohe Gewicht der Metalllegierungen eine geringe massespezifische Energiedichte im Vergleich zu anderen Wasserstoffspeichersystemen. Derzeit bekannte

Metallhydride können höchstens 1,8 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Legierung) Wasserstoff speichern [Drei01]. Mittelfristig sind Speicher zu erwarten, die bis zu 3 Gew.-% Wasserstoff bezogen auf das Systemgewicht aufnehmen, und haben damit eine massespezifische Energiedichte von **3,5 MJ/kg** [Büng01].

Da Hydridspeicher Verunreinigungen im Wasserstoff zurückhalten, die langfristig die Speicherfähigkeit reduzieren, ist möglichst reiner Wasserstoff erforderlich. Ein Nm³ (etwa 100 g) reiner Wasserstoff, der für Hydridspeicher geeignet ist, kostet derzeit 2,50 DM [Mitteilung HDW].

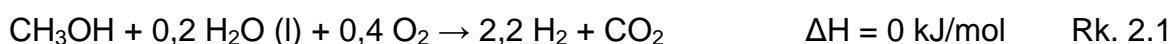
Der Einsatz von Hydridspeichern scheint für Fahrzeuge wegen des hohen Gewichtes und den hohen Kosten ausgeschlossen, dagegen werden sie für Nischenanwendungen, wie z. B. U-Boote mit Brennstoffzellenantrieb in Serie eingesetzt [Pomm00].

2.2 Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen

2.2.1 Methanol

Methanolreformer sind bereits in mehreren Prototypen von Brennstoffzellenfahrzeugen eingebaut worden, z. B. in den Fahrzeugen NECAR 3 und NECAR 5 der DaimlerChrysler AG. Langfristig hat der Methanolreformer in Verbindung mit Brennstoffzellen eine starke Konkurrenz durch die direkte Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) [Groß98]. Die verwendete Dampfreformierung setzt ein Methanol/Wassergemisch bei über 150 °C um und benötigt zusätzliche Wärmeenergie. Das System zur Gaserzeugung ist verhältnismäßig aufwendig [Frie98]. Es besteht aus Tank, Verdampfer, Methanolreformer, Katalytbrenner (für die Erwärmung des Reformers) und CO-Oxidator, der das entstehende Kohlenmonoxid weiter umsetzt.

Bezogen auf den freigesetzten Wasserstoff hat Methanol bei der Dampfreformierung eine theoretische Energiedichte von 22,5 MJ/kg. Jedoch ist der Prozess endotherm, so dass in jedem Fall Energie verbraucht wird. Bei einem realen autothermen Prozess nach



bei dem alle auftretenden Energieverbräuche für die Reformierung eingerechnet sind [Schü98], hat Methanol Energiedichten von **16,5 MJ/kg** und **13,0 MJ/l** (ohne Reformer).

Der grundsätzliche Nachteil der Methanolreformierung ist die Emission von klimarelevantem Kohlendioxid und der Restanteil von Kohlenmonoxid im Wasserstoff, der zur schleichenden Zerstörung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen führt, die wegen ihrer hohen Leistungsdichte in Fahrzeugen verwendet werden [Ledj95]. Brennstoffzellen-Fahrzeuge mit Methanol-Reformer sind lediglich „Near Zero Emission Vehicles“, da sie CO_2 emittieren. Die Vorteile von Methanol-Brennstoffzellen-Fahrzeugen gegenüber Brennstoffzellen-Fahrzeugen mit Wasserstofftanks sind die größere Reichweite der Fahrzeuge und die Nutzbarkeit der vorhandenen Versorgungsinfrastruktur [Isen95]. Methanol hat weiter den Nachteil, dass es toxisch ist und sich anders als viele andere flüssige Kraftstoffe in beliebigem Verhältnis mit Wasser mischt und so bei Unfällen Grundwasserschäden anrichten kann. Außerdem ist es korrosiv.

2.2.2 Konventionelle Benzin- und Dieselkraftstoffe

Zum Betrieb von Brennstoffzellen müssen konventionelle Benzin- und Dieselkraftstoffe zu Wasserstoff umgewandelt werden. Wie bei der Methanolreformierung entstehen neben Wasserstoff auch CO_2 und Kohlenmonoxid. Das Kohlenstoff-Wasserstoff-Verhältnis liegt ungünstiger als bei Methanol, daher sind die CO_2 -Emissionen bezogen auf den freigesetzten Wasserstoff ungünstiger. Als Kraftstoffe sind nur schwefelarme Benzin- und Dieselkraftstoffe geeignet, weil gasförmige Schwefelverbindungen im Wasserstoff die Brennstoffzelle schädigen [Ledj98].

Den Prototypen eines kompakten Reformers für Fahrzeuge beschreibt [Doct00]: Er hat eine Lastwechseldauer von 2 s und eine Lastspreizung von 1 : 10. Er besteht aus einer Mischzone für die Verdampfung des Kraftstoffs und die Vermengung mit Wasserdampf und Luft, einem elektrisch beheizten Katalysator und einem nachgeschalteten unbeheizten Katalysator. Das Katalysatorvolumen beträgt 0,5 l für die Reformierung eines Benzinäquivalents für eine Brennstoffzellenleistung von $10 \text{ kW}_{\text{el}}$.

Die Energiedichte von Benzin- oder Dieselkraftstoff, der zu Wasserstoff reformiert wird, beträgt **theoretisch 34 MJ/kg** bzw. **25 MJ/l**, wenn eine partielle Oxidation mit anschließendem CO-Shift und einer 100 %-igen Umsetzung angenommen werden. Reale Werte sind bislang nicht verfügbar.

Die Reformierung von konventionellen Kraftstoffen wird vor allem als Übergangslösung für hocheffiziente Brennstoffzellenfahrzeuge entwickelt, solange regenerative Energien und deren Speicherung teurer als konventioneller Kraftstoff sind. Außerdem kann die Versorgungsinfrastruktur mit Benzin oder Diesel weitergenutzt werden

(allein in den USA beträgt der Investitionswert der Raffinerie- und Tankstelleninfrastruktur 200 Mrd. US-\$ [Ledj98]).

2.3 Wasserstofferzeugung durch Reaktion chemischer Elemente und Metallhydride mit Wasser

2.3.1 Übersicht

Metalle und Metallhydride zersetzen Wasser zu Wasserstoff, wenn ihr chemisches Normalpotential negativer als das von Wasserstoff ist. Dazu gehören alle Metalle der I. - IV. Hauptgruppe, das Halbelement Silizium und einige Metalle der Nebengruppen. In neutraler Umgebung bilden nur Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. deren Hydride mit Wasser oder Wasserdampf hinreichend schnell Wasserstoff, die anderen Metalle lösen sich nur in saurer und / oder alkalischer Lösung. Metalle und Hydride, die zur chemischen Wasserstofferzeugung geeignet sind, müssen für die technische Anwendung folgende Bedingungen erfüllen:

- Das Metallgewicht muss bezogen auf die erzeugte Wasserstoffmenge möglichst gering sein,
- der Verbrauch von Nebenprodukten muss sich insgesamt auf Wasser beschränken,
- als Endprodukt muss neben Wasserstoff ein möglichst wasserfreies Metalloxid entstehen.

Das von Metallen und Metallhydriden zersetzte Wasser verbraucht sich im Betrieb. Daher ist es sinnvoll, wenn das bei der energetischen Umsetzung in einer Brennstoffzelle oder einem Motor entstehende Wasser wieder dem chemischen Wasserstoffspeicher zur Verfügung gestellt wird, so dass für den Betrieb des Fahrzeugs im Wesentlichen kein Wasser verbraucht wird. Ein solches Verfahren ist z. B. bei [OCon80] (S.3.26) beschrieben: Hier wird aus dem Abgas eines Wasserstoffmotors Wasser auskondensiert, das für die Wasserstoffentwicklung aus Lithiumhydrid verwendet wird.

Tabelle 2.3 vergleicht die theoretischen Energiedichten von chemischen Verbindungen und Metallen, die mit Wasser reagieren und dabei Wasserstoff freisetzen, bezogen auf den unteren Heizwert des freigesetzten Wasserstoffs.

Tabelle 2.3: Netto-Energiedichten von Metallen und Metallhydriden, die in wässriger Lösung Wasserstoff freisetzen, bei 100%-iger Stoffumsetzung

Ausgangsstoff	Reaktionsgleichung für die Wasserstofferzeugung	Energiedichte bezogen auf		
		Ausgangsstoff [MJ/kg]	Endprodukt [MJ/kg]	Mittelgewicht [MJ/kg]
Li	$\text{Li} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	17,1	5,0	11,0
Na	$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	5,2	3,0	4,1
Be	$\text{Be} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	26,7	5,6	16,1
Mg	$\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	9,9	4,1	7,0
Ca	$\text{Ca} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$	6,0	3,2	4,6
Al	$\text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \frac{3}{2} \text{H}_2$	13,3	4,6	9,0
Si	$\text{Si} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2$	17,1	8,0	12,6
Fe	$\text{Fe} + \frac{4}{3} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{3} \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{4}{3} \text{H}_2$	5,7	4,2	4,9
Zn	$\text{Zn} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4 + 2 \text{H}_2$	7,3	3,6	5,5
LiH	$\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$	30,4	10,0	20,0
NaH	$\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$	10,0	6,0	8,0
CaH ₂	$\text{CaH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2$	11,4	6,5	9,0
NaBH ₄	$\text{NaBH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_2 + \text{NaBO}_2$	25,4	14,6	20,0
NaAlH ₄	$\text{NaAlH}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 4 \text{H}_2$	17,8	8,1	13,0

2.3.2 Alkalimetalle und Alkalimetallhydride

Lange Zeit war nur Lithiumhydrid, das von allen Alkalimetallhydriden die höchste Energiedichte zur Wasserstofferzeugung besitzt, zur technischen Wasserstofferzeugung bekannt. Es wird in Sonderfällen (z. B. Befüllung von Wetterballonen oder Betrieb von militärischen Funkanlagen [Döhr71]) verwendet. Einem Masseneinsatz von Lithiumhydrid stehen entgegen: Die hohe Brennbarkeit, das geringe Vorkommen von Lithium (die geschätzten, wirtschaftlich gewinnbaren Lithium-Vorräte belaufen sich weltweit auf ca. 1,1 Mio. t [Kipp88]) und die damit verbundenen hohen Kosten². Die Verwendung von Lithium bzw. Lithiumhydrid als Massenbrennstoff würde ein aufwendiges „low-loss-Recycling“ erfordern, um die Kosten zu reduzieren.

Wesentlich kostengünstiger³) ist Natriumhydrid, allerdings hat es gegenüber Lithiumhydrid eine wesentlich höhere Reaktivität, was besondere Schutzmaßnahmen für die

² Industriepreis für Lithiumbarren (1993): 72 \$/kg [Kirk1595]; für Lithiumhydrid (1992): 72 \$/kg [Kirk1395], damit ist Wasserstoff, der aus Lithiumhydrid erzeugt wird, spezifisch kostengünstiger als aus reinem Lithium erzeugter

³ Preis für Natriumhydrid (1992): 15 \$/kg [Kirk1395]

Lagerung bedeutet und eine geregelte Wasserstoffentwicklung erschwert [Kirk1395], [Ull1389]. Die US-amerikanische Firma Powerball hat ein Verfahren für die Nutzung von Natriumhydrid zur Wasserstoffherzeugung entwickelt: Das Natriumhydrid ist in tischtennisballgroßen Kugeln luftdicht verpackt, die in einem Wasserstoffgenerator automatisch geöffnet und mit Wasser in Kontakt gebracht werden.

Aus den Alkalihydriden entstehen im Wasser gelösten Alkalihydroxide. Die Anhydride Li_2O und Na_2O bilden sich nicht in wässrigen Lösungen, da sie in Wasser instabil sind, und sofort wieder Hydroxide bilden. Damit wird immer zusätzliches Wasser für die Hydroxide verbraucht.

Die Alkalimetalle selbst werden in der Technik nicht zur Wasserstoffherzeugung genutzt, weil sie luftdicht gelagert und transportiert werden müssen [Kirk1395], [Ull1389], was ihre Handhabung erschwert.

2.3.3 Erdalkalimetalle und Erdalkalimetallhydride

Beryllium erscheint durch das geringe molare Gewicht und durch seine chemischen Eigenschaften als Energiespeicher für die Wasserstoffgewinnung ideal. Es hat von allen Metallen die höchste Energiedichte, Tabelle 2.3. Es ist durch Passivierung der Oberfläche mit einer Oxidschicht an (feuchter) Luft nahezu unbegrenzt haltbar. Die Passivität der Oberfläche lässt sich durch verdünnte Laugen leicht aufheben, wobei sich Wasserstoff bildet. Das Reaktionsprodukt ist gelatinöses, in Basen lösliches β -Berylliumhydroxid mit hohem Wassergehalt, das durch Sieden der Lösung als schwerlösliches α -Berylliumhydroxid ($\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ausfällt [Schr63]. Die weitere Entwässerung zu Berylliumoxid (BeO) gelingt erst durch Erhitzen des Hydroxids auf 400°C [Holl95].

Beryllium ist ein sehr seltenes Element. Der Beryllium-Anteil des Gesteins auf der Erdoberfläche beträgt nur 4 - 6 ppm, dadurch ist es sehr teuer: Der Industriepreis für Beryllimpulver lag 1992 bei 615 US-\$/kg [Kirk0492].

Beryllium ist hochtoxisch. Zwar ist metallisches Beryllium durch seine Passivität an sich ungiftig, jedoch werden seine wasserlöslichen Salze vom Körper aufgenommen [Schr63], [Kimm66].

Aufgrund seiner schweren Verfügbarkeit, der teuren Herstellung und seiner Giftwirkung ist es als Energiespeicher für Massenanwendungen ausgeschlossen. Denkbar sind Sonderanwendungen, z. B. in der Raumfahrt.

Magnesium ist für die Wasserstofferzeugung interessant, weil es unter normalen Umgebungsbedingungen stabil ist und ohne besondere Schutzmaßnahmen gelagert werden kann. Außerdem besitzt es eine relativ hohe Energiedichte und ist in ausreichenden Mengen zu angemessenen Preisen (Weltmarktpreis: 0,40 \$/kg) verfügbar. Die Energiedichte ist im Vergleich zu Aluminium oder Silizium deutlich geringer.

Die Verwendung von **Calciumhydrid** [Kirk1395], [Ull1389] zur Wasserstofferzeugung ist seit Anfang des 20. Jahrhunderts unter dem Namen „Hydrolith“-Verfahren bekannt [Arde16]. Der Vorteil von Calciumhydrid gegenüber den meisten anderen Metallhydriden ist die verhältnismäßig hohe Reaktionsträgheit, die ein gefahrloses Hantieren an Luft erlaubt und eine genaue Regelung der Wasserstofferzeugung erlaubt.

Die Zersetzung von Wasser durch Calciumhydrid wird derzeit zum Betrieb von Mini-Brennstoffzellen erprobt [Lain99].

2.3.4 Boro- und Aluminohydride

Alkaliborohydride (Alkaliboranate) und Alkalialuminohydride (Alkalialanate) zersetzen Wasser und eignen sich zur Wasserstofferzeugung [Kirk1395]. Sie können spezifisch sehr hohe Wasserstoffmengen freisetzen, Tabelle 2.3. Unter Kostengesichtspunkten sind nur Natriumboranat (NaBH_4) und Natriumalanat (NaAlH_4) interessant.

Bei der Reaktion von Natriumborohydrid mit Wasser entsteht hydratreies Natriummetaborat NaBO_2 . Das hat den Vorteil, dass bei der oxidierenden Nutzung des erzeugten Wasserstoffs stöchiometrisch mehr Wasser entsteht, als für die Umwandlung des Natriumboranats notwendig ist, so dass eine Wiedergewinnung des notwendigen Wassers aus dem Abgas der Wasserstoffnutzung mit einfachen Mitteln möglich ist. Dagegen hat Natriumalanat einen hohen Wasserverbrauch, weil hydratreiches Natriumaluminiumhydroxid $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ entsteht, das ein hohes spezifisches Gewicht hat.

Alkalialanate reagieren sofort mit Wasser und sind feuchtigkeitsempfindlich [Holl94]. Für ein kleines, portables und für den militärischen Gebrauch entwickeltes Brennstoffzellensystem (30 - 60 W) wurde Natriumalanat zur Wasserstofferzeugung verwendet [Lind84]; der Wasserstoff wird in einem Kipp'schen Apparat erzeugt.

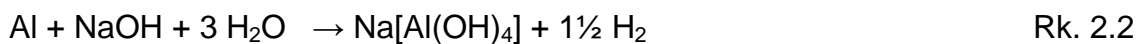
Von der US-amerikanischen Firma Millennium Cell werden aktuell Wasserstoffgeneratoren auf der Basis von Natriumboranat für mobile Anwendungen entwickelt [Anon00]. Natriumboranat hat den Vorteil, dass es mit Wasser erst in Gegenwart eines Edelmetallkatalysators reagiert, [Ame100] und damit in Wasser gelöst transpor-

tiert und gespeichert werden kann. Jedoch sinkt durch die Auflösung in Wasser die Energiedichte beträchtlich: So hat eine wässrige Lösung mit 35 Gew.-% **Natriumboranat** nur noch Energiedichten von **8,4 MJ/kg** und **9,2 MJ/l** [Ame200].

2.3.5 Aluminium

Aluminium ist wegen seiner hohen Verfügbarkeit und seiner hohen Energiedichte als Energieträger interessant. Es eignet sich auch für die elektrochemische Energiewandlung in Aluminium-Luft-Zellen. Aluminium ist in ausreichender Menge in der Natur vorhanden, die Produktionskapazität liegt hoch.

Aluminium wird von pH-neutralem Wasser nicht angegriffen, weil es durch eine Oxidschicht auf der Oberfläche passiviert ist. Die Passivierung wird durch Amalgam aufgehoben, so dass Aluminium dann auch von Wasser zersetzt wird. Ohne Amalgam zersetzt Aluminium Laugen nach



zu Wasserstoff. Geeignete Laugen sind Kaliumhydroxid- oder Natriumhydroxid-Lösungen, Lithiumhydroxid ist ungeeignet, weil seine Aufnahmefähigkeit für Aluminat zu gering ist [Katr82]. Die optimale Betriebstemperatur beträgt 60 – 80 °C [Stan90]. Die verbrauchte Lauge wird regeneriert, indem Aluminiumtrihydroxid in Form von Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$ auskristallisiert [Behr83]:



Das führt zu einem hohen Wasserverbrauch und zu einem Endprodukt mit hohem Gewicht. Der Wasserverbrauch könnte reduziert werden, indem die Lauge bei Temperaturen über 102°C [Ull0195] unter Ausscheidung von Boehmit $\text{AlO}(\text{OH})$ regeneriert wird. Allerdings ist selbst dann der Wasserverbrauch immer noch höher als die Wassermenge, die beim Oxidieren des freigesetzten Wasserstoffs entsteht. Der Wasserverbrauch kann minimiert werden, wenn wasserfreies Korund Al_2O_3 auskristallisiert. Jedoch kristallisiert Korund aus wässrigen Lösungen erst bei ca. 350°C [Neuh65], [Ull0195]. Damit die Lauge bei 350 °C nicht verdampft, muss der Systemdruck über 165 bar liegen, so dass die Kristallisation von Korund in mobilen Anwendungen nicht geeignet erscheint.

Einen Generator zur Wasserstoffherstellung mittels Aluminium zum Einsatz in Fahrzeugen stellt [Stan90] vor: Er hat eine Masse von 290 kg, ein Volumen von 340 l und setzt aus einer „Tank“-Füllung Aluminium 7 kg Wasserstoff frei. Die Systemenergie-

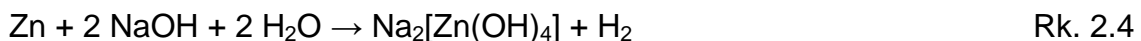
dichten betragen demnach **2,9 MJ/kg** und **2,5 MJ/l** (mit frischer „Tank“-Füllung). Damit hat ein Transporter mit 2,4 t Gesamtgewicht eine Reichweite über 600 km. Nach 300 km muss Wasser nachgetankt werden. Die verbrauchte Lauge wird in einem Kristallisator unter Ausfällen von Hydrargillit regeneriert.

Die technische Wasserstofferzeugung mittels Aluminium unter Einsatz von Amalgam [Seo88] ist wegen der Quecksilberdämpfe, die im Wasserstoff enthalten sind und nur mit extrem hohem Aufwand restlos entfernt werden können, für mobile Anwendungen nicht geeignet.

Die theoretische Energiedichte von Aluminium, das zur Wasserstofferzeugung genutzt wird, ist unter Berücksichtigung des hohen Endproduktgewichts für mobile Anwendungen gering, Tabelle 2.3.

2.3.6 Zink

Zink kann zur Wasserstofferzeugung dienen. Von pH-neutralem Wasser wird Zink nicht angegriffen, da es von einer schützenden Hydroxidschicht umgeben ist. Dagegen zersetzt Zink, wie Aluminium, Laugen nach



zu Wasserstoff. Bei der Zersetzung in basischen Lösungen geht Tetrahydroxo-Zinkat $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ in Lösung, aus dem die Lauge wiedergewonnen werden kann. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Die Lauge wird umgewälzt, auf einer rauen Keramikfläche setzt sich Zinkhydroxid $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aus der übersättigten Lösung ab [Döhr71], [Eule82]. Daneben werden noch geringe Mengen von $\text{K}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ abgeschieden.
- Zinkhydroxid wird durch Konzentrationssteigerung und Übersättigen der Lösung ausgefällt, wobei ein zusätzliches Zinkblech als Opferanode ein Konzentrations-element erzeugt [Hube72].
- Die verbrauchte Alkalilauge wird durch den Zusatz von Calciumhydroxid regeneriert [Viel65].

Durch die geringe Energiedichte, Tabelle 2.3, ist die Wasserstofferzeugung aus Zink für mobile Anwendungen ungeeignet.

2.4 Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium

2.4.1 Physikalische Eigenschaften von Silizium

Silizium liegt unter normalen Umgebungsbedingungen als „ α -Silizium“ vor, das dunkelgraue, stark glänzende Kristalle bildet. Die Kristallstruktur entspricht der kubischen Diamantstruktur. Der Abstand zwischen zwei Siliziumatomen beträgt 2,352 Å. Die elektrische Leitfähigkeit ist bei Raumtemperatur gering und nimmt mit steigender Temperatur zu. Mit einer Mohs-Härte von 7 (Vickershärte 10,2 GPa) ist es so hart wie Quarz. Silizium gehört zu den Halbmetallen, weist aber in vielen Eigenschaften Ähnlichkeiten mit Metallen auf. Es hat ein Atomgewicht von 28,08 g/mol und eine massespezifische Dichte von 2,329 g/cm³ bei 300 K.

2.4.2 Chemische Eigenschaften von Silizium

Wegen der Oxidschicht auf der Oberfläche von elementarem Silizium ähnelt das chemische Verhalten von Silizium in wässrigen Lösungen dem Verhalten von Siliziumdioxid [Schr63]. Daher ist es gegen Luft, Feuchtigkeit und Säuren geschützt, und somit gut lagerfähig. So wirken die meisten oxidierenden Reagenzien erst ab 200°C auf Silizium ein. In Wasser löst sich Silizium nach



praktisch nicht, weil es durch die Oxidschicht passiviert ist [Ull0598].

Heiße Hydroxid- und Alkalikarbonatlösungen lösen Silizium unter Wasserstoffbildung auf, wobei Natron- und Kalilauge bzw. Natrium- und Kaliumkarbonat am stärksten wirken, und bereits bei Raumtemperatur Silizium deutlich angreifen.

2.4.3 Sicherheit und Toxikologie von Silizium

Silizium-Legierungen mit einem Silizium-Anteil über 70 % stellen durch die passivierende Oxidschicht keine Gefahr für die Umwelt dar. Ferrosiliziumlegierungen mit 30 – 70 % Silizium bilden beim Kontakt mit Wasser Wasserstoff, weil sich durch den hohen Eisenanteil Ferrosilicide bilden, die keine Passivierungsschicht aufbauen.

In elementarer Form ist Silizium toxikologisch völlig unbedenklich. Jedoch können unerwünschte Beimengungen zu technischem (metallurgischen) Silizium eine Gefährdung darstellen. Früher verwendetes technisches Silizium enthielt Spuren von Arsen, das an feuchter Luft oder in Wasser den hochgiftigen Arsenwasserstoff bildet

[Teed20]. Heute setzt sich Technisches Silizium folgendermaßen zusammen [Hopp93], alle Angaben in Gewichts-%:

Si	mind. 98 %	Ti	0,06 % bis 0,09 %
Fe	0,35 % bis 0,45 %	C	0,02 % bis 0,04 %
Al	0,20 % bis 0,25 %	B	25 ppm bis 35 ppm
Ca	0,05 % bis 0,10 %	P	15 ppm bis 25 ppm

Von diesen Bestandteilen ist nur Phosphor als toxikologisch kritisch einzustufen. Phosphor bildet nur in verdünnten Laugen das giftige⁴) Gas Phosphorwasserstoff (Monophosphan PH₃):



In konzentrierten Laugen entstehen gelöstes Phosphat und Wasserstoff:

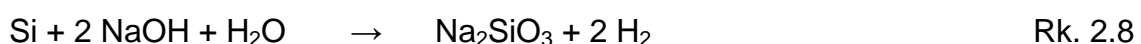


Aufgrund der geringen Konzentration von Phosphor in metallischem Silizium und der Entstehung von Phosphorwasserstoff nur bei schwachen Laugekonzentrationen stellt Phosphor bei der nachfolgend dargestellten Nutzung keine Gefährdung dar.

2.4.4 Bekannte Verfahren zur Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium

Die Wasserstoffdarstellung mit Hilfe von Silizium und alkalischen Lösungen wurde schon Anfang des 20. Jahrhunderts unter den Namen „Schuckert“- und „Silicol“-Verfahren bekannt [Arde16], [Blum11]. Stationäre Anlagen mit einer Leistung von 42 g(H₂)/s [Anon19], [Teed20] und fahrbare Anlagen mit einer Leistung von 11 g(H₂)/s wurden entwickelt [Sand11]. Der Wasserstoff wurde vor allem für die Befüllung von Luftschiffen und Ballonen verwendet.

Bei diesen Verfahren entsteht der Wasserstoff nach Rk. 2.8 bei der Zersetzung von Silizium durch Natronlauge und Wasser. Dabei verbraucht sich die Lauge, und es entsteht wasserlösliches Natriumsilikat Na₂SiO₃:



⁴ Der MAK-Wert von Phosphorwasserstoff liegt bei 0,1 ppm.

Eine **Anlage** zur Wasserstofferzeugung nach dem „Silicol“-Verfahren erläutert Weaver [Weav20] genauer: Sie besteht aus einem Tank zur Erzeugung der Natronlauge, dem Wasserstoffgenerator und einem Gaswäscher. Das gekörnte Silizium wird kontinuierlich in den Gaserzeuger nachgefüllt [Anon19]. Dabei kann es auch über eine Druckleitung mit einem Wasserstrom zugeführt werden [Gmel27]. Für die Erzeugung von 42 g(H₂)/s sind 22 kW Rühr- und Pumpleistung notwendig [Teed20]. Bezogen auf den spezifischen Heizwert des freigesetzten Wasserstoffs (5.040 kW) ergibt sich ein Anlagenwirkungsgrad von 99,56 %.

Als **Silizium** ist vor allem metallisches Silizium (über 95 % Reinheitsgrad) oder Ferrosilizium mit einem mindestens 75-prozentigen Silizium-Anteil geeignet. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei 80- bis 90-prozentigem FeSi am höchsten ist [Weav20]. Bei Silizium-Gehalten über 90% wird die Reaktionsgeschwindigkeit wieder kleiner, weil das Silizium dann in kristalliner Form vorliegt [Weav20]. Die Wasserstoffausbeute fällt sehr stark, wenn der Silizium-Gehalt unter 75% liegt, bei 50-prozentigem Ferrosilizium beträgt die Wasserstoffausbeute nur noch 1/8 des theoretischen Wertes [Weav20]. Das verwendete Silizium liegt von feingekörnt bis in etwa walnussgroßen [Schu30] Brocken vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Korngröße des Siliziums ab [Weav20]. Der Umsetzungsgrad des eingesetzten Siliziums ist unabhängig von der Korngröße und liegt bei 95,5% [Weav20].

Die **Temperatur** hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen großen Einfluss. Unterhalb von 60 °C ist die Reaktion sehr träge. Der Betriebstemperaturbereich liegt zwischen 90 °C und 150 °C. Eine Temperaturerhöhung von 100°C auf 110°C bewirkt eine Steigerung um 50% [Weav20].

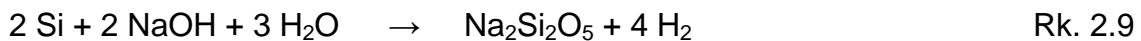
Die meisten Prozesse arbeiten bei Umgebungsdruck. Deshalb ist die Regelung der Wasserstofferzeugung sehr aufwendig, weil die Temperatur unterhalb von 100 °C bleiben muss. Systeme, die über dem Normaldruck arbeiten, können auch bei höheren Temperaturen betrieben werden [Soci28].

Zum Anfahren der Anlage wird die bei der Auflösung von festem Natriumhydroxid in Wasser entstehende Wärme genutzt, um eine 60 - 80°C warme Lauge zu erzeugen, die in den Gasreaktor gelangt. Um im Reaktor schneller auf die angestrebte Betriebstemperatur zu kommen, kann dem Silizium auch Aluminium beigemischt werden [Cons10], [Weav20]. Das Aluminium bildet mit Alkalilauge bereits bei Raumtemperatur Wasserstoff und setzt dabei eine hohe Reaktionswärme frei. Die Betriebs-

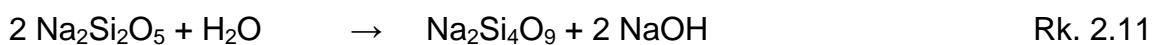
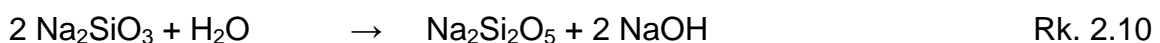
temperatur wird ohne äußere Wärmezufuhr durch die freigesetzte Wärme bei der Siliziumzersetzung und eine geregelte Wasserzufuhr konstant gehalten.

Als **Lösungsmittel** wird beim „Silicol“-Verfahren eine 30- bis 40-prozentige Natronlauge verwendet. Am stärksten löst sich Silizium in 7-molarer Natronlauge (entspricht 280 g(NaOH)/l) [Bard76]. Statt Natronlauge können auch andere Alkalilaugen genutzt werden. Da sie mit höheren Kosten als Natronlauge verbunden sind, schied ihr Einsatz in der Praxis bislang aus.

Der **Laugenverbrauch** liegt bei den bekannten Verfahren zwischen 2 kg NaOH [Sand11] und 0,6 kg NaOH [Schu30] bezogen auf 1 kg Si. Für den „Silicol“-Prozeß wird ein Natronlaugerverbrauch von 1,6 kg(NaOH)/kg(Si) genannt [Teed20]. Er liegt 12 % über dem stöchiometrischen Wert nach:

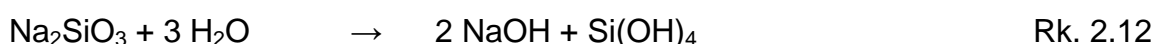


Der Laugeverbrauch ist sehr stark von der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lauge- menge abhängig. Je länger eine Regenerationsphase der mit Natriumsilikat gesättigten Lauge ist, umso geringer ist der NaOH-Verbrauch. Dies zeigt sich z. B. darin, dass Verfahren, bei denen große Siliziumkörner, die durch ein kleines Oberflächen- Volumen-Verhältnis träge reagieren, verwendet werden, einen geringen Laugever- brauch haben [Schu30]. Die Regeneration der Lauge ist ein schrittweiser Prozess, bei dem das Natriumsilikat unter Laugenabspaltung und Wasserverbrauch zu was- serlöslichen Mehrfachsilikaten koagulierte:



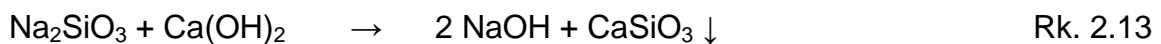
Temperaturen über 150 °C beschleunigen diesen Vorgang [Jaub33]. Da die in Rk. 2.10 und Rk. 2.11 vorliegenden Silikate noch wasserlöslich sind, verläuft der Hydro- lysevorgang relativ schnell, so dass bei allen bekannten Verfahren der Laugenver- brauch unterhalb des stöchiometrischen Wertes von 2,86 kg NaOH pro 1 kg Si liegt, wenn die Lauge nach Rk. 2.8 verbraucht wird.

Ein Teil des Natriumsilikats regeneriert bei geringen Laugekonzentrationen unter Ab- spaltung von Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ zu Natronlauge, wobei Wasser verbraucht wird:



Die Regeneration der Lauge nach Rk. 2.12 ist jedoch viel langsamer als der Laugeverbrauch bei der Wasserstofferzeugung nach Rk. 2.8, so dass bei dieser Art der Wasserstofferzeugung immer mit einem hohen Verbrauch an Lauge zu rechnen ist.

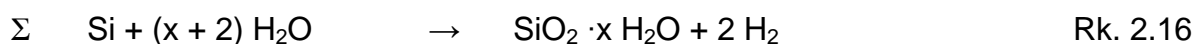
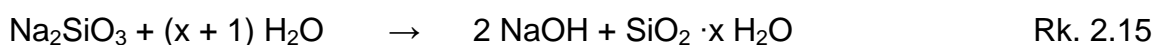
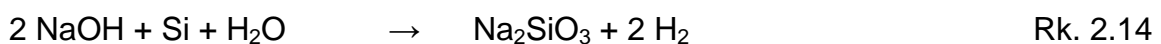
Weitere Verbesserungen bei der Laugeregeneration werden durch die Zugabe von Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erreicht [Sack10], [Cons08]. Dabei wird das gelöste Natriumsilikat Na_2SiO_3 unter Abscheidung von unlöslichem Calciumsilikat CaSiO_3 wiederaufbereitet:



Die Reaktion Rk. 2.13 wird bei der Entkieselung von Bauxit für die Aluminiumgewinnung großtechnisch genutzt [Gins64].

2.4.5 Schlussfolgerungen

Wesentlicher Nachteil der bekannten Verfahren ist, dass außer Silizium auch die Lauge selbst oder Zusatzstoffe wie Kalk oder Metalle verbraucht werden. Damit sind immer zusätzliche, z. T. sehr hohe Betriebskosten verbunden. Auch das Gewicht der als Abfallstoffe vorliegenden Endprodukte ist hoch. Selbst unter der Annahme, dass die Regeneration der Lauge durch sehr lange Verweilzeiten vollständig gelingt, wird bei den Randbedingungen der bekannten Verfahren sehr viel Wasser verbraucht, das in das dabei entstehende Kieselgel eingebunden wird. Dabei laufen die folgenden Reaktionen ab:



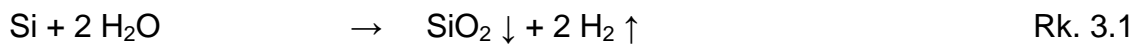
Der Wasserverbrauch x liegt bei technisch realistischen Verweildauern mindestens bei $x = 0,5$. Dann bilden sich innerhalb von Sekunden bis Minuten Kieselgele mit der Summenformel H_2SiO_3 [Holl96]. Kieselgele sind von einer Hydrathülle umgeben, wodurch weiteres Wasser gebunden wird. Kieselgele fallen nur unterhalb eines bestimmten pH-Wertes aus. Daher sind sehr geringe Laugenkonzentration notwendig, bei denen allerdings die Wasserstoffentwicklung zu langsam ist, um technisch genutzt zu werden. Alternativ wird die verbrauchte Lauge verdünnt oder angesäuert, wodurch wieder Wasser oder Säure als Zusatzstoffe verbraucht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle bekannten Verfahren bezogen auf den gewonnenen Wasserstoff mit einem zu hohen Gewicht verbunden sind, um in mobilen Systemen zur Wasserstoffgewinnung eingesetzt zu werden. Durch den Verbrauch von Nebenprodukten sind außerdem die Betriebskosten zu hoch.

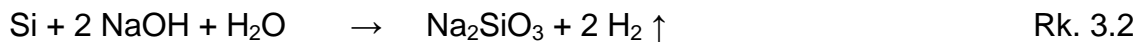
3 Technisch nutzbare Verfahren zur Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Silizium ohne Laugenverbrauch

3.1 Zielsetzung und Motivation

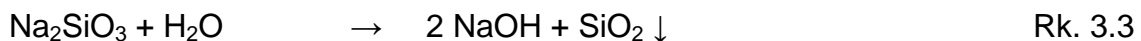
Der Nachteil der bekannten Verfahren zur Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Silizium ist, dass sie Lauge und viel Wasser oder Zusatzstoffe wie Kalk verbrauchen. Daher soll in dieser Arbeit ein Verfahren untersucht werden, bei dem in der Summe nach Rk. 3.1 außer Silizium nahezu nur Wasser verbraucht wird:



Diese Reaktion ist jedoch für die technische Wasserstoffherzeugung zu langsam. Daher entsteht der Wasserstoff nach Rk. 3.2 aus wässrigen Alkalilauge-Lösungen (z. B. Natronlauge, NaOH) und Silizium:



Das dabei entstehende Alkalisilikat (z. B. Natriumsilikat, Na_2SiO_3) wird in einem zweiten Prozessschritt nach Rk. 3.3 wieder zu Lauge unter Ausfällung von kristallinem, wasserfreiem Siliziumdioxid, z. B. Quarz und Cristobalit, regeneriert:



Der zweite Prozessschritt wird im folgenden anhand der vorliegenden Literatur genauer untersucht, und mit dem ersten Prozessschritt zu einem Gesamtverfahren nach Rk. 3.1 synthetisiert, so dass die Lauge im Gesamtverfahren wie ein Katalysator wirkt. In Kapitel 3.2.2 wird diskutiert, welche festen SiO_2 -Modifikationen entstehen.

Die Motivation, dieses Verfahren zu untersuchen, besteht darin, dass Silizium dann im Vergleich mit anderen bekannten Wasserstoffspeichern und -herzeugungsverfahren den besten Kompromiss aus Kosten, Energiedichte, Emissionsfreiheit, Toxizität und Sicherheit / Handhabung darstellt, Bilder 3.1 und 3.2.

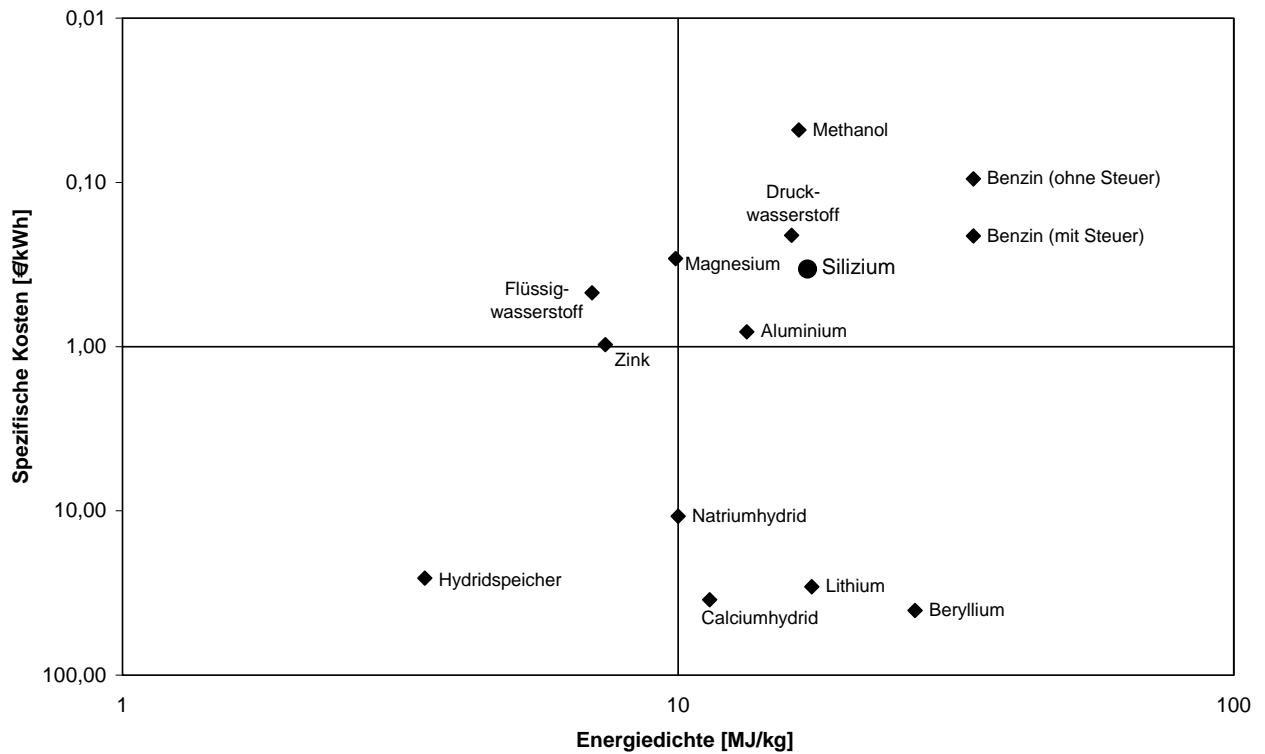


Bild 3.1: Energieträger zur Wasserstoffspeicherung und –erzeugung im Kosten-Energiedichte-Vergleich (**doppeltlogarithmisch**); Stand Si-Weltmarktpreis: 09/2002

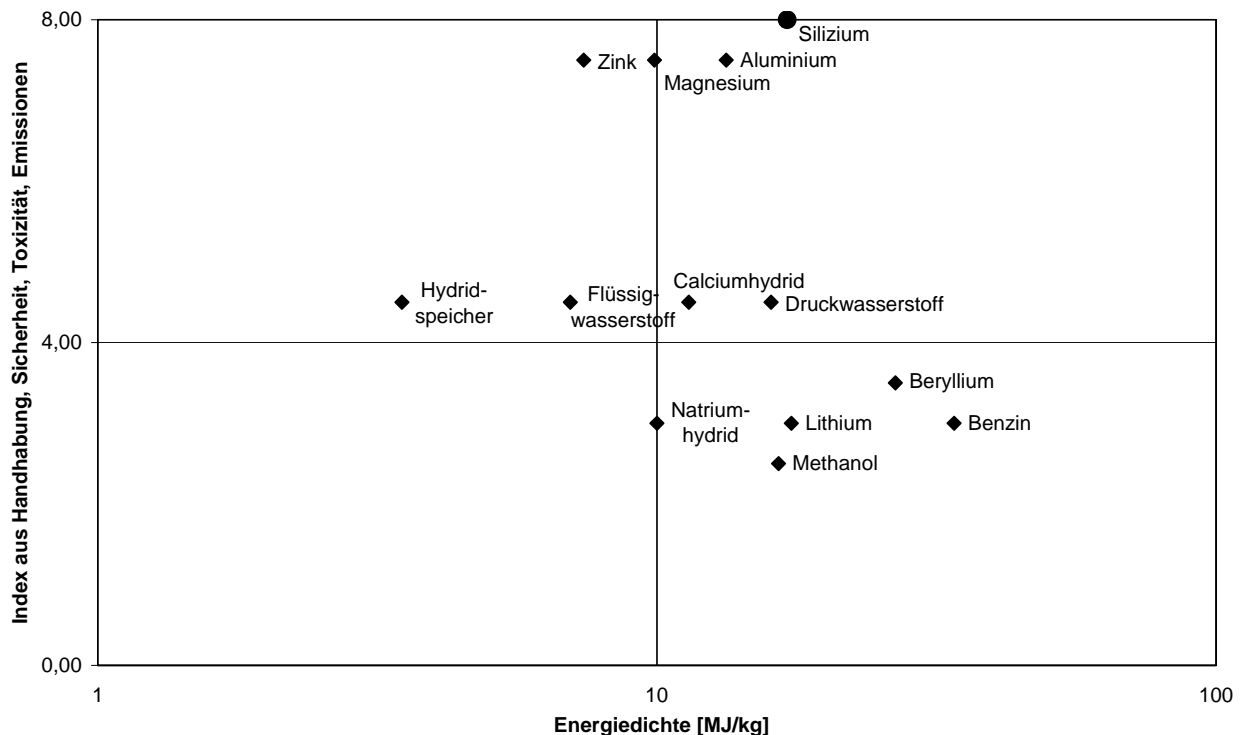


Bild 3.2: Energieträger zur Wasserstoffspeicherung und –erzeugung im Handhabungs-Energiedichte-Vergleich (**einfachlogarithmisch**)

Der „Index aus Handhabung, Sicherheit, Toxizität und Emissionen“ berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$I = i_{\text{Handhabung}} + i_{\text{Sicherheit}} + i_{\text{Toxikologie}} + i_{\text{Emission}}$$

Gl. 3.1

Den einzelnen Teilindizes sind Werte zwischen 0 und 2 zugeordnet, Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Ermittlung der Teilindizes für Gl. 3.1

	0 Punkte	1 Punkt	2 Punkte
Handhabung	Transport nur in Druckbehältern oder unter Luftabschluss	Transport nur in geschlossenen Behältern	Offener Transport möglich
Sicherheit	Selbstentzündlich oder explosiv	Brennbar	Unbrennbar
Toxizität	Hochtoxisch	Toxisch	Untoxisch
Lokale Emissionen	Ja		Nein

3.2 Kristallisation von Quarz aus alkalischen Lösungen

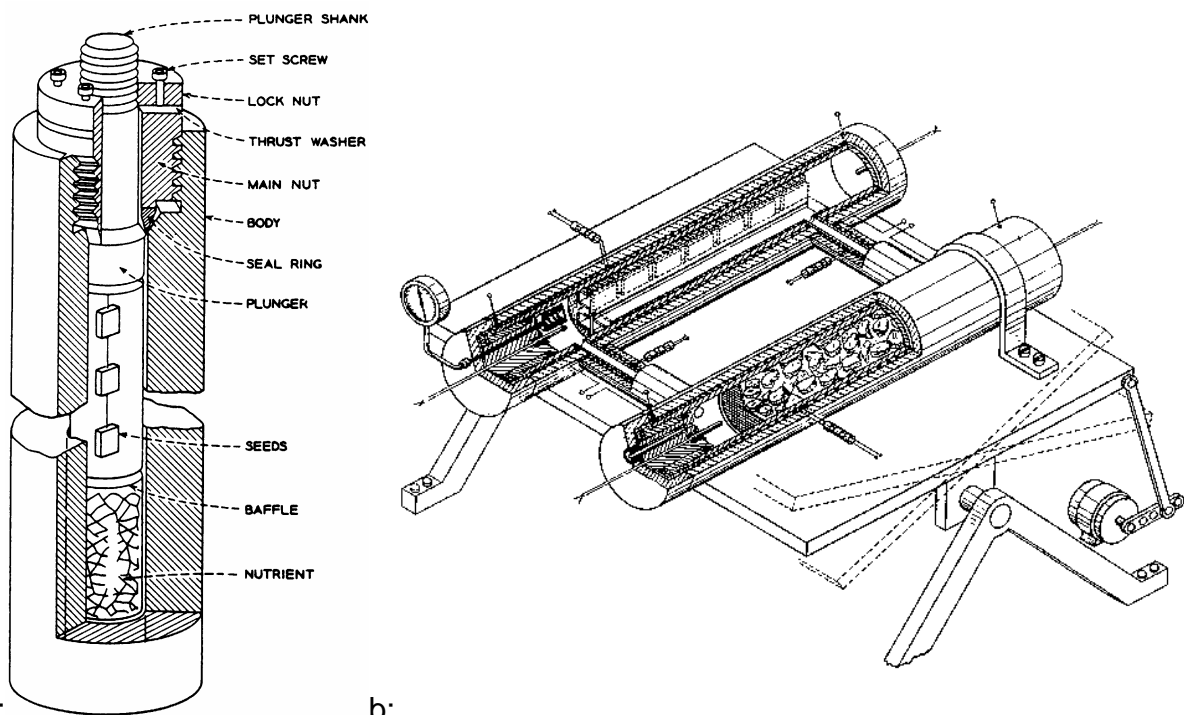
3.2.1 Technische Nutzung der Quarzkristallisation

Die Kristallisation von Quarz aus alkalischen Lösungen wird in Form der synthetischen Quarzherstellung seit dem Jahr 1958 technisch betrieben [Laud59]. Dabei werden Quarzsand oder Kieselglas als Nährmasse aufgelöst und Quarz-Einkristalle auskristallisiert.

Die synthetischen Quarzkristalle entstehen in Hochdruck-Autoklaven, Bild 3.3a. In dem Autoklaven liegt am Boden die Nährmasse (Nutrient), die über ein Strömungshindernis (Baffle) von der Kristallisationszone getrennt ist, in der Keime (Seeds) aufgehängt sind, an denen die Kristalle aufwachsen. Das Strömungshindernis (Baffle) ist eine Lochplatte und reduziert den Strömungsquerschnitt auf 10 - 20%, um einen höheren Temperaturgradienten zwischen Nährmasse und Kristallisationszone zu erreichen. In der Regel wird die Zirkulation der Lauge durch thermische Diffusion zwischen dem wärmeren und dem kälteren Teil im Autoklaven erreicht. Eine mechanisch erzwungene Zirkulation der Lauge ist in Doppelautoklaven realisiert, in dem die beiden Autoklavenhälften auf einer mechanisch angetriebenen Wippe montiert sind [Eite66], Bild 3.3b.

Die Autoklaven bestehen aus kohlenstoffarmen Stahlsorten (z. B. 4140) [Kirk2197]. An den Innenwänden bildet sich eine korrosionshemmende Schutzschicht aus dem Eisen-Natrium-Silikat Acmit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$) [Laud62], wenn als Lösungsmittel Natronlauge oder gelöstes Natriumkarbonat verwendet werden [Laud59]. Die Pas-

sivierung entsteht nicht, wenn ausschließlich Kalilauge- oder Kaliumcarbonat-Lösungen verwendet werden.



a: b:
Bild 3.3: Autoklaven für die hydrothermale Quarzherstellung; a: mit Diffusionszirkulation [Beal94]; b: mit Zwangszirkulation [Eite66]

Die Quarzsynthese erfolgt bei Temperaturen zwischen 250 °C und über 400 °C, und Drücken, die abhängig von der Maximaltemperatur von 340 bar bis 1.400 bar reichen. Die Temperaturdifferenz zwischen Nährmasse und Kristallisation beträgt 50 K bis 200 K. Normalerweise ist die Nährzone die wärmere Seite, jedoch tritt in der Nähe des kritischen Punkts von Wasser eine Löslichkeitsanomalie aufgrund der Dichteanomalie des Wassers auf, so dass die Kristalle stärker als die Nährmasse erwärmt werden müssen. Bei Drücken über 800 bar wird die Löslichkeitsanomalie umgangen [Matz69]. Um solch hohen Drücke zu erhalten, werden die Autoklaven bei Umgebungstemperatur zu 80 - 85 % mit Flüssigkeit gefüllt [Laud59]. Im überkritischen Bereich ($T > 374$ °C) liegt eine quarzgesättigte gasförmige Lösung vor. Als Lösungsmittel werden Natriumhydroxid- oder Natriumkarbonat-Lösungen mit Konzentrationen zwischen 0,5 und 1,5 mol/l verwendet [Laud61].

Die Kristallwachstumsrate von synthetischem Quarz ist stark von der Kristallebene abhängig. Sie beträgt bis zu 5 mm/Tag in der Basis-[0001]-Ebene [Laud62]. Bei der technischen Hydrothermalsynthese liegt sie bei ca. 1 mm / Tag, nach Laudise [Laud61] sind bei Natronlaugekonzentrationen über 0,5 mol/l Wachstumsraten bis zu 4 mm/Tag praktikabel. Die Wachstumsrate wächst

- annähernd linear mit der Temperaturdifferenz, weil die Übersättigung ebenfalls linear mit der Temperaturdifferenz wächst [Kirk2197],
- annähernd linear mit dem Befüllungsgrad des Druckbehälters (bei Temperaturen bis 345 °C) [Laud59],
- der absoluten Kristallisationstemperatur [Laud61],
- Zusammensetzung und chemischem Verhalten des Lösungsmittels [Laud61],
- mit abnehmender Durchlässigkeit des Strömungshindernisses [Laud61],
- mit Richtung und Art der Keime (Wachstum vor allem in Richtung der Basal- (Grund-) ebene) [Laud61].

Die Erhöhung der Natronlauge-Konzentration von 0,5 mol/l auf 1,5 mol/l [Laud59] führt zu

- einer erhöhten Wachstumsrate,
- einer geringeren Selbst- und Wandnukleation,
- der Bildung einer Glasphase am Gefäßboden.

3.2.2 Kristallisationsmechanismen von Quarz und Siliziumdioxid-Anhydriden

Im System Siliziumdioxid-Wasser stellen Löslichkeit und Kristallisation zwei voneinander getrennt zu betrachtende Vorgänge dar. Im Gegensatz zu den meisten leichtlöslichen Salzen, wie z. B. Kochsalz, die in der selben Form kristallisieren, in der sie in Lösung gegangen sind, ist das Siliziumdioxid-Wasser-System wesentlich komplexer, weil es mehrere verschiedene feste Modifikationen des Siliziumdioxids gibt.

Somit stellt sich bei der Kristallisation von Siliziumdioxid aus übersättigten wässrigen Lösungen die Frage, welche der festen Siliziumdioxidformen ausgeschieden wird. Wie bereits in Kapitel 2 dargestellt, haben alle festen Siliziumdioxidformen unterschiedliche Löslichkeiten. Die Aktivierungsenergie für einen Kristallisationsprozess ist für alle wasserfreien Modifikationen gleich hoch, jedoch unterscheiden sich die Endenergieniveaus voneinander [Dove94], Bild 3.4.

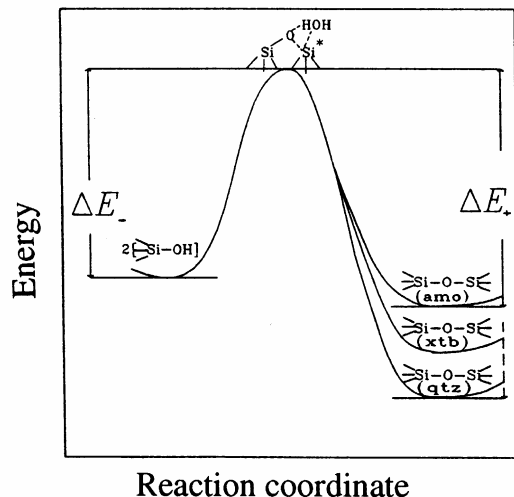


Bild 3.4: Aktivierungsenergie und Energieniveaus bei der Ausfällung wasserfreier Siliziumdioxid-Modifikationen [Dove94]

Die Erfahrung zeigt, dass aus Stoffsystemen, die in mehreren Modifikationen auftreten, meist die Formen kristallisieren, die sich bei den entsprechenden Randbedingungen im metastabilen Zustand befinden. Dies gilt auch für wässrige Lösungen, die mit gelöstem Siliziumdioxid übersättigt sind. Allen Beobachtungen zufolge fällt immer die SiO_2 -Phase aus, die sich gerade im Übersättigungsbereich befindet [Coll78]. Dies soll anhand von Bild 3.5 erläutert werden, auf dem die Löslichkeiten von Quarz, Cristobalit und amorphem Kieselglas über der Temperatur aufgetragen sind. Die Löslichkeiten sind für pH-neutrales Wasser dargestellt, doch lassen sich die Zusammenhänge qualitativ auch auf alkalische Lösungen übertragen. Beispielhaft wird eine Lösung, die 700 ppm gelöstes SiO_2 enthält, betrachtet (horizontale Linie). Unterhalb der Temperatur T_1 , etwa $160\text{ }^\circ\text{C}$, ist die Lösung mit allen drei Siliziumdioxidformen übersättigt, es fällt jedoch nur amorphes Kieselglas (*Silica*) aus, weil dessen Sättigungskurve dem Übersättigungszustand am nächsten ist. Zwischen Temperatur T_1 und Temperatur T_2 , etwa $245\text{ }^\circ\text{C}$, kristallisiert nur Cristobalit, weil die Sättigungsgrenze der amorphen Kieselsäure unterschritten ist und die Sättigungskurve von Cristobalit die nächstliegende ist. Oberhalb von Temperatur T_2 kristallisiert nur noch Quarz aus. Eine mögliche Begründung für dieses Kristallisationsverhalten ist, dass die jeweilige metastabile Modifikation die größte Keimbildungsgeschwindigkeit besitzt [Kleb90]. Der tatsächliche physikalische Hintergrund für dieses Verhalten ist jedoch nicht geklärt.

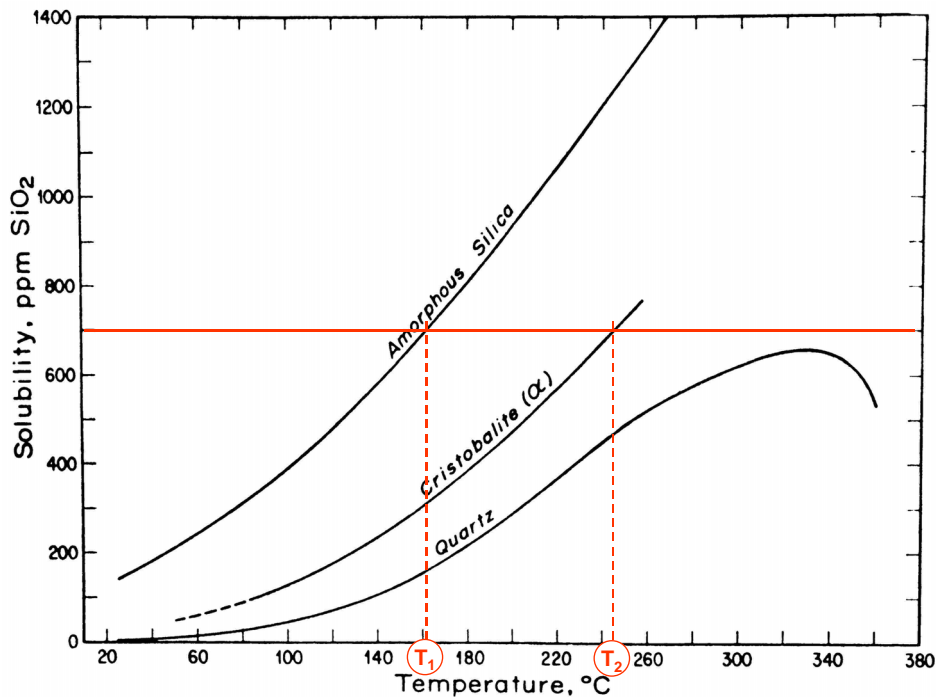


Bild 3.5: Kristallisation durch thermische Übersättigung im Temperatur-Löslichkeitsdiagramm von Quarz, Cristobalit und amorphem SiO_2 in Wasser (pH = 7) [Coll78]

In der Literatur genannte experimentelle Untersuchungen zeigen, dass alle metastabilen wasserhaltigen Siliziumdioxid-Modifikationen, also Kieselgel, Kieselgel, Opal und andere, nur bis 200 °C aus der Lösung abgeschieden werden, darüber entstehen die kristallinen Anhydride des Siliziumdioxids [Iler79], [Köni06]. Dieser Sachverhalt resultiert aus den Bildungsenthalpien der Gitterstrukturen von amorphem und kristallinem Silizium. Damit sich Siliziumdioxid als α -Quarz in einem eng gepackten Gitter ausscheiden kann, muss dem System viel Energie zur Verfügung stehen [Smit63].

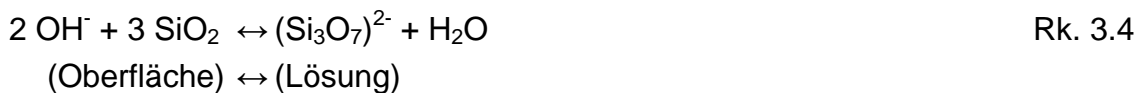
Beim Erhitzen auf Temperaturen über 200 °C wandeln sich die metastabilen Siliziumdioxidphasen durch Selbstauflösung und anschließende Rekristallisation in Quarz um [Dove94], [Iler79], weil Quarz die energetisch stabilste Siliziumdioxidphase ist. Die Anwesenheit von Alkalien beschleunigt den Vorgang [Hofm26].

In pH-neutralem Wasser gelöste Alkalihalogenide, wie NaCl oder KCl steigern das Quarzwachstum, jedoch erhöht sich die Rate im Vergleich zu Alkalilaugen nur um wenige Prozent [Hos181], [Hos281].

In größeren Mengen als in neutralem Wasser kristallisiert Quarz beim Abkühlen von alkalischen Lösungen, die auch schwache Säuren, wie Kohlensäure oder Borsäure enthalten können [Köni06]. Allerdings führt die Anwesenheit von Karbonationen (CO_3^{2-}) in alkalischen Lösungen zu geringerem Kristallwachstum und einer höheren

Spontanausfällung, weil die Löslichkeit von Quarz in Alkalikarbonatlösungen nicht mehr so hoch wie in reinen Alkalilösungen ist [Laud61].

Bei hohen Alkalikonzentrationen kristallisiert Quarz aus gelösten Alkalisilikaten: Nach Tuttle und Friedmann [Tutt48] aus $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Lösungen und nach Laudise [Laud62] aus $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ -Lösungen. Das Kristallwachstum geschieht durch die Anlagerung von gelösten Silikationen auf der bestehenden Quarzoberfläche. In der Summe betrachtet ist die Quarzoberfläche mit der Lösung in folgendem Gleichgewicht [Laud62]:



Um das Gleichgewicht auf die linke Seite zu verschieben, müssen die OH^- -Ionen, die während des Anlagerungsvorgangs entstehen, entfernt werden. Ein schneller Abtransport der OH^- -Ionen von der Kristalloberfläche beschleunigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit.

3.2.3 Schlussfolgerung

Aus wässrigen Lösungen kristallisiert Quarz nur bei **Temperaturen über 200 °C** [Köni06], [Dove94], [Iler79], [Hofm26], **und** wenn die wässrige Lösung mit gelöstem **Quarz übersättigt** ist. Um die Übersättigung herbeizuführen, gibt es drei Möglichkeiten:

- Eine quarzgesättigte Lösung wird von noch höheren Temperaturen auf mindestens 200 °C gekühlt und überschreitet dabei die Sättigungsgrenze (Prinzip der **thermischen Übersättigung**).
- In Wasser gelöstes **Alkalisilikat wird auf mindestens 200 °C erhitzt**. Dabei kristallisiert Quarz, weil der Anteil von SiO_3^{2-} -Ionen in Alkalisilikatlösungen auch bei Temperaturen weit unterhalb von 200 °C wesentlich höher als die Quarzlöslichkeit über 200 °C ist. Das Alkalisilikat kann z. B. durch Auflösen von Silizium in Alkalilauge bei Temperaturen unterhalb von 200 °C erzeugt werden.
- Quarzhaltige alkalische Lösung wird bei mindestens 200 °C mit Wasser **verdünnt**, da mit abnehmendem Alkaligehalt die Löslichkeit von Quarz abnimmt.

3.3 Berechnung der Kristallisationsmechanismen

3.3.1 Zielsetzung und Berechnungsverfahren

Die Übersättigung beeinflusst wesentlich die Kristallisationsgeschwindigkeit. Durch Berechnungen sollen die einzelnen Kristallisationsmechanismen hinsichtlich der Quarzübersättigung in Abhängigkeit von Temperatur und Laugezusammensetzung untersucht werden.

Die **Übersättigung** ist hier und in den folgenden Kapiteln als **Differenz von Überlöslichkeit und Sättigung** ($\Delta S := S_{\ddot{u}} - S^*$) definiert.

Auf Basis der von Tuttle und Friedmann 1948 [Tutt48] experimentell bestimmten Löslichkeiten von Quarz in NaOH-Lösungen hat Smith [Smit63] eine empirische Sättigungskurve beim Siededruck der Lösung aufgestellt:

$$\log[S(\text{SiO}_2)] = 686 \cdot T^{-1} \cdot \log[M(\text{NaOH})] + 0,00142 \cdot T \quad \text{Gl. 3.2}$$

bzw.

$$S(\text{SiO}_2) = [M(\text{NaOH})]^{686/T} \cdot 10^{0,00142 \cdot T} \quad \text{Gl. 3.3}$$

mit

$S(\text{SiO}_2)$	Beladung des Wassers mit Quarz in Gew.-% [$100\% \cdot m_{\text{Quarz}}/m_{\text{Wasser}}$]
$M(\text{NaOH})$	Beladung des Wassers mit NaOH in $\text{mol}_{\text{NaOH}}/\text{kg}_{\text{Wasser}}$
T	Kelvintemperatur.

Aus dieser Gleichung ergibt sich die in Bild 3.6 dargestellte Sättigungskurve. Bis zu einer Beladung mit Natronlauge von $m(\text{NaOH}) = 3,64 \text{ mol/kg}(\text{H}_2\text{O})$ nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu, darüber fällt sie mit steigender Temperatur.

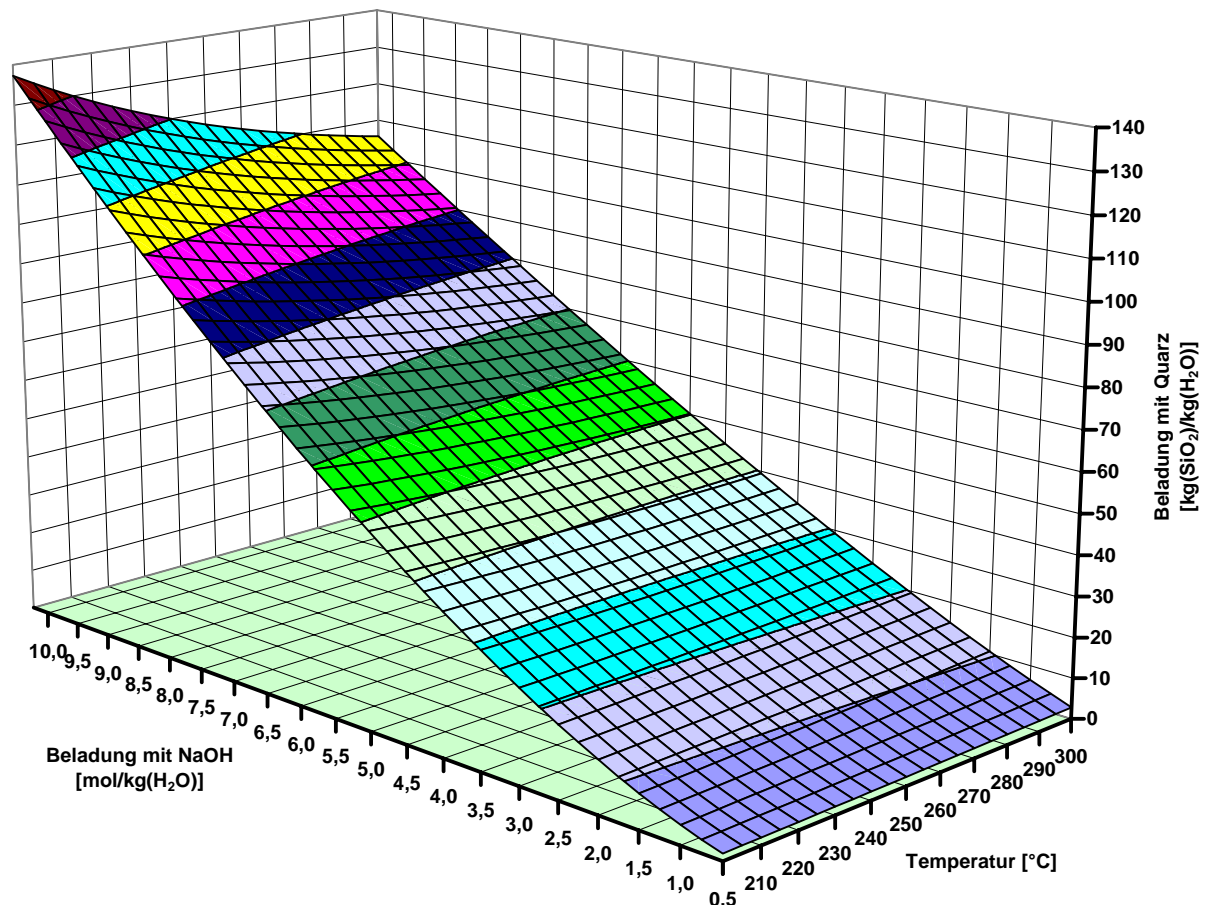


Bild 3.6: Sättigungskurve von Quarz in Natronlauge in Abhängigkeit des NaOH-Gehalts und der Temperatur zwischen 200°C und 300°C nach [Smit63].

In Tabelle 3.2 werden die Ergebnisse von Gl. 3.3 mit den in der Literatur genannten Werten experimenteller Untersuchungen verglichen. Da bei den beschriebenen Versuchen offenbar keine Drücke gemessen wurden, ist der Befüllungsgrad f des Druckbehälters angegeben. Der Befüllungsgrad f ist das Flüssigkeitsvolumen bezogen auf das Gesamtvolumen des Behälters abzüglich des Feststoffvolumens bei Standardtemperatur. Aus f kann indirekt auf den Druck im Behälter bei höheren Temperaturen geschlossen werden, das Verhalten von f über der Temperatur zeigt Bild 3.7 [Laud61]. In Tabelle 3.2 zeigt sich, dass Gleichung Gl. 3.3 mit den aus der Literatur bekannten experimentellen Ergebnissen bei niedrigen Befüllungsgraden ($f = 55\%$) und damit geringen Drücken des Druckbehälters sehr gut korreliert. Bei höheren Befüllungsgraden steigt der Druck im Behälter sehr stark an, hier ist auch die Abweichung zwischen experimentell bestimmten Werten und Rechenergebnissen hoch. Das bestätigt, dass Gleichung Gl. 3.3 ausschließlich für Drücke entlang der Sättigungsdampfdrucklinie gültig ist.

Tabelle 3.2: Vergleich von Gl. 3.3 mit aus der Literatur bekannten experimentellen Ergebnissen

(*): f = Füllungsgrad des Behälters mit Flüssigkeit

	T °C	m(NaOH) mol/kg	S(SiO ₂) Gew.-%	f (*) Vol.-%	Lit.
Experimentell: Nach Gl. 3.3:	250	0,32	1,15 1,24	55	[Laud62]
Experimentell: Nach Gl. 3.3:	250	1,61	10,64 10,33	55	[Laud62]
Experimentell: Nach Gl. 3.3:	250	2,58	20,13 19,17	55	[Laud62]
Experimentell: Nach Gl. 3.3:	250	3,87	33,68 32,62	55	[Laud62]
Experimentell: Nach Gl. 3.3:	320	0,51	2,7 3,19	80	[Laud62]
Experimentell: Nach Gl. 3.3:	300	0,50	2,13 2,84	80	[Laud59]
Experimentell: Nach Gl. 3.3:	330	0,50	2,26 3,26	80	[Laud59]
Experimentell: Nach Gl. 3.3:	400	0,50	2,43 4,45	80	[Laud59]

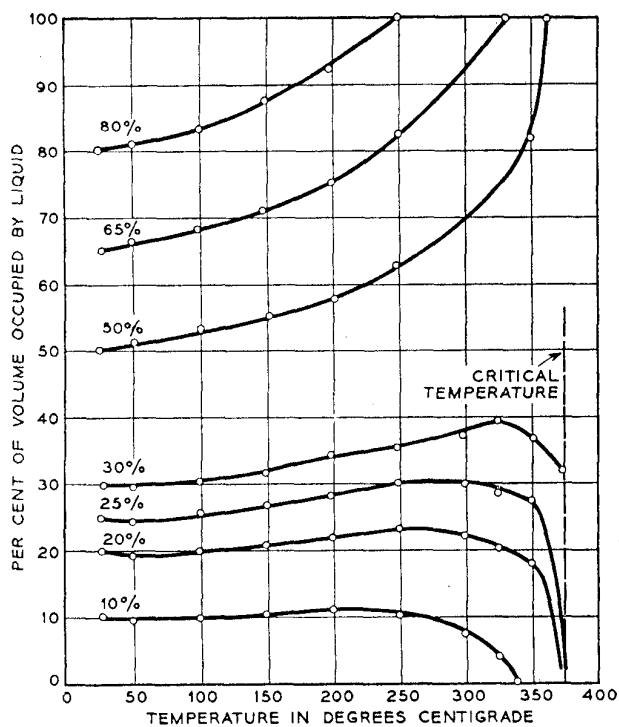


Bild 3.7: Behälterfüllungsgrad f über der Temperatur [Laud61]

Die Gleichung Gl. 3.3 stellt die Basis für die folgenden Berechnungen dar. Betrachtet werden NaOH-Beladungen zwischen 0,5 und 10 mol(NaOH)/kg(H₂O). Bei höheren Laugezusammensetzungen wird die Löslichkeit von Natronlauge in Wasser bei niedrigen Temperaturen überschritten, was für den hier vorgesehenen Einsatzfall nicht geeignet ist. Die Löslichkeit von Natronlauge [Mull93] beträgt bei 60 °C 43,5 mol(NaOH)/kg(H₂O) und bei 0 °C 10,5 mol(NaOH)/kg(H₂O). Damit sind Beladungen von 10 mol(NaOH)/kg(H₂O) bis knapp unter 0 °C möglich, ohne dass die Lauge ausflockt.

3.3.2 Betrachtung der thermischen Übersättigung

Bild 3.8 zeigt die nach Gl. 3.3 berechnete thermische Übersättigung von Lösungen, die jeweils von 250 °C, 275 °C und 300 °C auf 200 °C **abgekühlt** werden. Daraus wird ersichtlich, dass eine thermische Übersättigung durch Abkühlen nur bis zu einer maximalen Beladung von 3,75 mol(NaOH)/kg(H₂O) beim Abkühlen von 300 °C möglich ist. Bei höheren Beladungen führt Abkühlung zu einer Untersättigung. Die thermische Übersättigung nimmt mit der Temperaturdifferenz wesentlich zu.

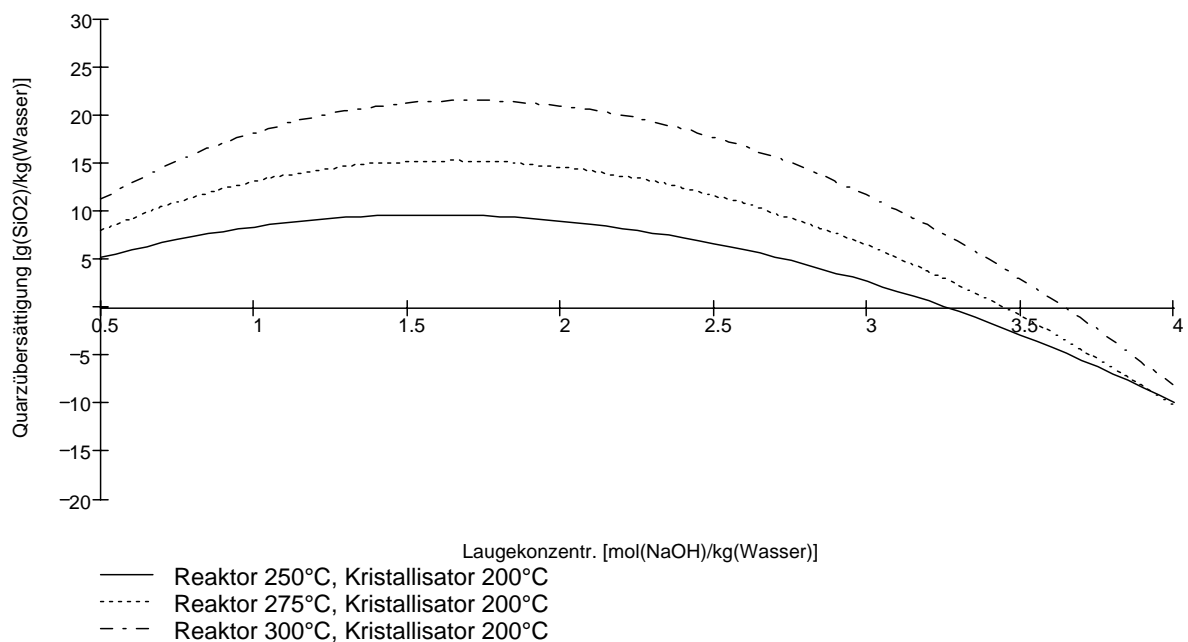


Bild 3.8: Thermische Übersättigung einer Alkalilösung mit Quarz in Abhängigkeit der NaOH-Beladung beim Abkühlen von 250, 275 und 300 °C auf 200 °C, nach Gl. 3.3

Das Übersättigungsmaximum liegt je nach Temperaturdifferenz bei einer Laugebeladung zwischen 1,58 und 1,71 mol(NaOH)/kg(H₂O), Bild 3.9.

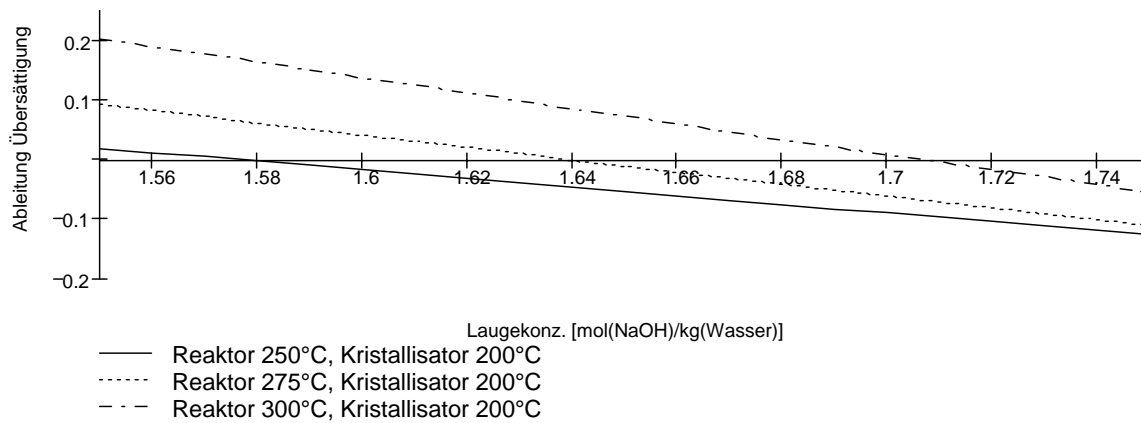


Bild 3.9: Ableitung der Übersättigungskurven aus Bild 3.8 zur Ermittlung der Übersättigungsmaxima

Bei Beladungen über $3,5 \text{ mol}(\text{NaOH})/\text{kg}(\text{H}_2\text{O})$ führt nach Gl. 3.3 die **Erwärmung** einer quarzgesättigten Lösung auf mindestens $200 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Übersättigung. Bild 3.10 zeigt die Übersättigungen bei Erwärmung der Lauge von $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ und $150 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Übersättigungen, die durch Erwärmen der Lösung entstehen, liegen um Größenordnungen höher als die Übersättigungen durch Abkühlen der Lösung. Eine möglichst hohe Temperaturdifferenz bewirkt eine entsprechend höhere Übersättigung: Die Erwärmung von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer 7-fach höheren Übersättigung, als die Erwärmung von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

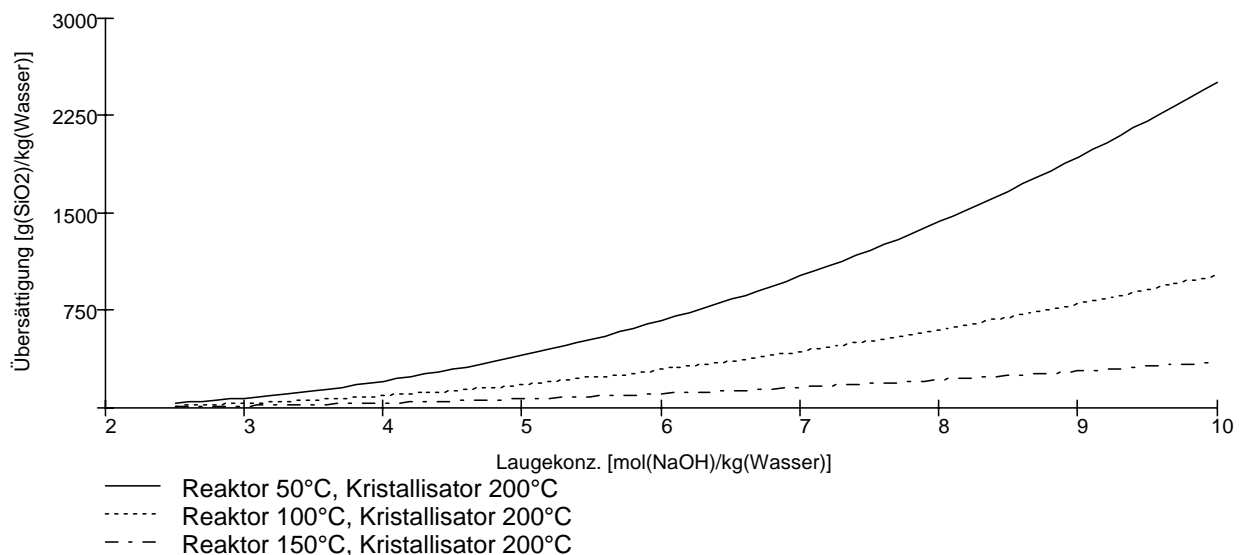


Bild 3.10: Thermische Übersättigung einer Alkalilösung mit Quarz in Abhängigkeit der NaOH-Beladung beim Erwärmen von 50 , 100 und $150 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$, nach Gl. 3.3

3.3.3 Betrachtung der Kristallisation durch Verdünnung mit Wasser

Die Verdünnung einer quarzgesättigten Lösung mit Wasser führt nach Gl. 3.3 unabhängig von der Temperatur zur Übersättigung, weil mit abnehmender NaOH-Bela-

derung die Quarzlöslichkeit ab und damit das Übersättigungsverhältnis bei jeder Temperatur zunimmt, Bild 3.6.

Da bei dem hier betrachteten Anwendungsfall für dieses Verfahren möglichst wenig Edukte verbraucht werden sollen, kann für die Verdünnung nur das Wasser genutzt werden, das vom Prozess verbraucht wird. In Bild 3.11 ist die Übersättigung dargestellt, die sich durch Absenken der NaOH-Beladung bei 250 °C um 10%, 20% und 30% durch Verdünnung einer gesättigten Lösung mit Wasser ergibt. Der Wert der Verdünnung in einem tatsächlichen Verfahren hängt von der tatsächlichen Laugezusammensetzung ab, und muss für jede Verfahrensführung neu berechnet werden. Daher stellen die in Bild 3.11 gezeigten Kurven nur einen ersten Anhaltswert dar.

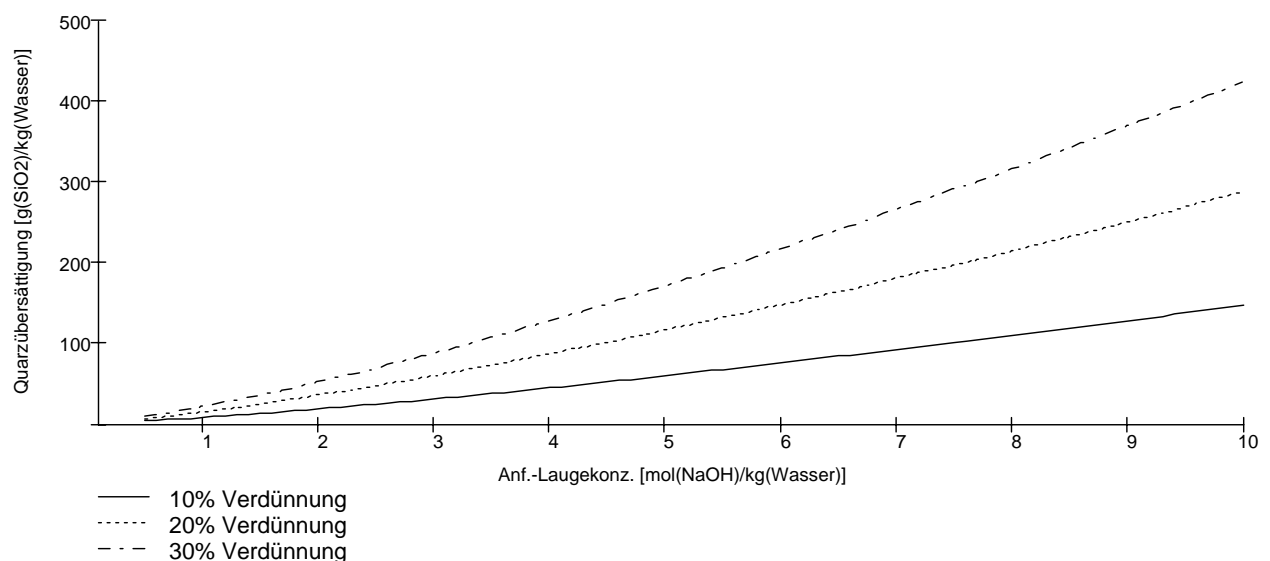


Bild 3.11: Übersättigung durch Absenken der NaOH-Beladung durch Verdünnen mit Wasser bei 250 °C

Die Absenkung der NaOH-Beladung durch Verdünnung führt insbesondere bei ursprünglich hohen NaOH-Beladung zu deutlichen Übersättigungen. Daher wird dieser Mechanismus bei den weiteren Betrachtungen mit berücksichtigt, da das benötigte Prozesswasser ohne großen technischen Aufwand einem ge- oder übersättigten Lösungsmittelstrom zugeführt werden kann.

3.4 Synthese der Einzelverfahren zu Gesamtverfahren

3.4.1 Grundlage

Aus den oben beschriebenen Kristallisationsmechanismen ergeben sich zwei mögliche Verfahrensabläufe zur Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe von Silizium, bei denen ausschließlich Quarz als Nebenprodukt entsteht. Die beiden möglichen Prozesskombinationen werden ausführlicher auf Basis von Gl. 3.3 berechnet.

Für die Berechnungen werden folgende **Annahmen** getroffen: Die höchste untersuchte Temperatur beträgt 250 °C. Der Systemdruck wird auf 50 bar festgelegt. Damit sind Temperaturspitzen bis 265 °C, die durch ungleichmäßigen Wärmeübergang bei der Beheizung auftreten können, abgedeckt, ohne dass Dampfblasen im System entstehen. Der Druck ist bei allen Berechnungen gleich hoch, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

Weiter werden die folgenden **Verluste** berücksichtigt: Wärmeverluste, Tabelle 3.3, entstehen durch die Zufuhr von Wasser und Silizium, die von Umgebungs- auf Prozess-temperatur erwärmt werden müssen, und die Abfuhr von laugehaltigem Quarzbrei, Wasserstoff und dem darin enthaltenen Wasserdampf. Für die Berechnung der Wasserdampfmenge im Wasserstoffstrom werden eine Temperatur von 200 °C und ein Druck von 50 bar angenommen; der Dampfgehalt beträgt dann 4,1 g(H₂O)/g(H₂), **Anhang A3.1**. Die mit dem Quarzbrei verlustig gehenden Wasser- und Laugenmengen beruhen auf der Annahme, dass der Brei zu 60 Vol.-% aus Kristallen und zu 40 Vol.-% aus Lauge besteht. Damit ergeben sich die in Tabelle 3.4 dargestellten Verlustmassenströme. Die mit dem Quarzkristallbrei abgeführte Lauge ist von der Laugezusammensetzung abhängig, die wiederum vom Verfahren selbst abhängt; sie wird in Tabelle 3.4 für die maximale Laugebeladung von 10 mol(NaOH)/kg(H₂O) angegeben. Weitere Verluste bleiben noch unberücksichtigt, sie werden in Kapitel 3.4.6 bei der detaillierten Beschreibung und Berechnung eines geeigneten Verfahrens betrachtet.

Tabelle 3.3: Übersicht der Wärmeverluste

Notwendige Wärme, um Prozesswasser von Umgebungstemperatur auf Kristallisator-temperatur zu erwärmen
Notwendige Wärme, um Silizium von Umgebungstemperatur auf die Temperatur des Zersetzungsapparats zu erwärmen
Verlustwärme im abgeführten Quarzkristallbrei (Kristalle und Wasser)
Verlustwärme im abgeführten Wasserstoff
Verlustwärme im Wasserdampf des Wasserstoffstroms

Tabelle 3.4: Stoffverluste bezogen auf 1 mol(H₂)/s

Wasser durch Dampfphase im Wasserstoffstrom	7,20 g/s
Im Quarzkristallbrei enthaltenes Wasser	4,30 g/s
Im Quarzkristallbrei enthaltene Lauge (bei 10 mol(NaOH)/kg(H ₂ O))	1,72 g/s

Im Folgenden werden der Behälter, in dem die Siliziumzersetzung und die Wasserstoffentstehung stattfinden, als **Zersetzungsapparat**, und der Raum, in dem die Kristallisation abläuft, als **Kristallisator** bezeichnet.

3.4.2 Autotherme Reformierung

Bei der Autothermen Reformierung läuft das Verfahren ohne zusätzliche Fremdenergie ab [Herb98]. Der Energiebedarf für die hohe Kristallisationstemperatur wird aus der Reaktionsenthalpie bei der Wasserstoffentstehung gedeckt. Daraus ergibt sich zwingend, dass die Temperatur bei der Wasserstoffentstehung mindestens so hoch wie bei der Kristallisation sein muss. Aufgrund von in der Praxis unvermeidlichen Wärmeverlusten müssen die hier berücksichtigten Wärmeverluste deutlich unter der freigesetzten Reaktionsenthalpie liegen.

Wie bereits in Bild 3.8 gezeigt, ist bei geringen Laugebeladungen eine möglichst hohe Temperaturdifferenz erforderlich, um die thermische Übersättigung auszunutzen, während bei hohen Laugebeladungen eine möglichst geringe Temperaturdifferenz sinnvoll ist.

Für ein autothermes Verfahren muss die beim Prozess freigesetzte Wärme größer als die aufgenommene Wärme sein, weil die im Zersetzungsapparat freigesetzte Reaktionsenthalpie die kältere Lösung aus dem Kristallisator erwärmen muss. Die zu klärende Fragestellung besteht darin, ob das überhaupt möglich ist.

Auf Bild 3.12 ist ein vereinfachtes Schema des Prozesses mit den zugehörigen Stoffströmen dargestellt. Wie zu erkennen ist, müssen die Laugezusammensetzung c , die zugehörige Wassermenge x , die Kristallisatortemperatur T_{Krist} und die Zulauf-temperatur y zum Kristallisator so bestimmt werden, dass die freigesetzte Reaktionswärme ausreicht, um den Prozess ohne Fremdenergie laufen zu lassen.

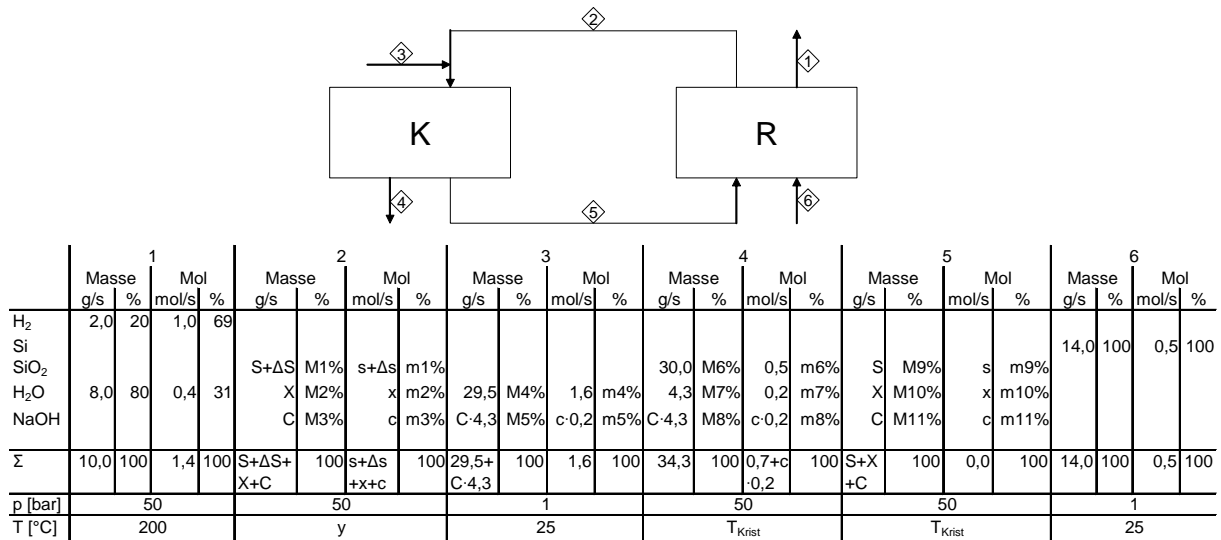


Bild 3.12: Prozessschema mit den zugehörigen Stoffströmen

Zuerst wird auf Basis von Gl. 3.3 berechnet, ob es möglich ist, bei geringen Laugezusammensetzungen die thermische Übersättigung durch Abkühlen des Lösungsmittelstroms auszunutzen. Dafür wird eine Zersetzungstemperatur von 250 °C und eine Kristallisatortemperatur von 200 °C angenommen. Nach Bild 3.8 liegt die für die thermische Übersättigung optimale Laugebelastung bei 1,58 mol(NaOH)/kg(H₂O). Weiter wird die Übersättigung durch Erhöhung des Wasseranteils berücksichtigt. In Bild 3.13 sind die erforderlichen Stoffströme und in Tabelle 3.5 die Berechnungsergebnisse der Wärmebilanz und der Sättigungen dargestellt. Die Berechnung ist im **Anhang A3.2** dokumentiert.

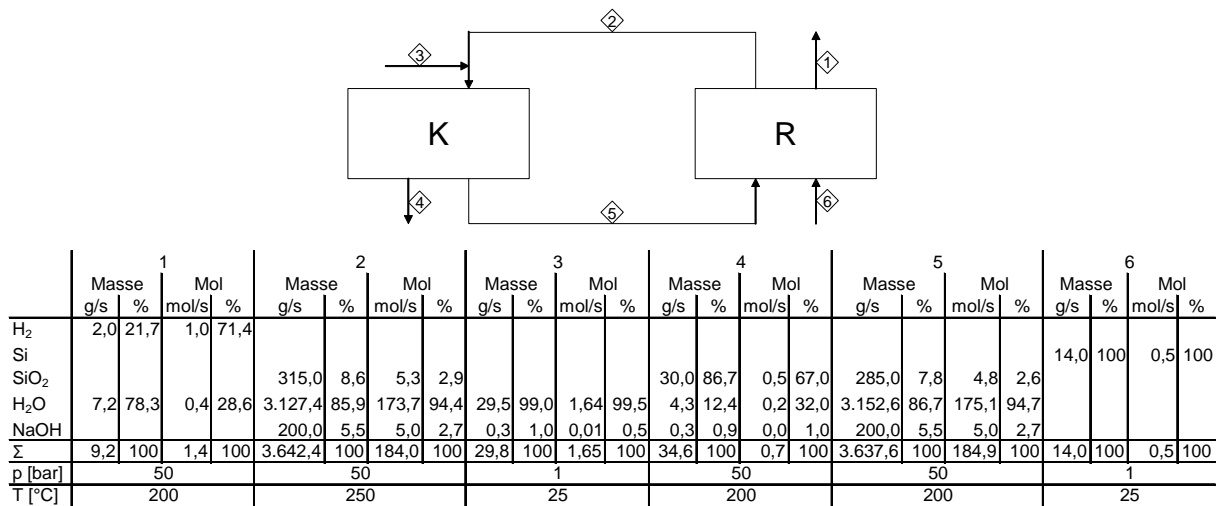


Bild 3.13: Stoffströme der autothermen Reformierung unter Ausnutzung der thermischen Übersättigung bei einer NaOH-Beladung von 1,58 mol(NaOH)/kg(H₂O).

Tabelle 3.5: Wärmebilanz und Sättigungen der autothermen Reformierung unter Ausnutzung der thermischen Übersättigung bei einer NaOH-Beladung von 1,58 mol(NaOH)/kg(H₂O)

Wärmebilanz bezogen auf 1 mol H₂:

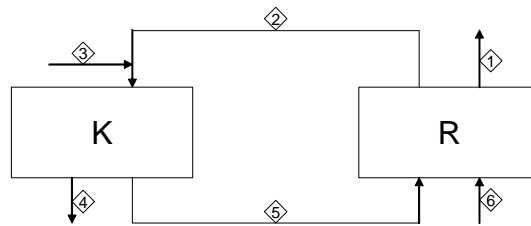
Notwendige Wärme, um benötigtes Wasser von 25 °C auf 250 °C zu erwärmen	- 25,5 kJ
Notwendige Wärme, um Silizium von 25 °C auf 250 °C zu erwärmen	- 2,2 kJ
Verlustwärme im abgeführten Quarzkristallbrei (Kristalle und Wasser)	- 7,5 kJ
Verlustwärme im abgeführten Wasserstoff	- 6,4 kJ
Verlustwärme im Wasserdampf des Wasserstoffstroms	- 3,1 kJ
Erforderliche Wärme, um Lösungsmittelstrom zu erwärmen	- 1.300 kJ
Freigesetzte Reaktionsenthalpie	+ 170 kJ
<u>Summe</u>	<u>-1.175 kJ</u>

Übersättigungen in g(SiO₂)/kg(H₂O) bezogen auf 1 mol H₂:

Thermische Übersättigung	9,59 g/kg
Übersättigung durch Verdünnung	1,23 g/kg
<u>Summe</u>	<u>10,83 g/kg</u>

Tabelle 3.5 zeigt, dass die Energiebilanz negativ ist. Ursache ist, dass aufgrund der geringen Laugebeladung die Sättigungsgrenze sehr niedrig liegt und ein hoher Lösungsmittelstrom erforderlich ist, dessen Erwärmung wesentlich mehr Energie benötigt, als durch die Reaktionsenthalpie freigesetzt wird. Das bedeutet, dass die **thermische Übersättigung durch Abkühlen nicht genutzt** werden kann.

Abschließend wird untersucht, ob eine autotherme Reformierung möglich ist, wenn eine hohe Laugebeladung gewählt wird, bei der ein geringerer Lösungsmittelstrom notwendig ist. Bei Beladungen über 3,7 mol(NaOH)/kg(H₂O) findet keine thermische Übersättigung durch Abkühlen mehr statt, vgl. Bild 3.8. Daher wird die Temperaturdifferenz zwischen Kristallisator und Zersetzungsapparat auf 10 K reduziert, um lediglich die in Tabelle 3.3 dargestellten und mögliche weitere Wärmeverluste zu kompensieren. Die Zersetzungstemperatur soll 225 °C betragen, die Kristallisator-temperatur beträgt dann 215 °C. Da der Lösungsmittelstrom mit der Laugebeladung abnimmt, wird der Berechnung eine Beladung von 10 mol(NaOH)/kg(H₂O) zugrunde gelegt. Die für diesen Verfahrensablauf berechneten Stoffströme und Wärmebilanzen sind in Bild 3.14 und Tabelle 3.6 dargestellt. Die Berechnung ist im **Anhang A3.3** dokumentiert.



	1				2				3				4				5				6			
	Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol	
	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%
H ₂	2,0	21,7	1,0	71,4																				
Si																								
SiO ₂					74,1	46,5	1,2	23,6					30,0	83,3	0,50	64	44,1	28,5	0,7	12,0	14,0	100	0,5	100
H ₂ O	7,2	78,3	0,4	28,6	61,0	38,2	3,4	64,7	29,5	94,5	1,64	97,4	4,3	11,9	0,24	31	86,2	55,7	4,8	78,1				
NaOH					24,4	15,3	0,6	11,7	1,7	5,5	0,04	2,6	1,7	4,8	0,04	5	24,4	15,8	0,6	9,9				
Σ	9,2	100	1,4	100	159,5	100	5,2	100	31,2	100	1,68	100	36,0	100	0,78	100	154,7	100	6,1	100	14,0	100	0,5	100
p [bar]	50				50				1				50				50				1			
T [°C]	200				225				25				215				215				25			

Bild 3.14: Stoffströme der autothermen Reformierung ohne Ausnutzung der thermischen Übersättigung bei einer NaOH-Beladung von 10 mol_{NaOH}/kg_{Wasser}

Tabelle 3.6: Wärmebilanz und Sättigungen der autothermen Reformierung ohne Ausnutzung der thermischen Übersättigung bei einer NaOH-Beladung von 10 mol(NaOH)/kg(H₂O)

Wärmebilanz bezogen auf 1 mol H₂:

Notwendige Wärme, um benötigtes Wasser von 25 °C auf 225 °C zu erwärmen	- 27,5 kJ
Notwendige Wärme, um Silizium von 25 °C auf 225 °C zu erwärmen	- 2,0 kJ
Verlustwärme im abgeführten Quarzkristallbrei (Kristalle und Wasser)	- 8,2 kJ
Verlustwärme im abgeführten Wasserstoff	- 5,7 kJ
Verlustwärme im Wasserdampf des Wasserstoffstroms	- 2,7 kJ
Erforderliche Wärme, um Lösungsmittelstrom von 215 °C auf 225 °C zu erwärmen	- 2,8 kJ
Freigesetzte Reaktionsenthalpie	+ 170,0 kJ
<u>Summe</u>	<u>+ 121,1 kJ</u>

Übersättigungen in g(SiO₂)/kg(H₂O) bezogen auf 1 mol H₂:

Thermische Übersättigung	- 39,9 g/kg
Übersättigung durch Verdünnung	534,3 g/kg
<u>Summe</u>	<u>494,4 g/kg</u>

Aus Bild 3.14 und Tabelle 3.6 zeigt sich, dass **bei hohen Laugebeladungen eine autotherme Reformierung möglich** ist, weil der zu erwärmende Lösungsmittelstrom und die Temperaturdifferenz zwischen Kristallisator und Zersetzungsapparat geringer als im vorher berechneten Verfahrensablauf sind. Die durch die Siliziumzersetzung freigesetzte Wärmeenergie liegt deutlich höher als die bislang betrachteten Verlustwärmeströme, so dass auch die in einem realen Prozess auftretenden Wärmeverluste kompensiert werden können.

3.4.3 Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisator

Wie in Kapitel 2 beschrieben, ist die Wasserstoffbildungsgeschwindigkeit bei der Zersetzung von Silizium in alkalischen Lösungen bereits bei Temperaturen ab 60 °C für die technische Wasserstoffnutzung ausreichend schnell.

Bei der Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisator liegt die Temperatur der Wasserstoffbildung bei mindestens 60 °C und damit unterhalb der notwendigen Kristallisationstemperatur. Um im Kristallisator die erforderliche Temperatur von mindestens 200 °C zu erreichen, wird er von einer externen Wärmequelle erhitzt [Herb01a], [Herb01b].

Die notwendige Übersättigung im Kristallisator wird durch die thermische Übersättigung durch Erwärmen und die Verdünnung der Lösung mit Wasser sichergestellt.

Die wesentliche Frage bei diesem Verfahren ist, wie groß die erforderliche Fremdenergie im Verhältnis zur Energie des freigesetzten Wasserstoffs ist, da die Reaktionsenthalpie nicht genutzt werden kann.

Bild 3.15 zeigt das vereinfachte Schema dieses Prozesses mit den zugehörigen Stoffströmen. In diesem Fall müssen der Laugezusammensetzung c , die zugehörige Wassermenge x , die Kristallisationstemperatur T_{Krist} und die Zulauftemperatur y zum Kristallisator so berechnet werden, dass der Fremdenergiebedarf so gering wie möglich ist.

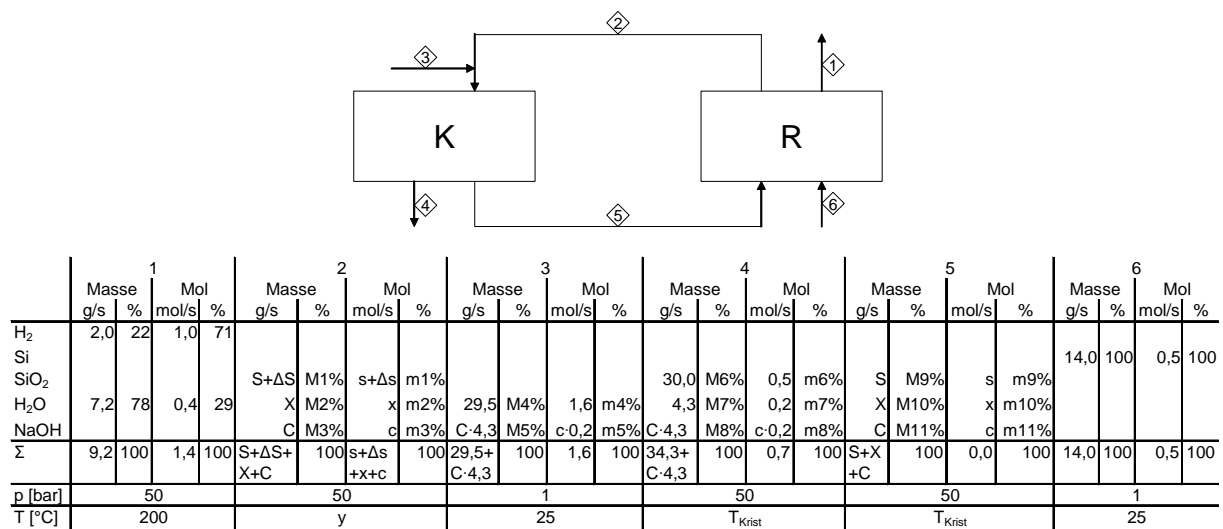


Bild 3.15: Prozessschema mit den zugehörigen Stoffströmen

Die Zersetzungstemperatur wird auf 60 °C, die Kristallisator-temperatur auf 225 °C festgelegt. Die Zersetzungstemperatur wird so gering wie möglich gewählt, weil dann die Übersättigung am höchsten ist, Bild 3.10. Auf Bild 3.16 ist der Fremdenergiebedarf (bezogen auf den freigesetzten Wasserstoff) für diesen Prozess in Abhängigkeit

der Laugebeladung dargestellt; die Verluste, Tabelle 3.3, sind hierin berücksichtigt. Daraus wird ersichtlich, dass mit zunehmender Laugebeladung der Fremdenergiebedarf abnimmt. Daher erscheint eine Beladung von 10 mol(NaOH)/kg(H₂O) sinnvoll. Der Fremdenergiebedarf beträgt dann 32% der freigesetzten Wasserstoffenergie. Die mit dieser NaOH-Beladung berechneten Stoffströme und Wärmebilanzen zeigen Bild 3.17 und Tabelle 3.7. Die Berechnung ist im **Anhang A3.4** dokumentiert.

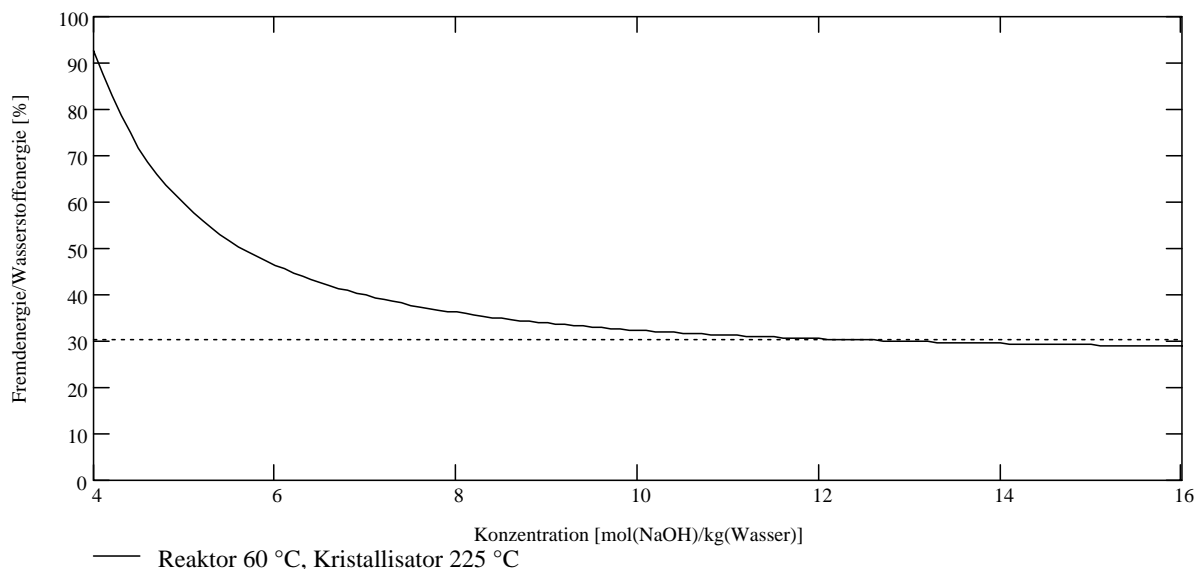


Bild 3.16: Verhältnis der erforderlichen Fremdenergie zum unteren Heizwert des freigesetzten Wasserstoffs in Abhängigkeit der NaOH-Beladung

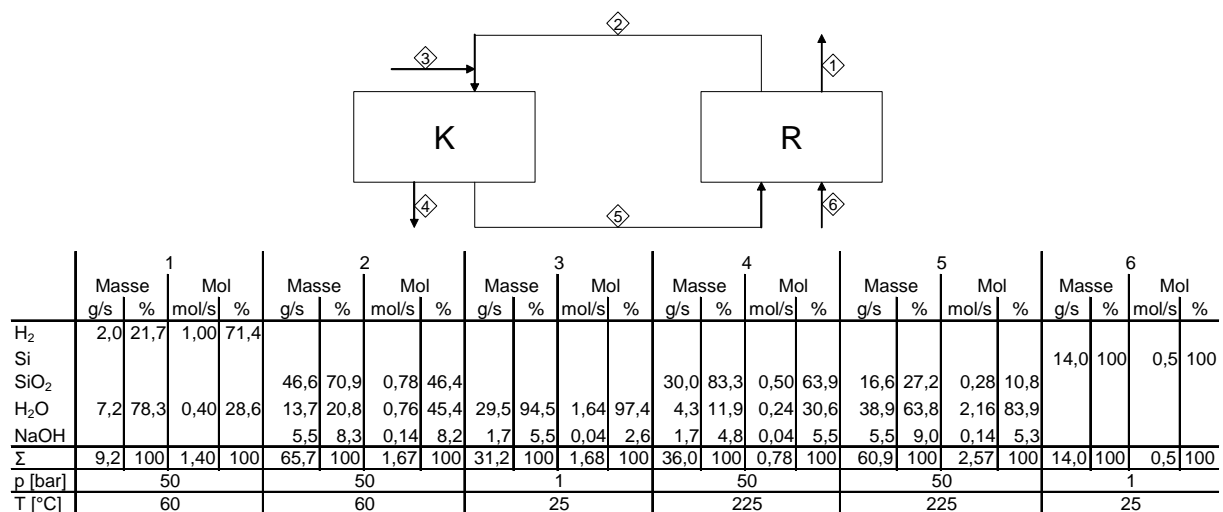


Bild 3.17: Stoffströme der Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisor bei einer NaOH-Beladung von 10 mol(NaOH)/kg(H₂O)

Tabelle 3.7: Wärmebilanz und Sättigungen der Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisator bei einer NaOH-Beladung von 10 mol(NaOH)/kg(H₂O)

Wärmebilanz bezogen auf 1 mol H₂:

Notwendige Wärme, um benötigtes Wasser von 25 °C auf 225 °C zu erwärmen	- 31,0 kJ
Notwendige Wärme, um Silizium von 25 °C auf 60 °C zu erwärmen	- 0,3 kJ
Verlustwärme im abgeführten Quarzkristallbrei (Kristalle und Wasser)	- 8,7 kJ
Verlustwärme im abgeführten Wasserstoff	- 1,0 kJ
Verlustwärme im Wasserdampf des Wasserstoffstroms	- 0,5 kJ
Erforderliche Wärme, um Lösungsmittelstrom von 60 °C auf 225 °C zu erwärmen	- 12,4 kJ
<u>Summe</u>	<u>- 53,9 kJ</u>

Übersättigungen in g(SiO₂)/kg(H₂O) bezogen auf 1 mol H₂:

Thermische Übersättigung	2.196 g/kg
Übersättigung durch Verdünnung	966 g/kg
<u>Summe</u>	<u>3.162 g/kg</u>

Bei diesem Verfahrensablauf sind wesentlich höhere Übersättigungen als bei der autothermen Reformierung möglich. Der umgewälzte Lösungsmittelstrom, der von 60 °C auf 225 °C erwärmt werden muss, bleibt daher gering.

3.4.4 Bewertung der Verfahren

Der Vorteil der autothermen Reformierung liegt darin, dass die freigesetzte Reaktionsenthalpie bei der Wasserstofferzeugung genutzt wird, und keine Fremdenergie zum Beheizen des Kristallisationsvorgangs notwendig ist. Die autotherme Reformierung ist energetisch günstig und nutzt die hohe Energiedichte des Siliziums voll aus. Nachteilig an der autothermen Reformierung ist, dass sie nur in einem begrenzten Temperaturbereich nutzbar ist.

Die Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisator hat den Vorteil, dass sie für Einsätze mit stark veränderlichem Wasserstoffverbrauch geeignet ist. Durch die externe Beheizung liegt die Kristallisatortemperatur auch bei geringer Wasserstofferzeugung und damit geringer freigesetzter Reaktionsenthalpie über 200 °C.

3.4.5 Auswahl eines geeigneten Verfahrens für den Einsatz in Fahrzeugen

Da in Fahrzeugen eine große Lastspreizung und ein hoher Wirkungsgrad gefordert sind, erscheint die Kombination beider Verfahren sinnvoll. Bei Zersetzungstemperaturen unter 200 °C arbeitet das Verfahren mit Fremdbeheizung. Wird längere Zeit

eine hohe Wasserstoffmenge erzeugt, so dass die Temperatur im Zersetzungsapparat über die Kristallisatortemperatur steigt, wird das Verfahren autotherm.

Die Laugemenge wird so gewählt, dass der Fremdenergiebedarf in keinem Betriebspunkt über 33 % der freigesetzten chemischen Energie des Wasserstoffs liegt. Dafür ist eine Beladung von 10 mol(NaOH)/kg(H₂O) erforderlich.

Bei der hier vorgeschlagenen Kombination der beiden oben beschriebenen Verfahrensabläufe muss in jedem Betriebspunkt genügend Lösungsmittel zur Verfügung stehen, um die bei der Zersetzung entstehenden Siliziumionen aufzunehmen. Dies kann nur durch eine Regelung des umgewälzten Lösungsmittelstroms in Abhängigkeit der Zersetzungstemperatur geschehen. Andernfalls ist bei niedriger Zersetzungstemperatur der Fremdenergiebedarf zur Erwärmung des Lösungsmittelstroms zu hoch. Die Regelung ist in Kapitel 4.4.17 beschrieben.

3.4.6 Beschreibung eines geeigneten Verfahrens für den Einsatz in Fahrzeugen

Bild 3.18 zeigt das verfahrenstechnische Fließbild aus der Kombination der beiden Verfahren. Die auf Bild 3.18 und in Tabelle 3.8 dargestellten Teilapparate sind ein Vorgriff auf die in Kapitel 4 gefundenen Lösungen. Die zugehörigen Stoffflüsse und Daten bei einer höchsten Zersetzungstemperatur von 225 °C und einer geringsten Zersetzungstemperatur von 60 °C sind in den Tabellen 3.9 und 3.10 dargestellt. Wie bereits in Kapitel 3.4.1 dargelegt, beträgt der Systemdruck 50 bar. Die Stoffmengen beziehen sich auf eine Vollastleistung von 1 mol(H₂)/s an der Systemgrenze (Strom 8 in Bild 3.18). Für andere Vollastleistungen können die Werte der Hauptströme für eine erste Überschlagsrechnung proportional extrapoliert werden. Als Verluste werden außer den bereits genannten noch berücksichtigt:

- Der Umsetzungsgrad des eingesetzten Siliziums liegt bei 95,5 Gew.-% [Weav20].
- Technisches Silizium hat einen Reinheitsgrad von 98 Gew.-%.
- Der einlaufende Wasserstrom enthält 0,5 Gew.-% CO₂, wodurch sich eine Karbonatisierung der Lauge ergibt ⁵⁾.
- Der Wirkungsgrad des Katalytbrenners wird mit 85 % angenommen.

⁵⁾ Bei 20 °C und Umgebungsdruck löst 1 l Wasser 0,9 l CO₂, das entspricht 0,2 Gew.-%; hier wird zur Sicherheit ein höherer Wert angenommen.

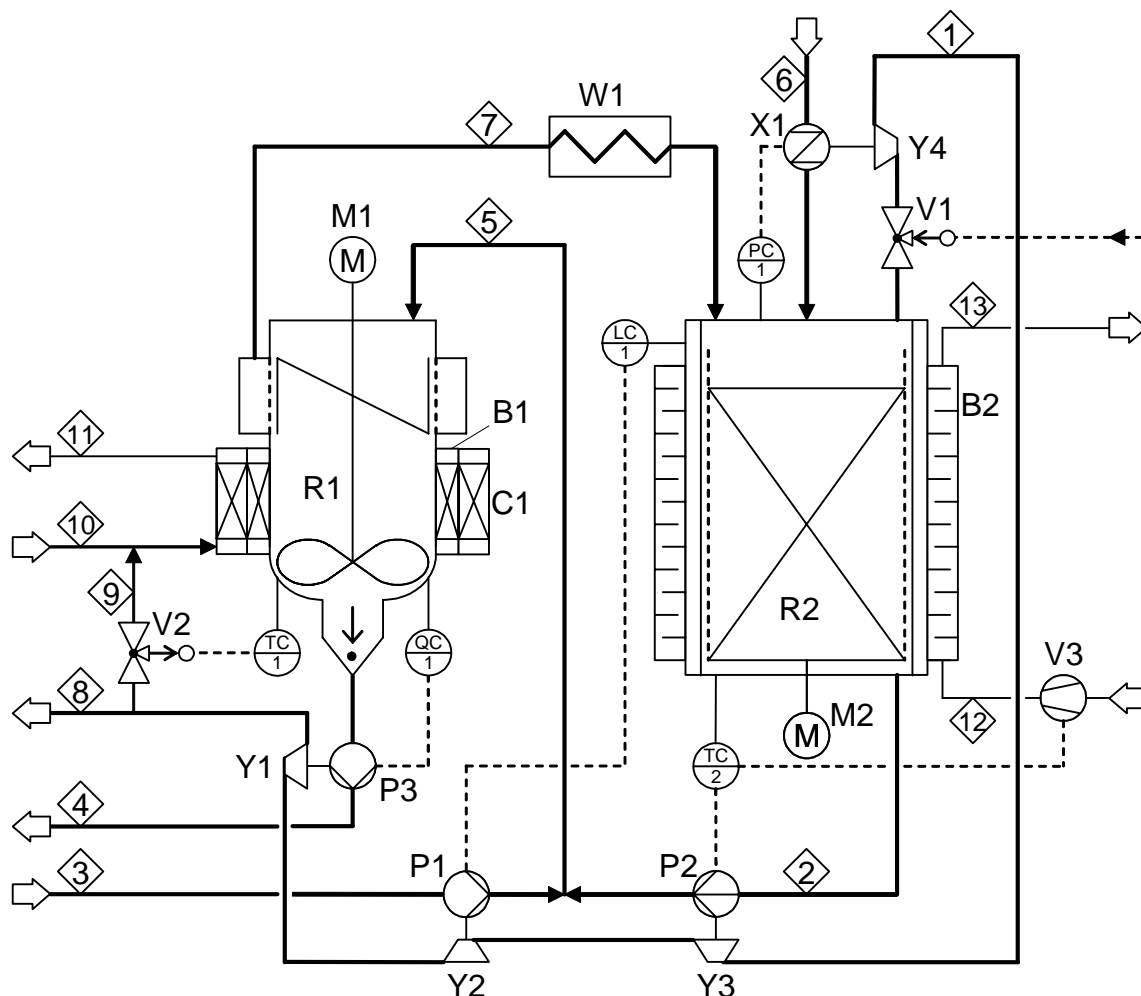


Bild 3.18: Verfahrenstechnisches Fließbild für das Verfahren nach DIN 28004

Tabelle 3.8: Apparateliste für das in Bild 3.18 dargestellte Verfahren

Pos.	Stück	Bezeichnung	Material	T [°C]	p [bar]
R1	1	Reaktionsbehälter für Kristallisation	Vgl. Kapitel 4	225	50,0
R2	1	Reaktionsbehälter für Siliziumzersetzung		225	50,0
B1	1	Latentwärmespeicher		225	1,0
B2	1	Luftkühler		225	1,2
C1	1	Katalytbrenner		300	1,1
M1	1	Antrieb für Kristallisatorrührwerk		50	1,0
M2	1	Antrieb für Siebmantel		50	1,0
P1	1	Speisepumpe für Brauchwasser		50	50,0
P2	1	Umwälzpumpe für Laugestrom		225	50,0
P3	1	Pumpe für Kristallbrei		225	50,0
V1	1	Hauptregulierventil		225	50,0
V2	1	Regulier- und Absperrventil		50	20,0
V3	1	Gebälse für Kühlluft		50	1,1
W1	1	Latentwärmespeicher		225	1,0
X1	1	Zuteiler für Silizium		225	50,0
Y1	1	Expansionsmaschine für Wasserstoffgas		50	20,0
Y2	1	Expansionsmaschine für Wasserstoffgas		100	30,0
Y3	1	Expansionsmaschine für Wasserstoffgas		150	40,0
Y4	1	Expansionsmaschine für Wasserstoffgas		225	50,0

Tabelle 3.9: Stoffinformationen zu Bild 3.18 bei einer Zersetzungstemperatur von 60 °C

	1				2				3				4				5				6			
	Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol	
	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%
H ₂	3,2	21,7	1,6	71,4																				
Si					1,5	1,4	0,1	2,0					1,5	2,6	0,1	4,2	1,5	1,0	0,1	1,0	23,9	100,0	0,9	100,0
SiO ₂					74,6	69,9	1,2	45,5					48,0	81,0	0,8	61,2	74,6	47,5	1,2	22,9				
H ₂ O	11,5	78,3	0,6	28,6	21,9	20,5	1,2	44,5	47,2	93,8	2,6	97,1	6,9	11,6	0,4	29,3	69,1	44,0	3,8	70,7				
NaOH					8,7	8,2	0,2	8,0	2,9	5,7	0,1	2,6	2,8	4,6	0,1	5,3	11,6	7,4	0,3	5,3				
CO ₂									0,2	0,5	0,0	0,2												
Na ₂ CO ₃													0,1	0,2	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0				
Luft																								
Σ	14,7	100,0	2,2	100,0	106,7	100,0	2,7	100,0	50,3	100,0	2,7	100,0	59,3	100,0	1,3	100,0	156,9	100,0	5,4	100,0	23,9	100,0	0,9	100,0
p [bar]	50				50				1,0				1,0				50				1,0			
T [°C]	60				60				25				225				60				25			

	7				8				9				10				11				12	13	
	Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol				
	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%			
H ₂					2,0	21,7	1,0	71,4	1,2	21,7	0,6	71,4											
Si																							
SiO ₂	26,6	27,2	0,4	10,7																			
H ₂ O	62,2	63,7	3,5	83,9	7,2	78,3	0,4	28,6	4,4	78,3	0,2	28,6					15,2	32,2	0,8	43,3			
NaOH	8,9	9,1	0,2	5,4																			
CO ₂																							
Na ₂ CO ₃																							
Luft													41,7	100,0	1,4	100,0	32,0	67,8	1,1	56,7			
Σ	97,6	100,0	4,1	100,0	9,2	100,0	1,4	100,0	5,6	100,0	0,8	100,0	41,7	100,0	1,4	100,0	47,2	100,0	2,0	100,0			
p [bar]	50				10				10				1,2				1,1						
T [°C]	225				25				25				25				50						

Keine Kühlung

Tabelle 3.10: Stoffinformationen zu Bild 3.18 bei einer Zersetzungstemperatur von 225 °C

	1				2				3				4				5				6			
	Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol		Masse		Mol	
	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%
H ₂	2,00	21,74	1,00	71,43																				
Si					0,96	0,60	0,03	0,65					0,96	2,57	0,03	4,18								
SiO ₂					74,13	46,19	1,24	23,45					30,00	80,34	0,50	61,01	74,13	38,58	1,24	17,76	14,96	100,00	0,53	100,00
H ₂ O	7,20	78,26	0,40	28,57	61,00	38,01	3,39	64,32	29,50	93,83	1,64	97,15	4,30	11,52	0,24	29,15	90,50	47,10	5,03	72,28				
NaOH					24,40	15,20	0,61	11,58	1,79	5,69	0,04	2,65	1,72	4,61	0,04	5,25	26,19	13,63	0,65	9,41				
CO ₂									0,15	0,48	0,00	0,20												
Na ₂ CO ₃													0,36	0,96	0,00	0,41	0,36	0,19	0,00	0,05				
Luft																								
Σ	9,20	100,00	1,40	100,00	160,49	100,00	5,27	100,00	31,44	100,00	1,69	100,00	37,34	100,00	0,82	100,00	192,14	100,00	6,96	100,00	14,96	100,00	0,53	100,00
p [bar]	50				50				1,0				1,0				50				1,0			
T [°C]	225				225				25				215				215				25			

	7				8				9	10	11	12				13				
	Masse		Mol		Masse		Mol					Masse		Mol		Masse		Mol		
	g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%				g/s	%	mol/s	%	g/s	%	mol/s	%	
H ₂					2,00	21,74	1,00	71,43												
Si																				
SiO ₂	44,13	28,51	0,74	11,99																
H ₂ O	86,20	55,68	4,79	78,04	7,20	78,26	0,40	28,57												
NaOH	24,47	15,81	0,61	9,97																
CO ₂																				
Na ₂ CO ₃																				
Luft												463,72	100,00	16,03	100,00	463,72	100,00	16,03	100,00	
Σ	154,80	100,00	6,14	100,00	9,20	100,00	1,40	100,00				463,72	100,00	16,03	100,00	463,72	100,00	16,03	100,00	
p [bar]	50				10							1,2				1,1				
T [°C]	215				25							25				225				

3.5 Abschätzung des Kristallisationsertrags von Quarzkorngut auf Basis der Kristallwachstumsgeschwindigkeit

3.5.1 Zielsetzung

Die in der Literatur beschriebene Kristallisation von Quarz beschränkt sich ausschließlich auf die Züchtung großer Quarz-Einkristalle. Dieser Prozess ist bezogen auf die Masse sehr langsam, da die freie Oberfläche für das Kristallwachstum gering ist. Ein hoher Kristallisationsertrag ist jedoch bei der Erzeugung von Korngut möglich. Daher wird hier der bekannte Wissensstand zur Kristallisation von Korngut anderer Kristalle mit den Daten zur Wachstumskinetik von Quarz zur Abschätzung des Kristallisationsertrags von Quarzkorngut kombiniert.

Die Berechnungen sollen grundsätzlich zeigen, ob die für eine Kristallisation erforderliche Kristallmenge gewichtsmäßig einen Einsatz in Fahrzeugen und anderen mobilen Systemen erlaubt. Weiter stellen sie die Grundlage für eine erste Dimensionierung des Kristallisators in Kapitel 4 dar. Sie beruhen auf teilweise hypothetischen Annahmen, die in weiteren Arbeiten experimentell abzusichern sind.

3.5.2 Kristallisation von Korngut

Eine Kristallisation von Feststoffen aus der Lösung findet nur statt, wenn die Lösung übersättigt ist [Kleb90], [Mers80], [Mers96]. Die Übersättigung kann durch Temperaturänderung oder Änderung der Zusammensetzung (z. B. Verdampfen oder Verdünnen des Lösungsmittels) erreicht werden. Die Übersättigungszone teilt sich in zwei Bereiche auf, Bild 3.19:

- Labiler Bereich, in dem es zu spontaner Kristallbildung kommt, und
- metastabiler Bereich, in dem keine Kristallkeime neu gebildet werden, jedoch bestehende weiter wachsen.

Im metastabilen Bereich kann nach [Matz69] eine erste und eine zweite Überlöslichkeitskurve unterschieden werden. Zwischen den beiden Kurven findet schon eine geringe Primärkeimbildung, bei gleichzeitigem Wachstum bestehender Keime statt. Ein Kristallwachstum im metastabilen Bereich führt zu großen Kristallen, im labilen Bereich werden eine Vielzahl neuer, kleiner Keime erzeugt. Daher wird für die Züchtung von Einkristallen die Übersättigung sehr gering gehalten, um Primärkeimbildung zu vermeiden und fehlerfreie Kristalle zu erhalten [Matz69].

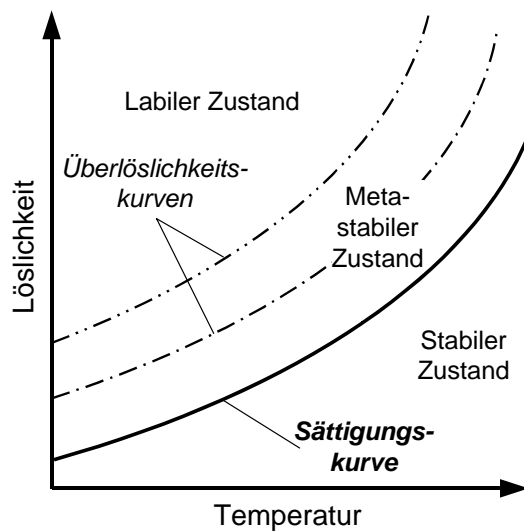


Bild 3.19: Temperatur-Löslichkeitsdiagramm (allg. Fall), nach [Matz69]

Dementsprechend besteht die Kristallisation von Korngut aus zwei Schritten:

- primäre Keimbildung,
- Kristallwachstum.

Die **primäre Keimbildung** findet statt, wenn sich die Lösung im labilen Zustand befindet. Auch bei sehr hohen Übersättigungen ist für die Keimbildung eine Induktionszeit erforderlich, weil die Keime erst eine kritische Größe überschreiten müssen, um sich nicht wieder aufzulösen. Die Induktionszeit kann bei anisotropen Kristallen, wie Quarz, mehrere Stunden betragen [Matz69].

Kristallwachstum: Wenn sich in der Lösung bereits Kristallkeime befinden, wachsen sie auch im metastabilen Übersättigungsbereich weiter. Die Kristallkeime können aus einer vorherigen Primärkeimbildung stammen, als Sekundärkeime infolge Mikrokristallbruch und -abrieb aus vorhandenen Kristallen entstehen, oder künstlich als Impfkristalle („seeds“) eingebracht werden.

Beim Kristallwachstum werden einzelne Ionen an das bereits vorhandene Kristallgitter angelagert. Da der Einbau eines Ions in eine Kristallgitterecke, die drei Seiten begrenzt, gegenüber der Anlagerung an freien Flächen oder Kanten thermodynamisch am günstigsten ist, wird erst eine Kristallgitterebene komplettiert, bevor eine neue aufgebaut wird. Daher findet der Wachstum von Kristallen wie Quarz mit ausgeprägter Schichtstruktur in der Regel schichtweise statt [Kleb90], weil die Flächenneubildung energetisch ungünstiger als das Weiterwachsen von bereits angelegten Kristallflächen ist. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird außer von der Grenzflächenreaktion auch von der Diffusionsgeschwindigkeit in der Lösung im oberflächennahen Be-

reich bestimmt [Winn84]. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und fällt bei höherer Viskosität des Lösungsmittels.

Die Wachstumsgeschwindigkeit wird auch wesentlich von der freien Oberfläche eines Kristalls bestimmt: Perfekte Kristalle haben eine geringere Wachstumsgeschwindigkeit als Bruchstücke und Sekundärkeime.

Zunehmende Übersättigung erhöht die Kristallisationsgeschwindigkeit, solange der metastabile Zustand nicht überschritten wird. Bei höheren Übersättigungen geht die Primärkeimbildung zu Lasten des Keimwachstums. Daher werden die meisten technischen Kristallisationsvorgänge, bei denen homogene Kristalle erzeugt werden sollen, so betrieben, dass sich die Übersättigung im metastabilen Bereich befindet und Impfkristalle der Lösung zugeführt werden [Widu00].

Die **Kristallwachstumsgeschwindigkeiten** liegen bei technischen Kristallisationsprozessen im Allgemeinen zwischen 10^{-7} und 10^{-8} m/s [Vauc00]. Die Wachstumsgeschwindigkeit der [0001]-Ebene von Quarzkristallen mit 4 mm/d bzw. $4,6 \cdot 10^{-8}$ m/s in diesem Bereich.

3.5.3 Rechnerische Abschätzung des Kristallertrags bei der Quarzkristallisation

Für die in diesem Kapitel durchgeführte Berechnung wird eine Wachstumsgeschwindigkeit von 5 mm/d angenommen. Zwar gilt diese Geschwindigkeit nur für die (0001)-Ebene und nicht für alle Kristallebenenachsen, die geringere Wachstumsgeschwindigkeiten besitzen [Laud62]. Auf der anderen Seite wird für die Berechnung angenommen, dass die Kristalle kugelförmig vorliegen. Damit wird die zu hoch angenommene Wachstumsgeschwindigkeit zumindest teilweise kompensiert, da Kugeln eine geringere Kristallkornoberfläche als reale Kristalle besitzen, und damit ein niedrigerer Kristallertrag errechnet wird.

Des Weiteren wird angenommen, dass eine monodisperse Kristalllösung mit einem einheitlichen Korndurchmesser vorliegt. Die Kornzahl n und die gesamte Kristalloberfläche dieser hypothetischen monodispersen Lösung sollen gleichgroß wie bei einer polydispersen Lösung mit gleichverteilter Korngröße sein. Die Korngrenze der idealisierten polydispersen Lösung soll bei $L = 0,1$ mm liegen, vgl. Kapitel 4. Alle größeren Partikel werden abgeführt, alle kleineren verbleiben im Suspensionsstrom. Die Partikelzahl n über dem Korndurchmesser L der polydispersen Lösung zeigt Bild 3.20.

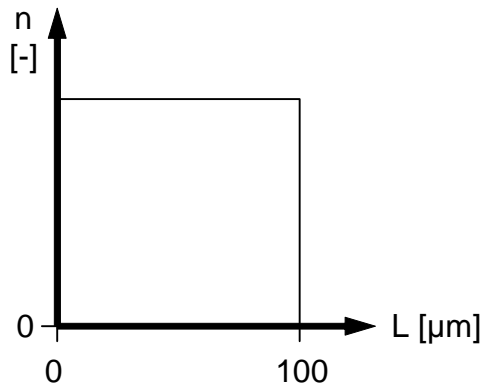


Bild 3.20: Partikelzahl n über Korndurchmesser L der idealisierten polydispersen Lösung

Für die hypothetische monodisperse Lösung muss der Korndurchmesser gleich dem mittleren Korndurchmesser L_{50} der idealisierten polydispersen Lösung sein, wobei die gesamte Kristalloberfläche der beiden Suspensionen gleich groß ist. Dafür gilt die folgende Beziehung [Kind02], [Mers94]:

$$0,5 = \frac{\int_{0\mu\text{m}}^{L_{50}} n \cdot L^2 dL}{\int_{0\mu\text{m}}^{100\mu\text{m}} n \cdot L^2 dL} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Aus Gleichung Gl. 3.4 ergibt sich eine mittlere Korngröße von $L_{50} = 79,37 \mu\text{m}$.

Daraus lässt sich die Kristallmenge in einem Kristallisator abschätzen, die erforderlich ist, um bei einer vorgegebenen Wasserstoffleistung die Lauge zu regenerieren. Dabei sind pro Mol Wasserstoff ein halbes Mol Quarz auszukristallisieren. Bild 3.21 zeigt die erforderliche Kristallmasse in Abhängigkeit der erzeugten Wasserstoffmenge, die Berechnung dazu ist im **Anhang A3.5** dokumentiert. Für eine **Leistung von 1 mol(H₂)/s**, die den Betrieb eines Brennstoffzellen-Pkw bei Vollast und autothermer Reformierung ermöglicht, ist eine **Kristallmenge von 6,86 kg** erforderlich. Dieses Ergebnis scheint für mobile Einsätze tolerierbar.

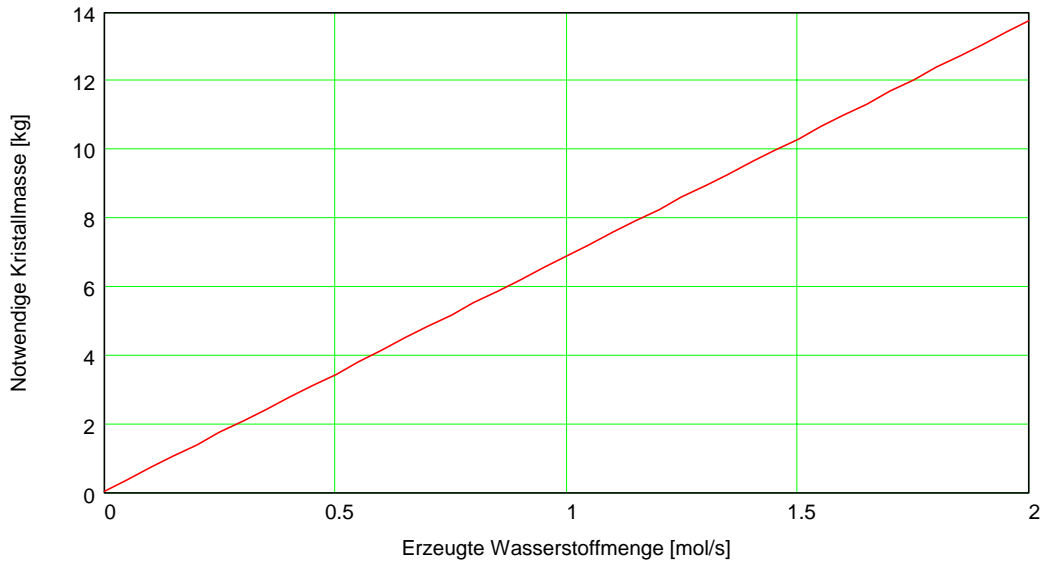


Bild 3.21: Erforderliche Kristallmasse in Abhängigkeit der erzeugten Wasserstoffmenge bei einer Trennkorngröße von 0,1 mm

Die mittlere **Kristallverweilzeit**

$$\tau = \frac{m_{\text{Kristalle}}}{\dot{m}_{\text{Kristallisiert}}} \quad \text{Gl. 3.5}$$

beträgt 229 s, Anhang A3.5.

3.6 Thermodynamische Untersuchung der chemischen Abläufe

3.6.1 Zielsetzung und Berechnungsgrundlagen

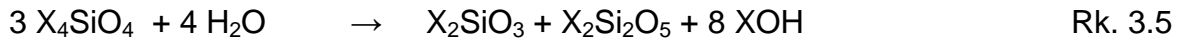
Die möglichen Reaktionen für die Auflösung von Silizium und die anschließende Kristallisation von Quarz aus wässrigen alkalischen Lösungen sollen thermodynamisch untersucht werden. Dabei werden unter Berücksichtigung der Hauptsätze der Thermodynamik die theoretisch möglichen Reaktionsabläufe analysiert. Ziel ist es, qualitative Aussagen

- zum Einfluss der Alkalilaugeart,
- zur Bildung von Alkalisilikaten und
- zum Temperatureinfluss auf das Lösungsgleichgewicht

zu gewinnen.

Die Berechnungen werden ausschließlich mit Quarz als Kristallisationsprodukt durchgeführt.

Außerdem wird nur die Entstehung von Metasilikaten betrachtet. In wässrigen Lösungen treten keine Orthosilikate auf [Gmel28], weil Orthosilikate in wässrigen alkalischen Lösungen irreversibel zu Metasilikaten zerfallen [Gmel60]:



Für den Ablauf einer chemischen Reaktion bei einer beliebiger Kelvintemperatur T ist die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie (Gibbs'sche Freie Energie) ΔG die aussagefähigste Größe: Ist die Freie Reaktionsenthalpie negativ, läuft die entsprechende Reaktion freiwillig ab, ansonsten ist ein äußerer Zwang notwendig, damit die Reaktion abläuft. Wenn mehrere Reaktionen für einen Prozess möglich sind, läuft immer die Reaktion mit der geringsten Freien Reaktionsenthalpie ab.

Die Änderung der Freien Enthalpie ΔG ist die reversible Arbeit ohne die Volumenarbeit eines isothermen und isobaren Prozesses in einem abgeschlossenen System. Die Freie Enthalpie ΔG berechnet sich aus der Enthalpieänderung ΔH und der Entropieänderung ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 3.6}$$

Die Enthalpie ist die Differenz zwischen der Summe der Bildungsenthalpien ΔH_f der Produkte und der Summe der Bildungsenthalpien der Edukte:

$$\Delta H_R = [\sum \Delta H_f(\text{Produkte})] - [\sum \Delta H_f^0(\text{Edukte})] \quad \text{Gl. 3.7}$$

Dabei werden Standardbedingungen (298 K, 1 bar) angenommen, für chemische Elemente ist die Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 definitionsgemäß Null. Ein positiver Wert für die Reaktionsenthalpie ($\Delta H_R > 0$) bedeutet eine Wärmeaufnahme von außerhalb der Systemgrenze, bei negativer Reaktionsenthalpie ($\Delta H_R < 0$) wird Wärme freigesetzt.

Die Änderung der Reaktionsentropien ΔS_R errechnet sich analog der Reaktionsenthalpie ΔH_R :

$$\Delta S_R = [\sum \Delta S_f(\text{Produkte})] - [\sum \Delta S_f(\text{Edukte})] \quad \text{Gl. 3.8}$$

Auch die Entropiewerte liegen für die meisten chemischen Stoffe bei Standardbedingungen tabelliert vor.

Wenn der Stoffaustausch über die Systemgrenze berücksichtigt wird, fließen die Druck-, Konzentrations- und Stoffmengenanteile in die Freie Reaktionsenthalpie ein. Da bei den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen immer von isobaren Abläufen in wässrigen Lösungen ausgegangen wird, spielt nur die Konzentration c der beteiligten gelösten Stoffe eine Rolle. Damit ergibt sich die hier verwendete Gleichung für die Änderung der Freien Reaktionsenthalpie:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \{\Delta S - R \cdot \ln[\prod c(\text{Produkte}) / \prod c(\text{Edukte})]\} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Der Quotient aus dem mathematischen Produkt der Produkte (Endstoffe) und der Edukte (Ausgangsstoffe) ist identisch mit der Gleichgewichtskonstanten K_c :

$$K_c = \prod c(\text{Produkte}) / \prod c(\text{Edukte}) \quad \text{Gl. 3.10}$$

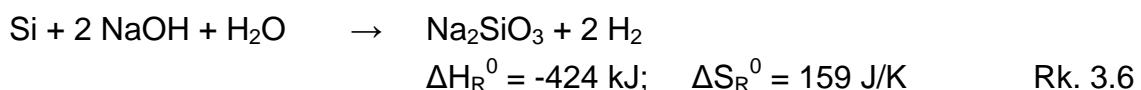
Bei Reaktionen, die in einem flüssigen Lösungsmittel ablaufen, erhalten die Konzentrationen c von an der Reaktion beteiligten Gasen, Feststoffen und Lösungsmittelanteilen den Wert 1.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten thermodynamischen Berechnungen werden, soweit nicht anders vermerkt, mit Hilfe der in [Knac92], [Bari95], [Binn99] tabellierten Werte von Standardbildungsenthalpien und –entropien durchgeführt. Für die Rechnungen werden ganzzahlige Werte verwendet, da die tabellierten Daten im Dezimalbereich voneinander abweichen können. Außerdem sollen diese Rechnungen nur eine Abschätzung über den Reaktionsverlauf geben, eine hohe Präzision bei den verwendeten Zahlen führt zu einer scheinbaren Genauigkeit, die aufgrund der bekannten Randbedingungen nicht gegeben ist.

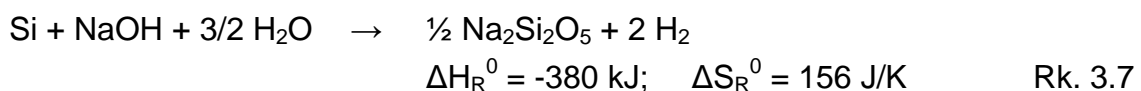
3.6.2 Exemplarische Berechnung der Reaktionen mit Natronlauge

Bei der Wasserstoffentwicklung durch Zersetzung von Natronlauge mit Silizium können folgende wasserlösliche Silikatformen entstehen:

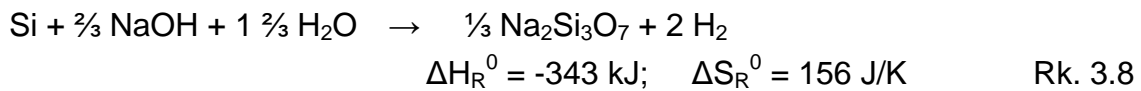
- Natriummetasilikat:



- Natriummetadisilikat:



- Natriummetatrisilikat:



Die Wasserstoffentstehung läuft für die entstehenden Silikatformen bei allen Temperaturen freiwillig ab und zwar bevorzugt bei höheren Temperaturen, weil ΔG mit zunehmender Temperatur kleiner wird, Bild 3.22. Aufgrund der niedrigsten freien Reaktionsenthalpie ist die Entstehung von Natriummetasilikat begünstigt.

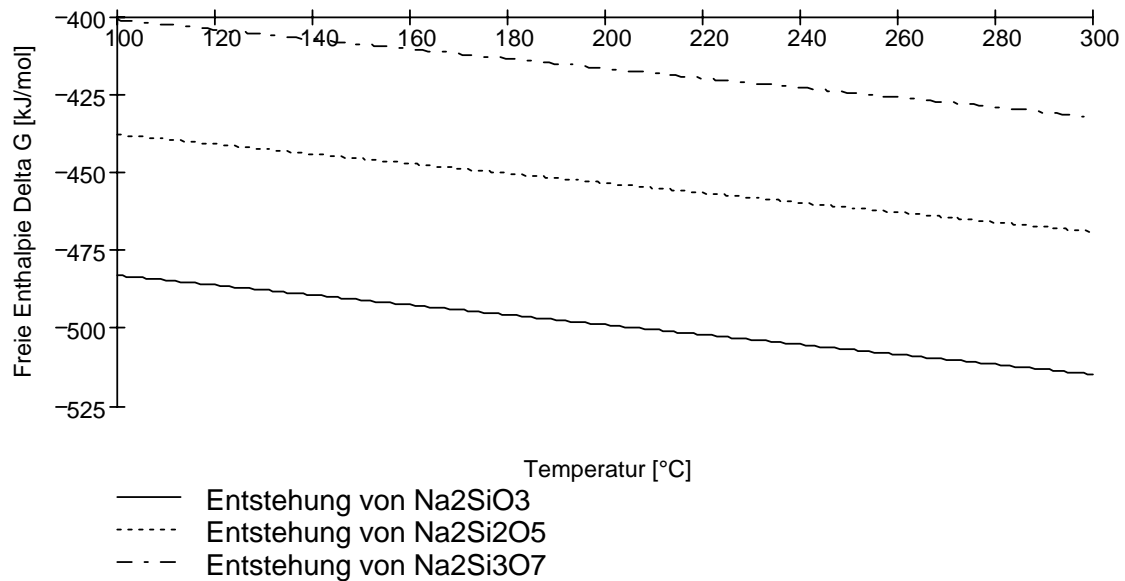
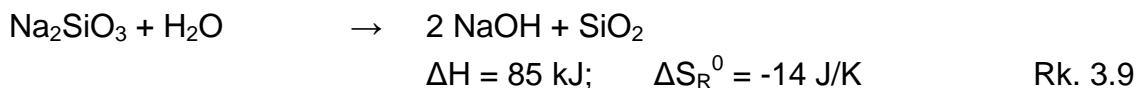


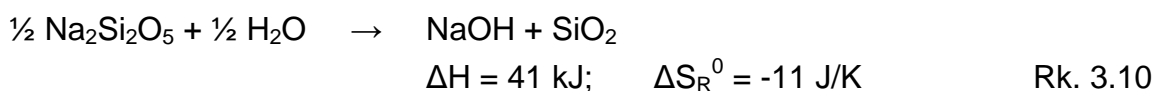
Bild 3.22: Freie Reaktionsenthalpien ΔG in Abhängigkeit der Temperatur für die Entstehung von Silikaten bei der Reaktion von Silizium mit Natronlauge (Rkk. 3.6-3.8)

Die anschließende Kristallisation von Quarz aus den jeweiligen Silikaten läuft nach den Reaktionen Rkk. 3.9-3.11 ab:

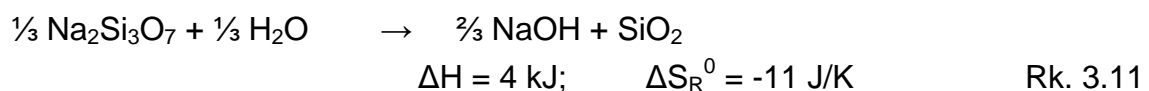
- Natriummetasilikat:



- Natriumdisilikat:



- Natriumtrisilikat:



Die Kristallisationsprozesse verlaufen nicht freiwillig, weil die Freie Enthalpie immer einen positiven Wert hat, Bild 3.23. Eindeutig bevorzugt ist die Kristallisation aus Natriumtrisilikat, die Freie Enthalpie für die Kristallisation aus Natriumtrisilikat beträgt nur

5 % der für die Kristallisation aus Natriummetasilikat. Dieser Sachverhalt lässt sich damit erklären, dass Natriumtrisilikat das Polymerisationsprodukt aus drei Natriummetasilikatmolekülen ist, die bereits bei der Dimerisation zu Natriumdisilikat einen stabileren, energieärmeren Zustand erreicht haben. Die Freie Enthalpie nimmt für alle Kristallisationsvorgänge mit sinkender Temperatur so geringfügig ab, dass der Temperatureinfluss vernachlässigbar ist, auch wenn theoretisch niedrigere Temperaturen den Kristallisationsvorgang begünstigen.

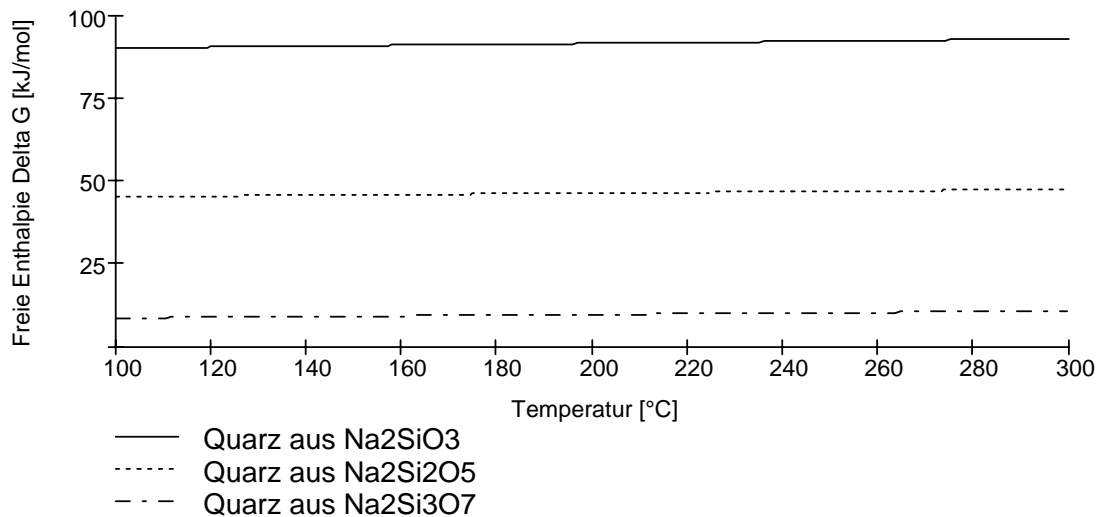


Bild 3.23: Freie Reaktionsenthalpien ΔG in Abhängigkeit der Temperatur für die Kristallisation von Quarz aus Natriumsilikaten (Rkk. 3.9-3.11)

Der notwendige Energieaufwand für die Kristallisation stellt die Aktivierungsenergie zur Auslösung der Kristallisation dar. Explizit sollen noch einmal die Aktivierungsenergien für die Kristallisation aus den tatsächlich in alkalischer Lösung existierenden Natriummetasilikaten betrachtet werden, Bild 3.23. Danach ist die Kristallisation aus Natriumtrisilikat begünstigt. Dieses Ergebnis entspricht der Theorie von Laudise [Laud62], wonach die Quarzkristallisation aus Natriumtrisilikat stattfindet, vgl. Rk. 3.4. Jedoch zeigen die berechneten Werte für die Kristallisation aus Natriummetamono-silikat eine sehr gute Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Zahlen für die nahezu temperaturunabhängige Aktivierungsenergie von 84 kJ / mol [Laud61] und 92 kJ / mol [Laud59]. Die genannten Zahlen beruhen auf experimentellen Untersuchungen zur Quarzkristallisation bei Temperaturen über 200 °C und einer Natron-laugekonzentration von 0,5 Mol/l. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in Lösungen mit hohen Laugekonzentrationen Quarz aus Natriummetasilikat kristallisiert.

Schlussfolgerungen:

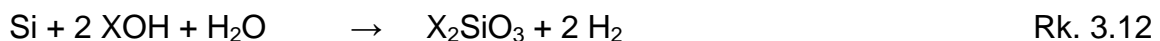
- Die freiwillige Wasserstoffbildung nimmt mit der Temperatur stark zu.
- Für die Kristallisation muss Energie aufgewendet werden.

- Die Freie Enthalpie für die Kristallisation ist praktisch temperaturunabhängig.
- Bei der Wasserstoffbildung entsteht bevorzugt Natriummetamonsilikat Na_2SiO_3 .
- Die Kristalle bilden sich nach der Berechnung aus Natriumtrisilikat $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, dem Polymerisationsprodukt von Natriummetasilikat. Der Vergleich mit der in der Literatur genannten Aktivierungsenergie für die Quarzbildung zeigt jedoch, dass die **Kristallisation im realen Prozess aus Natriummetamonsilikat** stattfindet.

3.6.3 Vergleich von Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxid als katalysierende Laugen

Der Einfluss der verschiedenen Hydroxidlösungen auf die Reaktionen Wasserstoffentstehung und Kristallisation sollen miteinander verglichen werden. Da nur die wasserlöslichen Metasilikate X_2SiO_3 und $\text{X}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ für alle hier betrachteten Alkalien existieren, beschränkt sich der thermodynamische Vergleich auf diese beiden Silikatformen. Die Reaktionsgleichungen und die Standardwerte für Enthalpien und Entropien lauten für die:

- Entstehung von Metasilikat:

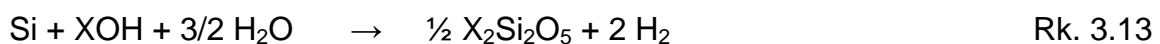


$$\text{X} = \text{Lithium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = -394 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = 167 \text{ J/K}$$

$$\text{X} = \text{Natrium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = -424 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = 159 \text{ J/K}$$

$$\text{X} = \text{Kalium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = -412 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = 161 \text{ J/K}$$

- Entstehung von Disilikat:



$$\text{X} = \text{Lithium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = -367 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = 158 \text{ J/K}$$

$$\text{X} = \text{Natrium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = -380 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = 156 \text{ J/K}$$

$$\text{X} = \text{Kalium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = -401 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = 155 \text{ J/K}$$

Die Quarzkristallisation läuft nach den Rkk. 3.14 und 3.15 ab:

- Quarzkristallisation aus Metasilikat:



$$\text{X} = \text{Lithium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = 55 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = -22 \text{ J/K}$$

$$\text{X} = \text{Natrium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = 85 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = -14 \text{ J/K}$$

$$\text{X} = \text{Kalium:} \quad \Delta H_{\text{R}}^0 = 73 \text{ kJ}; \quad \Delta S_{\text{R}}^0 = -16 \text{ J/K}$$

- Quarzkristallisation aus Disilikat:



X = Lithium:	$\Delta H_R^0 = 28 \text{ kJ};$	$\Delta S_R^0 = -13 \text{ J/K}$
X = Natrium:	$\Delta H_R^0 = 41 \text{ kJ};$	$\Delta S_R^0 = -11 \text{ J/K}$
X = Kalium:	$\Delta H_R^0 = 62 \text{ kJ};$	$\Delta S_R^0 = -10 \text{ J/K}$

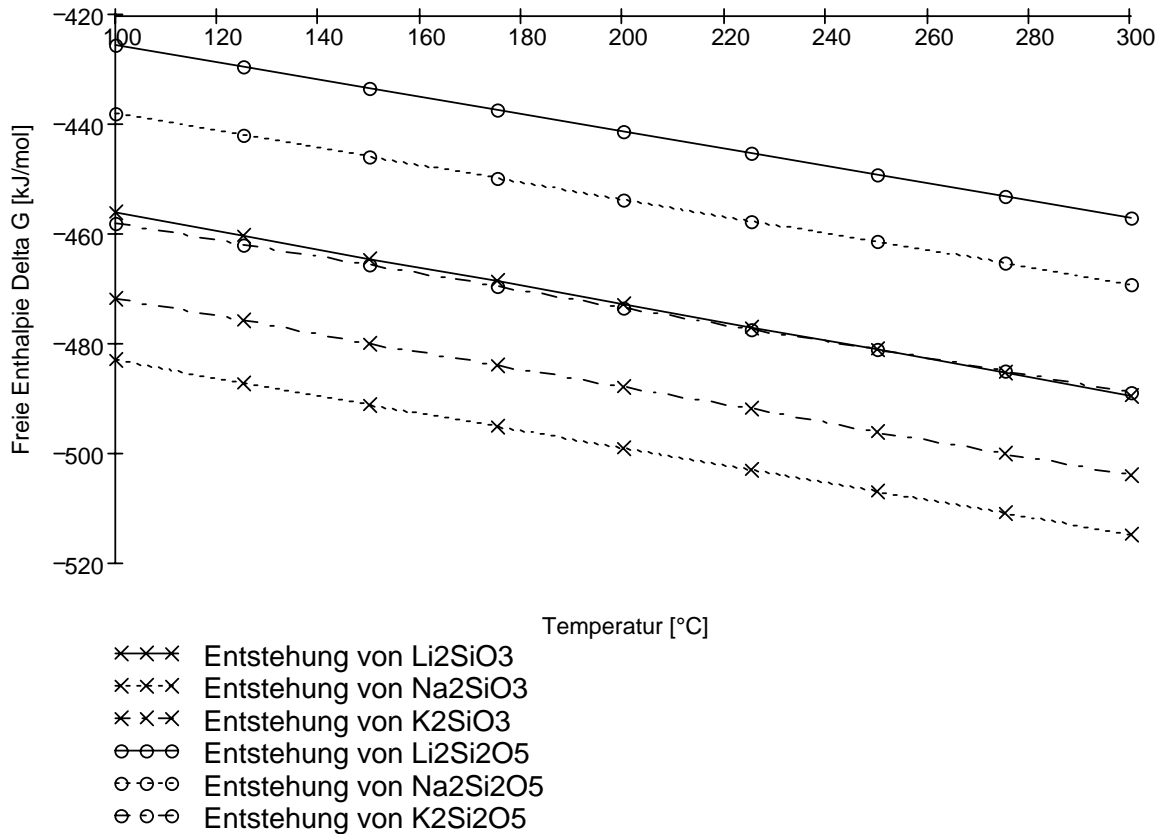


Bild 3.24: Freie Reaktionsenthalpien ΔG in Abhängigkeit der Temperatur für die Entstehung von Silikaten bei der Reaktion von Silizium mit Alkalihydroxidlösungen (Rkk. 3.12-3.13)

Aus den Bildern 3.24 und 3.25 lässt sich erkennen, dass

- die Auflösung von Silizium am günstigsten unter Bildung von Metasilikaten und zwar in der Reihenfolge Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 und Li_2SiO_3 stattfindet,
- sich Quarz aus Disilikatlösungen bevorzugt in der Reihenfolge $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ und $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ bildet,
- sich Quarz aus Metasilikatlösungen bevorzugt in der Reihenfolge Li_2SiO_3 , K_2SiO_3 und Na_2SiO_3 bildet.

Daraus lassen sich folgende theoretischen **Schlussfolgerungen** ziehen:

- Wenn nur mit einer Lauge gearbeitet wird, stellt Kalilauge den günstigsten Kompromiss dar,
- wenn mit einem Laugegemisch gearbeitet wird, ist die Kombination aus Natronlauge und Lithiumhydroxidlösung am günstigsten.

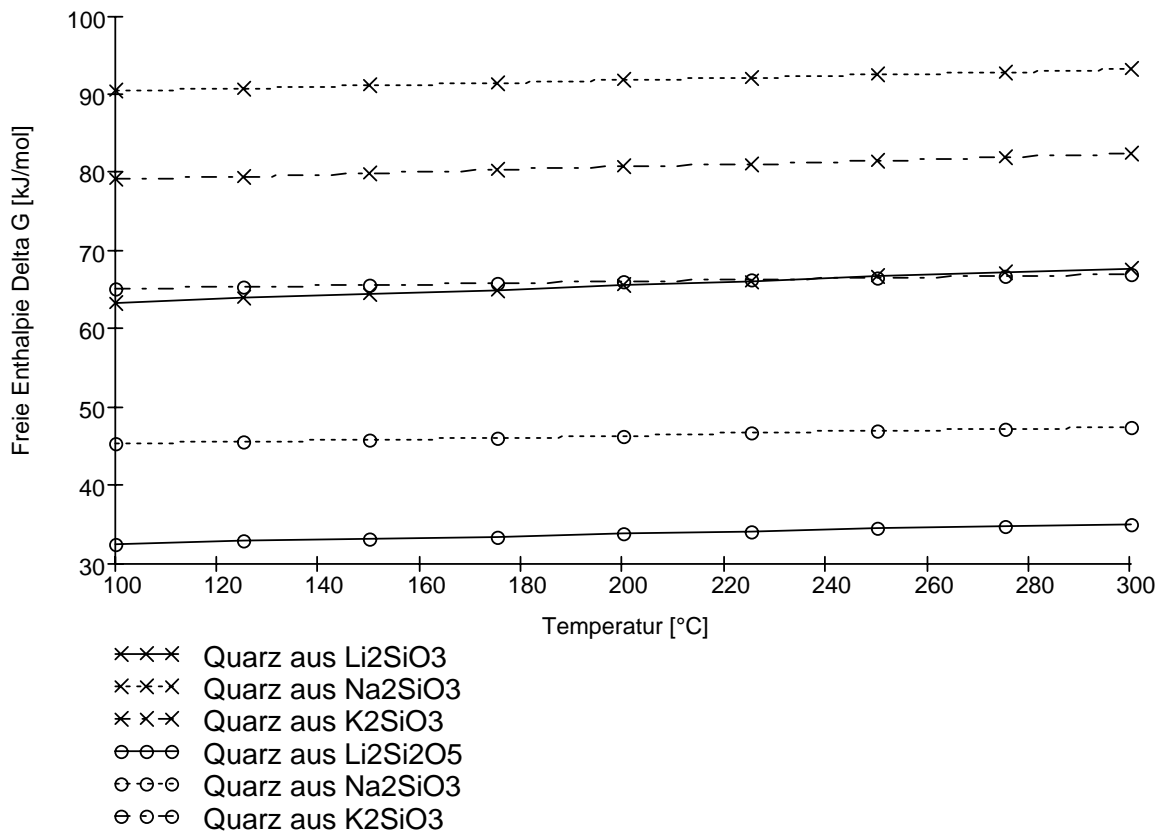


Bild 3.25: Freie Reaktionsenthalpien ΔG in Abhängigkeit der Temperatur für die Kristallisation von Quarz aus Alkalihydroxidlösungen (Rkk. 3.14-3.15)

3.6.4 Berücksichtigung des Lösungsgleichgewichts auf die Kristallisation

Die oben dargestellten Berechnungen wurden für abgeschlossene Systeme ohne Stoffaustausch über die Systemgrenzen durchgeführt. In diesem Kapitel sollen die thermodynamischen Verhältnisse unter Berücksichtigung von veränderlichen Konzentrationen während der Kristallisation untersucht werden. Da zu erwarten ist, dass die Kristallisation weitgehend aus Metamonosilikat stattfindet, bleiben die Polysilikate bei der Berechnung unberücksichtigt. Grundlage stellt Gl. 3.9 für die Berechnung der Freien Enthalpie dar.

Bei der Kristallisation von Quarz aus Metasilikat nach:



lautet die Gleichung:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \{ \Delta S - R \cdot \ln [c(SiO_2) \cdot c^2(XOH) / c(X_2SiO_3) \cdot c^2(H_2O)] \} \quad \text{Gl. 3.11}$$

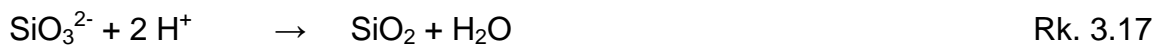
Die Konzentrationen für Quarz und Wasser sind jeweils $c = 1$, da der Quarz als Feststoff ausfällt, und das an der Reaktion beteiligte Wasser Teil des Lösungsmittels ist,

das als unbegrenzt vorhanden angenommen werden kann. Damit vereinfacht sich Gl. 3.11:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \{\Delta S - R \cdot \ln[c^2(\text{XOH}) / c(\text{X}_2\text{SiO}_3)]\} \quad \text{Gl. 3.12}$$

Zunächst muss das Gleichgewicht mit Konstanten bestimmt werden, die aus der Literatur bekannt sind:

Die Konstante $K_{c,s} = 1 / [c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{SiO}_3^{2-})]$ für das Konzentrationsgleichgewicht



beträgt in saurer Lösung (Index s) $K_{c,s} = 10^{27,21}$ [Pour66]. Daraus lässt die Gleichgewichtskonstante $K_{c,b} = c^2(\text{XOH}) / c(\text{X}_2\text{SiO}_3)$ für das Gleichgewicht



in basischer Lösung (Index b) berechnen. Sie beträgt $K_{c,b} = K_{c,s} \cdot 10^{-28} = 0,162$.

Auf Bild 3.26 sind die Freien Enthalpien für verschiedene Über- und Untersättigungszustände sowie den Gleichgewichtszustand dargestellt. Das bedeutet, dass Laugeüberschuss zu einer höheren, Laugemangel zu einer niedrigeren Freien Enthalpie führt. Im Gleichgewicht ist die Freie Enthalpie nahezu temperaturunabhängig, während die Energie bei Laugeüberschuss mit der Temperatur zunimmt und bei Laugemangel mit der Temperatur fällt. Das heißt, dass **Laugemangel das Gleichgewicht in Richtung Kristallisation verschiebt**. Der Begriff Laugemangel bedeutet nicht, dass in der gesamten Lösung ein Laugeunterschuss vorliegt, sondern dass die bei der Kristallisation freigesetzte Lauge möglichst schnell von der Kristalloberfläche abgeführt wird.

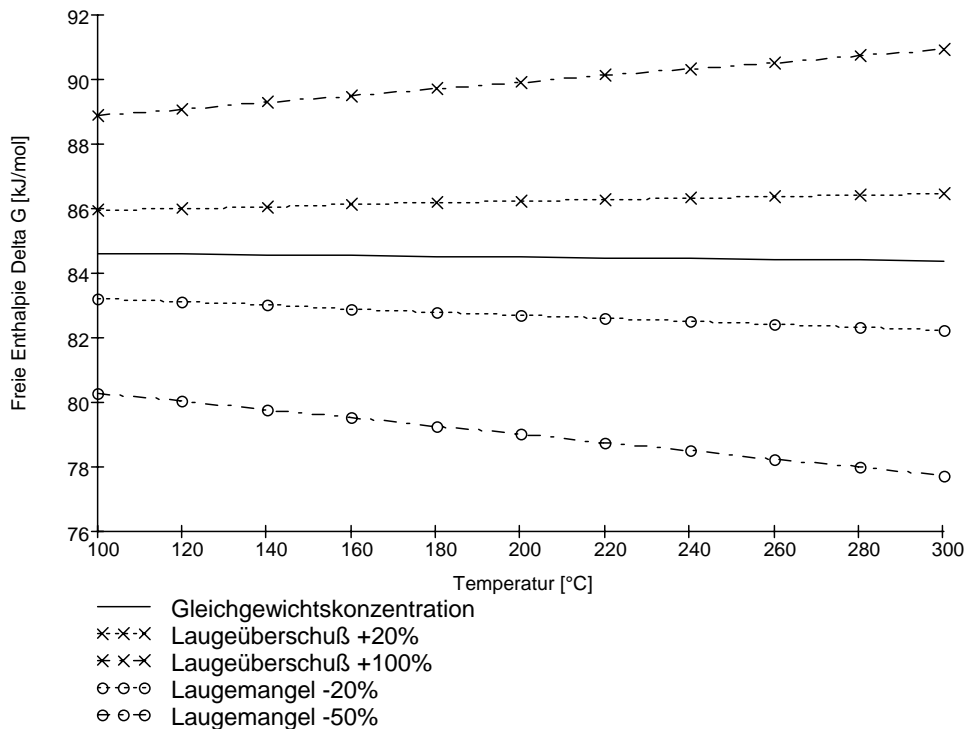


Bild 3.26: Freie Reaktionsenthalpien ΔG in Abhängigkeit von Temperatur und Laagekonzentration für die Quarzkristallisation aus Natriumorthomonosilikat

Der qualitativen Verläufe der Freien Enthalpie bei der Kristallisation aus Lithium- und Kaliumorthomonosilikat entsprechen dem der Kristallisation aus Natriumsilikat. Die Energiewerte liegen wie bei allen anderen Untersuchungen niedriger als bei Kristallisation in Natronlauge.

Schlussfolgerung:

Schnelle Laageabfuhr und stetige Silikatnachfuhr während der Kristallisation begünstigt den Prozess. Das bestätigt die Erwartung, dass eine gezielte Umströmung der Kristalle mit silikathaltiger Lösung sinnvoll ist.

3.7 Experimentelle Untersuchungen

3.7.1 Zielsetzung

Ziel dieser experimentellen Untersuchungen ist es, Antworten auf die folgenden Fragen geben:

- Ist die Temperatur von 200 °C tatsächlich die Grenze, um thermodynamisch stabile Siliziumdioxidformen (Quarz, Cristobalit) auszufällen, oder reichen auch niedrigere Temperaturen?
- Welche wasserfreien Siliziumdioxidformen werden ausgeschieden?

- Welchen Einfluss haben Temperatur, Laugemenge und Laugeart (LiOH, NaOH, KOH) auf die Keimbildung?
- Wie hoch ist die Rate der Wasserstoffbildung? Diese Frage muss für eine Dimensionierung des Zersetzungsapparats geklärt werden, da hierzu keine zuverlässigen Daten aus der Literatur vorliegen.

Kinetische Untersuchungen zur Kristallisationsrate werden in dieser Arbeit nicht durchgeführt, da der Aufwand und Umfang den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden. Außerdem liegen zur Kristallisationsrate Daten aus der Literatur vor, vgl. Kapitel 3.5, die eine erste Auslegung der erforderlichen Apparate erlauben.

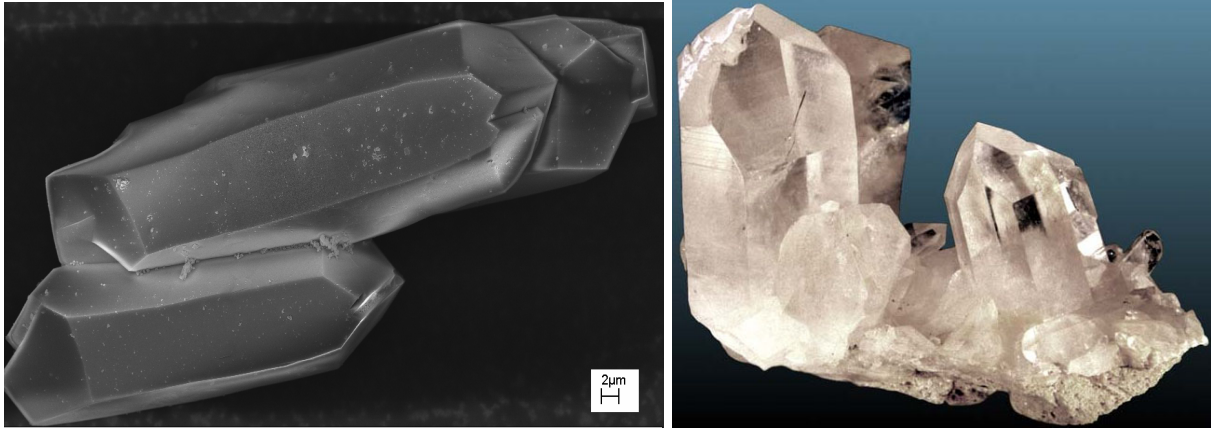
3.7.2 Untersuchungsmethoden des ausgefallenen Kristallisats

Zum Nachweis von Quarz und Cristobalit im ausgefallten Kristallisat stehen folgende Verfahren und Methoden zur Verfügung:

- Optische Verfahren,
- Härteprüfung,
- Infrarot- (IR-) Spektroskopie und
- Röntgenstrukturanalyse im Diffraktometer.

Bei den **optischen Verfahren** hat sich die Lichtmikroskopie als ungeeignet herausgestellt, weil die erforderliche Tiefenschärfe bei hoher Vergrößerung fehlt und so die äußere Kristallform nicht erkannt werden kann. Betrachtungen mit hoher Tiefenschärfe erlaubt das Rasterelektronenmikroskop (REM). Bei nahezu allen durchgeführten Versuchen wurde daher das entstandene Kristallisat mit dem REM betrachtet.

Aufgrund seiner charakteristischen hexagonalen Kristallstruktur kann Quarz optisch gut von anderen möglichen Siliziumdioxidmodifikationen unterschieden werden. Da bei den durchgeführten Versuchen die Verwechslungsgefahr mit Fremdkristallen gleicher Struktur ausgeschlossen ist, stellen REM-Aufnahmen eine zuverlässige Nachweismethode dar. Dies soll anhand der Bilder 3.27 und 3.28 demonstriert werden, auf denen die REM-Aufnahme von Quarzkristallen aus der Versuchsanlage der makroskopischen Aufnahme einer natürlichen Quarzkristallformation gegenübergestellt sind.



Bilder 3.27 und 3.28: Links: Quarzkristall aus der Versuchsanlage; rechts: natürlicher Quarzkristall

Für den Nachweis mittels einer **Härteprüfung** wird die Ritzbarkeit von Schott-Duran[®]-Glas (Mohs-Härte 5,5) durch Quarz (MH 7,0) und Cristobalit (MH 6,5) ausgenutzt. Allerdings ist dieses Verfahren nur bei Kristallen geeignet, die aufgrund ihrer Größe im Glas sichtbare Ritzspuren hinterlassen. Außerdem kann mit dieser Methode nicht zwischen Quarz und Cristobalit unterschieden werden.

Bei der **IR-Spektroskopie** wird das IR-Absorptionsspektrum der Kristalle erfasst und mit bekannten IR-Spektren der entsprechenden Reinstoffe verglichen. Sie wurde zur Untersuchung von ausgefälltem Siliziumdioxid aus wässriger Lösung von [Kais81] benutzt, und ist damit grundsätzlich geeignet. In der hier vorliegenden Arbeit wird diese Methode nicht verwendet.

Weiter können die Kristalle mittels einer **Röntgenstrukturanalyse** im **Diffraktometer** nachgewiesen werden. Beim Diffraktometer wird eine pulverisierte Probe der Kristalle unter sich stetig änderndem Winkel zu bestrahlt. Die abgebeugte Intensität wird über einen Detektor registriert und zusammen mit dem Winkel gespeichert. In Abhängigkeit der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und den Gitterebenenabständen in den zu untersuchenden Kristallen treten bei bestimmten Winkeln Interferenzmaxima (*Peaks*) auf. Der Zusammenhang zwischen Peakposition und Gitterebenenabstand kann durch die Bragg'sche Gleichung hergestellt werden. Jeder Kristall hat ein charakteristisches Spektrum von Interferenzen. Wie bei der IR-Spektroskopie muss zur Identifikation das aufgenommene Spektrum mit bereits bekannten Spektren verglichen werden.

Die in dieser Arbeit im Röntgendiffraktometer untersuchten Kristallproben wurden vom Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe (TH) analysiert.

3.7.3 Versuchsaufbau und Versuchsbedingungen

Versuchsanlage zur Untersuchung des Gesamtverfahrens

Die Versuche zur Untersuchung des Gesamtverfahrens wurden an der auf Bild 3.29 schematisch dargestellten Druckanlage durchgeführt.

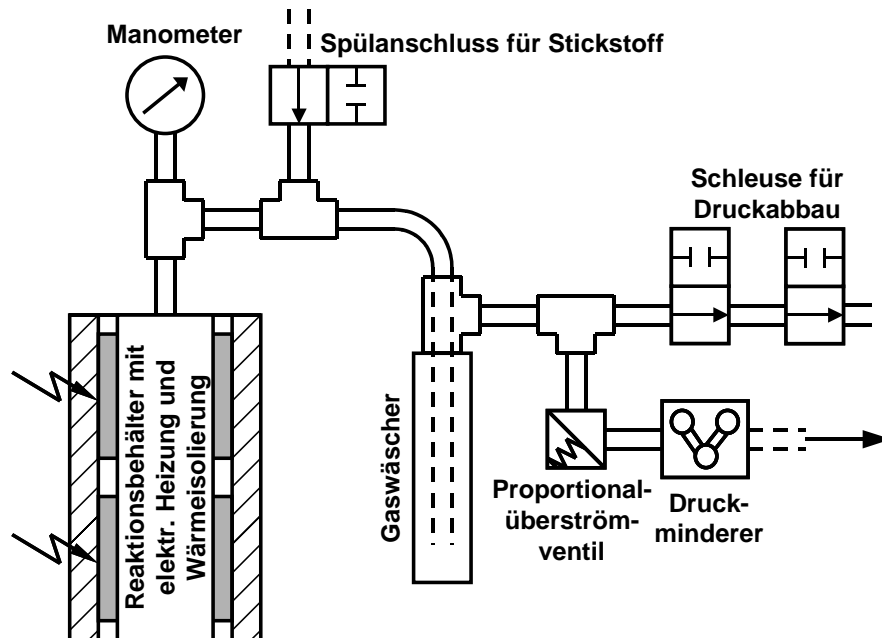


Bild 3.29: Schema der Versuchsanlage, Darstellung nach DIN/ISO 1219

Der Reaktionsbehälter vereint Zersetzungsapparat und Kristallisator. Er besteht aus einem Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von 25 mm, einer Wandstärke von 2,0 mm und einer Länge von 200 mm. Alle Bauteile bestehen aus den druckwasserstoffbeständigen Edelstählen 1.4571 und 1.4435.

Die Beheizung erfolgt über maximal vier halbschalenförmige Heizelemente mit einer Leistung von jeweils 750 W, die paarweise um das Rohr geklemmt werden. Für die Temperaturregelung werden Ni-CrNi-Thermoelemente verwendet, welche die Temperatur am Außendurchmesser des Reaktionsraumes erfassen.

Der Druck wird über ein Proportionalüberströmventil automatisch geregelt und über ein Manometer für einen Druck bis 200 bar der Genauigkeitsklasse 1,6 überwacht. Die Genauigkeit des Proportionalüberströmventils beträgt 10 bar, entsprechend der Differenz zwischen Öffnungs- und Schließdruck.

In das Reaktionsgefäß werden sowohl Silizium als auch Lauge eingefüllt. Vor Betriebsbeginn wird die Anlage mit Stickstoff geflutet, um zündfähige Wasserstoff-Luft-Gemische im System auszuschließen.

Verwendete Silizium-Proben

Für alle Versuche wird handelsübliches brockenförmiges technisches Silizium mit 98 % Reinheit verwendet. Das brockenförmige Silizium hat ein sehr inhomogenes Oberflächen-Volumen-Verhältnis, weil die Brocken unterschiedlich groß sind und ungleichmäßige Bruchkanten sowie Risse und Poren haben. Für die Untersuchung der Zersetzungsgeschwindigkeit werden daher durch Sieben klassierte Brocken verwendet.

Wesentlich homogener ist feines Siliziumpulver, jedoch hat es den Nachteil, dass es mit der Lauge auch bei Umgebungstemperatur nach kurzer Zeit sehr heftig reagiert. Aufgrund seines staubförmigen Charakters wird es teilweise vom entstehenden Wasserstoff mitgerissen und führte in einem Vorversuch zu sicherheitsrelevanten Schäden an Ventilen und am Druckminderer der Anlage. Aus diesem Grunde wurde es nicht weiter verwendet.

Standard für die meisten Versuche ist letztendlich gekörntes Silizium, das durch Sieben (Lochdurchmesser: 14,5 mm) gewonnen wird. Die Schüttdichte dieses Granulats beträgt etwa 1,25 kg/l, das entspricht 54 % der Dichte von massivem Silizium.

Verwendete Alkalilaugen

Die in den Versuchen verwendete Alkalilauge ist standardmäßig Natronlauge (NaOH). Mit Kalilauge (KOH) und Lithiumhydroxid ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) werden Vergleichsuntersuchungen durchgeführt. Sie werden durch Auflösen der jeweiligen Hydroxide in Wasser in den erforderlichen Konzentrationen hergestellt. Alle anderen Alkalilaugen sind nicht sinnvoll, weil sie für einen angestrebten Serieneinsatz des Verfahrens nicht wirtschaftlich sind. Erdalkalilaugen lösen Silizium nicht hinreichend schnell.

3.7.4 Untersuchungen zur Wasserstoffentstehung

Reaktionskinetik der Wasserstoffbildung bei Temperaturen zwischen 60 °C und 250 °C unter Druck

Da die massespezifische Reaktionsgeschwindigkeit von der Oberfläche des Siliziumgranulats abhängt, werden für diese Versuche nur Siliziumkristalle mit einer Korngröße zwischen 10 und 14,5 mm verwendet. Die Versuche werden bei 60, 150 und 250 °C sowie Natronlaugekonzentrationen von 1,5, 3,0 und 6,0 mol/l durchgeführt. Der Systemdruck beträgt 80 bar. Außerdem erfolgt ein Stichversuch mit 3-molarer Kalilauge.

Ergebnis: Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit beträgt im ungünstigsten Fall **0,124 mol Wasserstoff pro Minute und Kilogramm Silizium** mit einem Korndurch-

messer zwischen 10 und 14,5 mm. Der Einfluss von Temperatur und Laugekonzentration ist gering. Ein Unterschied zwischen Kali- und Natronlauge ist nicht festzustellen.

Einfluss von Zusatzstoffen zu Natronlauge auf die Entstehung von Wasserstoff

Ziel dieser Untersuchungen ist es, folgende Fragen zu klären:

- Erhöht *Natriumchlorid* durch eine höhere Leitfähigkeit der Lösung die Zersetzungsrates von Silizium?
- Führen die *Kupfersalze* zu einer Anlagerung von Kupfer auf der Siliziumoberfläche, und führt diese Ablagerung zu einem Lokalelement zwischen dem edleren Kupfer und dem unedleren Silizium, was die Zersetzung des Siliziums beschleunigt?
- *Chinolin* erhöht die Löslichkeit von Siliziumdioxid in Laugen [Iler79]. Führt das zu einer schnelleren Zersetzung der passivierenden Siliziumdioxidschicht auf der Siliziumoberfläche, und damit zu einer beschleunigten Siliziumzersetzung?

Die Stoffe werden jeweils zu 6-molaren Natronlaugeösungen hinzugefügt. Eine zweite Probe mit derselben Natronlaugekonzentration ohne Zusatzstoffe wird den gleichen Versuchsbedingungen ausgesetzt. Nach den Versuchen wird die Wasserstoffentstehungsrate durch die Gewichtsabnahme des Siliziums gemessen und der Unterschied zwischen der Lösung mit Zusatzstoff und der reinen Natronlaugeösung verglichen. Diese Versuche werden bei 80 °C durchgeführt.

Die Ergebnisse sind, dass **Natriumchlorid die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflusst, Kupfersalze und Chinolin verlangsamen die Wasserstoffentstehung** deutlich.

3.7.5 Versuchsergebnisse zur Quarzabscheidung im Gesamtprozess

Keimbildungs- und Kristallwachstumsdauer von Quarz

Da die verwendete Versuchsanlage kein Rührwerk besitzt, sind die Kristallisationszeiten erwartungsgemäß sehr lang. Silizium wird in einer 3-molaren NaOH-Lösung bei 270 °C gelöst, und nach 5, 10 und 16 h auf entstehendes Kristallinat hin untersucht. Die Ausgangslauge enthält keine Impflinge. Nach 5 h ist mit bloßem Auge kein Kristallinat erkennbar. Nach 10 h ist ein milchiger Bodensatz zu erkennen, der feine Kristallkörner enthält. Nach 16 h haben sich makroskopische Kristallkörner gebildet, die härter als Duran[®]-Glas sind (Ritzprobe). Wie eine REM-Aufnahme zeigt, bestehen die makroskopischen Körner aus zusammengewachsenen Quarzkristallen, Bild

3.30, was auf die sehr geringe Strömung im Reaktionsgefäß zurückzuführen ist, so dass die Kristalle sedimentieren und miteinander verwachsen.

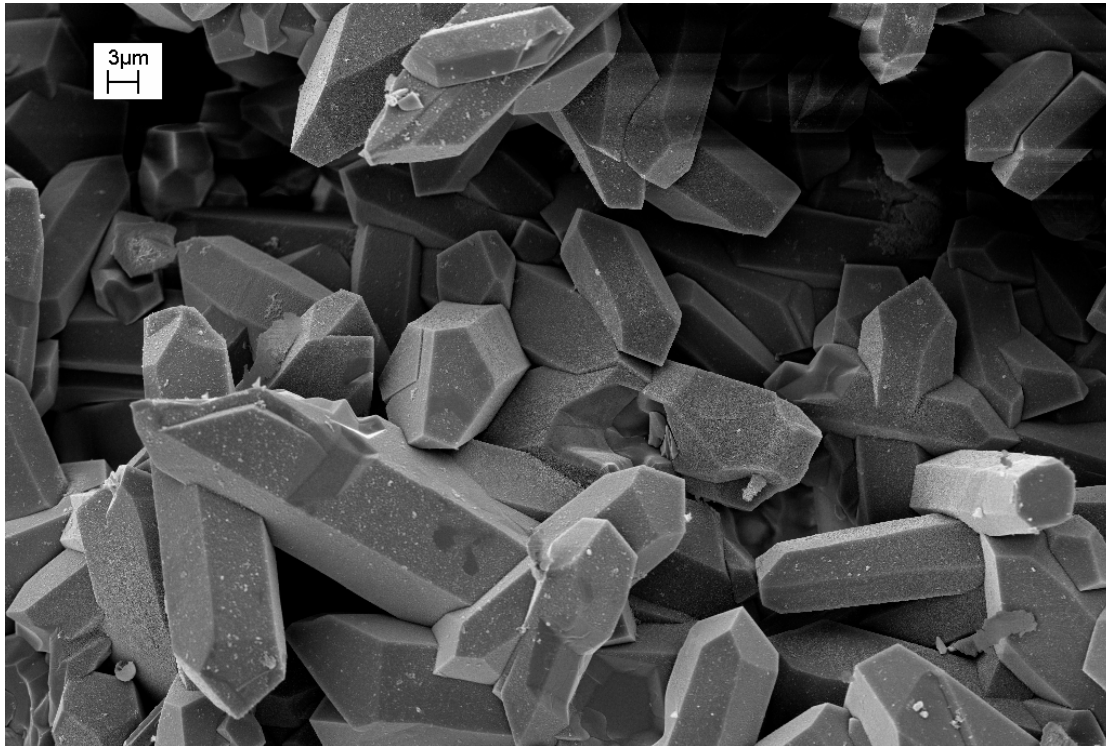


Bild 3.30: Quarzkristalle, entstanden bei: $c_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol/l}$; $T = 270 \text{ °C}$; $t = 16 \text{ h}$; ohne Impflinge

Der Versuch wird bei denselben Temperatur- und Konzentrationsbedingungen mit Impflingen wiederholt, und nach 5 h das entstandene Reaktionsprodukt untersucht. Die Impflinge entstammen dem milchigen Bodensatz, der sich in dem vorherigen Versuch nach 10 h gebildet hatte. Bild 3.31 zeigt das Ergebnis: Durch Kristallwachstum haben sich im Vergleich zum vorherigen Versuch deutlich größere Quarzkristalle gebildet. Aufgrund der kurzen Versuchsdauer ist das Silizium nicht vollständig umgesetzt. Die Siliziumreste sind als Partikel mit kugelförmigen und unstrukturierten Oberflächen zu erkennen.

Auf Bild 3.32 ist ein Pulverdiffraktogramm des (Reaktions-)produktes dargestellt. Der Vergleich der Spektren mit denen von Quarz und Silizium verdeutlicht, dass das (Reaktions-)produkt wesentlich aus diesen beiden Stoffen besteht.

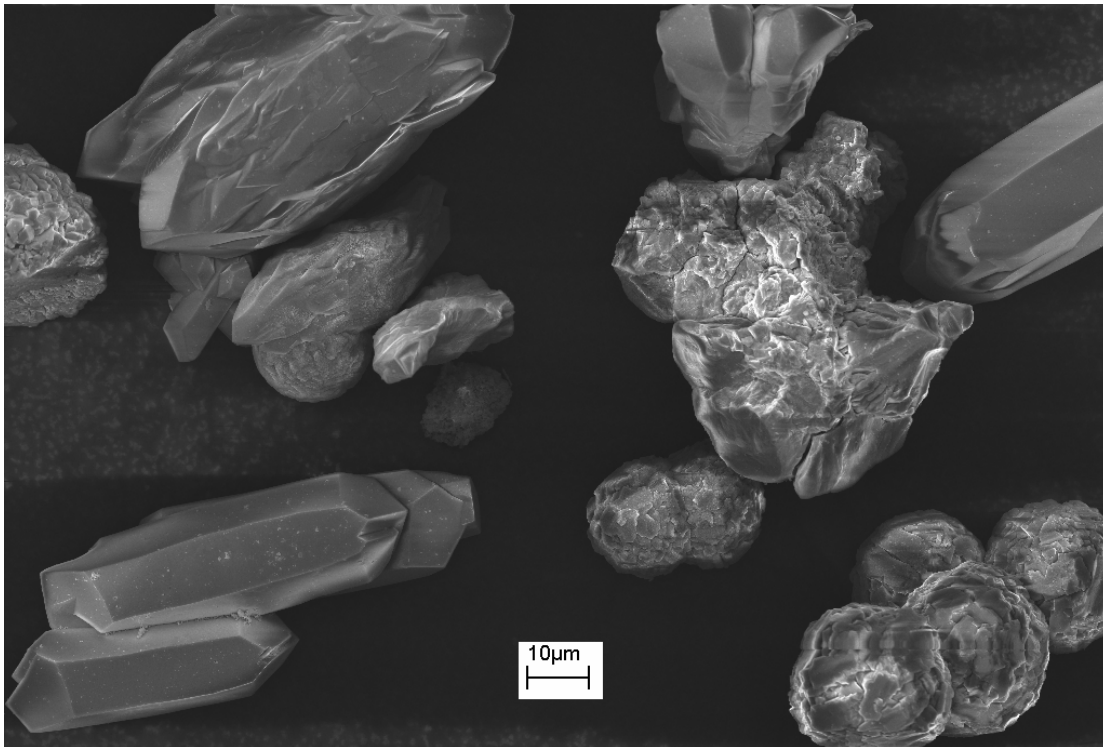


Bild 3.31: Unzersetztes Silizium (Partikel mit runden, unstrukturierten Oberflächen) und Quarzkristalle (kantige Körner), entstanden bei: $c_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol/l}$; $T = 270 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 5 \text{ h}$; auf Impflingen aufgewachsen

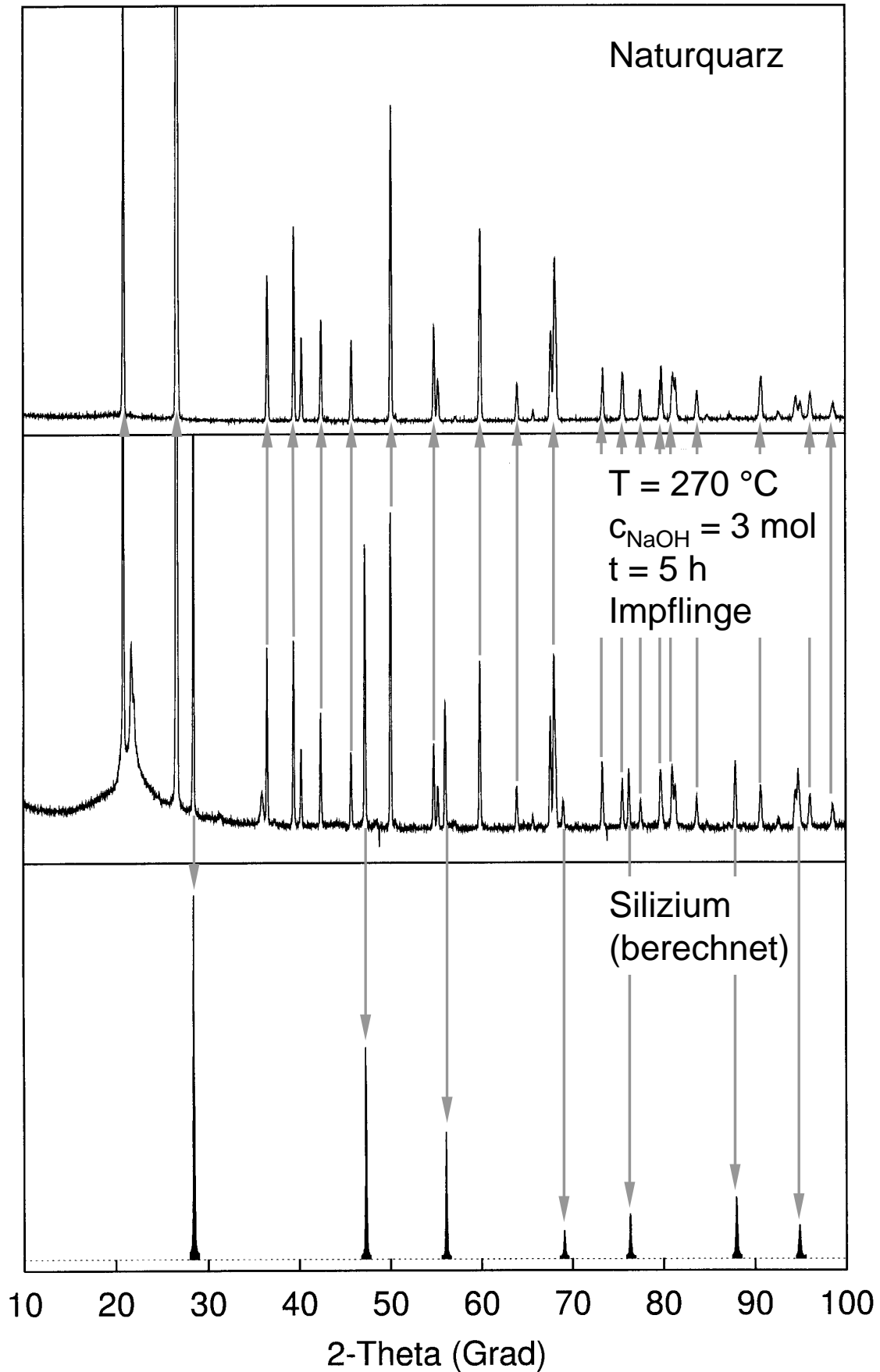


Bild 3.32: Pulverdiffraktogramm des bei $T = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $c_{\text{NaOH}} = 3\text{ mol/l}$ entstandenen Reaktionsprodukts und Vergleichsspektren von Quarz und Silizium

Einfluss der Laugenkonzentration auf die Keimbildung

In einer 1,5- und einer 3-molaren Natronlauge wird jeweils die gleiche Siliziummenge bei 270 °C gelöst. Das Ergebnis: **Eine geringere Laugekonzentration beschleunigt die Keimbildung.** Bei der 1,5-molaren Natronlauge sind bereits nach 6 h sichtbare Kristalle in Form eines milchigen Niederschlags zu erkennen, während bei der 3-molaren Lösung erst nach 10 h ein Niederschlag zu erkennen ist. Eine Wiederholung des Versuchs bei 250 °C bestätigt das Ergebnis. Das schnellere Kristallwachstum bei geringerer Laugekonzentration führt zu unregelmäßigen Kristalloberflächen, Bild 3.33, vgl. z. B. mit Bild 3.30.

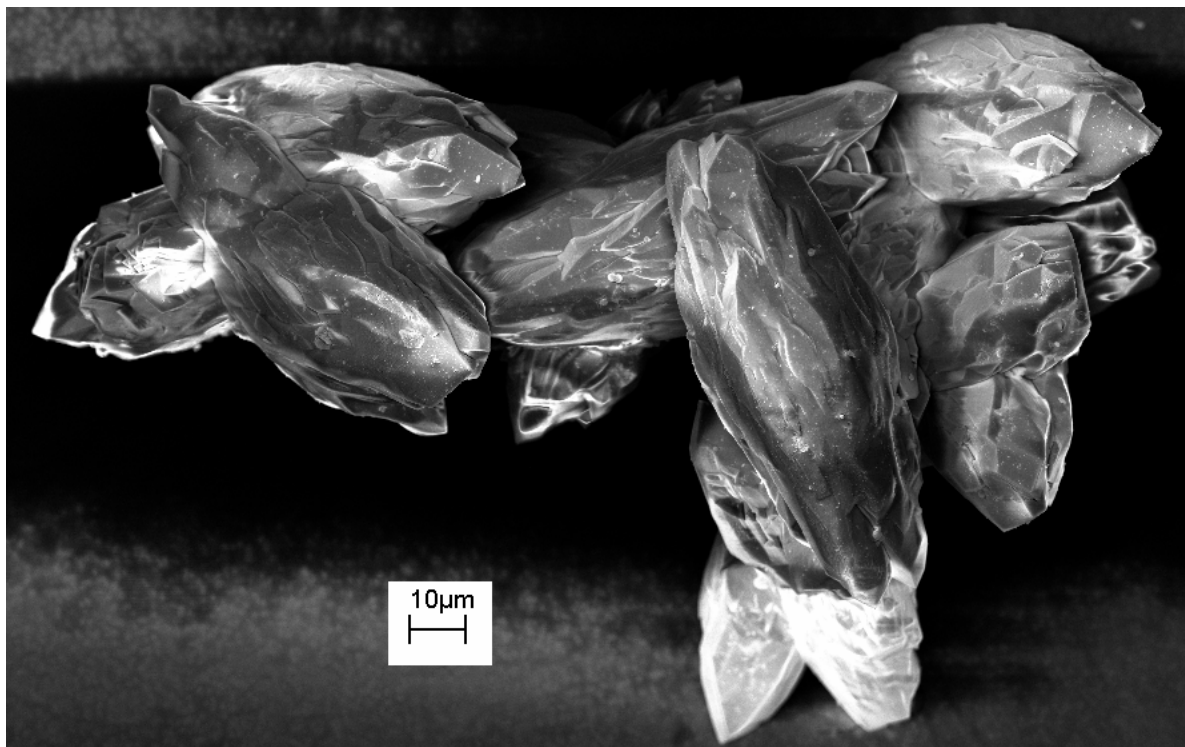


Bild 3.33: Schnell gewachsene Quarzkristalle mit unregelmäßiger Oberfläche, entstanden bei: $c_{\text{NaOH}} = 1,5 \text{ mol/l}$; $T = 250 \text{ °C}$; $t = 10 \text{ h}$

Einfluss der Temperatur auf die Quarzkristallisation

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses auf die Quarzkristallisation und zur Bestimmung der unteren Kristallisationstemperatur werden jeweils gleiche Siliziummengen bei unterschiedlichen Temperaturen in einer 1,5-molaren Natronlauge gelöst. Die Temperaturen betragen 250 °C, 220 °C, 200 °C und 180 °C, die Versuchsdauer jeweils 14 h. Die Analyse der Reaktionsprodukte im Röntgendiffraktometer zeigt folgendes **Ergebnis**:

- Für die bei **250 °C**, **220 °C** und **200 °C** gebildeten Stoffe, Bild 3.35, zeigen alle Spektren deutlich die **quarztypischen Peaks**. Weiter zeigen die Spektren, dass in den Reaktionsprodukten mit **abnehmender Versuchstemperatur** außer Quarz

zunehmend Siliziumreste und weitere, bislang **nicht identifizierbare Fremdstoffe** enthalten sind.

- Auf Bild 3.36 ist das Spektrum des bei 180 °C entstehenden Niederschlags den Spektren von Quarz und Silizium gegenübergestellt. Daraus wird deutlich, dass bei **180 °C** (nahezu) **kein Quarz** entsteht. Die entstandenen Stoffe können im Röntgendiffraktometer bislang nicht identifiziert werden, allerdings können Cristobalit, Natriummonosilikat (Na_2SiO_3), Natriumdisilikat ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Natriumorthosilikat (Na_4SiO_4) ausgeschlossen werden. Bild 3.34 zeigt die REM-Aufnahme von einem charakteristischen Korn aus dem Niederschlag. Der flockigen und unregelmäßigen Struktur zufolge könnte es sich um Kieselsäure handeln.

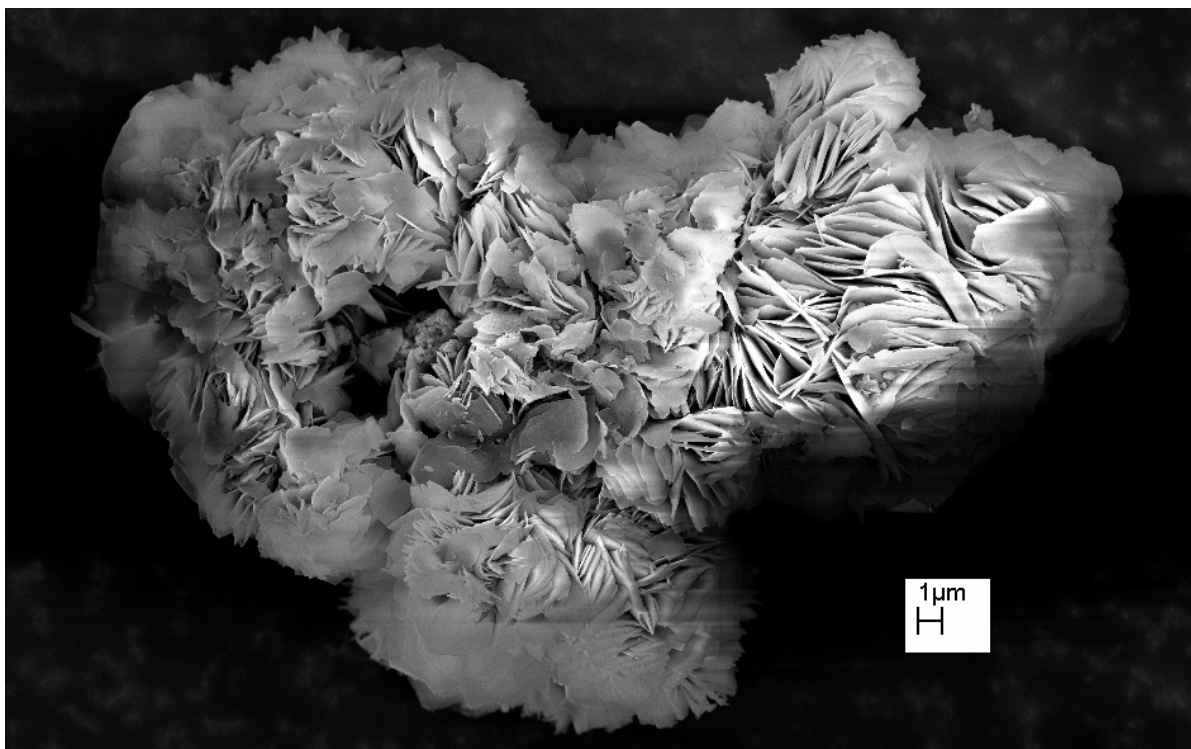


Bild 3.34: Bei 180 °C entstandenes Reaktionsprodukt $c_{\text{NaOH}} = 1,5 \text{ mol/l}$; $t = 14 \text{ h}$

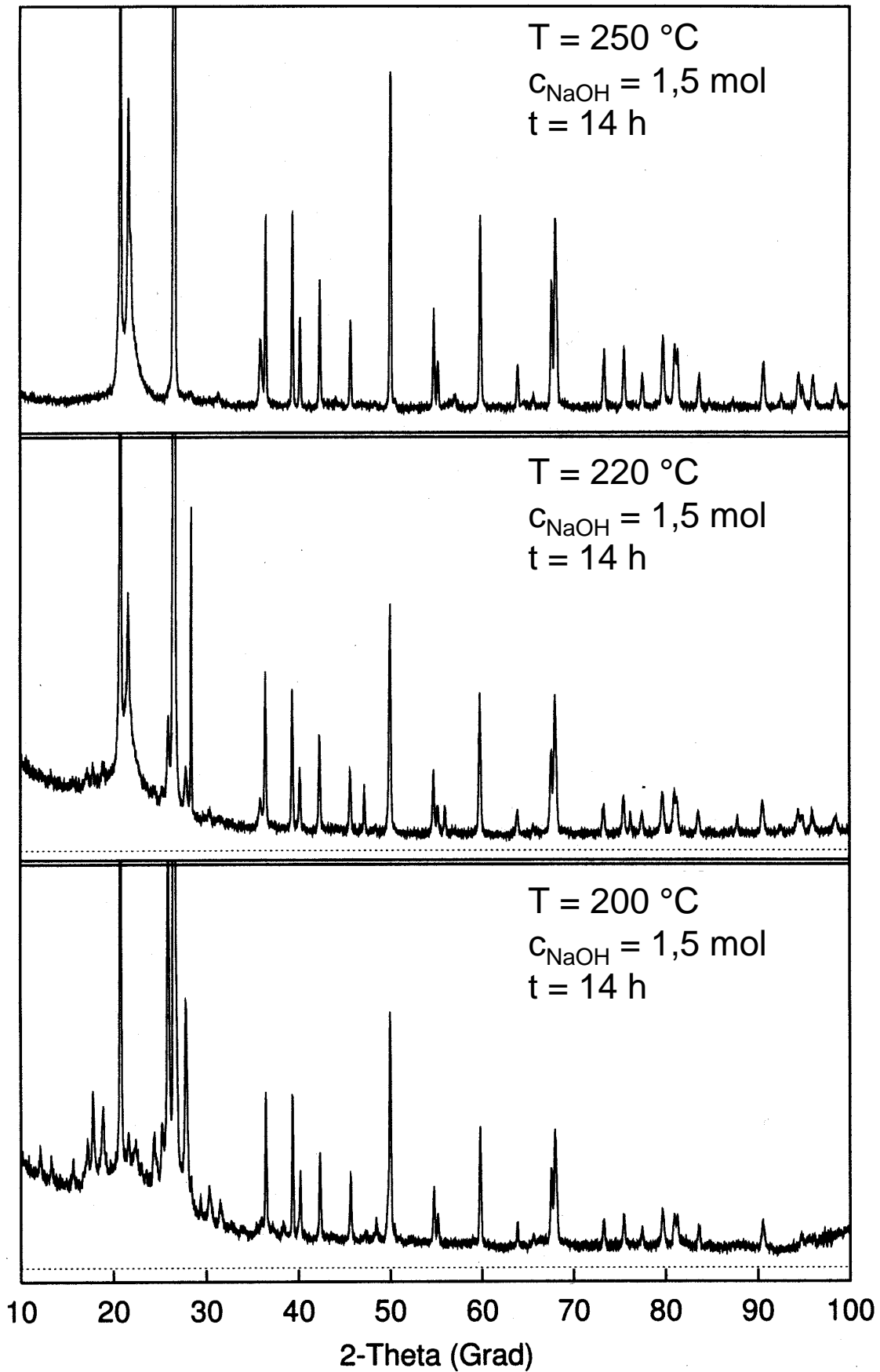


Bild 3.35: Pulverdiffraktogramme der bei 250 °C, 220 °C und 200 °C (von oben) entstandenen kristallinen Reaktionsprodukte (Laugekonzentration 1,5 mol/l)

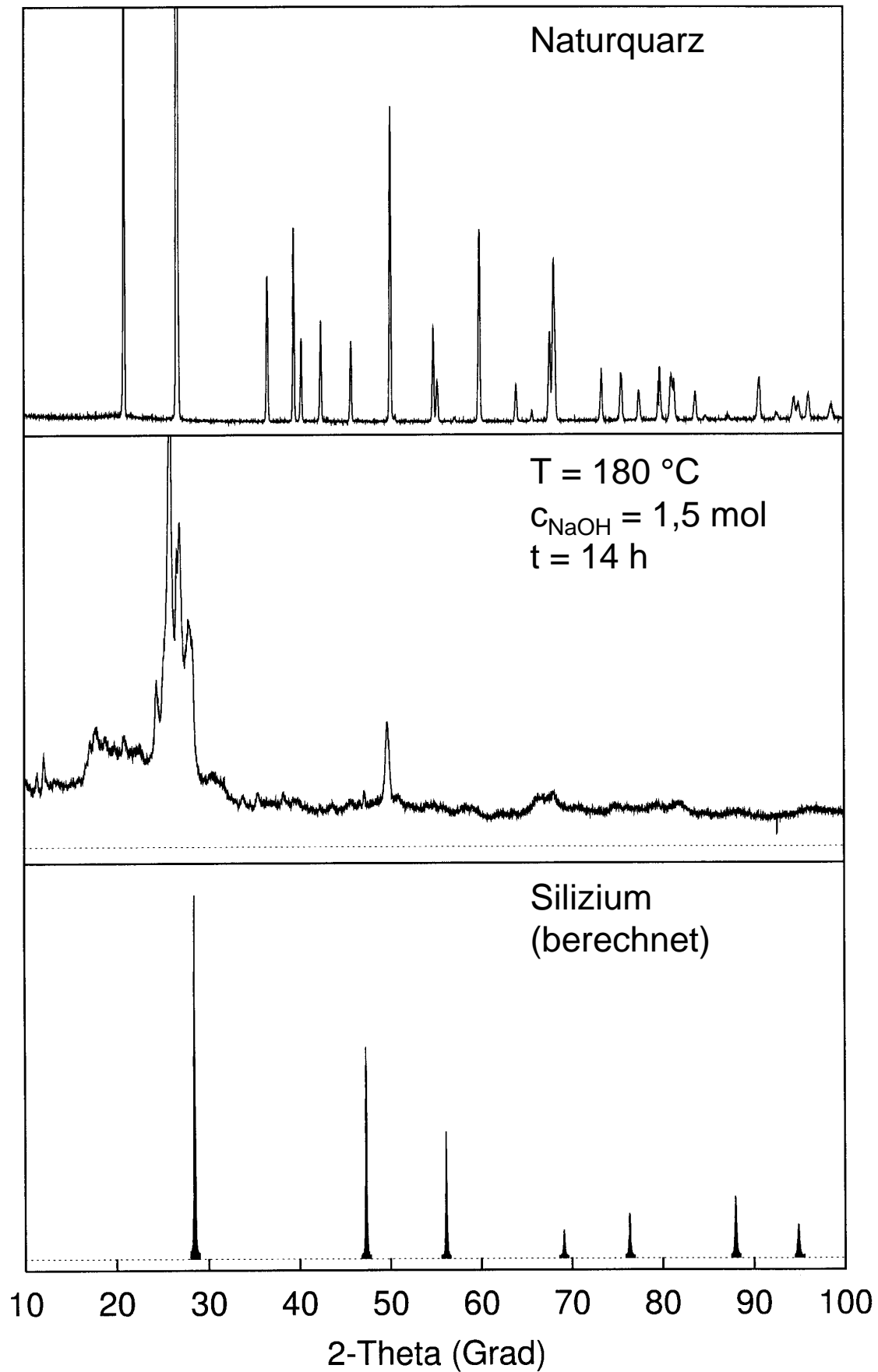


Bild 3.36: Pulverdiffraktogramm der bei 180 °C ($C_{\text{NaOH}} = 1,5 \text{ mol/l}$ und 16 h Versuchsdauer) entstandenen Probe im Vergleich mit den Spektren von Quarzsand und Silizium

Vergleichsuntersuchung mit Kalilauge

In 3-molaren Kali- und Natronlaugeelösungen wird jeweils die gleiche Siliziummenge 10 h lang auf 250 °C erhitzt. Die bei den Versuchen entstandenen Reaktionsprodukte werden jeweils im REM betrachtet, Bilder 3.37 und 3.38. Erwartungsgemäß zeigt sich dabei in beiden Fällen, dass Quarzkristalle unterschiedlicher Größe entstanden sind, die mit unzersetzten Siliziumpartikeln vermischt sind.

Da die Kinetik der Siliziumzersetzung bei Kali- und Natronlauge im Rahmen der Messgenauigkeit gleich ist, scheint die **Verwendung von Kali- oder Natronlauge keinen unterschiedlichen Einfluss auf den Gesamtprozess** zu haben.

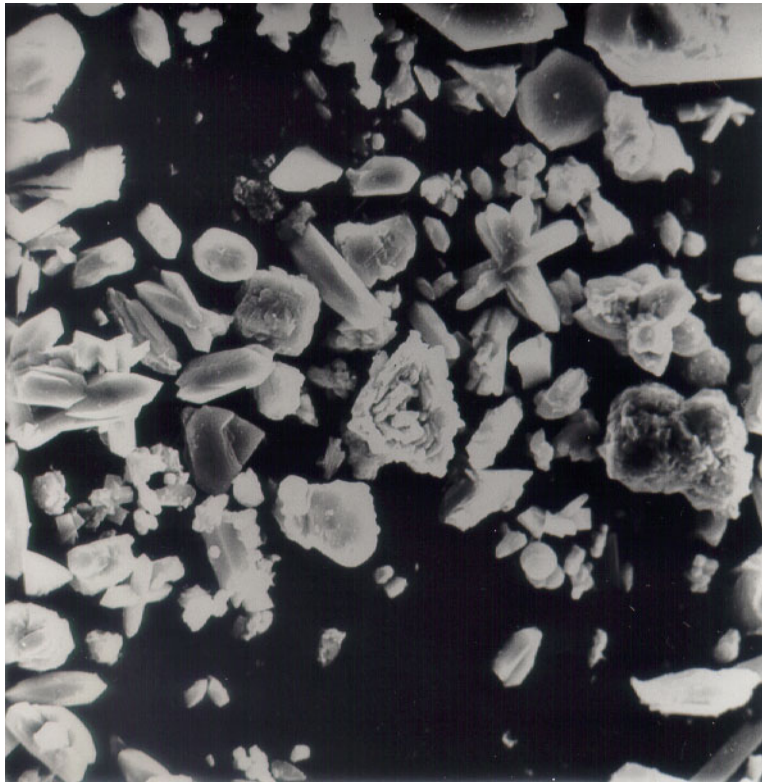


Bild 3.37: Quarzkristalle aus Kalilauge abgeschieden: $c_{\text{KOH}} = 3 \text{ mol/l}$; $T = 250 \text{ °C}$; $t = 10 \text{ h}$ (500-fache Vergrößerung)

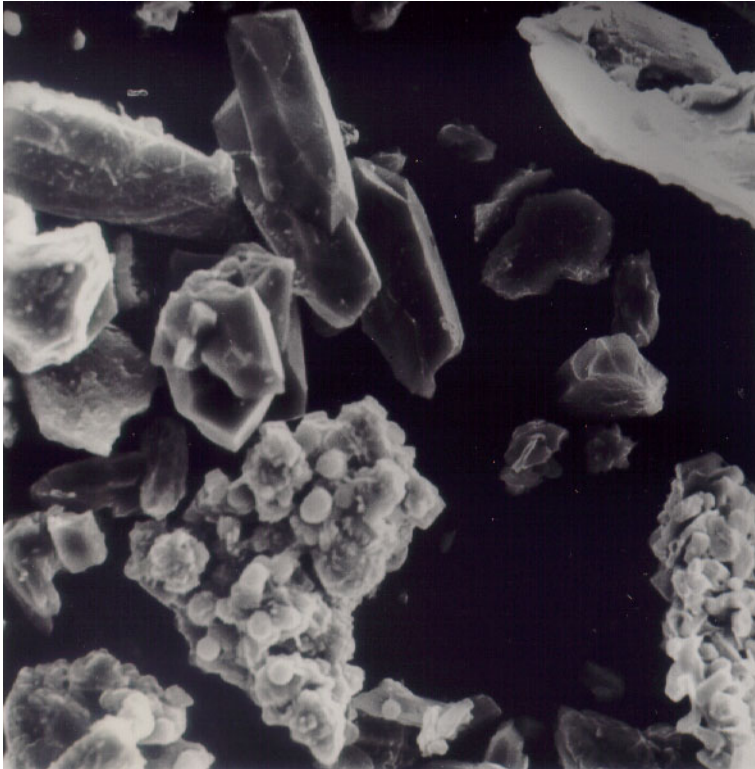


Bild 3.38: Quarzkristalle aus Natronlauge abgeschieden: $c_{\text{NaOH}} = 3 \text{ mol/l}$; $T = 250 \text{ °C}$; $t = 10 \text{ h}$ (500-fache Vergrößerung)

Vergleichsuntersuchung mit Lithiumhydroxid

Silizium wird in einer 3-molaren Lithiumhydroxid-Lösung 10 h lang auf 250 °C erhitzt. Dabei ist keine messbare Wasserstoffentwicklung festzustellen. Nach dem Versuch zeigt sich, dass die Lithiumhydroxid-Lösung die Silizium-Brocken nicht spürbar zersetzt. Einige Siliziumbrocken sind von einer dünnen bräunlichen Schicht überzogen. Da Lithiumhydroxid bei 80 °C in Edelstahlgefäßen (Glasgefäße sind wegen dem möglichen Herauslösen von Natrium- und Kaliumionen ungeeignet) Silizium unter Wasserstofffreisetzung zersetzt, ist die Passivierungsschicht mutmaßlich auf Korrosion des Edelstahlrohres und Interaktionen der Korrosionsprodukte mit dem Silizium bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Quarzkristallisation ist nicht nachweisbar.

Das Resultat dieser Untersuchung ist, dass **Lithiumhydroxid für eine technisch nutzbare Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium bei hohen Temperaturen nicht geeignet** ist.

3.7.6 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen lassen sich zu folgenden Kernaussagen zusammenfassen:

- Als kristalline, wasserfreie Siliziumdioxidform entsteht bei den hier verwendeten Laugekonzentrationen $\geq 1,5$ mol/l ausschließlich Quarz. Cristobalit ist nicht nachzuweisen.
- Der Temperaturbereich der Quarzkristallisation beginnt ab 200 °C.
- Die Keimbildungszeit reduziert sich mit abnehmender Laugekonzentration.
- Bei Temperaturen über 200 °C führt eine Temperaturerhöhung zu reineren Quarzausfällungen.
- Der Einfluss der Laugen KOH und NaOH auf die Keimbildung ist ohne erkennbaren Unterschied.
- LiOH führt zu keiner Quarzkeimbildung.
- Die Wasserstoffbildungsrate beträgt bei einem Druck von 40 bar nahezu unabhängig von der Temperatur mindestens 0,124 mol H₂ pro Minute und kg Silizium bei Si-Korndurchmessern zwischen 10 und 14,5 mm.

4 Konzeptentwicklung und Vorentwurf eines Apparates zur Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium für Fahrzeugantriebe

4.1 Zielsetzung und Vorgehensweise

Ziel ist es, einen Vorentwurf für ein apparatives System zu entwickeln, in dem der im vorigen Kapitel beschriebene neue Verfahrensablauf zur Wasserstofferzeugung mit Hilfe von Silizium umgesetzt wird. Als Einsatzziel ist die Wasserstoffversorgung für heutige Brennstoffzellenfahrzeuge vorgesehen. Damit soll überprüft werden, ob das Verfahren für diesen Einsatzfall nach dem derzeitigen Kenntnisstand bereits geeignet ist, und in welcher Richtung gegebenenfalls zukünftige Untersuchungen und Optimierungen durchzuführen sind.

Die methodische Vorgehensweise richtet sich nach der VDI-Richtlinie 2221, die auf der wissenschaftlichen Konstruktionsforschung von [Pahl97] beruht. Die VDI-Richtlinie 2221 stellt eine sowohl wissenschaftlich als auch praktisch anerkannte Richtlinie zur effektiven Produktentwicklung dar. Den Ablauf zeigt Bild 4.1. In dieser Arbeit werden die Schritte 1 bis 5 ausgeführt.

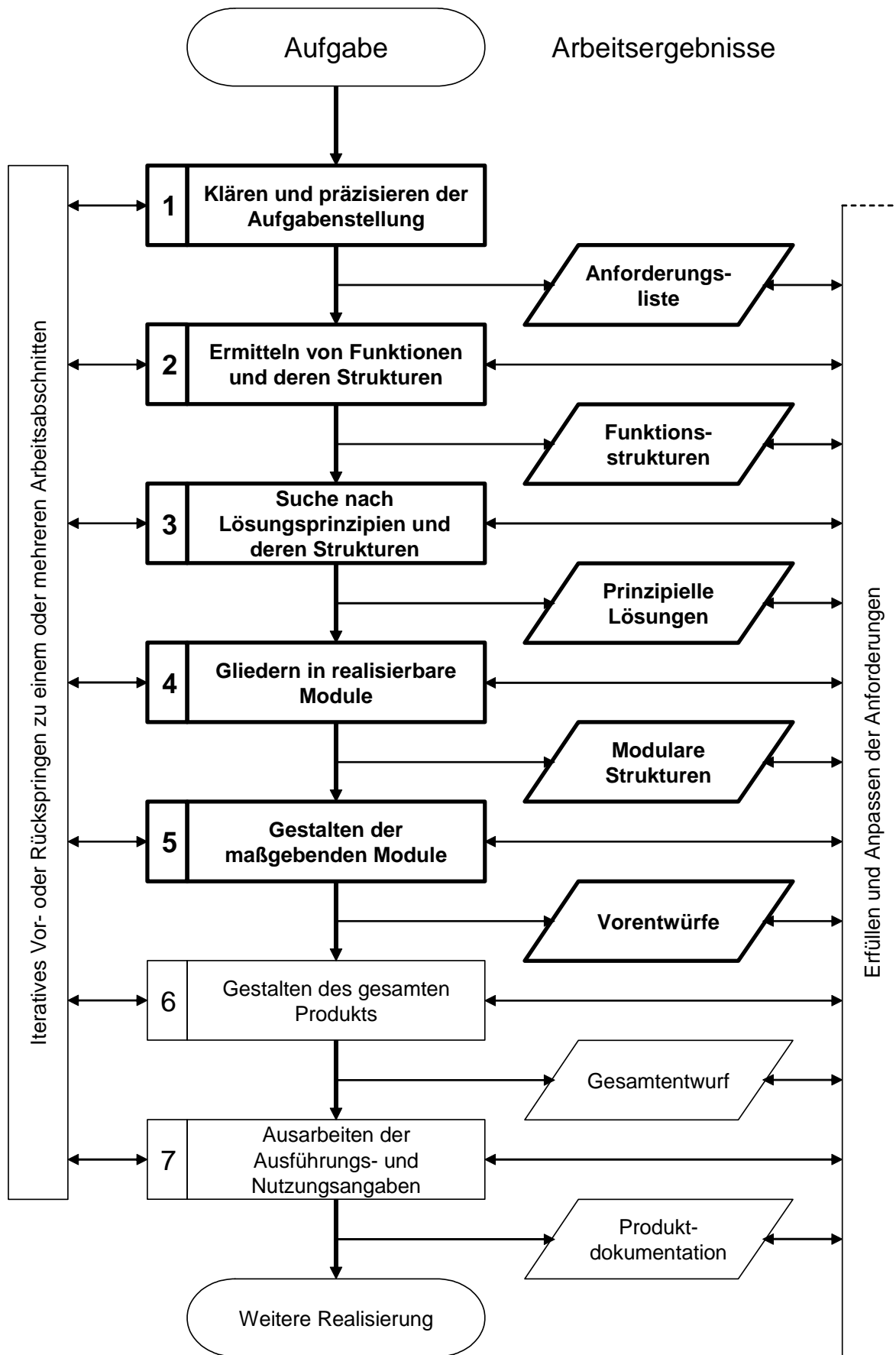


Bild 4.1: Vorgehen bei der Produktentwicklung nach VDI-Richtlinie 2221

4.2 Klärung der Aufgabenstellung und Anforderungsliste

Das Anforderungsprofil an den Apparat orientiert sich an seine Einbindung in das Gesamtsystem „Brennstoffzellen-Pkw“:

- Die mechanische Antriebsleistung heutiger Brennstoffzellen-Pkw liegt in den meisten Fällen bei 50 kW. Werden die Verluste von Brennstoffzelle und Antrieb berücksichtigt, ist ein Wasserstoffstrom von $1 \text{ mol}(\text{H}_2)/\text{s}$ ausreichend.
- Der Tankinhalt von BZ-Pkw liegt meist bei 5 kg Wasserstoff, angestrebt werden 10 kg.
- Eine weitere wichtige Anforderung stellt die dynamische Lastspreizung von 1 : 50 dar, die für Brennstoffzellenfahrzeuge gefordert wird [Doct00].

Der Apparat muss außerdem so ausgelegt sein, dass sich das Gefahrenpotential auf ein zulässiges Maß reduziert. Sicherheitsrelevant sind

- der entstehende Wasserstoff,
- die konzentrierte Alkalilauge,
- der Systemdruck, der wegen der Betriebstemperatur 50 bar betragen muss, damit das Lösungsmittel Wasser nicht verdampft, und
- staubförmiges Siliziumdioxid, das bei einer Partikelgröße unter 0,1 mm lungen-gängig ist und zu Staubexplosionen führen kann.

Aus diesen Randbedingungen ergeben sich die Anforderungen an den Apparat, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind. Dabei gibt es Mindestforderungen (**M**), die durch unter- bzw. überschreiten eines festgelegten Grenzwertes zu einer Verbesserung der Lösungsqualität führen. Weiter existieren Festforderungen (**F**), die qualitativ und quantitativ innerhalb bestimmter Toleranzen genau erfüllt werden müssen, und Wunschforderungen (**W**), die ggf. unter Inkaufnahme eines begrenzten Mehraufwandes berücksichtigt werden sollen.

Zwei weitere wesentliche Aspekte, die bei der Entwicklung von technischen Produkten zu berücksichtigen sind, stellen

- der Fertigungsaufwand und
- die damit verbundene Kostenfrage

dar. Die frühzeitige Kostenerkennung ist in allen Phasen der technischen Produktentwicklung von entscheidender Bedeutung. Dabei ist insbesondere in der frühen Entwicklungsphase die Kostenbeeinflussung bei geringem Aufwand sehr hoch [Ehr195],

auch wenn eine quantitative Aussage über die zu erwartenden Kosten noch nicht möglich ist. Für kostengerechte Entwicklungen und Konstruktionen liegen eine Vielzahl von Regeln vor [Ehr195], [Koll98], [Pahl97], wobei die meisten Regeln erst in der späten Konstruktionsphase zur Geltung kommen. Für den hier vorliegenden Fall sind die Forderungen

- geringe Komplexität (wenig Bauteile),
- kleine Baugröße (geringer Materialaufwand) und
- sachgerechte Werkstoffauswahl

relevant.

Tabelle 4.1: Anforderungsliste für den Apparat, nach [Pahl97]

	Anforderungen	Quantität
F	1. Geometrie: Vorhandener Bauraum im Fahrzeug	150 l
W	2. Kinematik: Lastspreizung [Doct00]	1:50
M	3. Kräfte: Gesamtgewicht (Apparat und Vorratsbehälter für Silizium)	< 200 kg
F	4. Energie: Zu speichernde Siliziummenge, um 5 kg H ₂ freizusetzen	37,6 kg
W	Zu speichernde Siliziummenge, um 10 kg H ₂ freizusetzen	75,2 kg
F	Wasserstoffstrom bei Volllast	2 g/s
F	Stöchiometrischer Siliziumdurchsatz bei Volllast	14 g/s
F	Stöchiometrischer Kristallisanfall bei Volllast	30 g/s
M	Betriebstemperatur	< 250 °C
M	Innendruck	< 60 bar
F	Bei Volllast abzuführende Reaktionsenthalpie aus Wasserstoffentstehung	88 kW
F	Bei Volllast zuzuführende Kristallisationsenthalpie	18 kW
M	Wirkungsgrad	> 90 %
M	Kaltstartfähig bei Außentemperatur	≤ - 40 °C
F	5. Stoffe: Beständig gegen Druckwasserstoff	-
F	Beständig gegen hochkonzentrierte Alkalien	-
F	Beständig gegen maximale Betriebstemperatur	-
F	Beständig gegen hohen Temperaturgradienten	300 K
F	Beständig gegen harte Stoffe (Si, SiO ₂) mit Mohshärte 7	-
F	6. Sicherheit: Keine Wasserstoffleckage	-
F	Keine ungewollte Wasserstoffentstehung	-
F	Kein Freisetzen von Lauge	-
F	Keine Gefährdung durch hohe Temperaturen	-
M	Freigesetzter Quarz: Partikelgröße nicht lungengängig	> 0,1 mm
W	Freigesetzter Quarz enthält keine Laugereste	-
M	7. Ergonomie Dauer bis Betriebsfähigkeit bei Kaltstart	< 60 s
F	Nachfüllen von Si und Entnahme von SiO ₂ für Laien möglich	-
M	Zeitdauer für Nachfüll- und Entnahmevorgang	< 5 min
W	8. Instandhaltung: Wartungsfreiheit über Lebensdauer	-
M	Lebensdauer	> 2.000 h

4.3 Funktionsanalyse

4.3.1 Abstraktion

Zur Vermeidung von Vorfixierungen und konventioneller Lösungsstrategien erfolgt die Abstraktion der Aufgabenstellung [Pahl97]. Sie stellt den Wesenskern der Aufgabe **lösungsneutral** heraus. Dieser Arbeitsschritt ist Voraussetzung für die vorurteilsfreie Lösungsfindung und führt auf die zu erfüllende Gesamtfunktion. In diesem Fall lautet die Aufgabenstellung:

„Entwicklung eines Apparates zur Wasserstofferzeugung, der vor allem Silizium, Wasser und in geringen Mengen Alkalilauge verbraucht, so dass als Nebenprodukt im Wesentlichen wasserfreies Siliziumdioxid entsteht.“

4.3.2 Funktionsstruktur und Aufgliedern in Teilfunktionen

Die ermittelte Gesamtfunktion wird in Teilfunktionen niedrigerer Komplexität aufgliedert. Aus den Forderungen und Wünschen der Anforderungsliste werden hierbei funktionale Zusammenhänge eindeutig erkennbar. Ergebnis ist die Aufteilung der geforderten Gesamtfunktion in Teilfunktionen für die spätere Verknüpfung dieser Teilfunktionen zu einer einfachen und eindeutigen Funktionsstruktur, welche die anschließende Lösungssuche ermöglicht [Pahl97].

Auf Bild 4.2 ist die Funktionsstruktur des Gesamtapparates graphisch dargestellt, und in Tabelle 4.2 sind die Teilfunktionen einzeln aufgelistet.

Grundlage der Funktionsstruktur ist das in Kapitel 3 ermittelte Fließbild des Verfahrens mit der zugehörigen Apparateliste. In der Funktionsstruktur werden die Funktionen abstrakter als im Fließbild dargestellt, da die im Fließbild dargestellten Teilapparate bereits auf die in diesem Kapitel gefundenen Teilfunktionslösungen zugreift.

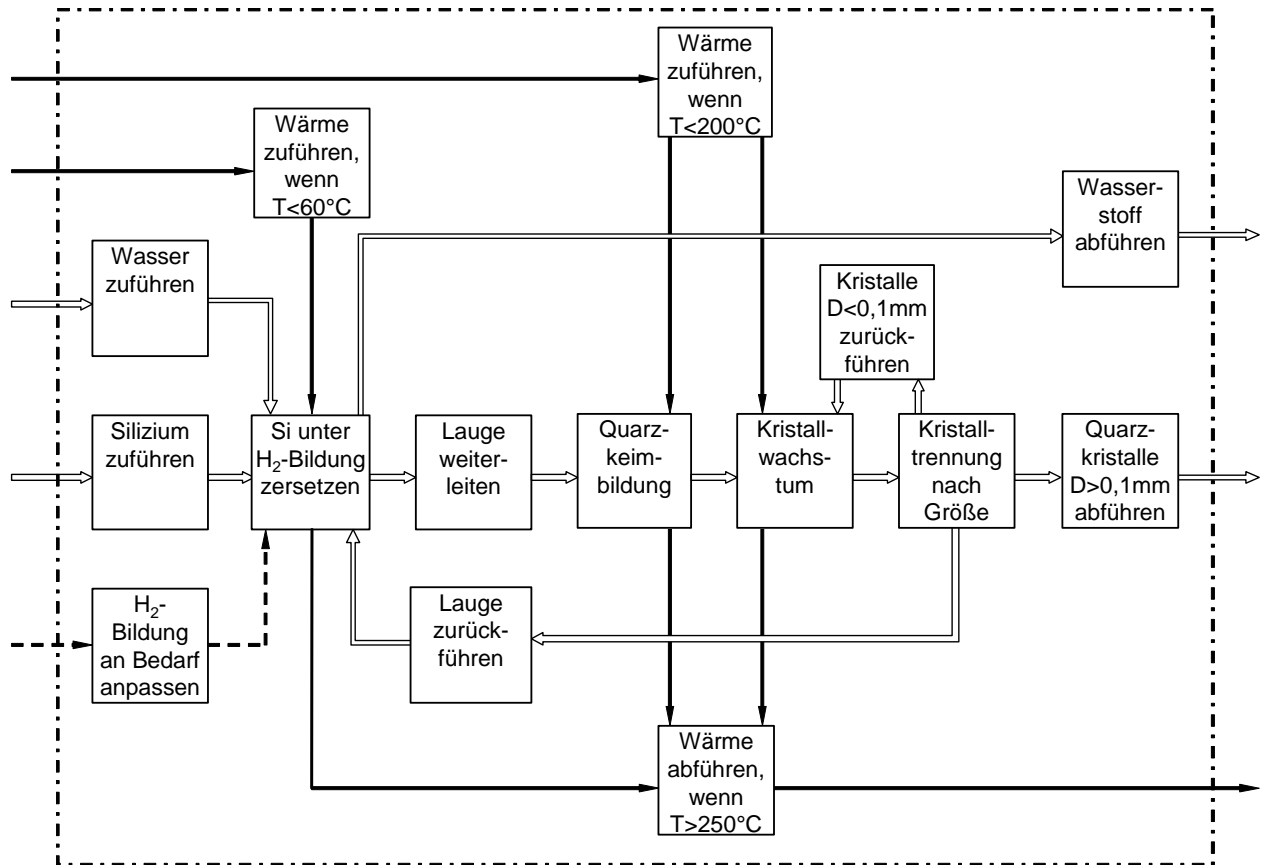


Bild 4.2: Funktionsstruktur des Gesamtapparates (⇔ : Stoffstrom, → : Energiefluss, - -> : Signal); Darstellung nach [Pahl97]

Tabelle 4.2: Liste der Teilfunktionen (TF)

TF	Bezeichnung		
1a	Quarzkeimbildung (Kristallisation)	1	Oberfunktion: Kristallisation
1b	Quarzkristallwachstum		
1c	Kristalle $D < 0,1\text{mm}$ zurückführen		
2	Quarzkorntrennung nach Größe		
3	Silizium unter Wasserstoffbildung zersetzen		
4	Kristallisationsprozess Wärme zuführen, wenn Temperatur $< 200\text{ °C}$		
5	Vom System Wärme abführen, wenn Temperatur $> 250\text{ °C}$		
6	Wärme bei Wasserstoffreaktion zuführen, wenn Temperatur $< 60\text{ °C}$		
7	Wasserstoffbildung an Bedarf anpassen		
8	Silizium aus der Umgebung dem System zuführen		
9	Quarzkristalle aus System abführen		
10	Wasser aus der Umgebung dem System zuführen		
11a	Lauge weiterleiten	11	Oberfunktion: Lauge umwälzen
11b	Lauge zurückführen		
12	Wasserstoff bei definiertem Systemdruck abführen		

4.3.3 Suche nach Wirkprinzipien für Teilfunktionen

Für die Lösungsfindung gibt es drei **Vorgehensweisen**:

- recherchierend,
- intuitiv,
- diskursiv.

Hier wurde für die Suche nach Teillösungen vorwiegend recherchierend vorgegangen, da viele der vorliegenden Teilfunktionen bekannte Problemstellungen aus der Verfahrenstechnik sind, für die bereits eine Vielzahl von Lösungen existieren. Für einzelne Teilfunktionslösungen wurden intuitive und diskursive Methoden angewandt, um die Lösungsvielfalt zu erhöhen, oder um die in der Recherche gefundenen Lösungen an das hier vorliegende System anzupassen.

Nachfolgend sind die möglichen Teilsystemlösungen **ohne Bewertung** dargelegt und beschrieben. Die Bewertung erfolgt in Kapitel 4.3.4.

Lösungen für Teilfunktion 1: Kristallisation

Die Teilfunktionen „Quarzkeimbildung“, „Quarzkristallwachstum“ und „Kristalle $D < 0,1$ mm zurückführen“ werden zu der übergeordneten Teilfunktion „Kristallisation“ zusammengefasst. Die Kristallisation als thermisches Trennverfahren stellt ausschließlich das Abscheiden eines kristallinen Feststoffs aus einer übersättigten Lösung dar. Die wesentlichen Voraussetzungen für die Kristallisation von Quarz sind in Kapitel 3 ausführlich beschrieben.

Im chemischen Apparatebau sind eine Vielzahl von Kristallisatorbauarten bekannt [Mull93], [Vauc00], [Wöhl85], [Wöhl97]. Nur Kristallisatoren für kontinuierlichen Betrieb und großer Berührungsfläche zwischen Fluid und Kristallinat (dies wird **nicht von Festbettssystemen** erfüllt [Bock97], daher nicht weiter betrachtet) werden in die Lösungsauswahl aufgenommen. Sie beruhen auf zwei grundsätzlichen Bauprinzipien. Ihr wesentlicher Unterschied liegt in der Anordnung des Umwälzorgans: Während bei Suspensionskristallisatoren immer eine kristallhaltige Lösung vom Umwälzorgan (Rührwerk, Umwälzpumpe) befördert wird, läuft bei Umlaufkristallisatoren eine nahezu kristallfreie Klarlauge durch eine Pumpe.

1 Suspensionskristallisator: Rührkristallisator

Rührkristallisatoren bestehen im üblichen Fall aus einem zylindrischen Behälter, in dem ein Rührer die Lösung bewegt und ein Rührschaber das Kristallinat von der Wand abstreift, Bild 4.3 [Vauc00]. Es gibt keine Filterelemente.

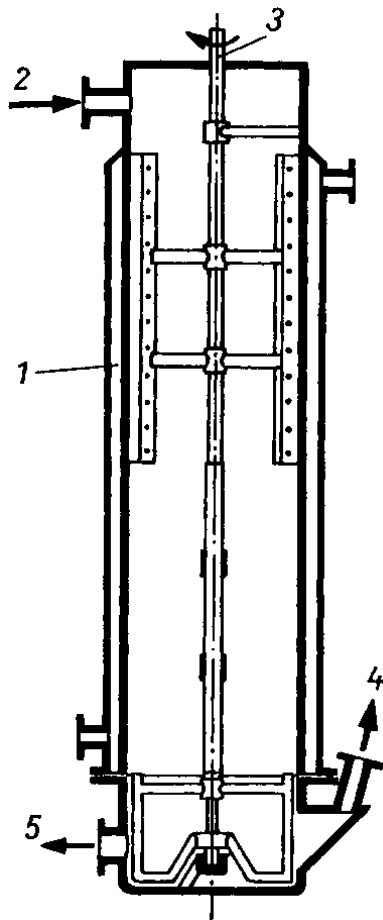


Bild 4.3: Konventioneller Rührkristallisator [Vauc00]

Für einen Anwendungsfall, der sehr ähnlich zu dem in dieser Arbeit betrachteten ist, wird ein spezieller Rührkristallisator zur Laugeaufbereitung in einer Aluminium-Luft-Brennstoffzelle für den Fahrzeugeinsatz genutzt [Behr83], Bild 4.4. Dort muss das bei der Aluminiumzersetzung entstehende Hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus einer Kalilaugelösung auskristallisiert werden. Es wird ein zylinderförmiger Siebmantel verwendet, in dem der Kristallbrei gerührt wird. Die großen Kristalle sinken nach unten in einen trichterförmigen Behälter, aus dem sie von einer Zellenradschleuse abgezogen werden. Der Siebmantel, an dem der Rührer entlang streift, trennt die Klarlauge vom Kristallbrei.

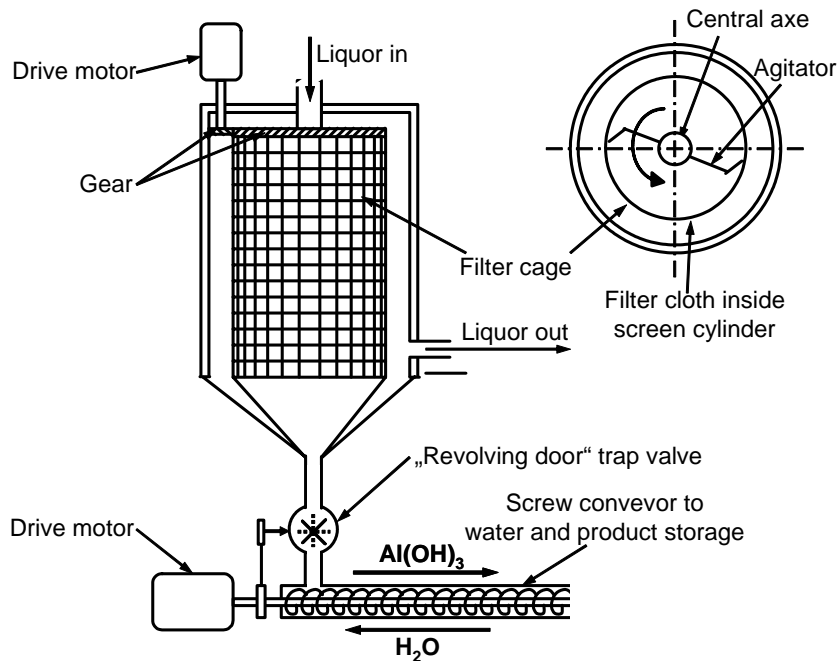


Bild 4.4: Rührkristallisator für eine Al-Luft-Zelle nach [Behr83]

2 Suspensionskristallisator: Wirbelkristallisator

Wirbelkristallisatoren [Gnie93], [Wöhl97] bestehen aus zwei konzentrischen Rohren innerhalb eines Gehäusemantels, Bild 4.5. Durch das innere Leitrohr werden verbrauchte Lauge und Suspension aus dem unteren Kristallisatorraum von der Rührpumpe in den oberen Kristallisatorraum befördert. Dort liegt feinkörniges Kristallinat in übersättigter Lösung vor, das durch das äußere Ejektorrohr zurück in den unteren Kristallisatorraum gelangt. Durch den Spalt im Ejektorrohr entsteht im unteren Kristallisatorraum ein Sekundärkreislauf, der eine Klassierung der Kristallkörner bewirkt.

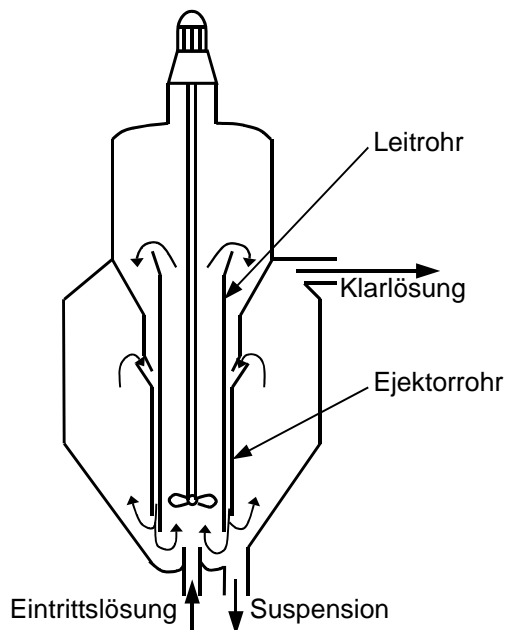


Bild 4.5: Prinzip eines Wirbelkristallisators

Der grobkörnige Kristallbrei wird an einer tief gelegenen, strömungsfreien Stelle, die Klarlauge an einer höher gelegenen Stelle aus dem unteren Kristallisatorraum ausge-
tragen.

3 Umlaufkristallisor

Bei Umlaufkristallisatoren, Bild 4.6, wird die Suspension aus dem eigentlichen Kristallisationsraum abgeführt, durch einen Übersättigungsbereich mit einem Kühler gepumpt und wieder in den Kristallisationsraum zurückgeführt. Durch die Pumpe wird nahezu kristallfreie Klarlösung gefördert, wodurch der Verschleiß gering gehalten wird.

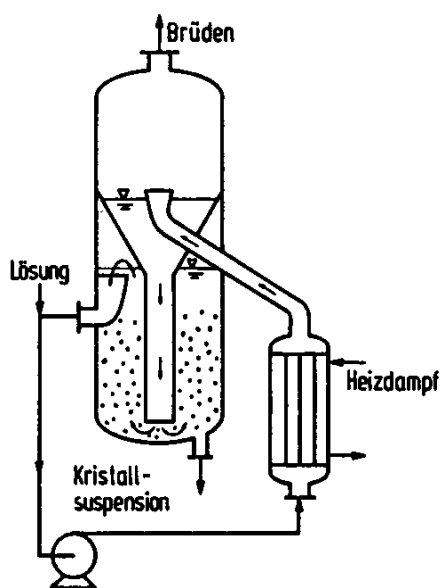


Bild 4.6: Umlaufkristallisator [Gnie93]

Lösungen für Teilfunktion 2: Quarzkortrennung nach Größe

Die Anforderungen verlangen die Klassierung der mit Quarzkristallen durchmischten Suspension nach Korngrößen. Hierzu können drei grundsätzliche mechanische Trennverfahren genutzt werden [Vauc00]:

1 Trennen im Schwerkraftfeld: Sedimentieren und Aufstromklassieren

In einer ruhenden Flüssigkeit (Sedimentieren) oder in einer aufsteigenden Strömung (Aufstromklassieren) sinken Feststoffpartikel aufgrund ihrer Korngröße unterschiedlich schnell ab. Sedimentieren und Aufstromklassieren eignet sich zur Trennung von Körnern mit großen Durchmesserunterschieden. Bei kleinen Korngrößenunterschieden läuft der Prozess ungenau ab.

Beispielsweise wird die Sedimentation in Kombination mit dem auf Bild 4.4 dargestellten Rührkristallisator zur Trennung von Hydrargillit-Kristallen ($\text{Al}(\text{OH})_3$) genutzt.

2 Trennen im Fliehkraftfeld: Zentrifuge

Zentrifugen zur Trennung von Fest-Flüssigphasen sind in der Anlagentechnik weit verbreitet. Es werden kontinuierlich als auch diskontinuierlich arbeitende Zentrifugen verwendet. Sie nutzen die Fliehkraft zur Trennung, in dem das Gemisch in einen schnell drehenden Rotor eingebracht wird. Die Umlaufgeschwindigkeit ist von dem Dichteunterschied der Fest-Flüssigfraktion, die Drehzahl wesentlich vom Durchmesser abhängig.

3 Teilchentrennung im Hydrozyklon

Beim Hydrozyklonieren [Vauc00] wirken Schwer- und Fliehkraft zusammen, s. Bild 4.7. Die Suspension strömt mit hoher Geschwindigkeit tangential in den oberen zylindrischen Teil des Zyklons. Es bildet sich eine spiralförmige Strömung aus. Die schweren Teilchen werden im Fliehkraftfeld an die Wand geschleudert und sinken aufgrund der Schwerkraft im kegelförmigen Bereich zum Kristallaustritt ab. Die nur noch mit kleinen Teilchen durchsetzte Suspension steigt in der Kegelachse auf und gelangt in das zentrale Austrittrohr.

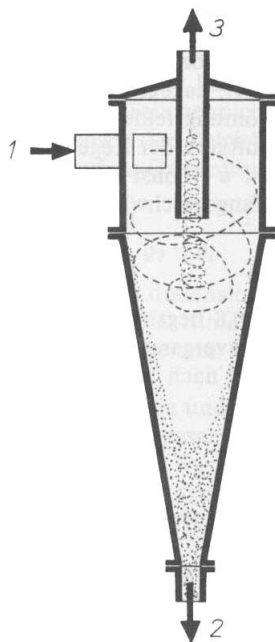


Bild 4.7: Prinzip eines Hydrozyklons [Vauc00]; (1) Suspensionseintritt, (2) Kristallaustritt, (3) Suspensionsaustritt

Hydrozyklone zur Abscheidung von Quarzkörnern aus Wasser sind Stand der Technik [Djaw82].

Lösungen für Teilfunktion 3: Silizium unter Wasserstoffbildung zersetzen

Zur Erfüllung dieser Funktion ist eine gute Durchmischung von Lauge und Siliziumkörnern erforderlich.

1 Rührwerk / Knetwelle

Das Silizium wird von einem Rührer oder einer Knetwelle mit der Lauge vermischt. Eine Knetwelle wird genutzt, wenn der Feststoffanteil sehr hoch ist. Bild 4.8 zeigt eine speziell für diesen Fall angepasste Ausführung mit Knetwelle: Das Silizium befindet sich in einem Siebmantel, der in einem geschlossenen Behälter steht. In dem Spalt zwischen Behälterwand und Siebmantel steigt die Lauge auf und wird durch die Siebwand gleichmäßig von allen Seiten in den Zylinder geleitet, wo sie mit dem Silizium in Kontakt kommt. Die verbrauchte Lauge fließt durch einen Siebboden ab.

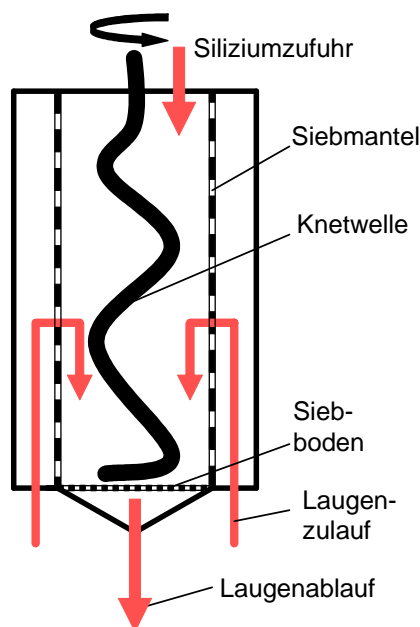


Bild 4.8: Zersetzungsapparat mit Knetwelle

2 Hohe Einströmgeschwindigkeit der Lauge in den Zersetzungsapparat

Die Lauge durchströmt den Zersetzungsapparat ähnlich wie einen Hydrozyklon. Auf Bild 4.9 ist eine angepasste Lösung dargestellt: Der Zulauf erfolgt tangential im unteren Bereich, der Ablauf ist zentrisch im oberen Bereich angeordnet. Dadurch entsteht eine klassierende Wirbelströmung, die kleine Teilchen, z. B. inerte Reststoffpartikel, aus dem Zersetzungsapparat abführt. Voraussetzung für die Funktion dieses Prinzips ist ein geringer Feststoffanteil.

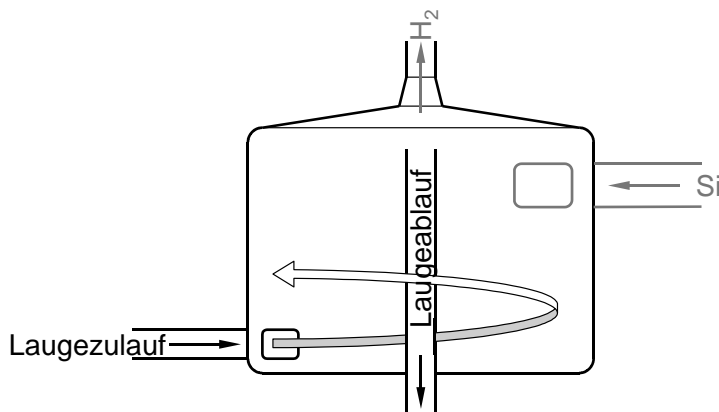


Bild 4.9: Durchströmung des Zersetzungsapparats mit Lauge

3 Rotierender Siebmantel

In den Zersetzungsapparat wird ein rotierender zylindrischer Siebmantel integriert, in dem sich das Siliziumgranulat befindet, Bild 4.10. Der Siebmantel bewirkt eine kontinuierliche Relativgeschwindigkeit zwischen Lauge und Granulat. Der Boden des Siebmantels ist mit Schaufeln versehen, die eine Strömung der Lauge durch das Granulat bewirken. An der Gehäusewand können außerdem noch Strombrecher angebracht sein, die eine Rotation der Flüssigkeit, und somit unzureichende Durchmischung mit dem Granulat zu verhindern.

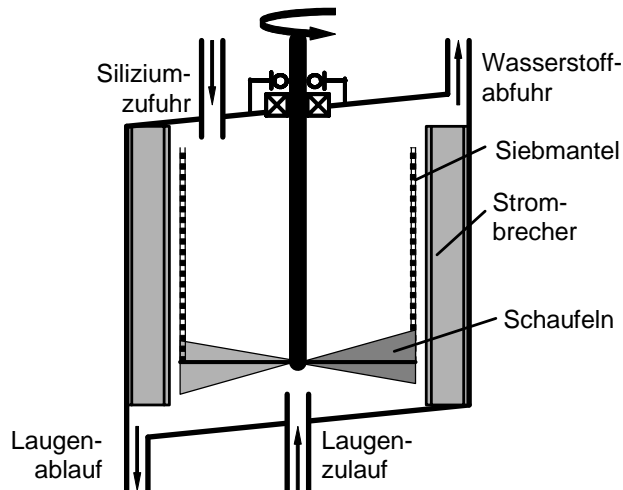


Bild 4.10: Rotierender Siebmantel für Si-Körner

Lösungen für Teilfunktion 4: Kristallisationsprozess Wärme zuführen, wenn Temperatur < 200 °C

1 Nutzung der Reaktionsenthalpie bei Wasserstoffentwicklung

Wie die Berechnungen in Kapitel 3 zeigen, benötigt das Verfahren bei entsprechender Prozessführung keine Energie, wenn die freigesetzte Reaktionsenthalpie bei der Wasserstoffherzeugung für die benötigte Kristallisationsenthalpie und die Wärmeverluste genutzt werden kann.

2 Elektrische Heizungen

Elektrische Heizungen besitzen eine hohe Leistungsdichte und reagieren unabhängig von äußeren Temperatureinflüssen sofort. Voraussetzung für die Nutzung als Kaltstartwärmequelle ist eine leistungsfähige elektrische Batterie.

3 Katalytbrenner

Katalytbrenner werden vor allem für die nahezu schadstofffreie Umsetzung von Wasserstoff genutzt. Der thermische Wirkungsgrad beträgt annähernd 100 % [Ledj87]. Die Umsetzungstemperatur liegt bei Wasserstoff unterhalb von 0 °C [Bröc95], [Eing96], [Wint89], wenn das Katalysatormaterial Platin und / oder Palladium enthält. Katalytbrenner ohne Flammenverbrennung dürfen die Zündtemperatur von Wasserstoff, die 585 °C beträgt, nicht überschreiten. Die katalytische Reaktion läuft auch bei Wasserstoffkonzentrationen außerhalb der Zündgrenzen [Ried96]. Katalytbrenner mit hoher Leistungsdichte und geringem Bauraum arbeiten mit einer vorherigen Luftvormischung [Ried96], weil das gesamte Katalysatorbett genutzt wird [Behr86]. Bild 4.11 zeigt das Prinzip eines Vormischbrenners.

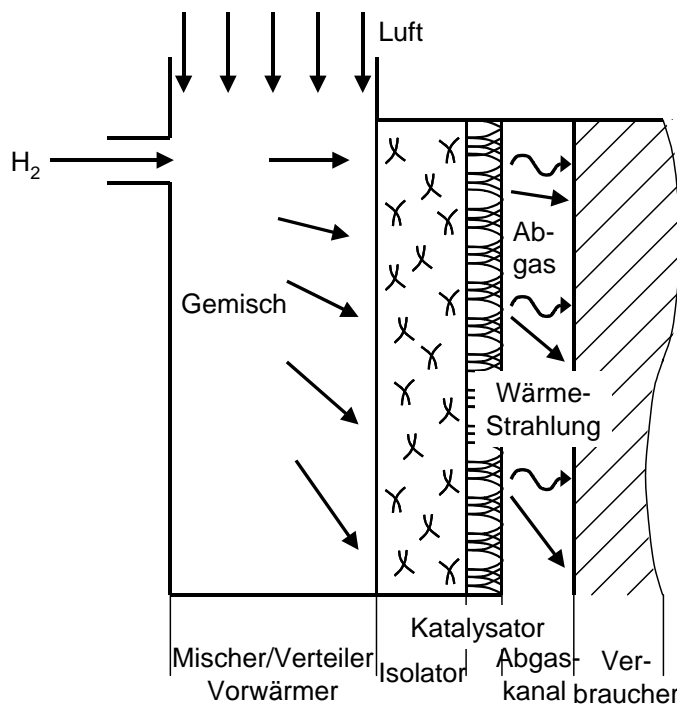


Bild 4.11: Katalytbrenner mit Gasvormischung [Ried96]

4 Latentwärmespeicher

In Latentwärmespeichern wird die Schmelzenthalpie beim Fest-Flüssig-Phasenwechsel von sogenannten „Phase Change Materials“ (PCM) genutzt. Die Schmelztemperatur des PCM muss innerhalb des genutzten Temperaturbereichs liegen. PCM als Speichermedium besitzen gegenüber reinen Feststoffen eine höhere Speicherdichte

und gegenüber Flüssigkeiten geringere Speicherkosten [Grae01]. Zur Speicherung von Wärme zwischen 200 und 250 °C sind Nitratsalzgemische, besonders Natriumnitrat/Kaliumnitrat-Eutektikum mit einem Schmelzpunkt von 227 °C geeignet [Tamm84].

Lösungen für Teilfunktion 5: Vom System Wärme abführen

1 Flüssigkeitskühlung

Bei der Flüssigkeitskühlung wird die Wärme durch ein zusätzliches, temperaturbeständiges Kühlmedium abgeführt. In der Regel sind Flüssigkeitskühlungen Zwangsumlaufsysteme mit Umwälzpumpe.

2 Luftkühlung

Bei der Luftkühlung wird ein gezielter Luftstrom über die zu kühlenden Bereiche geleitet. Da Luft eine sehr geringe Wärmekapazität hat, muss ein ausreichender Luftstrom gewährleistet sein.

3 Latentwärmespeicher

Da Latentwärmespeicher eine hohe Wärmekapazität besitzen, eignen sie sich auch zur Aufnahme von Wärme.

Lösungen für Teilfunktion 6: Wärme bei Wasserstoffreaktion zuführen, wenn Temperatur < 60 °C:

Innerhalb von 60 s muss die Lösung, die in den Zersetzungsapparat einströmt, auf 60 °C vorgewärmt sein. Das Silizium im Reaktionsraum kann dabei auch noch kalt sein, weil die Reaktion nur an der Oberfläche stattfindet, und damit die Laugetemperatur ausschlaggebend ist.

1 Elektrische Heizungen

s. Beschreibung „Kristallisationsprozess Wärme zuführen“.

2 Katalytbrenner

s. Beschreibung „Kristallisationsprozess Wärme zuführen“.

3 Latentwärmespeicher

s. Beschreibung „Kristallisationsprozess Wärme zuführen“. Aus der Technik bekannte Latentwärmespeicher mit vergleichbaren Anforderungen sind mit einem Lithium-Magnesiumnitrat-Eutektikum ($\text{LiNO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) gefüllt, das einen kongruenten Schmelzpunkt von 72 °C hat. Es wird unter dem Handelsnamen PCM72 von der Fa. Merck vertrieben und von der Fa. BMW in Fahrzeugen der 5er Reihe als Langzeitspeicher zur Kühlwasservorwärmung genutzt. Dort ist der Speicher vakuumisoliert.

Lösungen für Teilfunktion 7: Wasserstoff bedarfsgerecht erzeugen

1 Fremdregulierung des Laugezuflusses

Die Menge des erzeugten Wasserstoffs wird über den Zufluss der Lauge geregelt, z. B. mittels eines mechanischen Ventils.

2 Regulierung der Siliziummenge im Zersetzungsapparat

Die Menge des erzeugten Wasserstoffs wird über die Masse des im Zersetzungsapparats vorhandenen Siliziums geregelt.

3 Selbstregulierung des Laugezuflusses analog Kipp'schem Apparat

Die Lauge wird bei steigendem Druck aus dem Zersetzungsapparat gedrückt; nimmt der Druck im Zersetzungsapparat wieder ab, fließt die Lauge wieder zurück. Dabei wird ein Teil der Reaktionsenthalpie, die bei der Wasserstoffentstehung freigesetzt wird, in Druckenergie umgesetzt. Das Prinzip entspricht der Regulierung im Kipp'schen Apparat, Bild 4.12, der am Beispiel der Wasserstoffentwicklung aus Zink und Salzsäure beschrieben wird [Holl95]:

Die Regelung der Wasserstoffentwicklung erfolgt über die Menge des mit Salzsäure bedeckten Zinks. Wird mehr Wasserstoff entwickelt als abgeführt, verdrängt er durch steigendes Gasvolumen teilweise oder vollständig die Salzsäure aus dem Entwicklungsgefäß in einen Kugeltrichter, der als Ausgleichsbehälter fungiert. Ist die Salzsäure gänzlich aus dem Entwicklungsgefäß entfernt, ist die weitere Wasserstoffentwicklung unterbrochen. Wird wieder mehr Wasserstoff aus dem Entwicklungsgefäß abgeführt, fließt durch den geodätischen Druck im unteren Gefäß, der aus dem Salzsäurepegel im höhergelegenen Kugeltrichter resultiert, wieder Salzsäure nach, und die Wasserstoffentwicklung nimmt wieder zu.

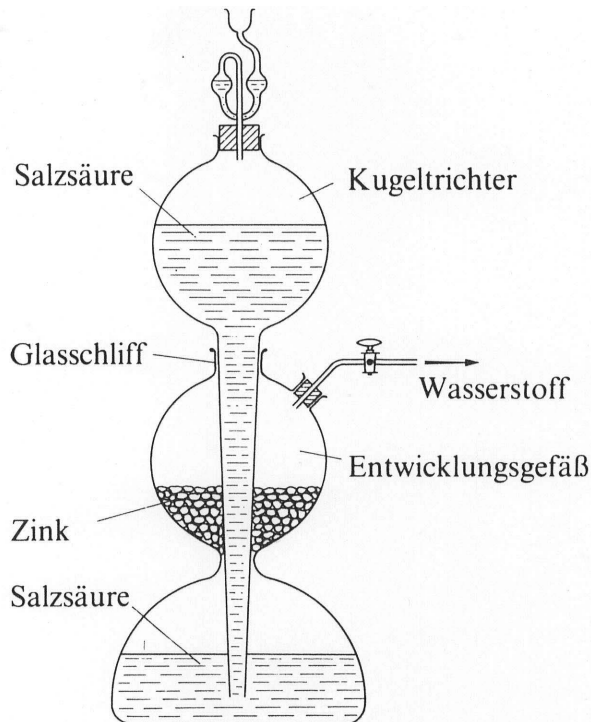


Bild 4.12: Kipp'scher Apparat [Holl95]

Lösungen für Teilfunktion 8: Silizium aus der Umgebung dem System zuführen

1 Kammerschleuse

Kammerschleusen werden zum quasikontinuierlichen Materialeintrag von Feststoffen in Drucksysteme verwendet. Sie bestehen aus zwei getrennt voneinander betätigten Klappen und soweit erforderlich aus einer Druckausgleichsvorrichtung.

Damit in das hier betrachtete System keine Luft eindringt, und kein Wasserstoff entweicht, ist eine Druckausgleichsvorrichtung erforderlich. Sie kann hier so ausgeführt sein, dass die geschlossene Schleuse mit Wasser geflutet wird und Luft und Wasserstoff abwechselnd über getrennte Entlüftungsventile entweichen, Bild 4.13.

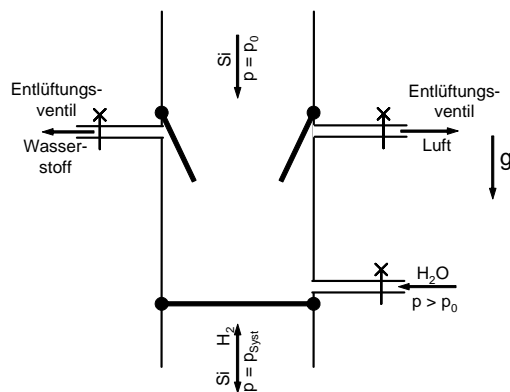


Bild 4.13: Prinzip einer Kammerschleuse mit Druckausgleich und Entlüftungen

2 Zellenradschleuse

Zellenradschleusen werden zum dosierten Ein- und Austragen von pulverförmigen Schüttgütern genutzt. Die Zellenräder bestehen in der Regel aus 8-10 Zellen. Die Änderung der Dosiermenge erfolgt über die Drehzahl. Das Schüttgut und sein Fließverhalten bestimmen den Füllungsgrad der Zellen.

Sonderbauformen werden mit einem Leckgaskanal ausgeführt, der Druckgas aus den nicht mit Granulat gefüllten Zellen abführt.

Soll nicht nur das Druckgas, sondern das Gas vollständig aus den Zellen entfernt werden, müssen die mit Wasserstoff gefüllten Zellen am Leckgaskanal mit Wasser gespült werden, Bild 4.14.

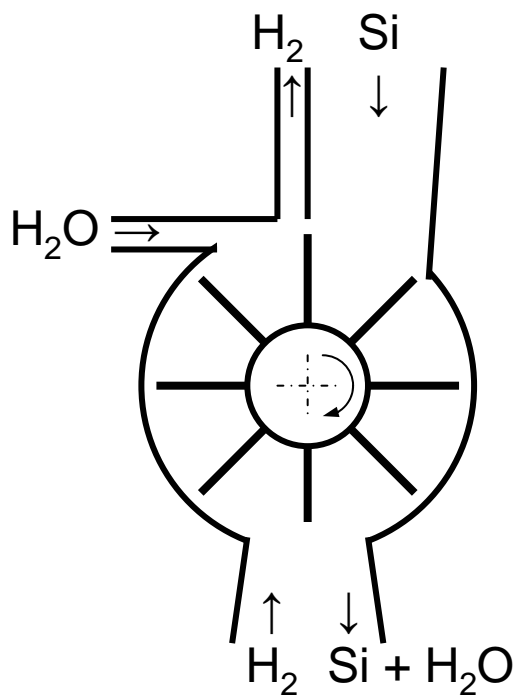


Bild 4.14: Zellenradschleuse mit Leckgaskanal und Spülvorrichtung

Lösungen für Teilfunktion 9: Quarzkristalle abführen und Druck des Quarzkristallbreis von Systemdruck auf Umgebungsdruck senken

1 Hubkolbenpumpen

In der Bauindustrie werden Hubkolbenpumpen als Dickstoffpumpen verwendet, Bild 4.15. Als Dickstoffe werden damit auch (quarz-)sandhaltige Stoffe wie Beton gefördert.

Für eine kontinuierliche Förderung sind mindestens zwei Zylinder erforderlich.

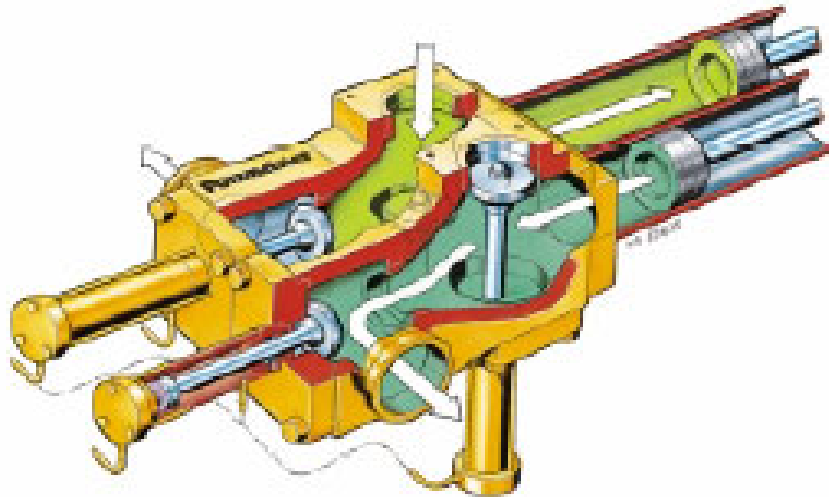


Bild 4.15: Hubkolbenpumpe für Dickstoffe, Quelle: Putzmeister AG

2 Schneckenpumpen

Zur kontinuierlichen Förderung von Medien mit Sandanteilen werden auch Schneckenpumpen, Bild 4.16, genutzt. Sie bestehen aus einem zweigängigen schneckenförmigen Gehäuse, in dem eine eingängige rotierende Schnecke (Rotor) das Medium fördert.

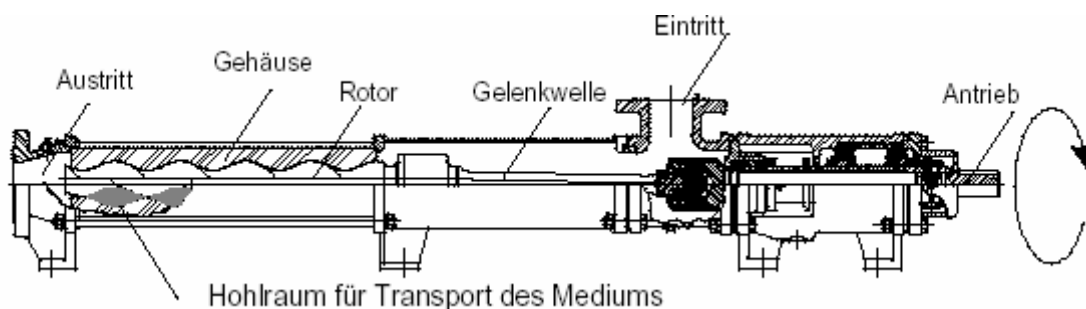


Bild 4.16: Schneckenpumpe, Quelle: Jesco GmbH & Co. KG, 30900 Wedemark

3 Walze mit Kolben

Zwischen dem druckbeaufschlagten System und der drucklosen Umgebung rotiert eine Walze mit Durchgangsbohrung, Bild 4.17. In der Durchgangsbohrung befindet sich ein Kolben, der in der Durchgangsbohrung gleitet und diese in zwei Kammern teilt. Befindet sich die Durchgangsbohrung auf der Achse von Zu- und Ablauf, findet der Stoffaustausch statt. Der Kristallbrei drückt mit dem Systemdruck auf den Kolben, der dabei die Kristalle, die sich auf der Kolbenunterseite befinden, aus der Durchgangsbohrung herausschiebt.

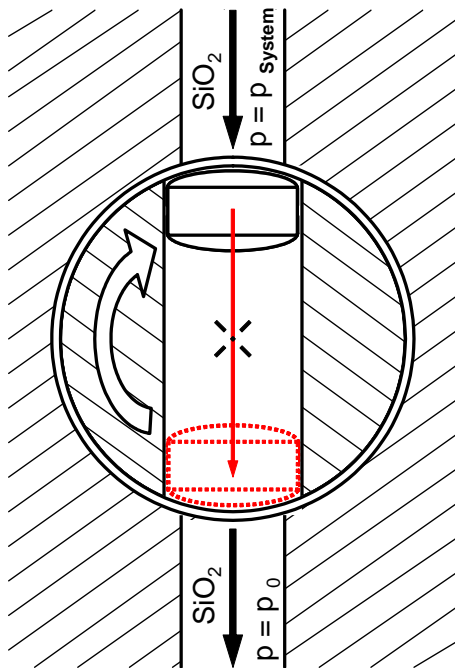


Bild 4.17: Walze mit Kolben

Lösungen für Teilfunktion 10: Wasser aus der Umgebung dem System zuführen

und

Lösungen für Teilfunktion 11: Lauge umwälzen

Die beiden Teilfunktionen 10 und 11 haben die Aufgabe, eine Flüssigkeit zu fördern. Auf die jeweils unterschiedlichen Randbedingungen (Flüssigkeitsart, Förder- und Betriebsdruck) wird bei der Bewertung eingegangen.

1 Kreiselpumpe

Kreiselpumpen werden nur bei geringen Förderdrücken und hohen Volumendurchsätzen verwendet, da sie bei hohen Gegendrücken eine geringe Förderleistung erbringen, Bild 4.18.

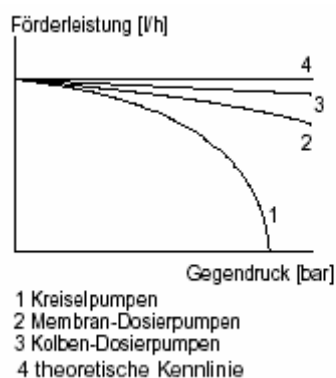


Bild 4.18: Qualitative Förderdruck-Förderleistungskurven der Pumpentypen im Vergleich, Quelle: Jesco GmbH & Co. KG, 30900 Wedemark

2 Hubkolbenpumpe

Hubkolben- und Membranpumpen eignen sich für hohe Förderdrücke, Bild 4.18. Sie fördern das Wasser durch eine periodische Volumenänderung des Arbeitsraums. Bei der Vergrößerung des Arbeitsraums wird Wasser durch ein Saugventil angesaugt und bei Verkleinerung des Arbeitsraums durch ein Druckventil in den Druckbereich abgegeben. Hubkolbenpumpen existieren in folgenden Ausführungen:

2 a) Membranpumpe

Membranpumpen, Bild 4.19 (links), sind dichtungsfrei und werden daher bevorzugt für aggressive und abrasive Medien verwendet.

2 b) Scheibenkolbenpumpe

Bei Scheibenkolbenpumpen erfolgt die Dichtung zwischen Zylinder und Kolben. Die Zylinderwand ist die Dichtfläche. Sie sind für niedrige Betriebsdrücke gut und für hohe Drücke nur bedingt geeignet.

2 c) Tauch- (Plunger-)kolbenpumpe

Bild 4.19 (rechts), die Dichtung erfolgt durch Stopfbuchsen in der Zylinderwand, ein Kontakt zwischen Kolben und Zylinderwand tritt nicht auf.

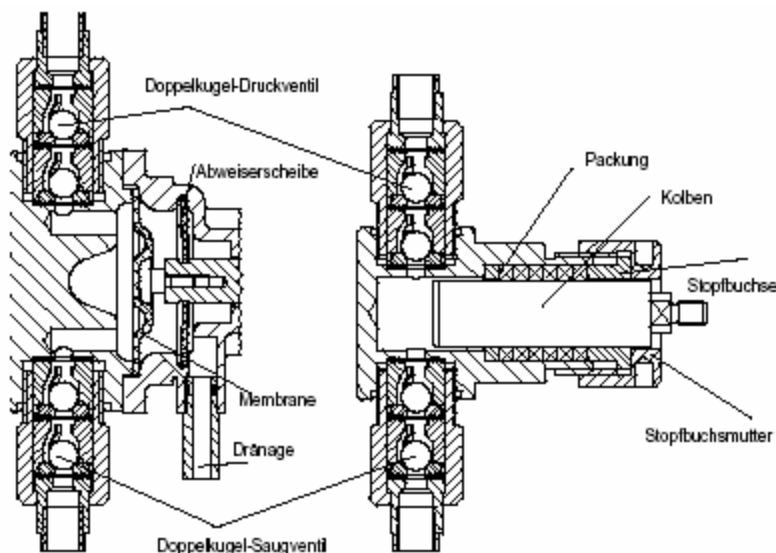


Bild 4.19: Membranpumpe (links) und Plungerkolbenpumpe (rechts), Quelle: Jesco GmbH & Co. KG, 30900 Wedemark

Lösungen für Teilfunktion 12: Wasserstoff bei definiertem Systemdruck abführen

1 Überströmventile

Nach derzeitigem Wissensstand sind für die Lösung dieser Aufgabenstellung einzig Überströmventile bekannt. Bei einem Überströmventil lasten der Umgebungsdruck

und eine Federkraft auf dem Ventilkegel, Bild 4.20. Das Ventil öffnet daher unabhängig vom Ausgangsdruck bei einem festgelegten Systemdruck.

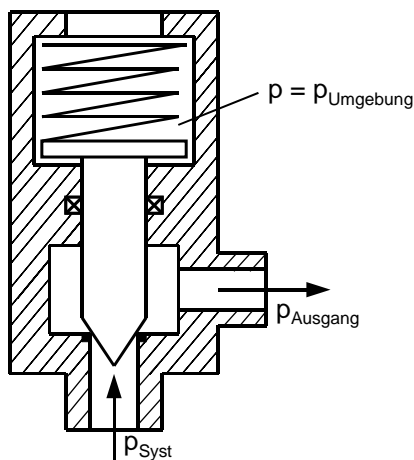


Bild 4.20: Prinzip eines Überströmventils zur Wasserstoffabfuhr

4.3.4 Detaillierte Bewertung und Auswahl der einzelnen Teilfunktionslösungen, Kombinieren von Wirkstrukturen, Morphologische Matrix

Die Teilsystemlösungen müssen zu Wirkstrukturen, also möglichen Gesamtlösungen kombiniert werden. Dabei werden primär Kombinationen entwickelt, welche die physikalische Verträglichkeit der einzelnen Teilsystemlösungen gewährleisten [Pahl97]. Dafür werden die einzelnen Teillösungen in einer morphologischen Matrix zusammengestellt, Tabelle 4.3. Nicht verträgliche Lösungen werden unter Berücksichtigung der Anforderungsliste gestrichen. Außerdem werden Teilfunktionslösungen ausgeschlossen, die unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht geeignet sind. Dafür werden die Teilfunktionen zuerst detailliert bewertet.

Wie aus Tabelle 4.3 ersichtlich, ergibt sich genau eine geeignete Wirkstruktur, die Grundlage für das in Kapitel 4.4 erstellte Konzept ist.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 1: Kristallisator

1 Rührkristallisator

Rührkristallisatoren sind von ihrem Aufbau sehr einfach. Zusammen mit einem Filterelement, wie in Bild 4.4 dargestellt, ergibt sich eine kompakte Bauweise. Daher soll **diese Lösung hier ausgewählt werden**, da sie eine kompakte Bauweise verspricht. Nachteilig ist zwar die Verschleißanfälligkeit von Rührer und Filter durch die abrasiven Quarzkristalle. Da jedoch auch die Alternativlösungen nicht völlig verschleißfrei sind, muss dieser Nachteil akzeptiert werden.

2 Wirbelkristallisator

Wirbelkristallisatoren sind technisch aufwendig durch die mehreren ineinanderliegenden Rohre und die Rührpumpe. Außerdem funktioniert ein Wirbelkristallisator nur, wenn die Korntrennung (Klassierung) durch eine aufstromunterstützte Sedimentation stattfindet. Damit wird er nur in einem begrenzten Betriebsbereich funktionieren und erscheint damit für den hier vorliegenden Fall ungeeignet.

3 Umlaufkristallisator

Umlaufkristallisatoren scheinen prinzipiell für die hier vorliegenden Anforderungen geeignet, weil sie kein verschleißanfälliges Rührwerk besitzen. Die Pumpe fördert fast nur kristallfreie Klarlauge und ist damit verschleißarm. Ein Risiko bei der Umsetzung besteht darin, dass Umlaufkristallisatoren bislang ausschließlich im großtechnischen Bereich genutzt werden, daher erscheint eine Verwendung nicht sinnvoll.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 2: Quarzkorntrennung

1 Sedimentieren und Aufstromklassieren

Sedimentieren und Aufstromklassieren eignet sich nur zur Trennung von relativ großen Quarzkörnern. Bei kleineren Korngrößen läuft der Prozess zwar langsam und ungenau ab, ist jedoch sehr einfach und **mit geringem Aufwand zu realisieren**. Daher wird die Sedimentation als **Lösung** vorgesehen.

2 Zentrifuge

Wenn für Zentrifugen nur ein begrenzter radialer Bauraum zur Verfügung steht, sind für die notwendige Umfangsgeschwindigkeit sehr hohe Drehzahlen erforderlich. Daraus resultiert ein erhebliches Gefährdungspotenzial, das durch entsprechende Sicherheiten auszugleichen ist. Die Auslegung erfordert 7-fache Sicherheit [Vauck00]. Der Antrieb verbraucht vor allem beim Hochfahren viel Energie. Außerdem erzeugen Zentrifugen Schwingungen, gegen die die Umgebung isoliert werden muss. Aufgrund dieser Nachteile sind Zentrifugen in diesem Einsatzfall ungeeignet.

3 Hydrozyklon

Für die Trennung von suspendierten Teilchen aus einer Flüssigkeit ist das Verfahren des Hydrozyklonierens zwar eine der leistungsfähigsten Lösungen bezogen auf den Bauraum. Auch unter Verschleißaspekten scheint er gut geeignet, weil er keine mechanisch bewegten Teile innerhalb der groben Kristalle besitzt. Jedoch muss ein Hydrozyklon in einem definierten Betriebspunkt gefahren werden, so dass er der Forderung nach einem breiten Betriebsbereich widerspricht, also ungeeignet ist.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 3: Silizium zersetzen

1 Rührwerk / Knetwelle

Ein Rührwerk oder eine Knetwelle sichern durch einen separaten Antrieb unabhängig von der Laugemenge im Zersetzungsapparat und der einströmenden Laugemenge in den Zersetzungsapparat eine Durchmischung des Granulats mit der Lauge. Allerdings sind der Rührer bzw. die Knetwelle einem hohen Verschleiß durch die Friktion mit dem harten Siliziumgranulat ausgesetzt.

2 Hohe Einströmgeschwindigkeit der Lauge

Eine hohe Einströmgeschwindigkeit der Lauge setzt einen konstanten und hohen Laugenstrom durch den Zersetzungsapparat voraus. Außerdem muss der Feststoffanteil im Behälter gering sein. Da aufgrund der hohen geforderten Lastspreizung die einströmende Laugemenge und der Flüssigkeitsanteil im Behälter starken Schwankungen unterliegen, ist diese Möglichkeit hier ungeeignet.

3 Rotierender Siebmantel

Durch einen separaten Antrieb des Siebmantels ist eine Umströmung der Siliziumkörner unabhängig vom Laugestrom gewährleistet. Zwischen dem Siebmantel und dem Siliziumgranulat findet keine oder nur eine geringe Relativbewegung statt, so dass der Verschleiß im Vergleich zum Rührer (Knetwelle) wesentlich geringer ist.

Diese Lösung ist daher im Vergleich mit den anderen die günstigste.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 4: Kristallisation Wärme zuführen

1 Nutzung der Reaktionsenthalpie bei Wasserstoffentwicklung

Wie die Berechnungen in Kapitel 3 zeigen, benötigt das Verfahren in bestimmten Betriebspunkten keine zusätzliche Energie, wenn die Zersetzungstemperatur über der Kristallisationstemperatur liegt. Jedoch ist die freigesetzte Wärme aufgrund der hohen Lastspreizung nicht ständig in dem geforderten Umfang vorhanden. Daher kann die freigesetzte Reaktionsenthalpie nur **zusammen mit anderen Wärmequellen genutzt werden**.

2 Elektrische Heizungen

Der Gesamtwirkungsgrad von elektrischen Heizungen ist gering, weil die im Wasserstoff enthaltene Energie erst in Brennstoffzellen zu elektrischer Energie gewandelt werden muss. Diese Lösung scheidet daher vorläufig aus.

3 Katalytbrenner

Für das hier vorliegende System sind Katalytbrenner sehr gut geeignet: Insbesondere die nahezu schadstofffreie Umsetzung, der hohe thermische Wirkungsgrad von

annähernd 100 % [Ledj87] und die niedrige Umsetzungstemperatur, die bei Wasserstoff bereits unterhalb von 0 °C liegt [Bröc95], [Eing96], [Wint89] **erfüllen die gestellten Anforderungen.**

4 Latentwärmespeicher

Latentwärmespeicher sind reine Wärmespeicher. Sie müssen daher immer zusammen mit anderen Wärmequellen kombiniert werden.

Die Vorteile von Latentwärmespeichern sind:

- hohe spezifische Wärmekapazität,
- Wärmefreisetzung bei einer konstanten Temperatur,
- Eignung als Langzeitspeicher ($t > 7$ d).

Aufgrund dieser Vorteile sind Latentwärmespeicher **als zusätzliche Wärmequelle geeignet.**

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 5: Wärme abführen

1 Flüssigkeitskühlung

Flüssigkeitskühlungen haben gegenüber Luftkühlung den Vorteil eines wesentlich günstigeren Wärmeübergangs und einer hohen Wärmekapazität. Da hier eine Kühlung bei 250 °C gefordert ist, müssen spezielle Thermoöle eingesetzt werden, die unter Kosten- und Umweltaspekten nachteilig sind. Außerdem wird die Kühlung nicht ständig, sondern erst bei einer Systemtemperatur ab 250 °C genutzt, das Kühlmedium muss jedoch immer mitgeführt werden.

2 Luftkühlung

Durch die hohe Temperaturdifferenz zwischen dem zu kühlendem System und der Umgebung, ist Luft trotz der geringen Wärmekapazität als Kühlmedium nutzbar. Durch das geringere Gewicht gegenüber einer Flüssigkeitskühlung, erscheint eine **Luftkühlung geeignet.**

3 Latentwärmespeicher

Ein Latentwärmespeicher zur Wärmeabfuhr ist **in Verbindung mit der Luftkühlung geeignet.**

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 6: Wasserstoffreaktion Wärme zuführen

1 Elektrische Heizung

Elektrische Heizelemente besitzen sehr hohe Leistungsdichten, jedoch verringern sie den Systemwirkungsgrad, weil die im Wasserstoff enthaltene Energie erst in Brenn-

stoffzellen zu elektrischer Energie gewandelt werden muss. Diese Lösung scheidet daher vorläufig aus.

2 Katalytbrenner

Ein zusätzlicher Katalytbrenner für den Zersetzungsapparat bedeutet einen zusätzlichen Aufwand und kommt daher nicht in Frage. Vor allem in Verbindung mit einer Beheizung des Kristallisators erscheint er überflüssig, weil dieser die Lauge, die in den Zersetzungsapparat strömt, vorwärmt.

3 Latentwärmespeicher

Ein Latentwärmespeicher zur Wärmezufuhr ist **geeignet**, wenn er auch zur Wärmeabfuhr genutzt wird.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 7: Wasserstoff erzeugen

1 Fremdregulierung des Laugezuflusses

Die Regulierung der Wasserstoffentstehung durch die Steuerung des Laugezuflusses entspricht der Anforderung einer hohen Lastspreizung. Der Nachteil ist, dass ein mechanisches Regulierungsorgan (Ventil) für die Lauge erforderlich ist, das im Versagensfall zu einer unkontrollierten Wasserstoffentwicklung führen kann. Damit ist diese Lösung unter Sicherheitsaspekten nicht geeignet.

2 Regulierung der Siliziummenge im Zersetzungsapparat

Die Regulierung der Wasserstoffentwicklung über die Siliziummenge im Zersetzungsapparat ist für die Anforderung der hohen Lastspreizung zu träge, und damit ungeeignet.

3 Selbstregulierung des Laugezuflusses analog Kipp'schem Apparat

Der wesentliche Vorteil dieser Regulierung ist, dass sich die Wasserstoffentwicklung selbsttätig reguliert. Es sind keine zusätzlichen Bauelemente erforderlich. Damit ist diese Lösung **geeignet**.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 8: Silizium zuführen

1 Kammerschleuse

Kammerschleusen sind gegenüber Zellenradschleusen aufwändiger, weil sie für die zwei Klappensysteme Regel- und Antriebseinheiten benötigen. Wird die Kammerschleuse außerdem mit einer Druckausgleichsvorrichtung versehen, die Wasser als Ausgleichs- und Sperrmedium verwendet, ist zusätzlicher Aufwand für die Regelung und Steuerung des Wasserzulaufs und der Entlüftungsventile erforderlich. Wegen

dem hohen Aufwand gegenüber den Zellenradschleusen scheiden Kammerschleusen aus.

2 Zellenradschleusen

Wird eine Zellenradschleuse mit einer Druckausgleichsvorrichtung versehen, die Wasser als Ausgleichs- und Sperrmedium verwendet, sind das Entweichen von Wasserstoff und das Eindringen von Luft ausgeschlossen. Die Regelung von Zellenradschleusen erfolgt ausschließlich über die Drehzahl, für den Wasserzulauf und die Wasserstoffentlüftung entfallen zusätzliche Ventile. Damit soll **hier** eine Zellenradschleuse **genutzt werden**.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 9: Quarzkristalle abführen

1 Hubkolbenpumpen

Hubkolbenpumpen für die Dickstoffförderung benötigen für eine kontinuierliche Förderung mindestens zwei Zylinder, was hohen Bauraum und mechanischen Aufwand erfordert. Außerdem benötigen sie pro Zylinder zwei Ventile, wodurch die Verschleißanfälligkeit steigt. Aufgrund dieser Nachteile erscheinen Hubkolbenpumpen für den hier vorliegenden Einsatzfall ungeeignet.

2 Schneckenpumpen

Schneckenpumpen kommen gegenüber Hubkolbenpumpen mit geringerem mechanischen Aufwand aus. Jedoch sind sie empfindlich gegen abrasive Medien und zeigen bei hohen Drücken zunehmend Spaltverluste. Außerdem verursachen sie hohe Fertigungskosten durch die aufwendige Geometrie von Schnecke und Gehäuse. Prinzipbedingt sind sie für den hier vorliegenden Einsatzfall benachteiligt, da sie einen langen axialen Bauraum benötigen. Daher scheiden sie als Lösung aus.

3 Walze mit Kolben

Eine Walze mit integriertem Kolben erscheint hinsichtlich Bauraum und mechanischem Aufwand gegenüber den anderen Lösungen als **günstigste Möglichkeit**. Außerdem kommt sie ohne Ventile aus. Die Abdichtung der Walze wird platzsparend realisierbar sein, da sie vergleichbar ist mit der Abdichtung von Ventilhähnen und Kükventilen. Die Anforderungen an die Kolbendichtung im Inneren der Walze sind gering, da auf beiden Kolbenseiten das gleiche Medium vorliegt. Als Versagensrisiken bleiben der Verschleiß von Kolben und Walze sowie das Verkanten des Kolbens. Ersteres muss bei der Werkstoffwahl, letzteres bei der Konstruktion berücksichtigt werden. So kann der Kolben als Kugel ausgeführt werden, die nicht verkantet.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 10: Wasserzufuhr

1 Kreiselpumpe

Kreiselpumpen sind hier ungeeignet, weil sie bei hohen Gegendrücken eine geringe Förderleistung erbringen, Bild 4.18.

2 Membranpumpe

Membranpumpen bringen bei hohen Förderdrücken geringere Förderleistungen als Hubkolbenpumpen, Bild 4.18. Für die ausschließliche Förderung von Wasser ist der wesentliche Vorteil, die Dichtungsfreiheit, ohne Relevanz. Des Weiteren zeigt die Erfahrung mit ausgeführten Membranpumpen, dass ihre Lebensdauer mit dem Förderdruck abnimmt; deshalb werden sie üblicherweise nur bis 10 bar, in Ausnahmefällen bis 20 bar verwendet. Da der hier geforderte Förderdruck bei 50 bar liegt, sind sie nicht geeignet.

3 Scheibenkolbenpumpe

Scheibenkolbenpumpen sind für hohe (Förder-)drücke nur bedingt geeignet, weil die Dichtung zwischen Zylinder und Kolben erfolgt. Außerdem muss die Zylinderwand als Dichtfläche bearbeitet werden, was einen (zu) hohen Fertigungsaufwand bedingt.

4 Tauch-(Plunger-)Kolbenpumpe

Hier ist eine **Tauchkolbenpumpe die günstigste Lösung**, weil sie bei hohen Förderdrücken die höchste Förderleistung von allen Pumpen bringt, Bild 4.18. Außerdem erfolgt die Abdichtung über Stopfbuchsen im Gehäuse, die während dem Betrieb nachgestellt werden können, wodurch sich ein Vorteil gegenüber einer Scheibenkolbenpumpe ergibt. Zwar muss auch hier eine Leckage akzeptiert werden, alleine schon, um die Stopfbuchsenpackung zu schmieren und zu kühlen, jedoch ist dies zu rechtfertigen, da das verlustige Wasser ohne Nachteile und mit geringstem Aufwand wieder dem Kreislauf zugeführt werden kann.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 11: Lauge umwälzen

1 Kreiselpumpe

Für diese Aufgabe ist eine Kreiselpumpe **geeignet**, weil nur geringe Förderdrücke erforderlich sind. Kreiselpumpen benötigen einen geringen Bauaufwand und verursachen damit geringe Kosten.

2 - 4 Membran-, Scheibenkolben-, und Tauch-(Plunger-)kolbenpumpen

Membran- und alle Kolbenpumpe bedeuten hier gegenüber einer Kreiselpumpe einen (wesentlich) höheren technischen und wirtschaftlichen Aufwand, weil keine ho-

hen Förderdrücke gefordert werden. Außerdem ist keine pulsationsfreie Förderung möglich.

Bewertung der Lösungen für Teilfunktion 12: Wasserstoff abführen

1 Überströmventil

Nach derzeitigem Kenntnisstand erscheinen einzig Überströmventile als mögliche Lösung. Sie **erfüllen alle Anforderungen**, wesentliche Nachteile sind nicht zu erkennen.

Tabelle 4.3: Morphologische Matrix

Lösungen		1	2	3	4
1	Kristallisation	Rührkristallisator	Wirbelkristallisator	Umlaufkristallisator	
2	Quarzkorntrennung	Sedimentieren und Aufstromklassieren	Zentrifuge	Hydrozyklon	
3	Silizium zersetzen	Rührwerk / Knetwelle	hohe Einströmgeschwindigkeit der Lauge	rotierender Siebmantel	
4	Kristallisation Wärme zuführen	Nutzung der Reaktionsenthalpie bei Wasserstoffentwicklung	Elektrische Heizungen	Katalytbrenner	Latentwärmespeicher
5	Wärme abführen	Flüssigkeitskühlung	Luftkühlung	Latentwärmespeicher	
6	Wasserstoffreaktion Wärme zuführen	Elektrische Heizung	Katalytbrenner	Latentwärmespeicher	
7	Wasserstoff erzeugen	Fremdregulierung des Laugezuflusses	Regulierung der Siliziummenge im Zersetzungsapparat	Selbstregulierung des Laugezuflusses	
8	Silizium zuführen	Kammerschleuse	Zellenradschleuse		
9	Quarzkristalle abführen	Hupkolbenpumpe	Schneckenpumpe	Walze mit Kolben	
10	Wasser zuführen	Kreiselpumpe	Membranpumpe	Scheibenkolbenpumpe	Tauch- (Plunger-) kolbenpumpe
11	Lauge umwälzen	Kreiselpumpe	Membranpumpe	Scheibenkolbenpumpe	Tauch- (Plunger-) kolbenpumpe
12	Wasserstoff abführen	Überströmventil			

4.4 Gestaltung und Dimensionierung der Teilapparate

4.4.1 Zielsetzung

Die für den Verfahrensablauf erforderlichen Teilapparate sollen auf Basis der vorhandenen Daten und Anforderungen dimensioniert werden. Zuerst werden geeignete Werkstoffe genannt.

Die hier durchgeführte Auslegung und Gestaltung stellt eine Vorstufe zum Entwurf dar. Sie ist daher vorläufig und wird in der dieser Arbeit folgenden Entwurfs- und Validierungsphase optimiert. Jedoch stellt sie die Grundlage bereit, damit eine Validierung überhaupt möglich ist.

4.4.2 Werkstoffauswahl

Aufgrund der verfahrenstechnischen Randbedingungen müssen die Werkstoffe gegen

- Wasserstoff (geringe Dichte und niedrige Viskosität),
- konzentrierte Alkalilauge,
- Körner und Partikel mit einer Mohshärte 7,
- hohen Druck bis 50 bar und
- hohe Temperatur bis 250 °C

beständig sein.

Gegen Wasserstoff sind alle metallischen Werkstoffe mit einem kubisch-flächenzentriertem Gitteraufbau beständig. Dazu gehören austenitische Stähle und Aluminium.

Unproblematisch sind **austenitische Stähle**, die die Forderungen nach Wasserstoff- und Alkalibeständigkeit, sowie Druck- und Temperaturfestigkeit am besten erfüllen. Die Korrosionsbeständigkeit wird noch erhöht, wenn die verwendete Alkalilauge ganz oder teilweise aus Natronlauge besteht, weil dann die Edelstahloberfläche passiviert wird [Laud62].

Leichtmetalle wie Aluminium oder Magnesium scheiden wegen ihrer fehlenden Laugebeständigkeit aus, wenn sie direkt mit der Lauge in Berührung kommt. Die Leichtmetalle können jedoch mit temperatur- und laugebeständigen Kunststoffen beschichtet werden.

Als **Kunststoffe** eignen sich hier besonders die hochtemperaturbeständigen Fluorkunststoffe Polytetrafluorethylen (PTFE) und Teflon AF (Handelsname der Fa. DuPont), deren Dauereinsatztemperaturen bei bis zu 250 °C (PTFE) und 285 °C (Teflon AF) liegen [Domi98]. Die ebenfalls hochtemperaturbeständigen Polyetherketone (PEK) sind nicht laugeresistent und damit ungeeignet. Es bleibt zu berücksichtigen, dass die Verschleißfestigkeit der Fluor-Polymere im Vergleich zu metallischen Werkstoffen gering ist, wodurch sich ihr Einsatz auf Bereiche mit reinem Flüssigkeitskontakt beschränkt.

Viele **keramische** Werkstoffe erfüllen die geforderte Druck-, Temperatur- und Verschleißbeständigkeit, jedoch sind einige Keramiken bei höheren Temperaturen nicht dauerhaft laugebeständig. Oxidkeramiken (z. B. Al_2O_3) und Silikate (Steinzeug) scheiden grundsätzlich aus, weil sie von Alkalilauge analog der hydrothermalen Auflösung von Quarz zersetzt werden. Die besten Eigenschaften besitzen **Siliziumnitrid** und **Siliziumcarbid**, die eine hohe Beständigkeit gegen Alkalilauge und mechanischen Verschleiß besitzen. Diese beiden Eigenschaften ergänzen sich: Die geringen Verschleißraten von Siliziumnitrid und Siliziumcarbid nehmen mit dem pH-Wert noch weiter ab [Löff93]. Die Verwendung von Siliziumcarbid für Gleitringdichtungen in Laugepumpen ist geläufiger Stand der Technik.

Geeignete Werkstoffe: Nach dem derzeitigen Stand sind austenitische Edelstähle die sicherste Möglichkeit für alle Bereiche mit geringem bis mittlerem Verschleiß. Aluminium im Verbund mit Fluor-Polymeren stellt eine aussichtsreiche gewichtsoptimierte Option dar, die jedoch noch weiter untersucht werden muss. Als Materialien für ruhende Dichtungen sind Fluor-Kunststoffe für den hier vorliegenden Druck- und Temperaturbereich Stand der Technik. Für alle Bauteiloberflächen, die abrasiven Kontakt mit Quarz oder Silizium haben, und für Gleitringdichtungen ist keramisches Siliziumcarbid besonders geeignet.

Die folgende Dimensionierung beruht daher auf der Annahme, dass für alle Behälterwände und Apparateile, die mit den Medien in Kontakt kommen, Edelstahl verwendet wird.

Laugezusammensetzung

Die für den Prozess günstigste Laugezusammensetzung ist bereits in Kapitel 3 bestimmt worden. Hier soll die technisch sinnvollste Laugenzusammensetzung ermittelt werden. Maßgeblich sind die großen Temperaturunterschiede, denen die Lauge ausgesetzt ist, sie muss mindestens bis 250 °C temperaturbeständig sein und darf bis

-40 °C nicht gefrieren. Die Temperaturbeständigkeit ist bei Alkalilaugen weit über die hier geforderten 250 °C hinaus gegeben.

20 %-ige Natronlauge hat bis -5 °C eine ausreichende Viskosität, um genutzt zu werden. Kalilauge äquivalenter Konzentration ist sogar bis -35 °C verwendbar, wie Erfahrungen mit Zink-Luft-Zellen gezeigt haben [Hube72]. Die Zugabe von anorganischen, wasserlöslichen Salzen senkt den Gefrierpunkt weiter ab.

Bezüglich der Korrosivität gegenüber Edelstahl ist Natronlauge im Vergleich zu Kaliumlauge im Vorteil, weil die entstehenden Natriumsilikate die Oberfläche von Stahlgefäßen passivieren [Laud62].

Die Haltbarkeit der Laugen an sich ist unbegrenzt, sie wird nur durch äußere Systemeinflüsse wie einen möglichen CO₂-Eintrag, der zu einer Karbonatisierung führt, und Verluste bei der Quarzabfuhr, verbraucht.

Die Kosten von Natronlauge sind um die Hälfte geringer als die von Kalilauge. Die Zugabe von Salzen erhöht die Kosten.

Geeignetes Laugegemisch: In den meisten Anwendungsfällen ist ein Gemisch aus Natron- und Kalilauge ausreichend. Wenn eine Frostbeständigkeit unter -35 °C gefordert ist, müssen Salze zugefügt werden.

4.4.3 Reaktionsbehälter für Kristallisation R1

Der Kristallisator, Bild 4.21, ist als Rührkristallisator ausgeführt. Die Kristallsuspension wird im oberen Bereich eingeleitet, die Klarlauge tritt durch einen Siebmantel aus. Die großen Kristalle, die sich durch Sedimentation im untersten Bereich ansammeln, werden durch eine trichterförmige Absetzkammer ausgetragen.

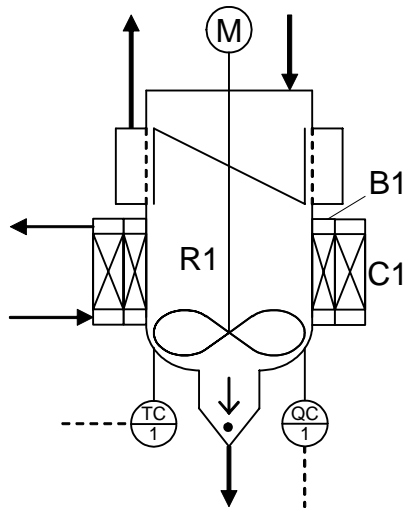


Bild 4.21: Prinzipdarstellung des Kristallisators nach DIN 28004

Als Rührwerkzeug wird ein axialfördernder Propellerrührer genutzt, der für eine Umwälzbewegung des Kristallbreis führt. An der Antriebsachse ist zugleich ein Abstreiferrührer befestigt, der am Siebmantel schabt, um ein Zusetzen des Siebmantels zu verhindern.

Der Kristallisator wird im unteren Bereich von einem Latentwärmespeicher B1 und einem Katalytbrenner C1 beheizt, damit sich die gegebenenfalls kältere einströmende Lösung rasch auf über 200 °C erwärmt.

Im unteren Bereich des Behälters wird die Kristallkonzentration vorzugsweise mit Hilfe einer Trübungssonde gemessen, um damit die von Pumpe P3 abgezogene Kristallmenge zu regeln, vgl. Kapitel 4.4.17.

Der Kristallisationsbehälter wird so ausgelegt, dass er einen Kristallertrag von $0,5 \text{ mol}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ ermöglicht. Damit ist er in der Lage, bei Vollastleistung die Lauge vollständig zu regenerieren, wenn das Verfahren autotherm arbeitet. Zwar wird dann die Lauge bei Vollast und fremdbeheiztem Betrieb nicht sofort vollständig regeneriert. Jedoch kann dieser Zustand niemals über längere Zeit auftreten, da sich bei Vollast das System durch die bei der Siliziumzersetzung freigesetzte hohe Reaktionsenthalpie schnell erwärmt. Außerdem ist bei niedriger Temperatur im Zersetzungsapparat ein geringerer Laugestrom als bei hoher Zersetzungstemperatur notwendig, so dass für die Übergangszeit bis sich der Zersetzungsapparat erwärmt hat, genügend Lauge zur Aufnahme der Siliziumionen vorhanden ist.

Die Größe des Behälters richtet sich nach der erforderlichen Kristallmasse. Diese beträgt bei den festgelegten Randbedingungen fast 8 kg, vgl. Kapitel 3.5.3.

Das minimale (ideale) Kristallisatorvolumen V berechnet sich nach [Mers80] für eine nicht voll durchmischte Suspension und klassierender Entnahme nach:

$$V = \frac{\dot{S}_{KH} \cdot L_p}{3 \cdot G \cdot \varepsilon_d \cdot \rho_s} \quad \text{Gl. 4.1}$$

mit \dot{S}_{KH}	Kristallisationsmassenstrom
L_p	Produktkorngröße (abgezogene Korngröße, hier 0,1 mm gemäß Anforderung)
G	Wachstumsgeschwindigkeit als zeitliche Änderung des Korndurchmessers L
ε_d	Volumenanteil der dispersen Phase
ρ_s	Stoffdichte

Der Volumenanteil der dispersen Phase wird mit 50% angenommen. Damit ergibt sich ein **Minimalvolumen von 10 l**, die Berechnung ist in **Anhang A4.1** dokumentiert.

Das Gewicht der beinhalteten Lauge ergibt sich aus ε_d und beträgt bei 200 °C 6 kg.

Für den annähernd zylinderförmigen Gehäusemantel mit Durchmesser gleich Höhe (geringe Wärmeverluste!) ist für eine ausreichende Festigkeit eine Edelstahlwand mit 3 mm Dicke erforderlich, sie hat ein Gewicht von 6,5 kg, Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4: Massen und Volumina des Kristallisators

	Masse [kg]	Volumen [l]
Kristallinat	8,0	10,0
Lauge	6,0	
Gehäusemantel	6,5	1,0
Gesamt	20,5	11,0

4.4.4 Reaktionsbehälter für Siliziumzersetzung R2

Der Reaktionsbehälter für die Siliziumzersetzung soll als rotierender zylindrischer Siebmantel ausgeführt werden, Bild 4.22. Der ebenfalls zylindrische Reaktionsbehälter ist mit einem Luftkühler B2 ummantelt, der bei Temperaturen über 250 °C arbeitet.

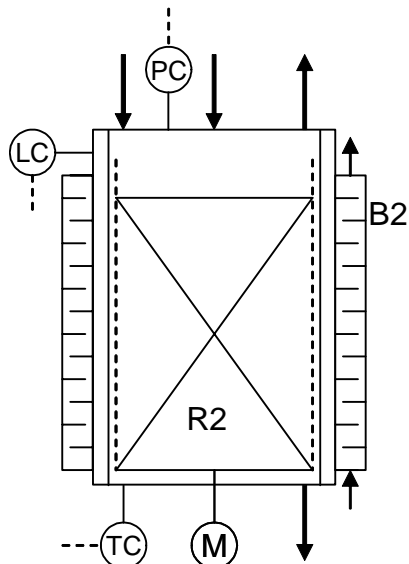


Bild 4.22: Prinzipdarstellung des Zersetzungsapparates nach DIN 28004

Der Laugeeinlauf erfolgt im oberen Bereich des Zersetzungsbehälters, der Laugeablauf ist im unteren Bereich angeordnet. Fliehkraftbedingt fließt die Lauge in dem rotierenden Siebmantel radial von innen nach außen. Die Strombrecher, die fest mit der Gehäusewand verbunden sind, verhindern, dass die Lauge im Fliehkraftfeld mitrotiert. Der Boden des Zersetzungsbehälters ist zum Laugeablauf seitlich geneigt, Bild 4.10, damit inerte Reststoffpartikel in den Kristallisator gelangen, um dort aus dem System ausgeschieden zu werden.

In dem Zersetzungsapparat werden

- der Innendruck zur Ansteuerung der Zellenradschleuse X1 für die Siliziumzufuhr,
- der Pegelstand der Lauge zur Ansteuerung der Speisepumpe P1 und
- die Temperatur zur Ansteuerung der Luftkühlung B2 und der Laugeumwälzpumpe P2

gemessen. Die Regelung ist in Kapitel 4.4.17 beschrieben.

Die Größe des Zersetzungsapparats, Tabelle 4.5, errechnet sich aus der vorgegebenen Vollastleistung gemäß Anforderungsliste zuzüglich des maximal benötigten Wasserstoffs für die Beheizung des Kristallisators und der Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffentstehung. Die Auslegung ist in **Anhang A4.2** dokumentiert. Das Siliziumgranulat soll einen mittleren Korndurchmesser von 3 mm besitzen, das eine erwartete Reaktionsgeschwindigkeit von 1,24 mol Wasserstoff pro Minute und Kilogramm Siliziumgranulat hat. Basis für diese Annahme ist die experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit von 0,124 mol Wasserstoff pro Minute und Kilogramm Sili-

zium für ein Granulat mit einem Korndurchmesser über 10 mm. Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Korndurchmesser lautet:

$$v_{\text{Reaktion}} \sim 1/A_{\text{Korn}} \sim 1/d_{\text{Korn}}^2.$$

Das Behältervolumen ergibt sich im Wesentlichen aus der Schüttdichte des Siliziumgranulats. Masse und Volumen der Strombrecher bleiben unberücksichtigt, dafür fällt die berechnete Laugemenge höher aus, so dass sich der Fehler im Gesamtvolumen überhaupt nicht, und in der Gesamtmasse praktisch nicht auswirkt. Der zylinderförmige Gehäusemantel mit Durchmesser gleich Höhe (geringe Wärmeverluste!) benötigt für eine ausreichende Festigkeit eine Edelstahlwand mit 5 mm Dicke und einer Masse von 38,1 kg, Tabelle 4.5.

Tabelle 4.5: Massen und Volumina des Zersetzungsapparates

	Masse [kg]	Volumen [l]
Granulat	77,4	30,1
Lauge	42,2	
Siebmantel	6,1	0,7
Gehäusemantel	38,1	4,5
Gesamt	163,8	35,3

4.4.5 Latentwärmespeicher B1 (für Kristallisator)

Der Latentwärmespeicher am Kristallisator nimmt bei längeren Vollastphasen einen Teil der freigesetzten Reaktionsenthalpie von der Siliziumzersetzung auf, und gibt sie bei niedriger Last wieder ab, um den Fremdenergiebedarf zu reduzieren.

Damit der Latentwärmespeicher am Kristallisator seine Funktion erfüllt, muss das PCM, mit dem er gefüllt ist, eine Schmelztemperatur zwischen 200 und 250 °C besitzen. Zur Auslegung wird festgelegt, dass er den in den Kristallisator einlaufenden Laugestrom für eine Zeitdauer von 2 Minuten von 60 °C auf 200 °C erwärmen kann. Der Speicher soll mit Natriumnitrat/Kaliumnitrat-Eutektikum gefüllt sein, das bei 227 °C schmilzt, und eine Schmelzenthalpie von ungefähr 300 kJ/kg besitzt.

Für die Berechnung wird vereinfachend angenommen, dass der Lösungsmittelstrom nur aus Wasser besteht. Zum Ausgleich wird nur die Schmelzenthalpie, nicht jedoch die Wärmekapazität des PCM berücksichtigt, **Anhang A4.3**. Das Gewicht des PCM beträgt dann 7,3 kg. Da Latentwärmespeicher nicht auf hohe Drücke ausgelegt werden müssen, ergibt sich einschließlich des Gehäuses ein **Gesamtgewicht** von **7,5 kg** bei einem **Volumen** von weniger als **4 l** inklusive eines Ausdehnungsraums von 10% des PCM-Volumens bei 20 °C.

Zur besseren Wärmeübertragung ist der Wärmespeicher mit Stahlbolzen zwischen Innen- und Außenwand durchzogen. Außerdem sichern die Stahlbolzen eine schnelle Wärmeübertragung vom Katalytbrenner auf den Kristallisator.

Das Gehäuse ist luftdicht ausgeführt, weil Nitratsalze hygroskopisch sind.

4.4.6 Luftkühler B2 und Gebläse V3

Der maximale Kühlluftstrom ist bei Volllast, einer Zersetzungstemperatur von 250 °C und gesättigtem Latentwärmespeicher bereitzustellen. Wenn die Luft idealerweise von 25 °C auf 250 °C erwärmt wird, ist ein Luftstrom von 0,46 kg/s erforderlich. Die Größe des Durchlaufs orientiert sich an der Dimensionierung von Kühlern von Verbrennungsmotoren für Kraftfahrzeuge. Entscheidend ist die Oberfläche, die vom Kühlluftstrom erfasst wird, sie beträgt bei Pkw-Kühlern vergleichbarer Leistung 3 dm³ [Brae00], wobei dort das Temperaturgefälle lediglich 80 K beträgt. Diese Oberfläche wird hier als Grundlage für die Auslegung genommen. An dem Mantel des Zersetzungsapparats werden 3 mm breite Kühlrippen aus einer warmfesten Aluminiumlegierung angebracht. Für eine Oberfläche von 3 dm³ sind 17 Kühlrippen notwendig, der gesamte **Bauraum** des Luftkühlers beträgt **1,2 l**, das **Gewicht** der Al-Rippen und dem Gehäuse beträgt **1,7 kg**, Berechnung s. **Anhang A4.4**. Der Druckverlust von Luftkühlungen beträgt maximal 30 mbar, das Gebläse V3 muss somit eine Leistung von 1,4 kW haben.

4.4.7 Latentwärmespeicher W1 (für Laugevorwärmung bei Kaltstart)

Entsprechend der Anforderungsliste soll ein Kaltstart bei Temperaturen bis -40 °C mit möglichst geringem Fremdenergieaufwand möglich sein. Dafür soll ein mit PCM72 gefüllter Latentwärmespeicher genutzt werden, vgl. Kapitel 4.3.3. Die Auslegung und Berechnung von Masse und Bauraum orientiert sich an den bereits im Fahrzeugbau in Serie eingesetzten Latentwärmespeichern für die Kühlwasservorwärmung.

Zur Auslegung wird festgelegt, dass der Speicher den in den Zersetzungsapparat einlaufenden Laugestrom 1 Minute lang von -40 auf 60 °C erwärmen kann. Das Speichermedium PCM72, das bei 72 °C schmilzt, besitzt eine Schmelzenthalpie von ungefähr 170 kJ/kg. Die Leistung von Wärmespeichern mit PCM72 beträgt in den ersten 60 s durchschnittlich 20 kW, also deutlich mehr als die hier erforderliche Leistung, die 9,2 kW beträgt.

Auch bei der Berechnung dieses Latentwärmespeichers, **Anhang A4.5**, wird vereinfachend angenommen, dass der Lösungsmittelstrom nur aus Wasser besteht. Zur Fehlerkorrektur wird nur die Schmelzenthalpie, nicht jedoch die Wärmekapazität des

PCM berücksichtigt. Das Gewicht des PCM beträgt dann 3,3 kg. Das Volumen einschließlich eines 10%-igen Ausdehnungsraums und der Rohrschlangen beträgt 2,7 l. Dieser Latentwärmespeicher wird als Langzeitspeicher vakuumisoliert, wodurch sich der **Bauraum** auf **2,7 l** erhöht. Das Gewicht der Isolierung und der Rohrschlangen wird mit 1,0 kg abgeschätzt, so dass das **Gesamtgewicht 4,3 kg** beträgt.

Tabelle 4.6: Massen und Volumina des Latentwärmespeichers W3

	Masse [kg]	Volumen [l]
Speichermaterial	3,2	2,0
Ausdehnung beim Schmelzen	-	0,2
Vakuumisolierung	1,0	0,5
Rohrschlange		
Gesamt	4,3	2,7

4.4.8 Katalytbrenner C1 und Regulier- und Absperrventil V2

Die Aufgabe des Katalytbrenners besteht darin, bei allen Betriebszuständen die Kristallisationstemperatur von 200 °C sicherzustellen und bei einem Kaltstart die Alkalilösung auf 60 °C zu erwärmen, um die Wasserstoffreaktion zu gewährleisten. Die höchste geforderte Leistung ist notwendig, wenn der Lösungsmittelstrom von 60 auf 225 °C erwärmt werden muss, und die sonstigen Wärmeverluste ausgeglichen werden müssen; dann sind 123 kW erforderlich, **Anhang A4.6**. Für die Abschätzung werden das Volumen von 2,4 l und die Körperdichte von 320 g/l eines bereits realisierten 10 kW-Katalytbrenners als Grundlage genommen [Bröc95]. Damit ergeben sich ein Volumen von **35 l** und ein Gewicht von **11 kg**. Der Außendurchmesser beträgt 560 mm, wenn $\frac{3}{4}$ der Kristallisatorhöhe ummantelt sind.

Für das Regulier- und Absperrventil V2 der Wasserstoffzufuhr wird ein Nadelventil verwendet. Da Nadelventile Massenserienprodukte sind, die in kompakten Bauformen erhältlich sind, wird hier keine weitere Dimensionierungsberechnung durchgeführt. Für die Auswahl eines geeigneten Ventils ist der maximale Volumenstrom relevant; er beträgt 5,5 m³/h, **Anhang A 4.13**.

4.4.9 Speisepumpe für Brauchwasser P1

Für die Wasserzufuhr soll eine Plungerkolbenpumpe verwendet werden. Für den Antrieb des Plungers ist eine direktwirkende Kolbenmaschine wünschenswert, die den überschüssigen Wasserstoffdruck nutzt, Bild 4.23. Außerdem erfolgt die Wasserzufuhr proportional zur benötigten Wasserstoffmenge. Das erlaubt einen

gewichts- und bauraumsparenden Aufbau bei gleichzeitig hohem Wirkungsgrad. Jedoch kann die direkte Kopplung von Wasserstoffexpansionsmaschine und Pumpe negative Auswirkungen auf die Dynamik des Systems haben, weshalb ein vom Bordnetz versorgter elektrischer Antrieb eine Alternative zu der hier und in Kapitel 4.4.13 beschriebenen Antriebsart darstellt.

Der Plungerkolbendurchmesser ist kleiner als der Antriebskolbendurchmesser, weil der Wasserstoffdruck hinter dem Überströmventil durch Drosselverluste kleiner als der Systemdruck ist, auf den das Wasser verdichtet werden muss. Die Steuerung des Antriebs erfolgt über eine kombinierte Ventil- und Schlitzsteuerung: Beim Drucktakt ist das Wasserstoffeinlassventil geöffnet. Der Wasserstoffdruck wirkt auf den Arbeitskolben und der Plunger verdrängt das Wasser aus dem Pumpenraum. Kurz vor dem unteren Totpunkt des Arbeitskolbens schließt das Gaseinlassventil, das über eine lose Koppelstange mit dem Arbeitskolben verbunden ist. Gleichzeitig öffnet der Arbeitskolben den Auslassschlitz in der Zylinderwand und der Wasserstoff entweicht. Bei dem anschließenden Saugtakt wird der Kolben von einer zentralen Druckfeder in den oberen Totpunkt geschoben. Dabei bleibt das Gasventil geschlossen, es wird erst kurz vor dem oberen Totpunkt von dem Arbeitskolben geöffnet, indem dieser auf die Koppelstange drückt.

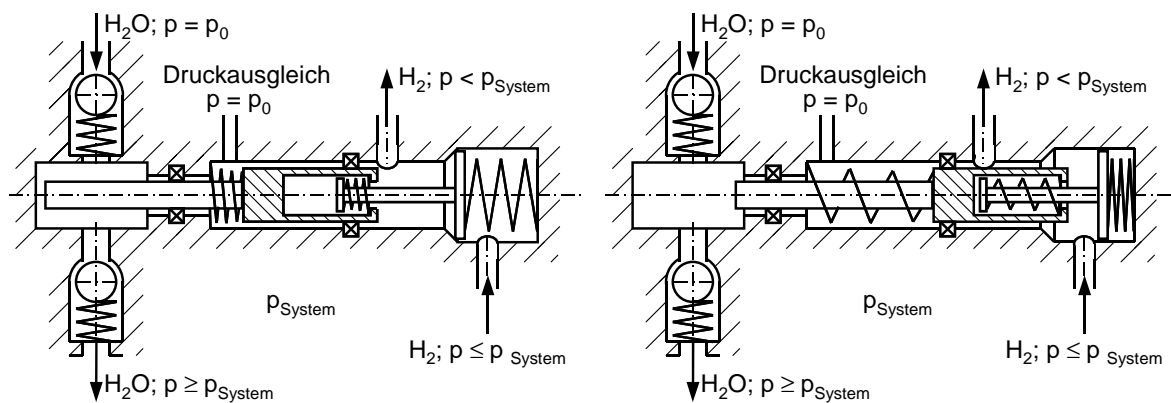


Bild 4.23: Entwurf für Plungerkolbenwasserpumpe mit direktwirkendem Wasserstoffexpander (nicht maßstäblich)

Die erforderliche Leistung der Wasserspeisepumpe berechnet sich nach der Beziehung

$$P = \Delta p \cdot \dot{V}_{\text{Wasser}}$$

wobei das Wasser als inkompressibles Medium betrachtet wird, Berechnung s. **Anhang A4.7**. Die Temperatur des Wassers wird mit 60 °C angenommen. Damit ergibt sich eine theoretische Leistung von 240 W im ungünstigsten Vollastbetriebspunkt mit dem höchsten Wasserverbrauch. Der Gesamtwirkungsgrad der Pumpe

wird zur Sicherheit mit 50% geschätzt, so dass sich eine tatsächlich **Antriebsleistung von 0,5 kW** ergibt.

Die Pumpe soll mit einer maximalen Hubfrequenz von 60/min langsamlaufend ausgeführt werden, um Reibungs- und Beschleunigungsverluste gering zu halten. Daraus errechnet sich nach

$$V_H = P_{\text{real}} \cdot (\Delta p \cdot n)^{-1}$$

ein tatsächliches **Hubvolumen von 0,10 l**.

Bei einem Hub-Bohrungs-Verhältnis mit dem Wert 1 betragen Bohrung und Hub 50 mm. Der Arbeitsraum hat einen doppelt so großen Innendurchmesser. Die Kolbenlänge einschließlich Gestänge entspricht dem doppelten Hub. Der Kolben und das Gehäuse bestehen aus Stahlblech mit 2 mm Wandstärke, in dem das Gewicht der Ventile näherungsweise mit enthalten ist. Daraus ergeben sich für die Pumpe (ohne Medium) eine **Masse von 0,8 kg** und ein **Bauraum von 0,03 l**.

4.4.10 Umwälzpumpe für Laugestrom P2

Die Auslegung der Umwälzpumpe orientiert sich an üblichen Kleinumwälzpumpen. Diese haben erfahrungsgemäß einen sehr ungünstigen Wirkungsgrad, hier wird er mit 1% angenommen. Der Förderdruck muss in erster Linie die Druckverluste der Rückschlagventile R3 – R5 und die Rohrleitungsverluste überwinden. Der Druckverlust der Überströmventile beträgt in der Summe 0,3 bar, die Rohreibrungsverluste werden zusätzlich mit 0,2 bar angenommen. Der Volumenstrom beträgt im ungünstigsten Fall (heißes Lösungsmittel mit geringer Dichte, Volllast) 100 l/h, so dass eine Antriebsleistung von **380 W** notwendig ist, **Anhang A4.8**. Umwälzpumpen solcher Größenordnung benötigen für diese Leistung eine Drehzahl von 500/min, haben als Gusseisenausführung eine **Masse von 1,0 kg** und einen **Bauraum von 1,2 l**. Eine Hochdruckausführung in Edelstahl wird die gleichen Maße besitzen.

4.4.11 Pumpe für Kristallbrei P3

Die Pumpe für den Kristallbrei besteht aus einer Walze, in die zwei orthogonale zylindrische Querbohrungen mit jeweils einem Kolben eingebracht sind, zum Prinzip: Bild 4.17. Die Pumpe muss einen maximalen Volumenstrom von 1,1 l/min abführen. Die Walze dreht höchstens mit 20 U/min und benötigt einen Durchmesser von 110 mm, die Bohrungen haben jeweils einen Durchmesser von 29 mm, die Kolbenhöhe beträgt 30 mm. Einschließlich eines Gehäuses mit 1 mm Wandstärke belaufen sich der **Bauraum auf 0,9 l** und das **Gewicht auf 6,4 kg**, Berechnung s. **Anhang A4.9**.

Für den Antrieb der Walze muss vor allem die Reibung an den Abdichtungen überwunden werden, da das Medium selbst nicht verdichtet werden muss. Es werden auf beiden Seiten der Walze Dichtringe mit einer Breite von jeweils 5 mm vorgesehen, die den Systemdruck 50 bar_ü gegen Umgebungsdruck dichten müssen. Daraus ergibt sich eine Reibleistung von **500 W**.

4.4.12 Zuteiler für Silizium X1

Der Zuteiler soll als Zellenradschleuse ausgeführt sein. Das maximale Fördervolumen beträgt 0,07 m³/h. Bei einem Füllungsgrad von 50% beträgt das tatsächliche Fördervolumen der Zellenradschleuse etwa 0,15 m³/h, **Anhang A4.10**. Nach Kenntnisstand des Autors werden solch kleinen Zellenradschleusen nicht serienmäßig vertrieben. Zur Abschätzung von Bauraum und Gewicht wird eine serienmäßig hergestellte Schleuse, die von der Firma *BS Vertrieb* angeboten wird, mit einer Förderleistung von 7,5 m³/h, einem Bauraum von 48 l, einem Gewicht von 80 kg und einer Antriebsdrehzahl von 25/min zugrunde gelegt. Da die Antriebsdrehzahl gleich bleibt, können Bauraum und Masse für eine erste Auslegung linear skaliert werden. Bei der hier einzusetzenden Zellenradschleuse mit 0,15 m³/h Fördervolumen betragen der Bauraum **1,0 l** und das Gewicht **1,6 kg**. Die Motorantriebsleistung für eine serienmäßig hergestellte Schleuse der Firma *AL-KO Lufttechnik* mit 15 m³/h Förderleistung beträgt 0,18 kW. Die Motorleistung ist nicht proportional zur Förderleistung, da Reibungsverluste bei kleineren Schleusen höher sind. Folglich wird hier für 0,15 m³/h Förderleistung eine **Antriebsleistung** von **100 W** angenommen.

4.4.13 Expansionsmaschinen für Wasserstoffgas Y1 - Y4

Die Expansionsmaschinen Y1 - Y4 sind in umgekehrter Reihenfolge seriell angeordnet, daher nimmt der Wasserstoffdruck mit jeder Maschine ab. Der Druckverlust zwischen den Maschinen wird jeweils mit 1,0 bar angenommen. Bei der Auslegung wird berücksichtigt, dass der Ausgangsdruck der letzten Maschine nicht unter 10 bar liegen darf, damit genügend Druck für den Endverbraucher einschließlich möglicher Drosselverluste, z.B. eine Brennstoffzelle mit vorgeschaltetem Gaswäscher, vorhanden ist.

Da die Maschinen nicht stetig ihre volle Leistung abgeben dürfen, sind sie mit einem Bypassventil ausgestattet, das bei Überschreiten des in Tabelle 4.7 dargestellten Eingangsdrucks öffnet.

Für die Leistungsberechnung und anschließende Auslegung der Maschinen, **Anhang A4.11**, wird der Wasserstoff als ideales Gas betrachtet. Der mechanische Wirkungs-

grad der Expansionsmaschinen wird mit 50% angenommen. Die Expansion wird als adiabat betrachtet, weil sie gegenüber den anderen reversiblen Expansionsvorgängen idealer Gase den ungünstigsten Fall darstellt, weil keine Wärme aufgenommen wird. Die Gaseintrittstemperatur bei der ersten Maschine Y4 hinter dem Zersetzungsgasapparat beträgt 60 °C, am Austritt aus der letzten Maschine Y1 beträgt die Gastemperatur theoretisch -43 °C, so dass die tatsächlich nutzbare Leistung höher liegt, da Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird. Die adiabate Expansionsenergie von Kolbenmaschinen mit veränderlichem Volumen berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{1}{\kappa - 1} \cdot p_1 \cdot V_1 \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} \right] \quad \text{Gl. 4.2}$$

Tabelle 4.7 zeigt die Auslegung der Maschinen Y1 – Y4 hinsichtlich Eingangs- und Ausgangsdruck sowie der möglichen Nutzleistung und der geforderten Leistung der jeweils anzutreibenden Arbeitsmaschine.

Tabelle 4.7: Übersicht der Expansionsmaschinen

Maschine	Eingangsdruck	Ausgangsdruck	Mögliche Nutzleistung	Geforderte Leistung
Y1	17,0 bar	11,0 bar	508 W	498 W
Y2	26,0 bar	18,0 bar	481 W	477 W
Y3	41,0 bar	27,0 bar	382 W	380 W
Y4	45,0 bar	42,0 bar	108 W	100 W

Die Expansionsmaschinen Y1, Y3 und Y4 sollen als Drehschiebermotoren in Exzenterringbauart ausgeführt werden, Bild 4.24. Diese Bauart ist von Druckluftmotoren her bekannt, und hat den Vorteil, dass sie Druckenergie unabhängig von der Drehzahl ausnutzt und über einen weiten nutzbaren Drehzahlbereich verfügen. Eine Fremdkühlung ist nicht erforderlich, da das expandierende Gas der Maschine Wärme entzieht.

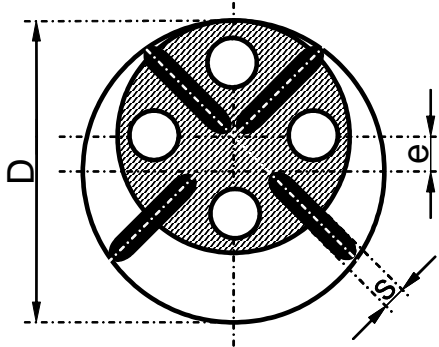


Bild 4.24: Prinzipskizze einer Drehschiebermaschine in Exzenterbauart; mit Längsbohrungen im Rotor zur Gewichtsreduzierung, nicht maßstäblich

Die Dimensionierung der Drehschiebermotoren berechnet sich aus der in Tabelle 4.7 dargestellten Leistung, der Drehzahl, die jeweils mit der Drehzahl der anzutreibenden Arbeitsmaschine identisch ist und der Näherungsgleichung für das Expansionsvolumen pro Umdrehung V_U [Pohl77]:

$$V_U = 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D^2 \cdot (\pi \cdot D - s \cdot z) \quad \text{Gl. 4.3}$$

mit, vgl. Bild 4.24:

D	Innendurchmesser Gehäuse,
$f_e = e/D$	Verhältnis Exzentrizität e zu Durchmesser D, hier $f_e = 0,14$ [Pohl77],
$f_b = b/D$	Verhältnis Schieberbreite b zu Durchmesser D, hier $f_b = 1,6$ [Pohl77],
s	Schieberdicke,
z	Zellenzahl, hier $z = 4$.

Für die Berechnung von Masse und Bauraum der Drehschiebermaschinen wird für das Maschinengehäuse jeweils eine Edelstahlwand mit einer Dicke von 1 mm und als Rotor (inkl. Schiebermasse) ein Stahlzylinder, der durch Längsbohrungen auf $\frac{3}{4}$ des Gewichtes eine Vollzylinders reduziert ist, Bild 4.24, angenommen. Die Maße der Maschinen sind in Tabelle 4.8 aufgelistet.

Die Expansionsmaschine Y2 zum Antrieb der Speisepumpe muss zwangsläufig als Hubkolbenexpansionsmaschine ausgeführt sein, da ein direktwirkender Antrieb gefordert ist. Hub und Hubfrequenz müssen gleich groß wie bei der Speisewasserpumpe P1 sein. Die sich daraus errechneten Abmaße sind ebenfalls in Tabelle 4.8 dargestellt. Die Berechnung ist in **Anhang A4.11** dokumentiert.

Tabelle 4.8: Abmaße der Expansionsmaschinen Y1 - Y4

Maschine	Außen- durchmesser	Außenbreite / -länge (Y2)	Bauraum	Gewicht
Y1	167 mm	266 mm	5,8 l	19,6 kg
Y2	178 mm	99 mm	1,3 l	2,0 kg
Y3	43 mm	68 mm	0,1 l	0,4 kg
Y4	123 mm	195 mm	2,3 l	7,8 kg

Auch hier sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die direkte Kopplung von Wasserstoffexpansionsmaschinen und Arbeitsmaschinen negative Auswirkungen auf die Dynamik des Systems haben kann, weshalb eine zentrale Expansionsmaschine, die ihre Energie über einen Generator an das Bordnetz abgibt, eine Alternative zu der hier beschriebenen Antriebsart darstellt.

4.4.14 Hauptreguliertventil V1

Das Hauptreguliertventil V1 muss den freigesetzten Wasserstoffstrom sofort an die geforderte Leistung anpassen. Es soll den Druck nicht mindern sondern nur den Gasstrom steuern. Daher ist es als schnellschaltendes und gleichzeitig präzises Nadeltriebventil auszuführen. Da Nadelventile Massenserienprodukte sind, die in kompakten Bauformen erhältlich sind, wird hier keine weitere Berechnung durchgeführt.

Für die Auswahl eines geeigneten Ventils ist der maximale Volumenstrom relevant. Er beträgt 5,1 m³/h, **Anhang A4.12**.

Außerdem soll es bei Betriebsstillstand und möglichen Störungen sicherstellen, dass kein Wasserstoff entweicht. Dafür wird es als elektrisch betätigtes, federbelastetes Magnetventil ausgeführt, das nur beim Anliegen einer elektrischen Spannung öffnet.

4.4.15 Antrieb für Kristallisatorrührwerk M1

Propeller- und Abstreifrührer werden elektrisch angetrieben, weil sie unabhängig von der entnommenen Wasserstoffmenge den Kristallisationsprozess aufrechterhalten sollen. Für die Auswahl eines geeigneten Motors muss vor allem die erforderliche Rührleistung des Propellerrührers berücksichtigt werden. Dafür wird unterstellt, dass der Rührbereich vollständig mit Kristallbrei (60 Vol.-% Kristalle, 40 Vol.-% Lösungsmittel) gefüllt ist. Die dynamische Viskosität η dieses hochfeststoffhaltigen Breis wird mit 10.000 Pa · s angenommen. Der Kristallbrei wird wie nasser Sand dilatante Eigenschaften besitzen, jedoch spielt diese Eigenschaft keine Rolle, da der Rührer

mit fester Drehzahl n und kleiner Rührgeschwindigkeit von 0,1/min läuft. Die Rührleistung berechnet sich nach [Vauc00]:

$$P_{\text{Rühr}} = \xi_M \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^5 \quad \text{Gl. 4.4}$$

mit

dem Widerstandsbeiwert	$\xi_M = A \cdot \text{Re}_M^{-m}$
den Konstanten für Propellerrührer	$A = 110$
	$m = 1,67$
der Reynoldszahl	$\text{Re}_M = n \cdot d^2 / \nu$
dem Rührerdurchmesser	d
der kinematischen Viskosität	$\nu = \eta / \rho$

Nach der in **Anhang A4.14** dokumentierten Berechnung ergibt sich eine erforderliche stetige **Rührleistung von 153 W** unter Berücksichtigung eines Wirkungsgrads von 75%. Jedoch muss der Antrieb für die höhere Anlaufleistung ausgelegt werden, die sich nach der Näherungsformel

$$P_{\text{Rühr,Anlauf}} = P_{\text{Rühr}} \cdot (1 + 0,134 \cdot \text{Re}_M^{0,22}) \quad \text{Gl. 4.5}$$

berechnet [Vauc00]. Die **Anlaufleistung** beträgt **155 W**.

Ein geeigneter elektrischer Getriebemotor der Fa. Maxon (Getriebewirkungsgrad 60%, Motorleistung 250 W), wiegt **1,7 kg** und hat einen zylinderförmigen Bauraum mit einem **Durchmesser** von **45 mm** und einer Länge von **230 mm**.

4.4.16 Antrieb für Siebmantel M2

Der Siebmantel wird ebenfalls elektrisch angetrieben, weil auch er unabhängig von der erzeugten Wasserstoffmenge mit einer konstanten Drehzahl rotieren soll.

Die höchste Antriebsleistung P setzt sich zusammen aus der Anfahrlleistung P_A , zur Überwindung der Trägheit, und der Betriebsleistung P_B zur Überwindung der Flüssigkeitsreibung bei vollständig gefülltem Zersetzungsbehälter, sowie den mechanischen Verlusten, die im mechanischen Wirkungsgrad η_m zusammengefasst werden:

$$P = \eta_m (P_A + P_B) \quad \text{Gl. 4.6}$$

Die Berechnung der Betriebsleistung ist aufgrund der undefinierten Durchströmung des mit inhomogenem Siliziumgranulat gefüllten Siebmantels hochkomplex und kann

nur mittels strömungsdynamischer Simulationsprogramme, die sich auf experimentelle Ergebnisse stützen müssen, annähernd genau berechnet werden. Für eine erste Näherung soll die Betriebsleistung als **fünffache Reibungsleistung der Zylinderspaltströmung** zwischen Siebmantel und Gehäuse angenommen werden, wobei der Siebmantel als geschlossener Zylinder und das Gehäuse ohne Strombrecher betrachtet werden. Die Reibungsleistung der Zylinderspaltströmung errechnet sich für den Fall eines rotierenden Zylinders mit Durchmesser D_i und Höhe h in einem zylindrischen Behälter mit Durchmesser D_a :

$$P_{B,Z} = h \cdot 4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_a^2 \cdot D_i^2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot n / [2 \cdot (D_a^2 - D_i^2)]) \quad \text{Gl. 4.7}$$

worin

η die dynamische Viskosität der enthaltenen Flüssigkeit und

n die Drehzahl des rotierenden Zylinders

sind.

Die dynamische Viskosität η von hochkonzentrierter Natriumalkalilösung hat bei 30 °C den Wert $\eta = 40$ mPa·s. Die Viskosität nimmt mit steigender Temperatur ab, für den Anlaufvorgang ist der höhere Wert bei niedrigen Temperaturen ausschlaggebend. Die Betriebsdrehzahl soll bei $n = 50/\text{min}$ liegen.

Mit diesen Annahmen beträgt die **Betriebsleistung 85 W**, die Berechnung ist in **Anhang A4.15** dokumentiert.

Die **Anfahrleistung** beträgt **8 W**. Sie berechnet sich aus der Massenträgheit des vollständig gefüllten Siebmantels, der Anfahrzeit, die hier 2 s betragen soll, und der Betriebsdrehzahl von 50/min, auf die beschleunigt werden muss.

Unter Berücksichtigung des mechanischen Wirkungsgrades von 75% beträgt die **gesamte Antriebsleistung 124 W**.

Diese Antriebsleistung entspricht ungefähr derjenigen des Rührwerkantriebs M1 für den Kristallisator, so dass hier der identische Antriebsmotor mit den o. g. Maßen eingesetzt werden kann.

4.4.17 Regelung der relevanten Systemgrößen

Über das Hauptreguliertventil V1 wird die aktuell geforderte Wasserstoffmenge angepasst. Beim Öffnen von V1 sinkt im Zersetzungsapparat R2 der Druck. Das Druckmess- und -steuerorgan PC1 regelt die von der Zellenradschleuse X1 geförderte Sili-

ziummenge in Abhängigkeit des Drucks im Zersetzungsapparat: Liegt der Druck unter 50 bar, wird solange Silizium in den Zersetzungsapparat eingebracht, bis der Druck durch die Wasserstoffbildung bei 50 bar liegt.

Das Füllhöhenmess- und -steuerorgan LC1 regelt die von der Speisepumpe P1 eingebrachte Wassermenge derart, dass der Laugefüllstand im Zersetzungsapparat R2 konstant bleibt.

Bei niedrigen Zersetzungstemperaturen muss die **umgewälzte Laugemenge begrenzt** werden, vgl. Kapitel 3.4.5. Dafür wird die Temperatur im Zersetzungsapparat R2 durch das Temperaturmess- und -steuerorgan TC2 erfasst. Von TC2 wird die von der Umwälzpumpe P2 zu fördernde Laugemenge geregelt. Außerdem setzt TC2 ab 250 °C das Gebläse V3 zur Kühlung des Zersetzungsbehälters R2 in Betrieb.

Die **Kristallmenge im Kristallisationsbehälter R1** darf nicht unter den in Kapitel 3.5.3 berechneten Wert fallen, um den erforderlichen Kristallertrag sicherzustellen. Dafür wird vom Mess- und Regelorgan QC1 die Kristallmenge im unteren Bereich des Kristallisationsbehälters R1 erfasst und die Kristallbreipumpe P3 so angesteuert, dass sie nur dann Kristallbrei abzieht, wenn die für einen sicheren Kristallertrag erforderliche Kristallmenge überschritten wird.

Die **Wasserstoffzufuhr zum Katalytbrenner C1** wird durch das Temperaturmess- und -steuerorgan TC1 und das davon angesteuerte Gasventil V2 so angesteuert, dass die Kristallisationstemperatur nicht unter 200 °C fällt.

Soll das System **über längere Zeit keine Leistung** bringen, muss sichergestellt werden, dass der Wasserstoff, der bei der Zersetzung des restlichen Siliziums im Zersetzungsapparat R2 entsteht, nicht an die Umgebung abgegeben wird. Dafür wird der Wasserstoff bis zu einem Druck von 50 bar im Zersetzungsapparat R2 gespeichert, und bei höherem Druck in den Katalytbrenner C1 entlassen und dort gefahrlos umgesetzt. Dafür werden beim Abstellen des Systems die Siliziumzufuhr X1, die Wasserzufuhr P1 und die Laugeumwälzpumpe P2 unterbrochen sowie das Ventil V2 zum Katalytbrenner geöffnet.

Beim **erneuten Anfahren** des Systems und erneuter Leistungsforderung wird die im Zersetzungsapparat R2 gespeicherte Wasserstoffmenge für den Antrieb der Expansionsmaschinen Y1 - Y4 und zum Anheizen des Kristallisators genutzt.

Tabelle 4.9: Apparateliste für das in Bild 4.25 dargestellte Verfahren, Längenmaße in mm

Pos.	St.	Bezeichnung	Material	Bruttogewicht [kg]	Bau- raum [l]
R1	1	Reaktionsbehälter für Kristallisation $\varnothing = 280, H = 280$	2.4856	20,5	11,0
R2	1	Reaktionsbehälter für Siliziumzersetzung $\varnothing = 446, H = 446$	2.4856	163,8	35,3
B1	1	Latentwärmespeicher 227 °C $\varnothing_a = 307, \varnothing_i = 271, H = 203$	Na/K-NO ₃ - Eutektikum	7,5	4,0
B2	1	Luftkühler $\varnothing_a = 454, \varnothing_i = 446, H = 446$	Al-Leg.	1,7	1,2
C1	1	Katalytbrenner $\varnothing_a = 558, \varnothing_i = 307, H = 203$	Pt auf Kera- miksubstrat	11,0	35,0
M1	1	Antrieb für Kristallisatorrührwerk $\varnothing = 45, L = 230, P_{\text{Nutz}} = 250 \text{ W}$	St	1,7	0,4
M2	1	Antrieb für Siebmantel $\varnothing = 45, L = 230, P_{\text{Nutz}} = 250 \text{ W}$	St	1,7	0,4
P1	1	Speisepumpe für Brauchwasser $\Delta p = 50 \text{ bar}, \dot{Q} = 172 \text{ l/h}, P_{\text{erf}} = 477 \text{ W}$ $\varnothing = 54, H = 54$	1.4571	0,8	0,03
P2	1	Umwälzpumpe für Laugestrom $\Delta p = 0,5 \text{ bar}, \dot{Q} = 274 \text{ l/h}, P_{\text{erf}} = 380 \text{ W}$ $\varnothing = 183, B = 46$	2.4856	1,0	1,2
P3	1	Pumpe für Kristallbrei $\Delta p = -50 \text{ bar}, \dot{Q} = 64 \text{ l/h}, P_{\text{erf}} = 498 \text{ W}$ $\varnothing = 112, H = 85$	1.4571	6,4	0,9
V1	1	Hauptreguliertventil $p = 50 \text{ bar}, \Delta p = 0,1 \text{ bar}, \dot{Q} = 5 \text{ m}^3/\text{h}$	1.4571	0,1	0,1
V2	1	Regulier- und Absperrventil $p = 11 \text{ bar}, \Delta p = 0,1 \text{ bar}, \dot{Q} = 5,46 \text{ m}^3/\text{s}$	1.4571	0,1	0,1
V3	1	Gebälse für Kühlluft $p = 1 \text{ bar}, \Delta p = 30 \text{ mbar}, \dot{m} = 0,46 \text{ kg/s}$	St	0,1	0,1
W1	1	Latentwärmespeicher 72 °C für Kaltstart $B = 139, H = 139$	PCM72	4,3	2,9
X1	1	Zuteiler für Silizium $\Delta p = 50 \text{ bar}, \dot{Q} = 69 \text{ l/h}, P_{\text{erf}} = 100 \text{ W}$ $\varnothing = 108, H = 108$	1.4571	1,0	1,6
Y1	1	Expansionsmaschine für Wasserstoffgas $\varnothing = 167, L = 266, P_{\text{Nutz}} = 508 \text{ W}$	1.4571	9,6	5,8
Y2	1	Expansionsmaschine für Wasserstoffgas $\varnothing = 178, L = 99, P_{\text{Nutz}} = 481 \text{ W}$	1.4571	2,0	1,3
Y3	1	Expansionsmaschine für Wasserstoffgas $\varnothing = 48, L = 68, P_{\text{Nutz}} = 382 \text{ W}$	1.4571	0,4	0,1
Y4	1	Expansionsmaschine für Wasserstoffgas $\varnothing = 123, L = 195, P_{\text{Nutz}} = 108 \text{ W}$	1.4571	7,8	2,3
Summe Apparat			-	241,5	103,7
30% Zuschlag f. Rohrleitungen, Gestell, Isolation etc.			-	72,5	31,1
Vorrat Silizium			-	75,2	60,0
Summe Gesamtsystem			-	389,2	194,8

4.5 Diskussion und Bewertung

Die Tabelle 4.9 zeigt, dass die Gesamtheit aller Apparate für ein Brennstoffzellen-Fahrzeug mit 50 kW Antriebsleistung ein Gesamtgewicht von 242 kg hat. Dazu kommt noch ein 30%-iger Zuschlag für Rohrleitungen, Gestell und Isolation, sowie die zu bevorratende Siliziummenge, die weitere 75 kg beträgt, um 10 kg Wasserstoff freizusetzen. Damit überschreitet das System nach dem derzeitigen Wissensstand die Gewichtsanforderungen, Tabelle 4.1, um fast 100% und ist damit für den Serieneinsatz in Pkw noch nicht geeignet. Die Bauraumanforderungen von maximal 150 l werden um ein Drittel überschritten. Daher sind weitere grundlegende Untersuchungen mit dem Hauptziel der Gewichtsreduzierung notwendig, die automatisch einen geringen Bauraum nach sich ziehen.

Derzeit ist der Zersetzungsapparat mit 163,8 kg oder 60% des Gesamtgewichts das schwerste Einzelaggregat. Hier ist eine deutliche Gewichtsreduzierung zu erwarten, wenn feinkörnigeres Siliziumgranulat verwendet wird, als das dieser Berechnung zugrunde gelegte mit 3 mm mittlerem Korndurchmesser. Außerdem sind weitere Detailuntersuchungen erforderlich, welche Parameter den Zersetzungsprozess beschleunigen.

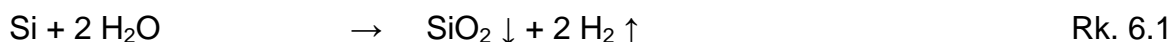
Weitere Gewichtseinsparungen sind möglich,

- wenn für die Expansionsmaschinen Y1 und Y4 Hubkolben- anstelle von Drehschiebermaschinen verwendet werden – zulasten eines gleichmäßigen Förderstroms und einer einfachen Mechanik.
- wenn die Katalytbrennertechnologie weitere Fortschritte in Richtung höherer Leistungsdichte beschreitet. Dadurch kann das Gewicht von Brenner C1 reduziert werden. Alternativ kann der Katalytbrenner durch einen Flammbrenner ersetzt werden, der eine höhere Leistungsdichte hat, jedoch einen ungünstigeren Wirkungsgrad hat und außerdem im Fahrzeugeinsatz einen DeNOx-Katalysator benötigt, um aktuelle und zukünftige Gesetzgebungen zu erfüllen.
- wenn der Latentwärmespeicher B1 weggelassen wird. Jedoch sinkt dadurch der Gesamtwirkungsgrad, weil längere fremdbeheizte Phasen erforderlich sind.

Des Weiteren sind detaillierte Untersuchungen zur optimalen Gestaltung des Kristallisationsbehälters erforderlich, da die hier zugrunde gelegten Berechnungsgrundlagen für die Kinetik auf empirischen Ergebnissen für die Quarz-Einkristallzüchtung beruhen, vgl. Kapitel 3. Auch hier ist weiteres Potenzial zur Gewichtsreduzierung zu erwarten.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Verfahren zur technischen Wasserstoffherzeugung durch Zersetzung von Wasser mit Silizium untersucht, das im Wesentlichen nach der Reaktion



abläuft. Besonders wird dabei berücksichtigt, ob sich das Verfahren für den Einsatz in Brennstoffzellen-Pkw eignet.

Da eine technisch nutzbare Wasserstoffherzeugung mit Silizium nur durch die Zersetzung alkalischer Laugen bei Temperaturen über 60 °C möglich ist, und sich dabei die Alkalilauge verbraucht, wird zuerst ein Teilverfahren zur Laugeregeneration gesucht, bei dem wasserfreies Siliziumdioxid abgeschieden wird. Wie die Literatur und eigene experimentelle Untersuchungen zeigen, muss die verbrauchte Lauge auf mindestens 200 °C erhitzt werden, damit sich wasserfreies Siliziumdioxid ausscheidet. Als wasserfreie SiO₂-Modifikation entsteht dabei **ausschließlich Quarz**. Dabei ist es unerheblich, ob Natron- oder Kalilauge verwendet werden.

Aufbauend auf der von Smith [Smit63] aufgestellten mathematischen Funktion, die es erlaubt, die Löslichkeit von Quarz in Abhängigkeit der Temperatur und der Alkalizusammensetzung rechnerisch abzuschätzen, werden in dieser Arbeit zwei grundsätzliche Gesamtverfahren synthetisiert:

1. Die autotherme Reformierung, bei der das Silizium bei einer Temperatur über 200 °C mit Alkalilauge reagiert. Die verbrauchte Lauge wird für die Kristallisation von Quarz abgekühlt, wobei die Kristallisationstemperatur nicht unter 200 °C liegt. Dieses Verfahren benötigt keine zusätzliche Wärmeenergie, wenn die erforderliche Wärme von der Reaktionsenthalpie gedeckt wird, die bei der Siliziumzersetzung freigesetzt wird. Berechnungen haben gezeigt, dass hierfür eine Laugekonzentration von 10 mol/l und eine Differenz zwischen Zersetzungs- und Kristallisationstemperatur von 10 K geeignet sind.
2. Die fremdbeheizte Reformierung, bei der nur die Siliziumzersetzung bei Temperaturen oberhalb von 60 °C aufgrund der freigesetzten Reaktionsenthalpie autotherm abläuft. Die verbrauchte Lauge wird von einer externen Heizquelle auf mindestens 200 °C erhitzt, damit Quarzkristalle ausgeschieden werden. Wie Berechnungen zei-

gen, ist der Fremdenergiebedarf gering, wenn die Alkalikonzentration 10 mol/l und die Kristallisationstemperatur 225 °C betragen.

Diese beiden Verfahren werden bezüglich ihrer Eignung für den Einsatz in Fahrzeugen bewertet. Es zeigt sich, dass eine Kombination der beiden Verfahren am günstigsten ist. Nur die fremdbeheizte Reformierung erlaubt eine ausreichend hohe Lastspreizung, bei der die erforderliche Kristallisationswärme auch in Niederlastbereichen bereitgestellt wird. Während und nach längeren Vollastphasen wird die autotherme Reformierung genutzt, bei der die oberhalb von 200 °C freigesetzte Reaktionsenthalpie genutzt wird. Dadurch reduziert sich der Fremdenergiebedarf, und der Gesamtwirkungsgrad erhöht sich.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird ein Vorentwurf für einen Apparat zur Umsetzung des beschriebenen Verfahrensablaufs entwickelt, um zu überprüfen, ob das Verfahren nach dem derzeitigen Kenntnisstand bereits für den vorgesehenen Einsatzfall geeignet ist. Die methodische Vorgehensweise bei der Entwicklung richtet sich nach der VDI-Richtlinie 2221. Die Dimensionierung des Apparates und der einzelnen Teilapparate erfolgt mittels Analogiebetrachtungen zum geläufigen Stand der Technik. Daraus ergeben sich für ein Brennstoffzellen-Fahrzeug, das eine Antriebsleistung von 50 kW hat, ein Apparatgewicht von 242 kg und ein -bauraum von 104 l. Einschließlich eines 30%-igen Zuschlags für Rohrleitungen, Gestell und Isolation, sowie des Siliziumvorrats für 10 kg Wasserstoff betragen das Gesamtgewicht 389 kg und der Gesamtbauraum 195 l. Damit überschreitet das System die Bauraumanforderungen um ein Drittel, und das Gewicht liegt fast 100% über den Anforderungen. Damit ist die Wasserstoffherzeugung mit Hilfe von Silizium für den **Serieneinsatz in Pkw noch nicht geeignet**, jedoch stellt sie in Verbindung mit Brennstoffzellen eine sicher handhabbare gewichts- und kostengünstige Alternative zu Batteriesystemen dar, die **in Nischenanwendungen bereits sinnvoll eingesetzt** werden kann.

Ausblick

Die zugrunde liegenden Erkenntnisse beruhen im Wesentlichen auf einer mathematischen Berechnung des Verfahrens und der erforderlichen Apparate. Die Berechnungsgrundlagen zur Löslichkeit von Quarz und zur Kristallisationskinetik, die grundlegend für die Verfahrensauslegung sind, stützen sich auf empirische Ergebnisse zur Quarz-Einkristallzüchtung, die aus der Literatur bekannt sind. Daher sind experimentelle Untersuchungen erforderlich, um die Kristallisationskinetik unter den in dieser Arbeit dargestellten Randbedingungen zu ermitteln.

Weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sind zielführend, wenn auf Basis des hier vorgestellten Vorentwurfs ein voll funktionsfähiger Apparat gebaut wird, der nicht nur die prinzipielle, sondern auch die *technische* Nutzbarkeit des Verfahrens unter Beweis stellt. Mit diesem Prototypen lassen sich dann die erforderlichen detaillierteren Kenntnisse über die reale Verfahrenskinetik gewinnen, die für eine weitere Gewichtsreduzierung und spätere Optimierung der Apparate notwendig sind.

Literatur

- [Albe01a] A. Albers, D. Herbst: Silizium zur Wasserstofferzeugung als Langzeitspeicher für regenerative Energie. VDI-Berichte 1594. Düsseldorf: VDI-Verlag 2001. S.479-488
- [Albe01b] A. Albers, D. Herbst: Hydrogen from Silicon for Polymer Electrolyte Fuel Cells in Mobile Systems. Proceedings of the 1st European PEFC Forum, Lucerne, Switzerland 2 – 7 July 2001. European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf 2001, pp. 397-406.
- [Ame100] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder: An ultrasafe hydrogen generator: aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalysts. *J. Power Sources* 85 (2000) S. 186-189.
- [Ame200] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder: A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 25 (2000) S. 969-975.
- [Anon19] Anon.: The British Admiralty Hydrogen Gas Plant. *Engineering* 107 (1919) 102.
- [Arde16] E. D. Ardery: Wasserstoff für militärische Zwecke. *Chemiker-Zeitung* 40 (1916) 928.
- [Bard76] A. J. Bard (Ed.): *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*. Vol. V. New York, Basel: Dekker 1976.
- [Bari95] I. Barin: *Thermochemical data of pure substances*. 3. Aufl. Weinheim; Basel: VCH 1995.
- [Beal94] G. H. Beall: *Industrial Applications of silica*. (Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications. Eds.: P. J. Heaney ...). Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1994.
- [Behr83] Behrin, E.; Wood, R. L.; Salisbury, J. D.; Whisler, D. J.; Hudson, C. L.: *Design Analysis of an Aluminium-Air Battery for Vehicle Operations*. (LLLL UCRL-53382). Lawrence Livermore National Laboratory 1983.
- [Behr86] D. Behrens: *Wasserstofftechnologie*. Frankfurt: DECHEMA 1986.
- [Binn99] M. Binnewies, E. Milke: *Thermochemical data of elements and compounds*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [Blum11] R. Blum: *Moderne Wasserstoffanlagen mit besonderer Berücksichtigung der Kriegsbereitschaft und der Verwendung im Felde*. *Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung* Bd. 54 (1911) Nr. 3, S. 56-61 u. Nr. 4, S. 81-84.
- [Bock97] H.-D. Bockhardt, P. Güntzschel, A. Poetschukat: *Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure*. Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1997.
- [Brae00] H.-H. Braess, U. Seiffert: *Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*. Braunschweig:

Vieweg, 2000.

- [Bröc95] P. Bröckerhoff, B. Emonts: Auslegung eines katalytischen CH₄- und H₂-Heizers der 10 kW-Klasse. VDI Berichte 1201, Düsseldorf (1995) 201-200.
- [Buch82] H. Buchner: Energiespeicherung in Metallhydriden. Wien: Springer, 1982.
- [Coll78] M. J. Collie: Geothermal energy: recent developments / [Hrsg.] M. J. Collie. – Park Ridge, N.J.: Noyes data Corp., 1978. (Energy technology review; 32).
- [Cons08] Consortium für Elektrochemische Industrie (Anm.): Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Alkalilauge auf Silicium. Deutsche Patentschrift DE 216 768, 1908.
- [Cons10] Consortium für Elektrochemische Industrie (Anm.): Verfahren zur Entwicklung von Wasserstoffgas aus Silicium und Ätzalkalilösungen. Deutsche Patentschrift DE 241 669, 1910.
- [Djaw82] G.-H. Djawadi: Untersuchung der Klassierung einer feindispersen FeSi-Quarz-Mischung im Hydrozyklon unter Berücksichtigung des Sortier-effektes. Diss. TU Clausthal 1982.
- [Doct00] A. Docter, G. Konrad, A. Lamm: Reformer für Benzin und benzinähnliche Kraftstoffe. VDI Berichte 1565, Düsseldorf (2000) 399-411.
- [Döhr71] H. H. v. Döhren, K. J. Euler: Brennstoffelemente. (VARTA Fachbuchreihe) 6. Aufl. Frankfurt (Main): Varta 1971.
- [Domi98] H. Dominghaus: Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 5. Auflage. Berlin: Springer 1998.
- [Dove94] P. M. Dove, J. D. Rimsridt: Silica-Water Interactions. (Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications. Eds.: P. J. Heaney ...). Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1994.
- [Ehrl95] K. Ehrlenspiel: Integrierte Produktentwicklung. München: Hanser 1995.
- [Eing96] M. Eingartner, G. Eisenbeiß, M. Fuchs: Wasserstoff. Informationsschriften der VDI-Gesellschaft Energietechnik: Teil X der Reihe Regenerative Energien 1996.
- [Eite66] W. Eitel: Silicate Science. Vol. 4: Hydrothermal silicate Systems. London: Academic Press 1966.
- [Eule82] K.-J. Euler: Batterien und Brennstoffzellen. Berlin: Springer-Verl. 1982
- [Form00] V. Formanski: Systemmodellierung der Brennstoffzellenantriebe im Opel Zafira. VDI Berichte 1565, Düsseldorf (2000) 371-379.
- [Frie98] J. Friedrich, R. Krauß, D. Spaniel: Stand und Entwicklungsmöglichkeiten des Brennstoffzellen-Elektrofahrzeuges. VDI Berichte 1378, Düsseldorf (1998) S. 141-153.
- [Gins64] H. Ginsberg, F. W. Wrigge: Tonerde und Aluminium. Teil 1: Die Tonerde. Berlin : De Gruyter 1964. S. 78-79.

- [Gmel27] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Wasserstoff. 8. Auflage. Berlin: Verlag Chemie 1927.
- [Gmel28] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Natrium. 8. Auflage. Berlin: Verlag Chemie 1928.
- [Gmel60] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Lithium. 8. Auflage. Weinheim: Verlag Chemie 1960.
- [Gnie93] V. Gnielinski, A. Mersmann, F. Thurner: Verdampfung, Kristallisation, Trocknung. Braunschweig: Vieweg 1993.
- [Grae01] F. Graeter, J. Rheinländer: Thermische Energiespeicherung mit Phasenwechsel im Bereich von 150 bis 400 °C. Tagungsband FVS-Workshop Energiespeicherung 2001. S. 65-75.
- [Herb98] D. Herbst: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff. Deutsche Offenlegungsschrift 1 99 54 513, 1998.
- [Herb00] D. Herbst: Wasserstoffspeicherung in Silizium – Alternative als Kraftstoff für Brennstoffzellen. ATZ Automobiltechnische Zeitschrift 102 (2000) H. 7/8, S. 622-627.
- [Herb01] D. Herbst: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff. Deutsche Offenlegungsschrift 101 55 171, 2001.
- [Hofm24] K. A. Hofmann: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Braunschweig: Vieweg 1924.
- [Holl95] Hollemann-Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 101. Aufl. Berlin, New York: De Gruyter 1995.
- [Hopp93] V. Hopp: Grundlagen der chemischen Technologie. 3.Auflage, Weinheim: VCH 1993.
- [Hos181] M. Hosaka, S. Taki: Hydrothermal growth of quartz crystals in KCl solution. Journal of Crystal 53 (1981) 542-546.
- [Hos281] M. Hosaka, S. Taki: Hydrothermal growth of quartz crystals in NaCl solution. Journal of Crystal 53 (1981) 837-842.
- [Hube72] R. Huber: Trockenbatterien und Luftsauerstoffelemente. 3. Aufl. Hannover: Varta AG 1972.
- [Iler79] R. K. Iler: The Chemistry of Silica. New York: Wiley 1979.
- [Isen95] G. Isenberg: Brennstoffzellen-Leitprojekte „PEM“. VDI Berichte 1201, Düsseldorf (1995) 129-141.
- [Jaub33] G. F. Jaubert: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Wasserstoff aus Ätzalkali, Silicium und Wasser in Druckgefäßen. Deutsche Patentschrift DE 620 693, 1933.
- [Kais81] H. Kaiser: Untersuchungen zum Lösungsverhalten von Quarz in Wasser unter hohen Drücken und hohen Temperaturen. Diss. Universität Tübingen 1981.
- [Kind02] M. Kind: Persönliche Mitteilung vom 27.09.2002 am Institut für Thermi-

sche Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH).

- [Kimm66] G. Kimmmerle: Handbuch der experimentellen Pharmakologie. (Band 21, Beryllium). 1. Aufl. Berlin: Springer-Verl. 1966.
- [Kirk0492] Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology. (ed.: Martin Grayson ...). Band: 4. 4. Ed. New York: Wiley 1992.
- [Kirk1395] Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology. (ed.: Martin Grayson ...). Band: 13. 4. Ed. New York: Wiley 1995.
- [Köni06] J. Königsberger, W. J. Müller: Versuche über die Bildung von Quarz und Silikaten. Centralblatt f. Mineralogie, Geologie und Paläontologie (1906), S. 339-348, 353-372.
- [Koll98] R. Koller: Konstruktionslehre für den Maschinenbau. 4. Auflage. Berlin: Springer 1998.
- [Lain99] M. de Lainsecq: Brennstoffzellen für Radios, Rollstühle und Boote. Technische Rundschau Bd. 91 (1999) Nr. 22, S. 12.
- [Laud59] R. A. Laudise, R. A. Sullivan: Pilot Plant Production - Synthetic Quartz. Chem. Eng. Progr. Bd. 55 (1959) Nr. 5, S. 55-59.
- [Laud61] R. A. Laudise, J. W. Nielsen: Hydrothermal Crystal Growth. Solid States Physics Bd. 12 (1961), S. 149-222.
- [Laud62] R. A. Laudise: Hydrothermal Synthesis of Single Crystals. (Progress in Inorganic Chemistry. Bd. 3. Ed.: F. A. Cotton). New York, London: Wiley, 1962.
- [Ledj87] K. Ledjeff: Wasserstoffnutzung durch katalytische Verbrennung. BWK 39 (1987) H. 7/8, S. 370-374.
- [Ledj95] K. Ledjeff: Brennstoffzellen. 1. Auflage. Heidelberg: Müller 1995.
- [Ledj98] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes: Stand der PEM-Brennstoffzellenentwicklung. VDI Berichte 1383, Düsseldorf (1998) 21-38.
- [Lind84] D. Linden (Ed.): Handbook of Batteries and Fuel Cells. 1. Edition. New York: McGraw-Hill 1984.
- [Löff93] D. Löffelbein, M. Woydt, K.-H. Habig: Sliding friction and wear of ceramics in neutral, acid and basic aqueous solutions. Wear 162-164 (1993) S. 220-228.
- [MAN95] Technische Information der MAN Nutzfahrzeuge AG: Die Zukunft mitgestalten - MAN Wasserstoffantrieb für Stadtlinienbus. 1995.
- [Matz69] G. Matz: Kristallisation. 2. Auflage. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 1969.
- [Mers80] A. Mersmann: Thermische Verfahrenstechnik. Berlin: Springer 1980.
- [Mers96] A. Mersmann (Ed.): Crystallisation Technology Handbook. New York: Dekker 1995.
- [Mich00] F. Michel: Der nächste Schritt: Fahren mit Flüssigwasserstoff. Gas aktuell 58 (2000) S. 18-23.

- [Mönn89] W. Mönner: Vorschriften über die Beförderung von Wasserstoff auf öffentlichen Verkehrswegen. VDI Berichte 725, Düsseldorf (1989) 179-185.
- [Mull93] J. W. Mullin: Crystallisation. 3. Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann 1993.
- [Neuh65] A. Neuhaus, H. Heide: Hydrothermaluntersuchungen im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (I) Zustandsgrenzen und Stabilitätsverhältnisse von Böhmit, Diaspor und Korund im Druckbereich > 50 bar. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42 (1965), H. 5.
- [OCon80] L. G. O'Connell, C. J. Anderson, E. Behrin, W. Cliff, R. Crisp, H. C. Forsberg, C. L. Hudson, J. S. Payne, R. Renner, M. D. Schrot, G. Strickland, M. Schwartz, W. J. Walsh: Energy-Storage Systems for Automobile Propulsion: Final Report - Volume 2: Energy-Storage Devices. (LLLL UCRL-53053-80 Vol. 2). Lawrence Livermore National Laboratory 1980.
- [Pahl97] G. Pahl, W. Beitz: Konstruktionslehre. 4. Auflage. Berlin: Springer 1997.
- [Pesc84] W. Peschka: Flüssiger Wasserstoff als Energieträger. Wien, New York: Springer, 1984.
- [Pesc92] W. Peschka: Wasserstoff als Kraftstoff für bodengebundene Fahrzeuge. VDI Berichte 1020, Düsseldorf (1992) 279-300.
- [Pomm00] H. Pommer: Einsatz von Brennstoffzellen und deren Energiespeicherung für den Unterwassereinsatz. 1. Norddeutsches Symposium Meeresforschungstechnik 2000 plus, Kiel: GEOMAR 2000.
- [Pohl77] W. Pohlenz (Hrsg.): Pumpen für Gase. Berlin: Verl. Technik, 1977.
- [Pour66] M. Pourbaix: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Transl. from the French by James A. Franklin. Oxford: Pergamon Press, 1966.
- [Rega89] K.-N. Regar, C. Fickel, K. Pehr: Der neue BMW 735i mit Wasserstoffantrieb. VDI Berichte 725, Düsseldorf (1989) 187-196.
- [Ried96] E. Riedel: Untersuchung und Entwicklung eines katalytischen Brenners zur Beheizung eines Kompaktreformers. Diss. Techn. Hochsch. Aachen 1996.
- [Sack10] O. Sackur: Die Darstellung von Ballongasen. Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 53 (1910) Nr. 22, S. 481-488.
- [Sand11] A. Sander: Die Darstellung von Ballongasen. Zeitschrift für angewandte Chemie 24 (1911) 195-200.
- [Sast98] M. V. C. Sastri: Metal hydrides: fundamentals and applications. Berlin: Springer, 1998.
- [Scar00] M. Scarlett: Genetically Modified Zafira. Annual Report Electric & Hybride Vehicle Technology 2000, S. 34-36.
- [Schü98] M. Schüßler: Entwicklung eines kaltstartfähigen Reaktors für die autotherme Reformierung von Methanol. Diss. Universität Kassel 1998.
- [Schr63] W. Schreiter: Seltene Metalle. (Band 1). 2. Aufl. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1963.

- [Schu30] Schuckert u. Co. (Anm.): Verfahren zu Erzeugung von Wasserstoffgas aus Silicium, Ätznatron und Wasser. Deutsche Patentschrift DE 528 498, 1930.
- [Seo88] K. Seo, Y. Nishikawa, K. Naitoh: A Method of Generating Hydrogen Gas by Aluminium Dissolution in Water. Technology Reports of the Osaka University. 38 (1988) S. 179-186.
- [Smit63] F. G. Smith: Physical Geochemistry. Reading (Mass.): Addison-Wesley 1963.
- [Soci28] Société L'Oxydrique Francaise (Anm.): Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff unter Druck. Deutsche Patentschrift DE 489 932, 1928.
- [Stan90] J. H. Stannard, N. P. Fitzpatrick, B. M. L. Rao, W. M. Anderson: A Portable Hydrogen Generator for Vehicles. Proceedings of the 8th World Hydrogen Energy Conference, Honolulu and Waikoloa, Hawaii, USA 22 – 27 July 1990. Oxford: Pergamon 1990. Vol. 2, pp. 935-944.
- [Stro87] W. Strobel, W. Peschka: Forschungsfahrzeug mit Flüssigwasserstofftechnik. VDI Berichte 602, Düsseldorf (1987) 203-216.
- [Tamm84] R. Tamme: Latentwärmespeicher, Teil 2: Verfahrenstechnik und Speichermedien. BWK 36 (1984) H. 11, S. 463-465.
- [Teed20] P. L. Teed: Hydrogen Production for Airships. Engineering 109 (1920) 811.
- [Tutt48] O. F. Tuttle, I. I. Friedmann: Liquid Immiscibility in the System H₂O-Na₂O-SiO₂. J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 919-926
- [Ull0195] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (ed.: Wolfgang Gerhartz). Band: 1. 5. Ed. Weinheim: VCH Verl.-Ges. 1995.
- [Ull0598] Industrial inorganic chemicals and products: an Ullmann's encyclopedia. Vol. 5. Weinheim: Wiley-VCH; 1998.
- [Ull1389] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (ed.: Wolfgang Gerhartz). Band: 13. 5. ed. Weinheim: VCH Verl.-Ges. 1989.
- [Vauc00] W. R. A. Vauck, H. A. Müller: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. 11. Aufl. Stuttgart: Dt. Verl. Grundstoffind. 2000.
- [Viel65] W. Vielstich: Brennstoffelemente: Moderne Verfahren zur elektrochem. Energiegewinnung. Weinheim/Bergstr.: Verl. Chemie, 1965.
- [Weav20] E. R. Weaver: The Generation of Hydrogen by the Reaction between Ferrosilicon and a Solution of Sodium Hydroxide. The Journal of Industrial and Engineering Chemistry 12 (1920) 232-240.
- [Widu00] J. Widua, G. Hofmann, S. Wang, W. Wöhlk: Impf-Pass – Zyklische Korngrößenschwankungen in Massenkristallisatoren. Chemie Technik Bd. 29 (2000), H. 8.
- [Winn84] Winnacker, Küchler: Chemische Technologie. Band 1: Allgemeines. 4. Aufl. München: Hanser 1984.

- [Wint89] C. J. Winter (Hrsg.), J. Nitsch (Hrsg.): Wasserstoff als Energieträger. 2. Aufl. Berlin: Springer, 1989.
- [Wöhl85] W. Wöhlk, G. Hofmann: Bauarten von Kristallisatoren. Chem.-Ing.- Tech. 57 (1985) Nr. 4, S. 318-329.
- [Wöhl97] W. Wöhlk: Kristallisationsapparate. (in: Apparate, Hrsg. B. Thier). 2. Aufl. Essen: Vulkan-Verlag.
- [Wurs97] R. Wurster: Wasserstoffspeicher und Brennstoffzellensysteme für dezentralen stationären und für mobilen Einsatz. Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH 1997. (<http://www.hydrogen.org/knowledge/wasserst.html>)

Anhang: Berechnungsdokumentation

Verwendete Stoffdaten für die Berechnungen

Für alle in diesem Anhang dokumentierten Grundlagen werden die folgenden Stoffdaten verwendet:

Heizwert des Wasserstoffs:	$H_{H_2} := 120 \cdot 10^6 \cdot J \cdot kg^{-1}$
Molmasse von Wasserstoff:	$M_{H_2} := 2 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Molmasse von Silizium:	$M_{Si} := 28 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Molmasse von Wasser:	$M_{H_2O} := 18 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Molmasse von Natriumhydroxid:	$M_{NaOH} := 40 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Molmasse von Siliziumdioxid:	$M_{SiO_2} := 60 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Molmasse von Natriumcarbonat:	$M_{Na_2CO_3} := 106 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Molmasse von Sauerstoff:	$M_{O_2} := 32 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Molmasse von Stickstoff:	$M_{N_2} := 28 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Molmasse von Kohlendioxid:	$M_{CO_2} := 44 \cdot gm \cdot Mol^{-1}$
Reinheitsgrad des Siliziums (massebez.):	$f_{Rein} := 98 \%$
Dichte von Wasser bei	
- 60°C und 50 bar:	$\rho_{H_2O,60^\circ C} := 1000 \cdot gm \cdot l^{-1}$
- 200°C und 50 bar:	$\rho_{H_2O,200^\circ C} := 868 \cdot gm \cdot l^{-1}$
- 225°C und 50 bar:	$\rho_{H_2O,225^\circ C} := 837 \cdot gm \cdot l^{-1}$
- 250°C und 50 bar:	$\rho_{H_2O,250^\circ C} := 802 \cdot gm \cdot l^{-1}$
Spezifische Wärmekapazität von Wasser bei	
- 25°C und 1 bar:	$c_{p,H_2O,25^\circ C} := 4.19 \cdot J \cdot gm^{-1} \cdot K^{-1}$
- 200°C und 50 bar:	$c_{p,H_2O,200^\circ C} := 4.47 \cdot J \cdot gm^{-1} \cdot K^{-1}$
- 225°C und 50 bar:	$c_{p,H_2O,225^\circ C} := 4.62 \cdot J \cdot gm^{-1} \cdot K^{-1}$
- 250°C und 50 bar:	$c_{p,H_2O,250^\circ C} := 4.84 \cdot J \cdot gm^{-1} \cdot K^{-1}$
Wärmekapazität von	
- Silizium:	$c_{p,Si} := 0.713 \cdot J \cdot gm^{-1} \cdot K^{-1}$
- Quarz:	$c_{p,SiO_2} := 0.780 \cdot J \cdot gm^{-1} \cdot K^{-1}$
- Wasserstoff:	$c_{p,H_2} := 14.3 \cdot J \cdot gm^{-1} \cdot K^{-1}$
- Luft:	$c_{p,Luft} := 1.0 \cdot J \cdot gm^{-1} \cdot K^{-1}$
- Wasserdampf zw. 200 und 250°C:	$c_{p,H_2O,g} := 34.2 \cdot J \cdot Mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot (18 \cdot gm \cdot Mol^{-1})^{-1}$
Dichten von	
- Wasser:	$\rho_{H_2O} := 1000.0 \cdot kg \cdot m^{-3}$
- Quarz:	$\rho_{SiO_2} := 4650.0 \cdot kg \cdot m^{-3}$
- Stahl:	$\rho_{St} := 8.5 \cdot kg \cdot l^{-1}$
Reaktionsenthalpie für die Reaktion $Si + 2 H_2O \Rightarrow SiO_2 + 2 H_2$:	$\Delta H_{ges} := -339.5 \cdot 10^3 \cdot J \cdot Mol^{-1}$

A3.1: Berechnung des Wassergehaltes im Wasserstoffstrom

Berechnungsgleichung für den Wassergehalt im Sättigungszustand:

$$x_S = \frac{R_{H_2} \cdot p_{WS}}{R_W \cdot (p - p_{WS})}$$

mit der Definition für den Wassergehalt im Sättigungszustand:

$$x_S = \frac{m_W}{m_{H_2}}$$

mit der Gaskonstante für Wasserstoff: $R_{H_2} := 8.314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot (2 \cdot gmol^{-1})^{-1}$

$$R_{H_2} = 4.157 \cdot 10^3 \cdot \frac{J}{kg \cdot K}$$

mit der Gaskonstante für Wasserdampf: $R_W := 8.314 \cdot J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot (18 \cdot gmol^{-1})^{-1}$

$$R_W = 461.889 \cdot \frac{J}{kg \cdot K}$$

mit der Systemdruck:

$$p := 50 \cdot 10^5 \cdot Pa$$

mit der Sättigungsdampfdruck bei 200°C:

$$p_{WS,200^\circ C} := 15.549 \cdot 10^5 \cdot Pa$$

ergibt sich bei 200°C ein **Wassergehalt** von: $x_{S,200^\circ C} := \frac{R_{H_2} \cdot p_{WS,200^\circ C}}{R_W \cdot (p - p_{WS,200^\circ C})}$

$$x_{S,200^\circ C} = 4.062$$

A3.2: Berechnung der Autothermen Reformierung bei einer NaOH-Laugekonzentration von 1,58 mol/l

Vorgaben:

Zu erzeugende Wasserstoffmenge:

$$n'_{H_2} := 1 \text{ Mol} \cdot s^{-1}$$

Beladung mit Natriumhydroxid in mol(NaOH)/kg(Wasser)

$$S_{NaOH,mol} := 1.580 \cdot \text{Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Systemdruck:

$$p_{System} := 50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Temperatur Zersetzungsapparat:

$$T_{Zers} := 250 \cdot ^\circ C + 273 \cdot K$$

Temperatur Kristallisator:

$$T_{Kris} := 200 \cdot ^\circ C + 273 \cdot K$$

Berechnungsgleichungen:

Erzeugte Wasserstoffmenge:

- Gewicht: $m'_{H_2} := n'_{H_2} \cdot M_{H_2}$

- Molmenge: $n'_{H_2} := n'_{H_2}$

Silizium-Verbrauch:

- Molmenge: $n'_{Si} := n'_{H_2} \cdot 0.5$

- Gewicht: $m'_{Si} := n'_{Si} \cdot M_{Si}$

Erzeugtes Siliziumdioxid:

- Molmenge: $n'_{SiO_2} := n'_{Si}$

- Gewicht: $m'_{SiO_2} := n'_{SiO_2} \cdot M_{SiO_2}$

Wasser-Verbrauch für Reaktion:

- Molmenge: $n'_{H_2O.R} := n'_{H_2}$

- Gewicht: $m'_{H_2O.R} := n'_{H_2O.R} \cdot M_{H_2O}$

Wasser-Verlust mit Wasserstoffstrom:

- Molmenge: $n'_{H_2O.VH} := 0.4 \cdot n'_{H_2}$

- Gewicht: $m'_{H_2O.VH} := n'_{H_2O.VH} \cdot M_{H_2O}$

Wasser-Verlust mit Quarzbrei:

- Gewicht: $m'_{H_2O.VQ} := m'_{SiO_2} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{SiO_2}}$

- Molmenge: $n'_{H_2O.VQ} := m'_{H_2O.VQ} \cdot M_{H_2O}^{-1}$

Gesamter Wasser-Verbrauch:

- Molmenge: $n'_{H_2O} := n'_{H_2O.R} + n'_{H_2O.VH} + n'_{H_2O.VQ}$

- Gewicht: $m'_{H_2O} := n'_{H_2O} \cdot M_{H_2O}$

Lauge-Verlust mit Quarzbrei:

- Molmenge: $n'_{NaOH.VQ} := m'_{H_2O.VQ} \cdot S_{NaOH.mol}$

- Gewicht: $m'_{NaOH.VQ} := n'_{NaOH.VQ} \cdot M_{NaOH}$

Löslichkeit von Siliziumdioxid in Kristallisator und Zersetzungsapparat als Beladung in Gew.-% bezogen auf die Wassermenge:

$$S_{\%SiO_2.Kris} := \left[\left(S_{NaOH.mol} \frac{kg}{Mol} \right)^{\frac{686-K}{T_{Kris}}} \cdot 10^{0.00142 \frac{T_{Kris}}{K}} \right]$$

$$S_{\%SiO_2.Zers} := \left[\left(S_{NaOH.mol} \frac{kg}{Mol} \right)^{\frac{686-K}{T_{Zers}}} \cdot 10^{0.00142 \frac{T_{Zers}}{K}} \right]$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid in Kristallisator und Zersetzungsapparat in Gramm pro kg Wasser:

$$S_{SiO_2.Kris} := \frac{S_{\%SiO_2.Kris}}{100}$$

$$S_{SiO_2.Zers} := \frac{S_{\%SiO_2.Zers}}{100}$$

Thermische Übersättigung:

$$\Delta S_{therm} := S_{SiO_2.Zers} - S_{SiO_2.Kris}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (Masse):

$$m'_{Lösung} := m'_{SiO_2} \cdot \Delta S_{therm}^{-1}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (in Mol):

$$n'_{Lösung} := m'_{Lösung} \cdot M_{H_2O}^{-1}$$

Umgewälzte Laugemenge (Masse):

$$m'_{NaOH} := m'_{Lösung} \cdot S_{NaOH.mol} \cdot M_{NaOH}$$

Umgewälzte Laugemenge (in Mol):

$$n'_{\text{NaOH}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}}$$

Übersättigung nach Verdünnung im Kristallisor:

$$\text{Neue Laugekonzentration nach Verdünnung im Kristallisor: } S_{\text{NaOH.Verd.mol}} := S_{\text{NaOH.mol}} \cdot \frac{|m'_{\text{Lösung}}|}{|m'_{\text{Lösung}}| + m'_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid im Kristallisor nach Verdünnung als Beladung in Gew.-% bezogen auf die Wassermenge:

$$S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}} := \left[\left(S_{\text{NaOH.Verd.mol}} \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} \right)^{\frac{686 \cdot \text{K}}{T_{\text{Kris}}}} \cdot 10^{0.00142 \frac{T_{\text{Kris}}}{\text{K}}} \right]$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid im Kristallisor nach Verdünnung in Gramm pro kg Wasser:

$$S_{\text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}} := \frac{S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}}}{100}$$

Übersättigung nach Verdünnung:

$$\Delta S_{\text{Verd}} := S_{\text{SiO}_2.\text{Kris}} - S_{\text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}}$$

Gesamte Übersättigung:

$$\Delta S := \Delta S_{\text{therm}} + \Delta S_{\text{Verd}}$$

Umgewälzte Quarzmengemasse vor Kristallisor (Masse):

$$m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} := S_{\text{SiO}_2.\text{Zers}} \cdot m'_{\text{Lösung}}$$

Umgewälzte Quarzmengemol vor Kristallisor (Mol):

$$n'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} \cdot (M_{\text{SiO}_2})^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmengemasse nach Kristallisor (Masse):

$$m'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} - m'_{\text{SiO}_2}$$

Umgewälzte Quarzmengemol nach Kristallisor (Mol):

$$n'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} \cdot (M_{\text{SiO}_2})^{-1}$$

Notwendiger Wärmestrom, um Lösung von 200 auf 250 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Lösung}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot (c_{\text{p.H}_2\text{O}.250^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Zers}} - c_{\text{p.H}_2\text{O}.200^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Kris}})$$

Notwendiger Wärmestrom, um Wasser von 25 °C auf 200 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Wasser}} := m'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_{\text{p.H}_2\text{O}.200^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Kris}} - c_{\text{p.H}_2\text{O}.25^\circ\text{C}} \cdot 298 \cdot \text{K})$$

Notwendiger Wärmestrom, um Silizium von 25 °C auf 250 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Si}} := m'_{\text{Si}} \cdot c_{\text{p.Si}} \cdot (T_{\text{Zers}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Quarzkristallbrei:

$$Q'_{\text{Verl.SiO}_2} := (m'_{\text{SiO}_2} \cdot c_{\text{p.SiO}_2} + m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} \cdot c_{\text{p.H}_2\text{O}.200^\circ\text{C}}) \cdot (T_{\text{Kris}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Wasserstoff:

$$Q'_{\text{Verl.H}_2} := (m'_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{p.H}_2}) \cdot (T_{\text{Zers}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Wasserdampf im Wasserstoffstrom:

$$Q'_{\text{Verl.H}_2\text{O.VH}} := (m'_{\text{H}_2\text{O.VH}} \cdot c_{\text{p.H}_2\text{O.g}}) \cdot (T_{\text{Zers}} - 298 \cdot \text{K})$$

Summe erforderliche Wärme:

$$Q'_{\text{erf.ges}} := Q'_{\text{erf.Lösung}} + Q'_{\text{erf.Wasser}} + Q'_{\text{erf.Si}} + Q'_{\text{Verl.SiO}_2} + Q'_{\text{Verl.H}_2} + Q'_{\text{Verl.H}_2\text{O.VH}}$$

Freigesetzter Reaktionswärmestrom Zersetzungsapparat:

$$Q'_{\text{frei.ges}} := n'_{\text{Si}} \cdot (-\Delta H_{\text{ges}})$$

Ergebnisse:

Erzeugte Wasserstoffmenge:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2} = 2.00 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Silizium-Verbrauch:

- Molmenge:

$$n'_{\text{Si}} = 0.50 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{Si}} = 14.00 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Wasser-Verbrauch für Reaktion:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2\text{O.R}} = 1.00 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2\text{O.R}} = 18.00 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Wasser-Verlust mit Wasserstoffstrom:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2\text{O.VH}} = 0.40 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2\text{O.VH}} = 7.20 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Wasser-Verlust mit Quarzbrei:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} = 0.24 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} = 4.30 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Gesamter Wasser-Verbrauch:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2\text{O}} = 1.64 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2\text{O}} = 29.50 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Laug-Verlust mit Quarzbrei:

- Molmenge:

$$n'_{\text{NaOH.VQ}} = 0.01 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{NaOH.VQ}} = 0.27 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Erzeugtes Siliziumdioxid:

- Molmenge:

$$n'_{\text{SiO}_2} = 0.50 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{SiO}_2} = 30.00 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (Masse):

$$m'_{\text{Lösung}} = 3127.35 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (in Mol):

$$n'_{\text{Lösung}} = 173.74 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Laugemenge (Masse):

$$m'_{\text{NaOH}} = 197.65 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Laugemenge (in Mol):

$$n'_{\text{NaOH}} = 4.94 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmengemenge vor Kristallisator (Masse):

$$m'_{\text{SiO}_2.vK} = 315.07 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmengemenge vor Kristallisator (Mol):

$$n'_{\text{SiO}_2.vK} = 5.25 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmengemenge nach Kristallisator (Masse):

$$m'_{\text{SiO}_2.nK} = 285.07 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmengemenge nach Kristallisator (Mol):

$$n'_{\text{SiO}_2.nK} = 4.75 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Thermische Übersättigung:

$$\Delta S_{\text{therm}} = 9.59 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$$

Übersättigung nach Verdünnung:

$$\Delta S_{\text{Verd}} = 1.23 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$$

Gesamte Übersättigung:

$$\Delta S = 10.83 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$$

Notwendiger Wärmestrom, um Lösung von 200 auf 250 °C zu erwärmen:	$Q'_{\text{erf.Lösung}} = 1.30 \cdot 10^6 \cdot W$
Notwendiger Wärmestrom, um Wasser von 25 °C auf 250 °C zu erwärmen:	$Q'_{\text{erf.Wasser}} = 2.55 \cdot 10^4 \cdot W$
Notwendiger Wärmestrom, um Silizium von 25 °C auf 250 °C zu erwärmen:	$Q'_{\text{erf.Si}} = 2245.95 \cdot W$
Verlustwärmestrom mit Quarzkristallbrei:	$Q'_{\text{Verl.SiO}_2} = 7459.52 \cdot W$
Verlustwärmestrom mit Wasserstoff:	$Q'_{\text{Verl.H}_2} = 6435.00 \cdot W$
Verlustwärmestrom mit Wasserdampf im Wasserstoffstrom:	$Q'_{\text{Verl.H}_2\text{O.VH}} = 3078.00 \cdot W$
Summe erforderliche Wärme:	$Q'_{\text{erf.ges}} = 1.35 \cdot 10^6 \cdot W$
Freigesetzter Reaktionswärmestrom Zersetzungsapparat:	$Q'_{\text{frei.ges}} = 1.70 \cdot 10^5 \cdot W$

A3.3: Berechnung der Autothermen Reformierung bei einer NaOH-Laugekonzentration von 10,0 mol/l

Vorgaben:

Zu erzeugende Wasserstoffmenge:	$n'_{\text{H}_2} := 1 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Beladung mit Natriumhydroxid in mol(NaOH)/kg(Wasser):	$S_{\text{NaOH.mol}} := 10.0 \cdot \text{Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Systemdruck:	$p_{\text{System}} := 50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Temperatur Zersetzungsreaktor:	$T_{\text{Reak}} := 225 \cdot ^\circ\text{C} + 273 \cdot \text{K}$
Temperatur Kristallisator:	$T_{\text{Kris}} := 215 \cdot ^\circ\text{C} + 273 \cdot \text{K}$

Berechnungsgleichungen:

Erzeugte Wasserstoffmenge:	
- Gewicht:	$m'_{\text{H}_2} := n'_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}$
- Molmenge:	$n'_{\text{H}_2} := n'_{\text{H}_2}$
Silizium-Verbrauch:	
- Molmenge:	$n'_{\text{Si}} := n'_{\text{H}_2} \cdot 0.5$
- Gewicht:	$m'_{\text{Si}} := n'_{\text{Si}} \cdot M_{\text{Si}}$
Erzeugtes Siliziumdioxid:	
- Molmenge:	$n'_{\text{SiO}_2} := n'_{\text{Si}}$
- Gewicht:	$m'_{\text{SiO}_2} := n'_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{SiO}_2}$
Wasser-Verbrauch für Reaktion:	
- Molmenge:	$n'_{\text{H}_2\text{O.R}} := n'_{\text{H}_2}$
- Gewicht:	$m'_{\text{H}_2\text{O.R}} := n'_{\text{H}_2\text{O.R}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$
Wasser-Verlust mit Wasserstoffstrom:	
- Molmenge:	$n'_{\text{H}_2\text{O.VH}} := 0.4 \cdot n'_{\text{H}_2}$
- Gewicht:	$m'_{\text{H}_2\text{O.VH}} := n'_{\text{H}_2\text{O.VH}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$
Wasser-Verlust mit Quarzbrei:	
- Gewicht:	$m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} := m'_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{2 \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{3 \cdot \rho_{\text{SiO}_2}}$
- Molmenge:	$n'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} := m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$

Gesamter Wasser-Verbrauch:

- Molmenge: $n'_{\text{H}_2\text{O}} := n'_{\text{H}_2\text{O.R}} + n'_{\text{H}_2\text{O.VH}} + n'_{\text{H}_2\text{O.VQ}}$

- Gewicht: $m'_{\text{H}_2\text{O}} := n'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$

Lauge-Verlust mit Quarzbrei:

- Molmenge: $n'_{\text{NaOH.VQ}} := m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}}$

- Gewicht: $m'_{\text{NaOH.VQ}} := n'_{\text{NaOH.VQ}} \cdot M_{\text{NaOH}}$

Löslichkeit von Siliziumdioxid in Kristallisator und Zersetzungsreaktor als Beladung in Gew.-% bezogen auf die Wassermenge:

$$S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris}} := \left[\left(S_{\text{NaOH.mol}} \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} \right)^{\frac{686-K}{T_{\text{Kris}}}} \cdot 10^{0.00142 \frac{T_{\text{Kris}}}{K}} \right]$$

$$S_{\% \text{SiO}_2.\text{Reak}} := \left[\left(S_{\text{NaOH.mol}} \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} \right)^{\frac{686-K}{T_{\text{Reak}}}} \cdot 10^{0.00142 \frac{T_{\text{Reak}}}{K}} \right]$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid in Kristallisator und Zersetzungsreaktor in Gramm pro kg Wasser:

$$S_{\text{SiO}_2.\text{Kris}} := \frac{S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris}}}{100}$$

$$S_{\text{SiO}_2.\text{Reak}} := \frac{S_{\% \text{SiO}_2.\text{Reak}}}{100}$$

Thermische Übersättigung:

$$\Delta S_{\text{therm}} := S_{\text{SiO}_2.\text{Reak}} - S_{\text{SiO}_2.\text{Kris}}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (Masse):

$$m'_{\text{Lösung}} := 61.0 \text{ gms}^{-1}$$

Übersättigung nach Verdünnung im Kristallisator:

Neue Laugekonzentration nach Verdünnung im Krist.: $S_{\text{NaOH.Verd.mol}} := S_{\text{NaOH.mol}} \frac{|m'_{\text{Lösung}}|}{|m'_{\text{Lösung}}| + m'_{\text{H}_2\text{O}}}$

Löslichkeit von Siliziumdioxid im Kristallisator nach Verdünnung als Beladung in Gew.-% bezogen auf die Wassermenge:

$$S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}} := \left[\left(S_{\text{NaOH.Verd.mol}} \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} \right)^{\frac{686-K}{T_{\text{Kris}}}} \cdot 10^{0.00142 \frac{T_{\text{Kris}}}{K}} \right]$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid im Kristallisator nach Verdünnung in Gramm pro kg Wasser:

$$S_{\text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}} := \frac{S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}}}{100}$$

Übersättigung nach Verdünnung:

$$\Delta S_{\text{Verd}} := S_{\text{SiO}_2.\text{Kris}} - S_{\text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}}$$

Gesamte Übersättigung:

$$\Delta S := \Delta S_{\text{therm}} + \Delta S_{\text{Verd}}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (Masse):

$$m'_{\text{Lösung.erf}} := m'_{\text{SiO}_2} \cdot \Delta S^{-1}$$

Überprüfung des festgelegten Lösungsmittelstroms:

Ist die $m'_{\text{Lösung.erf}} = 60.68 \cdot \text{gms}^{-1}$ kleiner / gleich als $m'_{\text{Lösung}} = 61.00 \cdot \text{gms}^{-1}$?

Notwendiger Lösungsmittelstrom (in Mol):

$$n'_{\text{Lösung}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$$

Umgewälzte Laugemenge (Masse):

$$m'_{\text{NaOH}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Umgewälzte Laugemenge (in Mol):

$$n'_{\text{NaOH}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}}$$

Umgewälzte Quarzmengung vor Kristallisator (Masse): $m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} := S_{\text{SiO}_2.\text{Reak}} \cdot m'_{\text{Lösung}}$

Umgewälzte Quarzmengung vor Kristallisator (Mol): $n'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} \cdot (M_{\text{SiO}_2})^{-1}$

Umgewälzte Quarzmengung nach Kristallisator (Masse): $m'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} - m'_{\text{SiO}_2}$

Umgewälzte Quarzmengung nach Kristallisator (Mol): $n'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} \cdot (M_{\text{SiO}_2})^{-1}$

Notwendiger Wärmestrom, um Lösung von 215 auf 225 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Lösung}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot (c_{\text{p.H}_2\text{O}.225^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Reak}} - c_{\text{p.H}_2\text{O}.225^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Kris}})$$

Notwendiger Wärmestrom, um Wasser von 25 °C auf 215 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Wasser}} := m'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_{\text{p.H}_2\text{O}.200^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Kris}} - c_{\text{p.H}_2\text{O}.25^\circ\text{C}} \cdot 298 \cdot \text{K})$$

Notwendiger Wärmestrom, um Silizium von 25 °C auf 225 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Si}} := m'_{\text{Si}} \cdot c_{\text{p.Si}} \cdot (T_{\text{Reak}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Quarzkristallbrei:

$$Q'_{\text{Verl.SiO}_2} := (m'_{\text{SiO}_2} \cdot c_{\text{p.SiO}_2} + m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} \cdot c_{\text{p.H}_2\text{O}.225^\circ\text{C}}) \cdot (T_{\text{Kris}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Wasserstoff:

$$Q'_{\text{Verl.H}_2} := (m'_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{p.H}_2}) \cdot (T_{\text{Reak}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Wasserdampf im Wasserstoffstrom:

$$Q'_{\text{Verl.H}_2\text{O.VH}} := (m'_{\text{H}_2\text{O.VH}} \cdot c_{\text{p.H}_2\text{O.g}}) \cdot (T_{\text{Reak}} - 298 \cdot \text{K})$$

Summe erforderliche Wärme:

$$Q'_{\text{erf.ges}} := Q'_{\text{erf.Lösung}} + Q'_{\text{erf.Wasser}} + Q'_{\text{erf.Si}} + Q'_{\text{Verl.SiO}_2} + Q'_{\text{Verl.H}_2} + Q'_{\text{Verl.H}_2\text{O.VH}}$$

Freigesetzter Reaktionswärmestrom im Zersetzungsapparat: $Q'_{\text{frei.ges}} := n'_{\text{Si}} \cdot (-\Delta H_{\text{ges}})$

Ergebnisse:

Erzeugte Wasserstoffmenge:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2} = 1.00 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2} = 2.00 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Silizium-Verbrauch:

- Molmenge:

$$n'_{\text{Si}} = 0.50 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{Si}} = 14.00 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Wasser-Verbrauch für Reaktion:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2\text{O.R}} = 1.00 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2\text{O.R}} = 18.00 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Wasser-Verlust mit Wasserstoffstrom:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2\text{O.VH}} = 0.40 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2\text{O.VH}} = 7.20 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Wasser-Verlust mit Quarzbrei:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} = 0.24 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} = 4.30 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Gesamter Wasser-Verbrauch:

- Molmenge:

$$n'_{\text{H}_2\text{O}} = 1.64 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{H}_2\text{O}} = 29.50 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Lauge-Verlust mit Quarzbrei:

- Molmenge:

$$n'_{\text{NaOH.VQ}} = 0.04 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{NaOH.VQ}} = 1.72 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Erzeugtes Siliziumdioxid:

- Molmenge:

$$n'_{\text{SiO}_2} = 0.50 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Gewicht:

$$m'_{\text{SiO}_2} = 30.00 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (Masse):	$m'_{\text{Lösung}} = 61.00 \cdot \text{gm} \cdot \text{s}^{-1}$
Notwendiger Lösungsmittelstrom (in Mol):	$n'_{\text{Lösung}} = 3.39 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Umgewälzte Laugemenge (Masse):	$m'_{\text{NaOH}} = 24.40 \cdot \text{gm} \cdot \text{s}^{-1}$
Umgewälzte Laugemenge (in Mol):	$n'_{\text{NaOH}} = 0.61 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Umgewälzte Quarzmengemenge vor Kristallisator (Masse):	$m'_{\text{SiO}_2.v\text{K}} = 74.13 \cdot \text{gm} \cdot \text{s}^{-1}$
Umgewälzte Quarzmengemenge vor Kristallisator (Mol):	$n'_{\text{SiO}_2.v\text{K}} = 1.24 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Umgewälzte Quarzmengemenge nach Kristallisator (Masse):	$m'_{\text{SiO}_2.n\text{K}} = 44.13 \cdot \text{gm} \cdot \text{s}^{-1}$
Umgewälzte Quarzmengemenge nach Kristallisator (Mol):	$n'_{\text{SiO}_2.n\text{K}} = 0.74 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Thermische Übersättigung:	$\Delta S_{\text{therm}} = -39.89 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$
Übersättigung nach Verdünnung:	$\Delta S_{\text{Verd}} = 534.28 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$
Gesamte Übersättigung:	$\Delta S = 494.39 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$
Notwendiger Wärmestrom, um Lösung von 215 auf 225 °C zu erwärmen:	$Q'_{\text{erf.Lösung}} = 2818.20 \cdot \text{W}$
Notwendiger Wärmestrom, um Wasser von 25 °C auf 225 °C zu erwärmen:	$Q'_{\text{erf.Wasser}} = 2.75 \cdot 10^4 \cdot \text{W}$
Notwendiger Wärmestrom, um Silizium von 25 °C auf 225 °C zu erwärmen:	$Q'_{\text{erf.Si}} = 1996.40 \cdot \text{W}$
Verlustwärmestrom mit Quarzkristallbrei:	$Q'_{\text{Verl.SiO}_2} = 8221.48 \cdot \text{W}$
Verlustwärmestrom mit Wasserstoff:	$Q'_{\text{Verl.H}_2} = 5720.00 \cdot \text{W}$
Verlustwärmestrom mit Wasserdampf im Wasserstoffstrom:	$Q'_{\text{Verl.H}_2\text{O.VH}} = 2736.00 \cdot \text{W}$
Summe erforderliche Wärme:	$Q'_{\text{erf.ges}} = 4.90 \cdot 10^4 \cdot \text{W}$
Freigesetzter Reaktionswärmestrom Zersetzungsapparat:	$Q'_{\text{frei.ges}} = 1.70 \cdot 10^5 \cdot \text{W}$

A3.4: Berechnung der Reformierung mit fremdbeheiztem Kristallisator bei einer NaOH-Laugekonzentration von 10,0 mol/l

Vorgaben:

Zu erzeugende Wasserstoffmenge:	$n'_{\text{H}_2} := 1 \text{ Mol} \cdot \text{s}^{-1}$
Beladung mit Natriumhydroxid in mol(NaOH)/kg(Wasser)	$S_{\text{NaOH.mol}} := 10.0 \cdot \text{Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Systemdruck:	$P_{\text{System}} := 50 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Temperatur Zersetzungsreaktor:	$T_{\text{Reak}} := 60 \cdot \text{°C} + 273 \cdot \text{K}$
Temperatur Kristallisator:	$T_{\text{Kris}} := 225 \cdot \text{°C} + 273 \cdot \text{K}$

Berechnungsgleichungen:

Erzeugte Wasserstoffmenge:

$$\text{- Gewicht: } m'_{\text{H}_2} := n'_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{H}_2}$$

$$\text{- Molmenge: } n'_{\text{H}_2} := n'_{\text{H}_2}$$

Silizium-Verbrauch:

$$\text{- Molmenge: } n'_{\text{Si}} := n'_{\text{H}_2} \cdot 0.5$$

$$\text{- Gewicht: } m'_{\text{Si}} := n'_{\text{Si}} \cdot M_{\text{Si}}$$

Erzeugtes Siliziumdioxid:

$$\text{- Molmenge: } n'_{\text{SiO}_2} := n'_{\text{Si}}$$

$$\text{- Gewicht: } m'_{\text{SiO}_2} := n'_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{SiO}_2}$$

Wasser-Verbrauch für Reaktion:

$$\text{- Molmenge: } n'_{\text{H}_2\text{O.R}} := n'_{\text{H}_2}$$

$$\text{- Gewicht: } m'_{\text{H}_2\text{O.R}} := n'_{\text{H}_2\text{O.R}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$$

Wasser-Verlust mit Wasserstoffstrom:

$$\text{- Molmenge: } n'_{\text{H}_2\text{O.VH}} := 0.4 \cdot n'_{\text{H}_2}$$

$$\text{- Gewicht: } m'_{\text{H}_2\text{O.VH}} := n'_{\text{H}_2\text{O.VH}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$$

Wasser-Verlust mit Quarzbrei:

$$\text{- Gewicht: } m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} := m'_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{SiO}_2}}$$

$$\text{- Molmenge: } n'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} := m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$$

Gesamter Wasser-Verbrauch:

$$\text{- Molmenge: } n'_{\text{H}_2\text{O}} := n'_{\text{H}_2\text{O.R}} + n'_{\text{H}_2\text{O.VH}} + n'_{\text{H}_2\text{O.VQ}}$$

$$\text{- Gewicht: } m'_{\text{H}_2\text{O}} := n'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$$

Lauge-Verlust mit Quarzbrei:

$$\text{- Molmenge: } n'_{\text{NaOH.VQ}} := m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}}$$

$$\text{- Gewicht: } m'_{\text{NaOH.VQ}} := n'_{\text{NaOH.VQ}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid in Kristallisator und Zersetzungsreaktor als Beladung
in Gew.-% bezogen auf die Wassermenge:

$$S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris}} := \left[\left(S_{\text{NaOH.mol}} \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} \right)^{\frac{686-K}{T_{\text{Kris}}}} \cdot 0.00142 \cdot \frac{T_{\text{Kris}}}{K} \right] \cdot 10$$

$$S_{\% \text{SiO}_2.\text{Reak}} := \left[\left(S_{\text{NaOH.mol}} \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} \right)^{\frac{686-K}{T_{\text{Reak}}}} \cdot 0.00142 \cdot \frac{T_{\text{Reak}}}{K} \right] \cdot 10$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid in Kristallisator und Zersetzungsreaktor in Gramm pro kg Wass

$$S_{\text{SiO}_2.\text{Kris}} := \frac{S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris}}}{100}$$

$$S_{\text{SiO}_2.\text{Reak}} := \frac{S_{\% \text{SiO}_2.\text{Reak}}}{100}$$

Thermische Übersättigung:

$$\Delta S_{\text{therm}} := S_{\text{SiO}_2.\text{Reak}} - S_{\text{SiO}_2.\text{Kris}}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (Masse):

$$m'_{\text{Lösung}} := m'_{\text{SiO}_2} \cdot \Delta S_{\text{therm}}^{-1}$$

Übersättigung nach Verdünnung im Kristallisator:

Neue Laugekonzentration nach Verdünnung im Kristallisator:

$$S_{\text{NaOH.Verd.mol}} := S_{\text{NaOH.mol}} \cdot \frac{|m'_{\text{Lösung}}|}{|m'_{\text{Lösung}}| + m'_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid nach Verdünnung als Beladung in Gew.-% bezogen auf die Wassermenge:

$$S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}} := \left[\left(S_{\text{NaOH.Verd.mol}} \frac{\text{kg}}{\text{Mol}} \right)^{\frac{686 \cdot \text{K}}{T_{\text{Kris}}}} \cdot 10^{0.00142 \frac{T_{\text{Kris}}}{\text{K}}} \right]$$

Löslichkeit von Siliziumdioxid im Kristallisator nach Verdünnung in Gramm pro kg Wasser:

$$S_{\text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}} := \frac{S_{\% \text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}}}{100}$$

Übersättigung nach Verdünnung:

$$\Delta S_{\text{Verd}} := S_{\text{SiO}_2.\text{Kris}} - S_{\text{SiO}_2.\text{Kris.Verd}}$$

Gesamte Übersättigung:

$$\Delta S := \Delta S_{\text{therm}} + \Delta S_{\text{Verd}}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (in Mol):

$$n'_{\text{Lösung}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$$

Umgewälzte Laugemenge (Masse):

$$m'_{\text{NaOH}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}} \cdot M_{\text{NaOH}}$$

Umgewälzte Laugemenge (in Mol):

$$n'_{\text{NaOH}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}}$$

Umgewälzte Quarzmengung vor Kristallisator (Masse):

$$m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} := S_{\text{SiO}_2.\text{Reak}} \cdot m'_{\text{Lösung}}$$

Umgewälzte Quarzmengung vor Kristallisator (Mol):

$$n'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} \cdot (M_{\text{SiO}_2})^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmengung nach Kristallisator (Masse):

$$m'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{vK}} - m'_{\text{SiO}_2}$$

Umgewälzte Quarzmengung nach Kristallisator (Mol):

$$n'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} := m'_{\text{SiO}_2.\text{nK}} \cdot (M_{\text{SiO}_2})^{-1}$$

Notwendiger Wärmestrom, um Lösung von 60 auf 225 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Lösung}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot (c_{\text{p.H}_2\text{O}.225^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Kris}} - c_{\text{p.H}_2\text{O}.25^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Reak}})$$

Notwendiger Wärmestrom, um Wasser von 25 °C auf 225 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Wasser}} := m'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (c_{\text{p.H}_2\text{O}.225^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Kris}} - c_{\text{p.H}_2\text{O}.25^\circ\text{C}} \cdot 298 \cdot \text{K})$$

Notwendiger Wärmestrom, um Silizium von 25 °C auf 60 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Si}} := m'_{\text{Si}} \cdot c_{\text{p.Si}} \cdot (T_{\text{Reak}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Quarzkristallbrei:

$$Q'_{\text{Verl.SiO}_2} := (m'_{\text{SiO}_2} \cdot c_{\text{p.SiO}_2} + m'_{\text{H}_2\text{O.VQ}} \cdot c_{\text{p.H}_2\text{O}.225^\circ\text{C}}) \cdot (T_{\text{Kris}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Wasserstoff:

$$Q'_{\text{Verl.H}_2} := (m'_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{p.H}_2}) \cdot (T_{\text{Reak}} - 298 \cdot \text{K})$$

Verlustwärmestrom mit Wasserdampf im Wasserstoffstrom:

$$Q'_{\text{Verl.H}_2\text{O.VH}} := (m'_{\text{H}_2\text{O.VH}} \cdot c_{\text{p.H}_2\text{O.g}}) \cdot (T_{\text{Reak}} - 298 \cdot \text{K})$$

Summe erforderliche Wärme:

$$Q'_{\text{erf.ges}} := Q'_{\text{erf.Lösung}} + Q'_{\text{erf.Wasser}} + Q'_{\text{erf.Si}} + Q'_{\text{Verl.SiO}_2} + Q'_{\text{Verl.H}_2} + Q'_{\text{Verl.H}_2\text{O.VH}}$$

Freigesetzter Reaktionswärmestrom Zersetzungsapparat:

nicht nutzbar

Ergebnisse:

Erzeugte Wasserstoffmenge:

- Molmenge:

- Gewicht:

$$n'_{H_2} = 1.00 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m'_{H_2} = 2.00 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Silizium-Verbrauch:

- Molmenge:

- Gewicht:

$$n'_{Si} = 0.50 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m'_{Si} = 14.00 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Wasser-Verbrauch für Reaktion:

- Molmenge:

- Gewicht:

$$n'_{H_2O.R} = 1.00 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m'_{H_2O.R} = 18.00 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Wasser-Verlust mit Wasserstoffstrom:

- Molmenge:

- Gewicht:

$$n'_{H_2O.VH} = 0.40 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m'_{H_2O.VH} = 7.20 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Wasser-Verlust mit Quarzbrei:

- Molmenge:

- Gewicht:

$$n'_{H_2O.VQ} = 0.24 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m'_{H_2O.VQ} = 4.30 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Gesamter Wasser-Verbrauch:

- Molmenge:

- Gewicht:

$$n'_{H_2O} = 1.64 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m'_{H_2O} = 29.50 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Lauge-Verlust mit Quarzbrei:

- Molmenge:

- Gewicht:

$$n'_{NaOH.VQ} = 0.04 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m'_{NaOH.VQ} = 1.72 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Erzeugtes Siliziumdioxid:

- Molmenge:

- Gewicht:

$$n'_{SiO_2} = 0.50 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$m'_{SiO_2} = 30.00 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (Masse):

$$m'_{\text{Lösung}} = 13.66 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Notwendiger Lösungsmittelstrom (in Mol):

$$n'_{\text{Lösung}} = 0.76 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Laugemenge (Masse):

$$m'_{NaOH} = 5.46 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Laugemenge (in Mol):

$$n'_{NaOH} = 0.14 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmeng vor Kristallisator (Masse):

$$m'_{SiO_2.vK} = 46.60 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmeng vor Kristallisator (Mol):

$$n'_{SiO_2.vK} = 0.78 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmeng nach Kristallisator (Masse):

$$m'_{SiO_2.nK} = 16.60 \cdot \text{gm}\cdot\text{s}^{-1}$$

Umgewälzte Quarzmeng nach Kristallisator (Mol):

$$n'_{SiO_2.nK} = 0.28 \text{ Mol}\cdot\text{s}^{-1}$$

Thermische Übersättigung:

$$\Delta S_{\text{therm}} = 2196.04 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$$

Übersättigung nach Verdünnung:

$$\Delta S_{\text{Verd}} = 966.13 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$$

Gesamte Übersättigung:

$$\Delta S = 3162.16 \cdot \frac{\text{gm}}{\text{kg}}$$

Notwendiger Wärmestrom, um Lösung von 60 °C auf 225 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Lösung}} = 1.24 \cdot 10^4 \cdot \text{W}$$

Notwendiger Wärmestrom, um Wasser von 25 °C auf 225 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Wasser}} = 3.10 \cdot 10^4 \cdot \text{W}$$

Notwendiger Wärmestrom, um Silizium von 25 °C auf 60 °C zu erwärmen:

$$Q'_{\text{erf.Si}} = 349.37 \cdot \text{W}$$

Verlustwärmestrom mit Quarzkristallbrei:

$$Q'_{\text{Verl.SiO}_2} = 8654.19 \cdot \text{W}$$

Verlustwärmestrom mit Wasserstoff:

$$Q'_{\text{Verl.H}_2} = 1001.00 \cdot \text{W}$$

Verlustwärmestrom mit Wasserdampf im Wasserstoffstrom:

$$Q'_{\text{Verl.H}_2O.VH} = 478.80 \cdot \text{W}$$

Summe erforderliche Wärme:

$$Q'_{\text{erf.ges}} = 5.39 \cdot 10^4 \cdot \text{W}$$

Freigesetzter Reaktionswärmestrom Zersetzungsapparat:

nicht nutzbar

A3.5: Berechnung der erforderlichen Kristallisationsmasse in Abhängigkeit der erzeugten Wasserstoffmenge

Dichte von Quarz:	$\rho_Q := 2.65 \cdot \text{gm} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Molmasse von Quarz:	$M_{\text{SiO}_2} := 60 \cdot \text{gm} \cdot \text{Mol}^{-1}$	
Wachstumsgeschwindigkeit:	$v_W := 5 \cdot \text{mm} \cdot \text{Tag}^{-1}$	
Maximale Korngröße (Durchmesser):	$L_{\text{max}} := 0.1 \cdot \text{mm}$	
Mittlere Korngröße (Durchmesser):	$L_{50} := 0.07937 \cdot \text{mm}$	
Mittlere Kornoberfläche:	$A_{\text{K.50}} := \pi \cdot L_{50}^2$	$A_{\text{K.50}} = 0.02 \cdot \text{mm}^2$
Mittleres Kornvolumen:	$V_{\text{K.50}} := \frac{\pi}{6} \cdot L_{50}^3$	$V_{\text{K.50}} = 2.62 \cdot 10^{-13} \cdot \text{m}^3$
Mittlere Kornmasse:	$m_{\text{K.50}} := \rho_Q \cdot V_{\text{K.50}}$	$m_{\text{K.50}} = 6.94 \cdot 10^{-7} \cdot \text{gm}$
Volumenzunahme pro Korn:	$V'_{\text{K.50}} := A_{\text{K.50}} \cdot v_W$	$V'_{\text{K.50}} = 1145.30 \cdot 10^{-9} \cdot \text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Massezunahme pro Korn:	$m'_{\text{K.50}} := V'_{\text{K.50}} \cdot \rho_Q$	$m'_{\text{K.50}} = 3.04 \cdot 10^{-9} \cdot \text{gm} \cdot \text{s}^{-1}$
Zu erzeugende Wasserstoffmenge:	$n'_{\text{H}_2} := 1 \cdot \text{Mol} \cdot \text{s}^{-1}$	
Entstehende Quarzmenge:	$n'_{\text{SiO}_2} := 0.5 \cdot n'_{\text{H}_2}$	
Entstehende Quarzmasse:	$m'_{\text{SiO}_2} := n'_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{SiO}_2}$	$m'_{\text{SiO}_2} = 30.00 \cdot \text{gm} \cdot \text{s}^{-1}$
Anzahl der Körner im Kristallisator:	$z_K := m'_{\text{SiO}_2} \cdot m_{\text{K.50}}^{-1}$	$z_K = 9.88 \cdot 10^9$
Kristallisationsmasse:	$m_{\text{ges}} := z_K \cdot m_{\text{K.50}}$	$m_{\text{ges}} = 6.86 \text{ kg}$
Verweilzeit:	$\tau := m_{\text{ges}} \cdot m'_{\text{SiO}_2}^{-1}$	$\tau = 228.59 \text{ s}$

A4.1: Dimensionierung Kristallisationsbehälter R1

Dichte von Quarz:	$\rho_Q := 2.65 \cdot \text{gm} \cdot \text{cm}^{-3}$	
Molmasse von Quarz:	$M_{\text{SiO}_2} := 60 \cdot \text{gm} \cdot \text{Mol}^{-1}$	
Wachstumsgeschwindigkeit:	$v_W := 5 \cdot \text{mm} \cdot \text{Tag}^{-1}$	
Maximale Korngröße (Durchmesser):	$L_{\text{max}} := 0.1 \cdot \text{mm}$	
Mittlere Korngröße (Durchmesser):	$L_{50} := 0.07937 \cdot \text{mm}$	
Mittlere Kornoberfläche:	$A_{K.50} := \pi \cdot L_{50}^2$	$A_{K.50} = 1.98 \cdot 10^{-8} \text{ m}^{2.00}$
Mittleres Kornvolumen:	$V_{K.50} := \frac{\pi}{6} \cdot L_{50}^3$	$V_{K.50} = 2.62 \cdot 10^{-13} \text{ m}^{3.00}$
Mittlere Kornmasse:	$m_{K.50} := \rho_Q \cdot V_{K.50}$	$m_{K.50} = 6.94 \cdot 10^{-7} \cdot \text{gm}$
Volumenzunahme pro Korn:	$V'_{K.50} := A_{K.50} \cdot v_W$	$V'_{K.50} = 1145.30 \cdot 10^{-9} \cdot \text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Massezunahme pro Korn:	$m'_{K.50} := V'_{K.50} \cdot \rho_Q$	$m'_{K.50} = 3.04 \cdot 10^{-9} \cdot \text{gm} \cdot \text{s}^{-1}$
Anzahl der Körner im Kristallisor:	$z_{K.R1} := m'_{\text{SiO}_2} \cdot m'_{K.50}^{-1}$	$z_{K.R1} = 1.58 \cdot 10^{10}$
<u>Kristallisatmasse:</u>	$m_{\text{Kris.R1}} := z_{K.R1} \cdot m_{K.50}$	$m_{\text{Kris.R1}} = 10.97 \text{ kg}$
Produktkorngröße:	$L_P := 0.1 \text{ mm}$	
Anteil der dispersen Phase:	$\varepsilon_d := 50 \%$	
Minimalvolumen des Kristallisators:	$V_{\text{min.R1}} := \frac{m'_{\text{SiO}_2} \cdot L_P}{4 \cdot v_W \cdot \varepsilon_d \cdot \rho_Q}$	$V_{\text{min.R1}} = 15.65 \text{ l}$
<u>Masse Lauge im Kristallisor:</u>	$m_{\text{Lauge.R1}} := V_{\text{min.R1}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}.200^\circ\text{C}} \cdot \varepsilon_d \cdot (1 + M_{\text{NaOH}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}})$	
	$m_{\text{Lauge.R1}} = 9.51 \text{ kg}$	
Wandstärke Edelstahlbehälter:	$s_{\text{Beh.R1}} := 3 \text{ mm}$	
Durchmesser Behälter (Annahme zylindr. Beh. mit D=H):	$D_{R1} := \sqrt[3]{4 \cdot \pi^{-1} \cdot V_{\text{min.R1}}}$	$D_{R1} = 271.11 \cdot \text{mm}$
Festigkeitnachweis f. Rohr unter Innendruck:	$\sigma_{\phi.R1} := P_{\text{System}} \cdot \frac{D_{R1}}{2 \cdot s_{\text{Beh.R1}}}$	$\sigma_{x.R1} := 0.5 \cdot \sigma_{\phi.R1}$
mit GEH:	$\sigma_{V.R1} := \sqrt{\sigma_{\phi.R1}^2 + \sigma_{x.R1}^2 + \sigma_{\phi.R1} \cdot \sigma_{x.R1}}$	
	$\sigma_{V.R1} = 298.87 \cdot \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$	
zum Vergleich Dehngrenze von NiCr22Mo9Nb:	$R_{p0.2.250^\circ\text{C}} := 310 \text{ N} \cdot \text{mm}^2$	
Dichte von Stahl:	$\rho_{\text{St}} := 8.5 \cdot \text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$	
<u>Masse Edelstahlbehälter:</u>	$m_{\text{Beh.Krist}} := \rho_{\text{St}} \cdot s_{\text{Beh.R1}} \cdot [\pi \cdot D_{R1} \cdot (0.5 \cdot D_{R1} + D_{R1})]$	
	$m_{\text{Beh.Krist}} = 8.83 \text{ kg}$	
<u>Volumen Edelstahlbehälterwand:</u>	$s_{\text{Beh.R1}} \cdot [\pi \cdot D_{R1} \cdot (0.5 \cdot D_{R1} + D_{R1})] = 1.04 \text{ l}$	

A4.2: Dimensionierung Reaktionsbehälter für Siliziumzersetzung R2

Spezifische Bildungsgeschwindigkeit:		$v_{\text{H2.mol}} := 1.24 \frac{\text{Mol}}{\text{kg} \cdot \text{min}}$
Erforderliche Siliziummenge (Gewicht):	$m_{\text{Si.erf}} := n'_{\text{H2}} \cdot v_{\text{H2.mol}}^{-1}$	$m_{\text{Si.erf}} = 77.42 \text{ kg}$
Experimentell bestimmte Schüttdichte des brockenförmigen Siliziums:		$\rho_{\text{Si.Brocken}} := 1.25 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$
Spezifische Dichte von Silizium:		$\rho_{\text{Si}} := 2.33 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$
<u>Erforderliche Siliziummenge (Volumen) entspricht Innenraum des Siebmantelbehälters:</u>		
	$V_{\text{Si.erf}} := \frac{m_{\text{Si.erf}}}{\rho_{\text{Si.Brocken}}}$	$V_{\text{Si.erf}} = 61.94 \cdot \text{l}$
<u>Laugemenge im Siebmantel:</u>		
	$V_{\text{Lauge.R2.Sm}} := V_{\text{Si.erf}} \left(1 - \frac{\rho_{\text{Si.Brocken}}}{\rho_{\text{Si}}} \right)$	$V_{\text{Lauge.R2.Sm}} = 28.71 \cdot \text{l}$
	$m_{\text{Lauge.R2.Sm}} := V_{\text{Lauge.R2.Sm}} \cdot \rho_{\text{H2O.60}^\circ\text{C}} \cdot (1 + M_{\text{NaOH}} \cdot S_{\text{NaOH.mol}})$	$m_{\text{Lauge.R2.Sm}} = 40.19 \cdot \text{kg}$
Annahme: Gesamtbehälter ist 5% größer als Siebmantelbehälter:		
	$V_{\text{Lauge.R2}} := 1.05 \cdot V_{\text{Lauge.R2.Sm}}$	$V_{\text{Lauge.R2}} = 30.14 \cdot \text{l}$
	$m_{\text{Lauge.R2}} := 1.05 \cdot m_{\text{Lauge.R2.Sm}}$	$m_{\text{Lauge.R2}} = 42.20 \text{ kg}$
<u>Masse und Volumen des Siebmantelbehälters:</u>		
Wandstärke Edelstahlbehälter:	$s_{\text{Beh.R2.Sm}} := 1 \text{ mm}$	
Zylinderdurchmesser des Siebmantels (D = H):	$D_{\text{Beh.R2.Sm}} := \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V_{\text{Si.erf}}}{\pi}}$	$D_{\text{Beh.R2.Sm}} = 428.83 \cdot \text{mm}$
Masse Siebmantelbehälters:	$m_{\text{Beh.R2.Sm}} := \rho_{\text{St}} \cdot s_{\text{Beh.R2.Sm}} \left[\pi \cdot D_{\text{Beh.R2.Sm}} \left(0.25 \cdot D_{\text{Beh.R2.Sm}} + D_{\text{Beh.R2.Sm}} \right) \right]$	$m_{\text{Beh.R2.Sm}} = 6.14 \text{ kg}$
Volumen Siebmantelbehälterwand:	$V_{\text{Beh.R2.Sm}} := m_{\text{Beh.R2.Sm}} \cdot \rho_{\text{St}}^{-1}$	$V_{\text{Beh.R2.Sm}} = 0.72 \cdot \text{l}$
Gesamtmasse Siebmantel:	$m_{\text{Sm.R2}} := m_{\text{Si.erf}} + m_{\text{Lauge.R2.Sm}} + m_{\text{Beh.R2.Sm}}$	

Masse, Volumen und Festigkeit des Zersetzungsapparathalters:Innenvolumen des Gesamtbehälters: $V_{\text{ges.R2}} := 1.05 \cdot V_{\text{Si.erf}}$ Zylinderdurchmesser des Gesamtbehälters ($D = H$): $D_{\text{R2}} := \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V_{\text{ges.R2}}}{\pi}}$ $D_{\text{R2}} = 435.86 \cdot \text{mm}$ Wandstärke Edelstahlbehälter: $s_{\text{Beh.R2}} := 5 \text{ mm}$ Durchmesser Behälter (Annahme zylindr. Beh. mit $D=H$): $D_{\text{Beh.R2}} := \sqrt[3]{4 \cdot \pi^{-1} \cdot V_{\text{ges.R2}}}$ $D_{\text{Beh.R2}} = 435.86 \cdot \text{mm}$ Festigkeitsnachweis f. Rohr unter Innendruck: $\sigma_{\phi.\text{R2}} := p_{\text{System}} \cdot \frac{D_{\text{Beh.R2}}}{2 \cdot s_{\text{Beh.R2}}}$ $\sigma_{x.\text{R2}} := 0.5 \cdot \sigma_{\phi.\text{R2}}$ mit GEH: $\sigma_{V.\text{R2}} := \sqrt{\sigma_{\phi.\text{R2}}^2 + \sigma_{x.\text{R2}}^2 + \sigma_{\phi.\text{R2}} \cdot \sigma_{x.\text{R2}}}$ $\sigma_{V.\text{R2}} = 288.29 \cdot \text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$ zum Vergleich
Dehngrenze von NiCr22Mo9Nb: $R_{p0.2,250^\circ\text{C}} := 310 \text{ N} \cdot \text{mm}^2$ Dichte von Stahl: $\rho_{\text{St}} := 8.5 \cdot \text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$ Masse Edelstahlbehälter für Zersetzungsapparat: $m_{\text{Beh.R2}} := \rho_{\text{St}} \cdot s_{\text{Beh.R2}} \left[\pi \cdot D_{\text{Beh.R2}} \left(0.5 \cdot D_{\text{Beh.R2}} + D_{\text{Beh.R2}} \right) \right]$ $m_{\text{Beh.R2}} = 38.05 \text{ kg}$ Volumen Zersetzungsapparatbehälterwand: $V_{\text{Beh.R2}} := m_{\text{Beh.R2}} \cdot \rho_{\text{St}}^{-1}$ $V_{\text{Beh.R2}} = 4.48 \cdot \text{l}$ **A4.3: Dimensionierung Latentwärmespeicher B1 (für Kristallisator)**Schmelzenthalpie von Kaliumnitrat-Natriumnitrat-Eutektikum: $H_{\text{Schm.KNaN}} := 300 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ Beheizungsdauer: $t_{\text{Heiz.Kr}} := 2 \text{ min}$

Notwendige Wärme, um Lösungsmittelstrom von 60 auf 200 °C zu erhitzen:

 $Q_{\text{Latent.B1}} := m'_{\text{Lösung}} \left(c_{p.\text{H2O}.200^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Kris}} - c_{p.\text{H2O}.25^\circ\text{C}} \cdot T_{\text{Reak}} \right) \cdot t_{\text{Heiz.Kr}}$ $Q_{\text{Latent.B1}} = 2.18 \cdot 10^6 \cdot \text{J}$ Dafür erforderliche Masse an Kaliumnitrat-Natriumnitrat-Eutektikum: $m_{\text{Schm.KNaN}} := Q_{\text{Latent.B1}} \cdot H_{\text{Schm.KNaN}}^{-1}$ $m_{\text{Schm.KNaN}} = 7.26 \text{ kg}$

Ungefähre Dichte von Natrium-Kaliumnitrat Gemischen

 $\rho_{\text{KaNN}} := 2.4 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$

Volumen der erforderlichen Stoffmenge:

 $V_{\text{KNaN}} := m_{\text{Schm.KNaN}} \cdot \rho_{\text{KaNN}}^{-1}$ $V_{\text{KNaN}} = 3.03 \cdot \text{l}$ Gesamtvolumen des Behälters: $V_{\text{GesBeh.B1}} := 1.1 \cdot V_{\text{KNaN}}$

Höhe des Behälters = 3/4 der Kristallisatorhöhe:

 $h_{\text{GesBeh.B1}} := 0.75 \cdot D_{\text{R1}}$ $h_{\text{GesBeh.B1}} = 203.33 \cdot \text{mm}$

Aussendurchmesser des LWS:

 $d_{a.B1} := \sqrt{D_{\text{R1}}^2 + \frac{4 \cdot 1.1 \cdot V_{\text{KNaN}}}{\pi \cdot h_{\text{GesBeh.B1}}}}$ $d_{a.B1} = 307.16 \cdot \text{mm}$

A4.4: Dimensionierung Luftkühler B2

Hier Größendimensionierung, Auslegung Luftmassenstrom bei 225°C

Oberfläche der Kühlrippen:

$$A_{\text{Ges.Rippen}} := 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$$

Kühlrippengeometrie vereinfacht als 3 mm breite und sehr dünne Scheiben angenommen, die um Zersetzungsapparat gelegt sind:

$$A_{\text{Rippe}} := 0.25 \cdot \pi \cdot \left[(D_{\text{Beh.R2}} + 2 \cdot s_{\text{Beh.R2}} + 3 \text{ mm})^2 - (D_{\text{Beh.R2}} + 2 \cdot s_{\text{Beh.R2}})^2 \right]$$

$$\text{Anzahl Rippen: } n_{\text{Rippen}} := A_{\text{Ges.Rippen}} \cdot A_{\text{Rippe}}^{-1}$$

$$n_{\text{Rippen}} = 14.23$$

Zusätzlicher Ringspalt von 1 mm, Volumen gesamter Luftkühler :

$$V_{\text{Kühler}} := 0.25 \cdot \pi \cdot D_{\text{Beh.R2}} \cdot \left[(D_{\text{Beh.R2}} + 2 \cdot s_{\text{Beh.R2}} + 4 \text{ mm})^2 - (D_{\text{Beh.R2}} + 2 \cdot s_{\text{Beh.R2}})^2 \right]$$

$$V_{\text{Kühler}} = 1.23 \cdot \text{l}$$

Masse, wenn Rippen und Ummantelung jeweils 1 mm dick sind (Material: Al-Leg.):

$$m_{\text{B2}} := \left[n_{\text{Rippen}} \cdot A_{\text{Rippe}} \cdot 1 \text{ mm} + \pi \cdot D_{\text{Beh.R2}} \cdot (D_{\text{Beh.R2}} + 2 \cdot s_{\text{Beh.R2}} + 4 \text{ mm}) \cdot 1 \text{ mm} \right] \cdot 2.70 \cdot \text{kg} \cdot \text{l}^{-1} \quad m_{\text{B2}} = 1.74 \text{ kg}$$

A4.5: Dimensionierung Latentwärmespeicher W1 (für Laugevorwärmung bei Kaltstart)

Schmelzenthalpie von Lithiumnitrat-Magnesiumnitrat-Eutektikum PCM72:

$$H_{\text{Schm.LiMgN}} := 170 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$$

Beheizungsdauer:

$$t_{\text{Heiz.Kalt}} := 1 \text{ min}$$

Notwendige Wärme, um Lösungsmittelstrom von -40 auf 60 °C zu erhitzen:

$$Q_{\text{Latent.W1}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot \left[c_{\text{p.H2O.25°C}} \cdot T_{\text{Reak}} - c_{\text{p.H2O.25°C}} \cdot (273 \text{ K} - 40 \text{ K}) \right] \cdot t_{\text{Heiz.Kalt}}$$

$$Q_{\text{Latent.W1}} = 5.49 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Dafür erforderliche Masse an Lithiumnitrat-Magnesiumnitrat-Eutektikum:

$$m_{\text{Schm.LiMgN}} := Q_{\text{Latent.W1}} \cdot H_{\text{Schm.LiMgN}}^{-1}$$

$$m_{\text{Schm.LiMgN}} = 3.23 \text{ kg}$$

Dichte von Lithiumnitrat-Magnesiumnitrat-Eutektikum:

$$\rho_{\text{Schm.LiMgN}} := 1.6 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$$

Volumen der erforderlichen Stoffmenge:

$$V_{\text{LiMgN}} := m_{\text{Schm.LiMgN}} \cdot \rho_{\text{Schm.LiMgN}}^{-1}$$

$$V_{\text{LiMgN}} = 2.02 \cdot \text{l}$$

Zusätzliches Volumen für Materialausdehnung +10%:

$$V_{\text{LiMgN.Dehn}} := V_{\text{LiMgN}} \cdot 110 \%$$

$$V_{\text{LiMgN.Dehn}} = 2.22 \cdot \text{l}$$

Gesamtgehäusevolumen inkl. +10% für Vakuumisolierung +10% für Rohrschlangen:

$$V_{\text{W1.Ges}} := V_{\text{LiMgN.Dehn}} \cdot 120 \%$$

$$V_{\text{W1.Ges}} = 2.67 \cdot \text{l}$$

Gehäuse würfelförmig: $l_{\text{W1}} := \sqrt[3]{V_{\text{W1.Ges}}}$

$$l_{\text{W1}} = 138.67 \cdot \text{mm}$$

Mittlere Leistung von Wärmespeichern mit PCM72 in den ersten 60s:

$$P_{\text{PCM72}} := 20 \text{ kW}$$

Notwendige WärmeLEISTUNG, um Lösungsmittelstrom von -40 auf 60 °C zu erhitzen:

$$Q'_{\text{Latent.W1}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot \left[c_{\text{p.H2O.25°C}} \cdot T_{\text{Reak}} - c_{\text{p.H2O.25°C}} \cdot (273 \text{ K} - 40 \text{ K}) \right]$$

Ist die erforderliche Leistung kleiner als die mittlere Leistung von Wärmespeichern mit PCM72:

$$Q'_{\text{Latent.W1}} = 9.16 \cdot \text{kW} < P_{\text{PCM72}} := 20 \text{ kW}$$

A4.6: Dimensionierung Katalytbrenner C1

Wirkungsgrad:		$\eta_{C1} := \eta_{\text{Katbrenner}}$
Leistungsdichte von Katbrennern:		$P_{\text{Spez.C1}} := 10 \text{ kW} \cdot (2.4 \text{ l})^{-1}$
Körperdichte von Katalytbrennern:		$\rho_{C1} := 320 \text{ gm} \cdot \text{l}^{-1}$
Erforderliche Wärme:		$Q'_{\text{erf.ges.C1}} := Q'_{\text{erf.ges}}$
Erforderliches <u>Volumen</u> :	$V_{C1} := Q'_{\text{erf.ges.C1}} \cdot \eta_{C1}^{-1} \cdot P_{\text{Spez.C1}}^{-1}$	$V_{C1} = 34.72 \cdot \text{l}$
Erforderliche <u>Masse</u> :	$m_{C1} := V_{C1} \cdot \rho_{C1}$	$m_{C1} = 11.11 \text{ kg}$
Ummantelt Latentwärmespeicher B1, dann Innendurchmesser Katbrenner = Aussendurchmesser Latentwärmespeicher B1:	$d_{i.C1} := d_{a.B1}$	$d_{i.C1} = 307.16 \cdot \text{mm}$
Höhe des Katalytbrenners = 3/4 Höhe Kristallisator:	$h_{C1} := 0.75 \cdot D_{R1}$	$h_{C1} = 203.33 \cdot \text{mm}$
Aussendurchmesser des Katalytbrenners:	$d_{a.C1} := \sqrt{d_{i.C1}^2 + \frac{4 \cdot V_{C1}}{\pi \cdot h_{C1}}}$	$d_{a.C1} = 558.37 \cdot \text{mm}$

A4.7: Dimensionierungen der Speisepumpe für Brauchwasser P1

Wirkungsgrad:		$\eta_{P1} := 50 \%$
Fördervolumen:	$V'_{P1} := m'_{\text{H2O}} \cdot \rho_{\text{H2O.60}^\circ\text{C}}^{-1}$	$V'_{P1} = 169.93 \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$
Erforderliche <u>Leistung</u> :	$P_{P1} := P_{\text{System}} \cdot m'_{\text{H2O}} \cdot \rho_{\text{H2O.60}^\circ\text{C}}^{-1} \cdot \eta_{P1}^{-1}$	$P_{P1} = 472.02 \cdot \text{W}$
Hubfrequenz:		$n_{P1} := 60 \cdot \text{min}^{-1}$
Tats. Hubvolumen:	$V_{P1} := P_{P1} \cdot P_{\text{System}}^{-1} \cdot n_{P1}^{-1}$	$V_{P1} = 0.09 \cdot \text{l}$
Hub = Bohrung:	$h_{P1} := \sqrt[3]{4 \cdot \pi^{-1} \cdot V_{P1}}$	$h_{P1} = 49.35 \cdot \text{mm}$
Innendurchmesser Zylinder:	$D_{P1} := 2 \cdot h_{P1}$	
Wandstärke von Kolben und Zylinder:		$s_{P1} := 2 \text{ mm}$
Masse Kolben:	$m_{\text{Kolb.P1}} := \rho_{\text{St}} \cdot \pi \cdot s_{P1} \cdot 2 \cdot h_{P1} \cdot (h_{P1} + s_{P1})$	$m_{\text{Kolb.P1}} = 270.70 \cdot \text{gm}$
Masse Gehäuse aus Zylindermantel und zwei Endplatten:		
$m_{\text{Geh.P1}} := \rho_{\text{St}} \left[\pi \cdot s_{P1} \cdot h_{P1} \cdot (D_{P1} + s_{P1}) + 2 \cdot \pi \cdot 0.25 \cdot (D_{P1} + 2 \cdot s_{P1})^2 \cdot s_{P1} \right]$		$m_{\text{Geh.P1}} = 547.09 \cdot \text{gm}$
<u>Gesamtmasse</u> :	$m_{\text{ges.P1}} := m_{\text{Kolb.P1}} + m_{\text{Geh.P1}}$	$m_{\text{ges.P1}} = 0.82 \text{ kg}$
Bauraum Zylinderaußengehäuse:	$V_{\text{ges.P1}} := \pi \cdot s_{P1} \cdot (h_{P1} + 2 \cdot s_{P1}) \cdot (D_{P1} + s_{P1})$	$V_{\text{ges.P1}} = 0.03 \cdot \text{l}$

A4.8: Dimensionierung Umwälzpumpe für Laugestrom P2

Vereinfachte Annahme: Der Lösungsmittelstrom besteht nur aus Wasser

Wirkungsgrad (bei sehr kleinen Pumpen sehr ungünstig!):

$$\eta_{P2} := 1.0 \%$$

Förderdruck von 0.5 bar für Verluste Rohrreibung und Überströmventile:

$$\Delta p_{P2} := 0.5 \cdot 10^5 \cdot \text{Pa}$$

Umzuwälzender Lösungsmittelmassestrom:

$$m'_{\text{Lösung}} = 61.00 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Dichte von Wasser bei 60 °C und 50 bar:

$$\rho_{\text{H2O},60^\circ\text{C}} := 990 \cdot \text{gm}^{-1}$$

Umzuwälzender Lösungsmittelvolumenstrom:

$$V'_{\text{Lösung}} := m'_{\text{Lösung}} \cdot \rho_{\text{H2O},250^\circ\text{C}}^{-1}$$

$$V'_{\text{Lösung}} = 273.82 \cdot \frac{1}{\text{h}}$$

Erforderliche Leistung:

$$P_{P2} := \eta_{P2}^{-1} \cdot \Delta p_{P2} \cdot V'_{\text{Lösung}}$$

$$P_{P2} = 380.30 \cdot \text{W}$$

Maximaldrehzahl (Orientierung an Gundfoss UPS 25/60):

$$n_{P2} := 500 \cdot \text{min}^{-1}$$

Ungefähre Masse (Orientierung an Gundfoss UPS 25/60 ohne E-mot.):

$$m_{P2} := 1 \text{ kg}$$

Ungefährer Bauraum (Orientierung an Gundfoss UPS 25/60 ohne E-mot.):

$$V_{P2} := 1.2 \text{ l}$$

Durchmesser / Breite:

$$f_{\text{d.b.},P2} := 4$$

$$\text{Breite: } b_{P2} := \sqrt[3]{V_{P2} \cdot \pi^{-1} \cdot 0.25}$$

$$b_{P2} = 45.71 \cdot \text{mm}$$

$$\text{Durchmesser: } d_{P2} := 4 \cdot b_{P2}$$

$$d_{P2} = 182.83 \cdot \text{mm}$$

A4.9: Dimensionierung Pumpe für Kristallbrei P3

Abzuführende Trockenmasse inkl. Verunreinigungen:

$$m'_{\text{Abfuhr}} = 50.10 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Wasser im Quarzbrei:

$$m'_{\text{H2O},VQ} = 6.88 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Abzuführender Volumenstrom:

$$V'_{P3} := m'_{\text{H2O},VQ} \cdot \rho_{\text{H2O}}^{-1} + m'_{\text{Abfuhr}} \cdot \rho_{\text{SiO2}}^{-1} \quad V'_{P3} = 63.56 \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$$

Drehzahl:

$$n_{P3} := 20 \cdot \text{min}^{-1}$$

Anzahl Zylinder in Walze:

$$z_{P3} := 2$$

Hubvolumen in Walze:

$$V_{\text{h},P3} := V'_{P3} \cdot n_{P3}^{-1} \cdot z_{P3}^{-1}$$

$$V_{\text{h},P3} = 2.65 \cdot 10^4 \cdot \text{mm}^3$$

Hub:

$$h_{P3} := 80 \text{ mm}$$

Bohrung:

$$b_{P3} := \sqrt[2]{4 \cdot \pi^{-1} \cdot V_{\text{h},P3} \cdot h_{P3}^{-1}}$$

$$b_{P3} = 20.53 \cdot \text{mm}$$

Walzendurchmesser:

$$D_{W,P3} := 110 \text{ mm}$$

Walzenbreite einschließlich Dichtung:

$$B_{W,P3} := 85 \text{ mm}$$

Bauraum der Pumpe (Walze inkl. Gehäuseummantelung von 1mm): $V_{P3} := 0.25 \cdot \pi \cdot (D_{W.P3} + 2 \text{ mm})^2 \cdot (B_{W.P3} + 2 \text{ mm})$ $V_{P3} = 0.86 \text{ l}$

Masse der Pumpe (Vollwalze abzgl. Hubvolumen inkl. Gehäuseummantelung von 1mm; aus Stahl): $m_{P3} := (V_{P3} - 2 \cdot V_{h.P3}) \cdot \rho_{St}$ $m_{P3} = 6.84 \text{ kg}$

Berechnung der Reibleistung: $P_{R.P3} = p_g \cdot A \cdot \mu \cdot v_g$

Gleitdruck der Dichtung:

$$p_{g.P3} := 0.5 \cdot p_{System}$$

Dichtfläche bei jeweils 5 mm breiten Dichtringen:

$$A_{D.P3} := 2 \cdot 5 \text{ mm} \cdot \pi \cdot D_{W.P3}$$

Reibwert Dichtungsmaterial/Stahl:

$$\mu_{Reib.P3} := 0.5$$

Gleitgeschwindigkeit:

$$v_{g.P3} := \pi \cdot D_{W.P3} \cdot n_{P3}$$

Reibleistung = Antriebsleistung: $P_{R.P3} := p_{g.P3} \cdot A_{D.P3} \cdot \mu_{Reib.P3} \cdot v_{g.P3}$

$$P_{R.P3} = 497.59 \cdot W$$

A4.10: Dimensionierung Zuteiler für Silizium X1

Abzuführende Trockenmasse incl Verunreinigungen:

$$m'_{Abfuhr} = 50.10 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Wasser im Quarzbrei:

$$m'_{H2O.VQ} = 6.88 \cdot \text{gms}^{-1}$$

Abzuführender Volumenstrom:

$$V'_{P3} := m'_{H2O.VQ} \cdot \rho_{H2O}^{-1} + m'_{Abfuhr} \cdot \rho_{SiO2}^{-1}$$

$$V'_{P3} = 63.56 \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$$

Drehzahl:

$$n_{P3} := 20 \cdot \text{min}^{-1}$$

Anzahl Zylinder in Walze:

$$z_{P3} := 2$$

Hubvolumen in Walze:

$$V_{h.P3} := V'_{P3} \cdot n_{P3}^{-1} \cdot z_{P3}^{-1}$$

$$V_{h.P3} = 2.65 \cdot 10^4 \cdot \text{mm}^3$$

Hub:

$$h_{P3} := 80 \text{ mm}$$

Bohrung:

$$b_{P3} := \sqrt[2]{4 \cdot \pi^{-1} \cdot V_{h.P3} \cdot h_{P3}^{-1}}$$

$$b_{P3} = 20.53 \cdot \text{mm}$$

Walzendurchmesser:

$$D_{W.P3} := 110 \text{ mm}$$

Walzenbreite einschließlich Dichtung:

$$B_{W.P3} := 85 \text{ mm}$$

Zu fördernde Siliziummenge, Masse:

$$m'_{Si.real} = 0.02 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

Schüttdichte von brockenförmigem Silizium:

$$\rho_{Si.Brocken} := 1.25 \cdot \text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$$

Zu fördernde Siliziummenge, Volumen:

$$V'_{Si.real} := m'_{Si.real} \cdot \rho_{Si.Brocken}^{-1}$$

$$V'_{Si.real} = 68.93 \cdot \text{l} \cdot \text{h}^{-1}$$

Übliche Antriebsdrehzahl:

$$n_{X1} := 25 \cdot \text{min}^{-1}$$

Erforderliche Antriebsleistung:

$$P_{X1} := 100 \text{ W}$$

Bauraum:

$$V_{X1} := 1 \text{ l}$$

Höhe = Durchmesser:

$$D_{X1} := \sqrt[3]{4 \cdot \pi^{-1} \cdot V_{X1}}$$

$$D_{X1} = 108.39 \cdot \text{mm}$$

A4.11: Dimensionierung Expansionsmaschinen für Wasserstoffgas Y1 - Y4

Expansionsmaschine Y1 zum Antrieb der Pumpe für Kristallbrei P3:

Wirkungsgrad (ohne therm.):

$$\eta_{Y1} := 50 \%$$

Nutzbare Druckgefälle:

$$p_{Y1,1} := 17.0 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad p_{Y1,2} := 11.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Konstanten:

$$R_{\text{Gas}} := 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{Mol} \cdot \text{K}} \quad \kappa := 1.4$$

Leistung bei adiabater Entspannung:

$$T_{1,Y1} := T_{2,Y2} \quad V_{1,Y1} := \frac{n_{\text{H2}} \cdot R_{\text{Gas}} \cdot T_{1,Y1}}{p_{Y1,1}} \quad T_{2,Y1} := T_{1,Y1} \left(\frac{p_{Y1,2}}{p_{Y1,1}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$P_{\text{Adiabat},Y1} := \frac{1}{\kappa-1} \cdot p_{Y1,1} \cdot V_{1,Y1} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_{Y1,2}}{p_{Y1,1}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] \quad P_{\text{Adiabat},Y1} = 1.015 \cdot 10^3 \text{ W}$$

$$P_{Y1} := P_{\text{Adiabat},Y1} \cdot \eta_{Y1}$$

Ist Nutzleistung größer als erforderliche Antriebsleistung?

$$P_{Y1} = 507.56 \text{ W} > P_{R,P3} = 497.59 \text{ W}$$

Ausführung als Flügelzellenmotor:

Näherungsgleichung für Expansionsvolumen pro Umdrehung:

$$V_U = 2 \cdot e \cdot b \cdot (\pi \cdot D - s \cdot z)$$

mit Gehäuseinnendurchmesser D

mit üblicher Schieberbreite selbstschmierender Kunstkohlelamellen:

$$s_{Y1} := 4 \text{ mm}$$

mit Zellenzahl:

$$z_{Y1} := 4$$

mit Verhältnis Schieberbreite zu Durchmesser:

$$f_b := 1.6$$

mit Verhältnis Exzentrizität zu Durchmesser:

$$f_e := 0.14$$

$$\text{somit:} \quad V_U = 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D^2 \cdot (\pi \cdot D - s \cdot z)$$

$$\text{Expansionsvolumen pro Umdrehung:} \quad V_{U,Y1} := V_{1,Y1} \cdot n_{P3}^{-1}$$

$$V_{U,Y1} = 6.13 \cdot l$$

Schiebervolumen in erster Näherung vernachlässigt:

$$V_U = 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D^2 \cdot (\pi \cdot D)$$

$$D_{Y1,app} := \frac{1}{(2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot \pi)} \cdot \sqrt[3]{4 \cdot \sqrt[3]{V_{U,Y1} \cdot f_e^2 \cdot f_b^2 \cdot \pi^2}}$$

$$D_{Y1,app} = 163.28 \text{ mm}$$

$$V_{U,Y1,app} := 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D_{Y1,app}^2 \cdot (\pi \cdot D_{Y1,app} - s_{Y1} \cdot z_{Y1})$$

$$V_{U,Y1,app} = 5.94 \cdot l$$

Iterative Annäherung an reales Ergebnis:

Gewählter Ist-Durchmesser D:

$$D_{Y1.ist} := 165.0 \text{ mm}$$

$$V_{U.Y1.ist} := 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D_{Y1.ist}^2 \cdot (\pi \cdot D_{Y1.ist} - s_{Y1} \cdot Z_{Y1})$$

$$V_{U.Y1.ist} = 6.13 \text{ l}$$

> =

$$V_{U.Y1} = 6.13 \text{ l}$$

Wandstärke des Gehäuses:

$$s_{Wand.Y1} := 1 \text{ mm}$$

Gehäusedurchmesser:

$$D_{ges.Y1} := D_{Y1.ist} + 2 \cdot s_{Wand.Y1}$$

$$D_{ges.Y1} = 167.00 \text{ mm}$$

Gehäusebreite:

$$b_{ges.Y1} := D_{Y1.ist} \cdot f_b + 2 \cdot s_{Wand.Y1}$$

$$b_{ges.Y1} = 266.00 \text{ mm}$$

Bauraum:

$$V_{ges.Y1} := 0.25 \cdot \pi \cdot (D_{Y1.ist} + s_{Wand.Y1})^2 \cdot (f_b \cdot D_{Y1.ist} + 2 \cdot s_{Wand.Y1})$$

$$V_{ges.Y1} = 5.76 \text{ l}$$

Masse (Rotor + Gehäusemantel + Gehäuseseitenwände):

$$m_{ges.Y1} := \rho_{St} \cdot 0.25 \cdot \pi \cdot \left[f_b \cdot D_{Y1.ist} \cdot \left[0.75 \cdot (D_{Y1.ist} - 2 \cdot f_e \cdot D_{Y1.ist})^2 + \left[(D_{Y1.ist} + s_{Wand.Y1})^2 - D_{Y1.ist}^2 \right] \right] \dots \right. \\ \left. + 2 \cdot D_{Y1.ist}^2 \cdot s_{Wand.Y1} \right]$$

$$m_{ges.Y1} = 19.60 \text{ kg}$$

Hubkolbenexpansionsmaschine Y2 zum Antrieb der Wasserspeisepumpe P1:

Wirkungsgrad (ohne therm.):

$$\eta_{Y2} := 50 \%$$

$$\text{Nutzbares Druckgefälle: } p_{Y2.1} := 26.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{Y2.2} := 18.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\Delta p_{Y2} := p_{Y2.1} - p_{Y2.2}$$

Konstanten:

$$R_{Gas} := 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{Mol} \cdot \text{K}} \quad \kappa := 1.4$$

Leistung bei adiabater Entspannung:

$$T_{1.Y2} := 289.90 \text{ K}$$

$$V_{1.Y2} := \frac{n' \cdot H_2 \cdot R_{Gas} \cdot T_{1.Y2}}{p_{Y2.1}}$$

$$T_{2.Y2} := T_{1.Y2} \cdot \left(\frac{p_{Y2.2}}{p_{Y2.1}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$P_{Adiabat.Y2} := \frac{1}{\kappa-1} \cdot p_{Y2.1} \cdot V_{1.Y2} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_{Y2.2}}{p_{Y2.1}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]$$

$$P_{Adiabat.Y2} = 961.555 \text{ W}$$

$$P_{Y2} := P_{Adiabat.Y2} \cdot \eta_{Y2}$$

Ist Nutzleistung größer als erforderliche Antriebsleistung?

$$P_{Y2} = 480.78 \text{ W}$$

$$> \quad P_{P1} = 472.02 \text{ W}$$

Auslegung als direktwirkende Hubkolbenmaschine:

Hubfrequenz:

$$n_{Y2} := n_{P1}$$

$$n_{Y2} = 60.00 \text{ min}^{-1}$$

Tats. Hubvolumen:

$$V_{Y2} := p_{Y2.2} \cdot (0.5 \cdot \Delta p_{Y2})^{-1} \cdot n_{Y2}^{-1}$$

$$V_{Y2} = 1.20 \text{ l}$$

Hub:

$$h_{Y2} := h_{P1}$$

$$h_{Y2} = 49.35 \text{ mm}$$

Bohrung:

$$b_{Y2} := \sqrt[2]{4 \cdot \pi^{-1} \cdot V_{Y2} \cdot h_{Y2}^{-1}}$$

$$b_{Y2} = 176.10 \text{ mm}$$

Wandstärke des Maschinengehäuses:

$$s_{Wand.Y2} := 1 \text{ mm}$$

Baulänge entspricht etwa doppeltem Hub zzgl. Gehäusewandstärke

$$l_{ges.Y2} := 2 \cdot h_{Y2} \quad l_{ges.Y2} = 98.70 \text{ mm}$$

$$\text{Bauraum: } V_{\text{ges.Y2}} := \frac{\pi}{4} \cdot (h_{\text{Y2}} + 2 \cdot s_{\text{Wand.Y2}}) \cdot (b_{\text{Y2}} + 2 \cdot s_{\text{Wand.Y2}})^2 \quad V_{\text{ges.Y2}} = 1.28 \cdot \text{l}$$

Masse Gehäusewand:

$$m_{\text{Geh.Y2}} := \rho_{\text{St}} \cdot \left[\pi \cdot s_{\text{Wand.Y2}} \cdot (h_{\text{Y2}} + 2 \cdot s_{\text{Wand.Y2}}) \cdot (b_{\text{Y2}} + 2 \cdot s_{\text{Wand.Y2}}) + 2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (b_{\text{Y2}} + 2 \cdot s_{\text{Wand.Y2}})^2 \cdot s_{\text{Wand.Y2}} \right] \\ m_{\text{Geh.Y2}} = 0.67 \text{ kg}$$

Kolbengewicht angenähert als Hohlzylinder aus Stahl mit Bohrungsdurchmesser b_2 und 1 mm Wandstärke:

$$m_{\text{Kolben.Y2}} := \rho_{\text{St}} \cdot \left[\pi \cdot 2 \text{ mm} \cdot l_{\text{ges.Y2}} \cdot (b_{\text{Y2}} - 2 \cdot 1 \text{ mm}) + 2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot b_{\text{Y2}}^2 \cdot 1 \text{ mm} \right] \quad m_{\text{Kolben.Y2}} = 1.33 \text{ kg}$$

$$\text{Gesamtgewicht} \quad m_{\text{ges.Y2}} := m_{\text{Geh.Y2}} + m_{\text{Kolben.Y2}} \quad m_{\text{ges.Y2}} = 2.00 \text{ kg}$$

Auslegung der Expansionsmaschine Y3 zum Antrieb der Umwälzpumpe P2:

Wirkungsgrad (ohne therm.):

$$\eta_{\text{Y3}} := 50 \%$$

Nutzbares Druckgefälle:

$$p_{\text{Y3.1}} := 41 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{Y3.2}} := 27.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Konstanten:

$$R_{\text{Gas}} := 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{Mol} \cdot \text{K}} \quad \kappa := 1.4$$

Leistung bei adiabater Entspannung:

$$T_{1.\text{Y3}} := 326.65 \text{ K} \quad V_{1.\text{Y3}} := \frac{n' \cdot H_2 \cdot R_{\text{Gas}} \cdot T_{1.\text{Y3}}}{p_{\text{Y3.1}}} \quad T_{2.\text{Y3}} := T_{1.\text{Y3}} \cdot \left(\frac{p_{\text{Y3.2}}}{p_{\text{Y3.1}}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \\ P_{\text{Adiabat.Y3}} := \frac{1}{\kappa-1} \cdot p_{\text{Y3.1}} \cdot V_{1.\text{Y3}} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_{\text{Y3.2}}}{p_{\text{Y3.1}}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] \quad P_{\text{Adiabat.Y3}} = 763.874 \text{ W}$$

$$P_{\text{nutz.Y3}} := P_{\text{Adiabat.Y3}} \cdot \eta_{\text{Y3}}$$

Ist Nutzleistung größer als Antriebsleistung?

$$P_{\text{nutz.Y3}} = 381.94 \cdot \text{W} > P_{\text{P2}} = 380.30 \cdot \text{W}$$

Ausführung als Flügelzellenmotor:

Näherungsgleichung für Expansionsvolumen pro Umdrehung:

$$V_{\text{U}} = 2 \cdot e \cdot b \cdot (\pi \cdot D - s \cdot z)$$

mit Gehäuseinnendurchmesser D

mit üblicher Schieberbreite selbstschmierender Kunstkohlelamellen:

$$s_{\text{Y3}} := 4 \text{ mm}$$

mit Zellenzahl:

$$z_{\text{Y3}} := 4$$

mit Verhältnis Schieberbreite zu Durchmesser:

$$f_b := 1.6$$

mit Verhältnis Exzentrizität zu Durchmesser:

$$f_e := 0.14$$

somit:

$$V_{\text{U}} = 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D^2 \cdot (\pi \cdot D - s \cdot z)$$

$$\text{Expansionsvolumen pro Umdrehung: } V_{\text{U.Y3}} := V_{1.\text{Y3}} \cdot n_{\text{P2}}^{-1} \quad V_{\text{U.Y3}} = 0.08 \cdot \text{l}$$

$$\text{Schiebervolumen in erster Näherung vernachlässigt: } V_{\text{U}} = 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D^2 \cdot (\pi \cdot D)$$

$$D_{\text{Y3.app}} := \frac{1}{(2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot \pi)^{1/3}} \cdot \sqrt[3]{4 \cdot \sqrt[3]{V_{\text{U.Y3}} \cdot f_e^2 \cdot f_b^2 \cdot \pi^2}} \quad D_{\text{Y3.app}} = 38.37 \cdot \text{mm}$$

$$V_{\text{U.Y3.ist}} := 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D_{\text{Y3.app}}^2 \cdot (\pi \cdot D_{\text{Y3.app}} - s_{\text{Y3}} \cdot z_{\text{Y3}}) \quad V_{\text{U.Y3.ist}} = 0.07 \cdot \text{l}$$

Iterative Annäherung an reales Ergebnis:

Ausgewählter Ist-Durchmesser D:

$$D_{Y3.ist} := 41.0 \text{ mm}$$

$$V_{U.Y3.ist} := 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D_{Y3.ist}^2 \cdot (\pi \cdot D_{Y3.ist} - s_{Y3} \cdot z_{Y3})$$

$$V_{U.Y3.ist} = 0.08 \text{ l} \quad > \quad V_{U.Y3} = 0.08 \text{ l}$$

Wandstärke des Gehäuses:

$$s_{Wand.Y3} := 1 \text{ mm}$$

Gehäusedurchmesser: $D_{ges.Y3} := D_{Y3.ist} + 2 \cdot s_{Wand.Y3}$

$$D_{ges.Y3} = 43.00 \text{ mm}$$

Gehäusebreite: $b_{ges.Y3} := D_{Y3.ist} \cdot f_b + 2 \cdot s_{Wand.Y3}$

$$b_{ges.Y3} = 67.60 \text{ mm}$$

Bauraum:

$$V_{ges.Y3} := 0.25 \cdot \pi \cdot (D_{Y3.ist} + s_{Wand.Y3})^2 \cdot (f_b \cdot D_{Y3.ist} + 2 \cdot s_{Wand.Y3})$$

$$V_{ges.Y3} = 0.09 \text{ l}$$

Masse (Rotor als Vollzylinder + Gehäusemantel + Gehäuseseitenwände):

$$m_{ges.Y3} := \rho_{St} \cdot 0.25 \cdot \pi \cdot \left[f_b \cdot D_{Y3.ist} \left[0.75 \cdot (D_{Y3.ist} - 2 \cdot f_e \cdot D_{Y3.ist})^2 + \left[(D_{Y3.ist} + s_{Wand.Y3})^2 - D_{Y3.ist}^2 \right] \right] \right. \\ \left. + 2 \cdot D_{Y3.ist}^2 \cdot s_{Wand.Y3} \right]$$

$$m_{ges.Y3} = 0.35 \text{ kg}$$

Auslegung der Expansionsmaschine Y4 zum Antrieb der Zellenradschleuse:

Wirkungsgrad (ohne therm.):

$$\eta_{Y4} := 50 \%$$

Nutzbares Druckgefälle:

$$p_{Y4.1} := 45 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad p_{Y4.2} := 42.0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Konstanten:

$$R_{Gas} := 8.3143 \frac{\text{J}}{\text{Mol} \cdot \text{K}} \quad \kappa := 1.4$$

Lesitung bei adiabater Entspannung:

$$T_{1.Y4} := 273.15 \text{ K} + 60 \cdot \text{K} \quad V_{1.Y4} := \frac{n' \cdot R_{Gas} \cdot T_{1.Y4}}{p_{Y4.1}} \quad T_{2.Y4} := T_{1.Y4} \cdot \left(\frac{p_{Y4.2}}{p_{Y4.1}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

$$P_{Adiabat.Y4} := \frac{1}{\kappa-1} \cdot p_{Y4.1} \cdot V_{1.Y4} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_{Y4.2}}{p_{Y4.1}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]$$

$$P_{Adiabat.Y4} = 216.266 \text{ W}$$

$$P_{nutz.Y4} := P_{Adiabat.Y4} \cdot \eta_{Y4}$$

Ist Nutzleistung größer als Antriebsleistung?

$$P_{nutz.Y4} = 108.13 \text{ W} \quad > \quad P_{X1} = 100.00 \text{ W}$$

Ausführung als Flügelzellenmotor:

Näherungsgleichung für Expansionsvolumen pro Umdrehung:

$$V_U = 2 \cdot e \cdot b \cdot (\pi \cdot D - s \cdot z)$$

mit Gehäuseinnendurchmesser D

mit üblicher Schieberbreite selbstschmierender Kunstkohlelamellen:

$$s_{Y4} := 4 \text{ mm}$$

mit Zellenzahl:

$$z_{Y4} := 4$$

mit Verhältnis Schieberbreite zu Durchmesser:

$$f_b := 1.6$$

mit Verhältnis Exzentrizität zu Durchmesser:

$$f_e := 0.14$$

somit:

$$V_U = 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D^2 \cdot (\pi \cdot D - s \cdot z)$$

Expansionsvolumen pro Umdrehung: $V_{U,Y4} := V_{1,Y4} \cdot n_{X1}^{-1} \cdot 1$

Schiebervolumen in erster Näherung vernachlässigt:

$$V_U = 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D^2 \cdot (\pi \cdot D)$$

$$D_{Y4.app} := \frac{1}{(2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot \pi)} \sqrt[3]{4 \cdot \sqrt[3]{(V_{U,Y4} \cdot f_e^2 \cdot f_b^2 \cdot \pi^2)}}$$

$$D_{Y4.app} = 0.12 \text{ m}$$

$$V_{U,Y4.ist} := 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D_{Y4.app}^2 \cdot (\pi \cdot D_{Y4.app} - s_{Y4} \cdot Z_{Y4})$$

$$V_{U,Y4.ist} = 2.26 \text{ l}$$

Iterative Annäherung an reales Ergebnis:

Durchmesser D: $D_{Y4.ist} := 120.5 \text{ mm}$

$$V_{U,Y4.ist} := 2 \cdot f_e \cdot f_b \cdot D_{Y4.ist}^2 \cdot (\pi \cdot D_{Y4.ist} - s_{Y4} \cdot Z_{Y4})$$

$$V_{U,Y4.ist} = 2.36 \text{ l} \quad > = \quad V_{U,Y4} = 2.36 \text{ l}$$

Wandstärke des Gehäuses:

$$s_{Wand.Y4} := 1 \text{ mm}$$

Gehäusedurchmesser: $D_{ges.Y4} := D_{Y4.ist} + 2 \cdot s_{Wand.Y4}$

$$D_{ges.Y4} = 122.50 \text{ mm}$$

Gehäusebreite: $b_{ges.Y4} := D_{Y4.ist} \cdot f_b + 2 \cdot s_{Wand.Y4}$

$$b_{ges.Y4} = 194.80 \text{ mm}$$

Bauraum:

$$V_{ges.Y4} := 0.25 \cdot \pi \cdot (D_{Y4.ist} + s_{Wand.Y4})^2 \cdot (f_b \cdot D_{Y4.ist} + 2 \cdot s_{Wand.Y4})$$

$$V_{ges.Y4} = 2.26 \text{ l}$$

Masse (Rotor + Gehäusemantel + Gehäuseseitenwände):

$$m_{ges.Y4} := \rho_{St} \cdot 0.25 \cdot \pi \cdot \left[f_b \cdot D_{Y4.ist} \left[0.75 \cdot (D_{Y4.ist} - 2 \cdot f_e \cdot D_{Y4.ist})^2 + \left[(D_{Y4.ist} + s_{Wand.Y4})^2 - D_{Y4.ist}^2 \right] \right] + 2 \cdot D_{Y4.ist} \cdot s_{Wand.Y4} \right]$$

$$m_{ges.Y4} = 7.77 \text{ kg}$$

A4.12: Auslegungsgrundlage für das Hauptregulierventil V1

Maximale Durchströmung von V1:

Allgemeine Gaskonstante:

$$R_{\text{Gas}} := 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Spez. Volumen von Wasserdampf bei 200°C, 50bar:

$$v_{\text{H}_2\text{Og}, 200^\circ\text{C}} := 1.1530 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Max. Volumenstrom:

$$V'_{V1} := \left[n'_{\text{H}_2} \cdot R_{\text{Gas}} \cdot (273 \text{ K} + 250 \text{ K}) \cdot p_{\text{System}}^{-1} \right] + m'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot v_{\text{H}_2\text{Og}, 200^\circ\text{C}} \quad V'_{V1} = 5056.97 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$$

A4.13: Auslegungsgrundlage für Regulier- und Absperrventil V2

Maximale Durchströmung von V2:

Allgemeine Gaskonstante:

$$R_{\text{Gas}} := 8.314 \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Gasdruck vor V2:

$$p_{V2} := 11 \cdot 10^5 \cdot \text{Pa}$$

Gastemperatur vor V2:

$$T_{V2} := 60 \text{ K}$$

Wasserdampfvolumen wird vernachlässigt

Max. Volumenstrom:

$$V'_{V2} := \left[n'_{\text{H}_2, \text{Brenn}} \cdot R_{\text{Gas}} \cdot (273 \text{ K} + T_{V2}) \cdot p_{V2}^{-1} \right] \quad V'_{V2} = 5.46 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

A4.14: Dimensionierung Antrieb für Kristallisatorrührwerk M1

Wirkungsgrad:

$$\eta_{M1} := 75 \%$$

Durchmesser Rührer:

$$d_{M1, \text{Rühr}} := D_{R1}$$

Rührerdrehzahl:

$$n_{M1} := 4 \cdot \text{min}^{-1}$$

Dynamische Zähigkeit des Kristallbreis:

$$\eta_{\text{Krist}} := 10 \cdot 10^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$$

Spezifische Dichte des Kristallbreis:

$$\rho_{\text{Krist}} := (m_{\text{Kris}, R1} + m_{\text{Lauge}, R1}) \cdot v_{\text{min}, R1}^{-1}$$

Kinematische Zähigkeit des Kristallbreis:

$$v_{\text{Krist}} := \eta_{\text{Krist}} \cdot \rho_{\text{Krist}}^{-1}$$

Reynoldszahl:

$$Re_M := n_{M1} \cdot d_{M1, \text{Rühr}}^2 \cdot v_{\text{Krist}}^{-1}$$

$$Re_M = 0.64 \cdot 10^{-3} < 30 \Rightarrow \text{laminar}$$

Konstante:

$$A_{\text{const}} := 110$$

Widerstandsbeiwert:

$$\xi_M := A_{\text{const}} \cdot Re_M^{-1}$$

Rührleistung:

$$P_{M1, \text{Rühr}} := \xi_M \cdot \rho_{\text{Krist}} \cdot n_{M1}^3 \cdot d_{M1, \text{Rühr}}^5$$

Erforderliche Antriebsleistung:

$$P_{M1} := P_{M1, \text{Rühr}} \cdot \eta_{M1}^{-1}$$

$$P_{M1} = 129.89 \cdot \text{W}$$

Näherungsgleichung für die Anlaufleistung

$$P_{\text{Anlauf}, M1} := P_{M1} \cdot \left(1 + 0.134 \cdot Re_M^{0.22} \right)$$

$$P_{\text{Anlauf}, M1} = 133.34 \cdot \text{W}$$

A4.15: Dimensionierung Antrieb für Siebmantel M2

Wirkungsgrad:

$$\eta_{M2} := 75 \%$$

Höhe des Siebmantels:

$$h_{M2} := D_{Beh.R2.Sm}$$

Dynamische Zähigkeit der NaOH-Lösung bei 30°C:

$$\eta_{Lösung.M2} := 0.040 \cdot Pa \cdot s$$

Durchmesser des Siebmantels:

$$d_{i.M2} := D_{Beh.R2.Sm}$$

Durchmesser des Behälters:

$$d_{a.M2} := D_{Beh.R2}$$

Antriebsdrehzahl:

$$n_{M2} := 50 \text{ min}^{-1}$$

Betriebsleistung für rotierenden Zylinder:

$$P_{R.Z.M2} := h_{M2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot \eta_{Lösung.M2} \cdot d_{a.M2}^2 \cdot d_{i.M2}^2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot n_{M2})^2 \cdot \left[2 \cdot (d_{a.M2}^2 - d_{i.M2}^2) \right]^{-1} \quad P_{R.Z.M2} = 16.98 \cdot W$$

Betriebsleistung für Flüssigkeitsreibung:

$$P_{R.M2} := 5 \cdot P_{R.Z.M2} \quad P_{R.M2} = 84.89 \cdot W$$

Anlaufzeit:

$$\Delta t_{An.M2} := 5 \text{ s}$$

Massenträgheit des Siebmantels:

$$J_{Sm.M2} := 0.125 \cdot m_{Sm.R2} \cdot d_{i.M2}^2 \quad J_{Sm.M2} = 2.84 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$$

Anfahrleistung für Beschleunigung:

$$P_{An.M2} := 2 \cdot \pi^2 \cdot J_{Sm.M2} \cdot n_{M2}^2 \cdot \Delta t_{An.M2}^{-1} \quad P_{An.M2} = 7.80 \cdot W$$

Gesamtleistung:

$$P_{M2} := (P_{An.M2} + P_{R.M2}) \cdot \eta_{M2}^{-1} \quad P_{M2} = 123.59 \cdot W$$

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Daniel Herbst
Geburtsdatum: 06. Mai 1971
Geburtsort: Heidelberg am Neckar
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet

Ausbildung und Berufstätigkeit

1977-1981 Grundschule in Remseck
1981-1990 Gymnasium in Stuttgart
Abiturprüfung Mai 1990
1990-1991 Wehrdienst beim 5. Panzergrenadierbataillon 282 in Dornstadt
1991-1996 Studium des Allgemeinen Maschinenbaus, Universität Karlsruhe (TH),
Hauptdiplomprüfung im Juni 1996
1996-1997 Entwicklungsingenieur in der Ottomotorenserienentwicklung der
Daimler-Benz AG, Stuttgart-Untertürkheim
1997-2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Maschinenkonstruktions-
lehre und Kraftfahrzeugbau, Universität Karlsruhe (TH)
seit 2002 Geschäftsführender Gesellschafter der tech-solute Industriedienst-
leistungen für die technische Produktentwicklung GmbH & Co. KG