

KfK 4155
Dezember 1986

Die Pufferspeicherung thermischer Energie mittels der Wärmetönung des Systems Calciumoxid/Calciumhydroxid

B. Lehmann
Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik

KfK 4155

Die Pufferspeicherung thermischer Energie mittels
der Wärmetönung des Systems Calciumoxid/Calcium-
hydroxid

B. Lehmann

Dissertation genehmigt von der Fakultät für
Maschinenbau der Universität Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

LEHMANN, Bernhard:

Die Pufferspeicherung thermischer Energie mittels der Wärmetönung des Systems Calciumoxid/Calciumhydroxid

E S E K
(Energie- speicher- experiment Karlsruhe)

In dieser Studie wird die Wärmetönung ΔH des Systems Calciumoxid/Calciumhydroxid, als Speichereffekt für Wärmeenergie untersucht. Die Darstellung der Reaktionsgleichung ist gegeben durch:



Bei der Hinreaktion, d.h. durch Zusatz von Wasser zum Calciumoxid, wird Wärme frei, welche zum Aufheizen für Wohnräume, Erwärmen von Brauchwasser und Erzeugen von Prozeßdampf benutzt werden kann. Für die Rückreaktion muß Wärme aufgebracht werden, um das Calciumhydroxid in Calciumoxid und Wasser zu zersetzen. Die dazu benötigte Wärme kann bereitgestellt werden durch konzentrierende Kollektoren für Sonnenenergie, durch Hochtemperaturreaktoren (HTR) aus Kernkraft, durch geothermische Energie, durch konstante Müllverbrennung etc.

Bei der Ladereaktion muß Hochtemperaturwärme von mindestens 450°C aufgebracht werden. Beim Entladen können Temperaturen je nach Kühlmitteldurchsatz bis zu 400°C erreicht werden.

Zum Testen dieser Art der Wärmespeicherung wurde ein Kreislauf ausgelegt, gebaut und betrieben. Der Energietransport von und zum Speichermedium erfolgte durch einen Inertgasstrom (Stickstoff) mit wechselnden Anteilen von Wasserdampf. Der Speichereffekt wurde mit Hilfe einer geeigneten Instrumentierung erfaßt und mit Computerprogrammen ausgewertet. In diesem Bericht werden die maßgebenden Größen für die Speicherung und Freisetzung der Energie hergeleitet und die gefundenen Meßdaten dokumentiert. Dabei auftretende Strömungsdruckverluste sowie das Verhalten der Speichermasse werden im folgenden beschrieben.

Abstract

LEHMANN, Bernhard:

Buffering storage of thermal energy by means of the reaction heat of the system Calciumoxide/Calciumhydroxide.

E S E K
(Energy storage experiment Karlsruhe)

The heat of reaction ΔH from the chemical system Calciumoxide/Calciumhydroxide, expressed by



is used as a buffering facility for thermal energy, i.e. sensible heat is stored without thermal-losses to the environment.

In case of forward reaction by adding water to the Calciumoxide, sensible heat is released that can be used for home-heating, hot water supply or generating steam for industrial purposes.

For running the reaction reversely energy has to be fed into the Calciumhydroxide to gain Calciumoxide. This energy could be supplied by concentrating solar collectors or by high temperature reactors (HTR) using nuclear energy. Other possible heat sources are volcanic rocks as geothermal energy and combustion of waste as conventional energy suppliers.

Heat at temperatures exceeding 450°C has to be furnished for the loading phase. The discharging reaction delivers temperatures up to 400°C according to the amount of coolant flow.

For testing this kind of heat storage a gas-loop has been designed, built and operated. The energy transport in the cycle is provided by an inert gas stream (nitrogen) with variable portions of steam entrained. The operating conditions were measured by transducers and evaluated with computer programs. The documentation of the measured data and of the deduced values, i.e. energy release and storage rates, pressure drops and behaviour of the storage mass, are presented in this report.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Abstract	
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
2. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Speichermasse	3
2.1 Auswahl der Stoffe und damit des Reaktionstyps	3
2.2 Vergleich des Speichersystems $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit konventionellen Energiequellen	7
2.3 Die Eigenschaften von Calciumoxid/Calciumhydroxid	8
2.4 Bestätigende Vorversuche zum Langzeitverhalten der Körnung von $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$	10
3. Gleichgewichtsbedingung und Energieinhalt	14
3.1 Grundlagen für die Auswertung der Meßwerte	14
4. Versuchsanlage	19
4.1 Beschreibung	20
4.2 Auslegung und Konstruktion	23
4.3 Sicherheitseinrichtungen	25
4.4 Meßwerte	25
5. Ergebnisse und Diskussion	27
5.1 Beladeprozess ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta\text{H}$)	27
5.2 Entladeprozess ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta\text{H}$)	32
5.3 Energiespeicher- Energiefreisetzungsraten	37
5.3.1 Energiebilanz der Strömung	37
5.3.2 Energiebilanz des Einsatzes im Reaktionsbehälter	38
5.3.3 Energiebilanz des reagierenden Energiespeichermediums	39
5.3.4 Wassermassenbilanz	40
5.3.5 Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Beladeprozess	41
5.3.6 Reaktionsgeschwindigkeit beim Entladeprozess	42
5.4 Reibungsverluste im Einsatz des Reaktionsbehälters	45
6. Abschließende Bemerkungen und Ausblick	50

	Seite
Literaturverzeichnis	53
Nomenklatur	59
Abbildungen	64
Anhang	94
A1 Skizzierung des Auswerteprogramms	94
A1.1 Energiebilanz	94
A1.2 Druckverluste	104
A2 Zwischenrechnungen	107
A2.1 Bestimmung der Molanteile aus den Partialdrücken	107
A2.2 Blendenmessung	108
A2.3 Aufteilen eines Massenstromes in seine Komponenten bei gegebenen Molzahlverhältnissen	113
A2.4 Ermitteln der Molzahlverhältnisse sowie Partialdrücke der Mischungskomponenten für gegebene Massenströme und gegebenenfalls Auftrennen des Wasserstroms in seinen dampfförmigen und seinen flüssigen Anteil	114
A2.4.1 Überhitzter Wasserdampf	114
A2.4.2 Feuchter Wasserdampf	114
A2.4.3 Feuchter Wasserdampf mit Wasseranteilen	115
A3 Charakteristische Größen der Gasphase	116
A3.1 Dichte	116
A3.2 Enthalpie	118
A3.3 Viskosität	120
A4 Meßwertaufbereitung und Erfassung	124
A4.1 Temperatur	124
A4.2 Absolutdruck	124
A4.3 Differenzdruck	125
A4.4 Wasserfeuchte	126
A4.5 Wasserstand	126
A4.6 Meßgeräte und Datenverarbeitung	127

1. Einleitung

In den letzten Jahren wurde die Notwendigkeit des ökonomischen Umgangs mit Energie klar erkannt und deswegen sind dazu viele Untersuchungen durchgeführt. Bei diesen Bemühungen ergibt sich immer wieder das Problem, daß Menge und Zeitraum des Energiebedarfs nicht mit der Energie-Erzeugungsphase identisch sind. Dies liegt zum einen am Energieverbraucher (z.B. Haushalt), zum anderen an nicht konstanten Energielieferungen (z.B. Sonne). Aus diesen Gründen werden einerseits Energiequellen zu- und weggeschaltet (z.B. Kraftwerke), andererseits Energiespeicher benötigt, da Kraftwerke möglichst bei konstanter Leistung und an den optimalen Betriebspunkten gefahren werden sollten. Daraus ergibt sich die Forderung, Energiespeichersysteme zu entwickeln, die mit geringsten Verlusten Energie sammeln und bei Bedarf wieder abgeben können. Zu beachten ist auch das Temperaturniveau bei dem Vorgang der Energiespeicherung und Energiefreisetzung (Exergieverluste). Durch Transport des aufgeladenen Speichermediums kann die Energie u.U. sogar an verschiedenen Orten des Energiebedarfs wieder abgegeben werden. Einen wichtigen Schritt in diese Richtung stellt das in dieser Arbeit untersuchte Energiespeicherprinzip dar, das die Wärmetönung des Systems Calciumoxid/Calciumhydroxid ($\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) ausnutzt.

Bei der Ladereaktion des $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Systems muß Hochtemperaturwärme von mindestens 450°C aufgebracht werden, was z.B. durch konzentrierende Sonnenkollektoren /1/, kleine modulartige Hochtemperaturreaktoren /2/ oder durch Müllverbrennung etc. möglich ist. Beim Entladen wird durch Zusatz von Wasser zum Calciumoxid Wärme frei. Je nach Kühlmitteldurchsatz können dabei Kühlmitteltemperaturen bis 400°C erreicht werden. Die freiwerdende Wärme kann zum Aufheizen von Wohnräumen, Erwärmen von Brauchwasser und Erzeugen von Prozeßwärme genutzt werden.

Die bei Latentwärme- und Warmwasserspeichern /3/ konstant auftretenden Wärmeverluste durch Leitung, Strahlung und Konvektion an die Umgebung kommen bei dieser Speicherart nicht vor. Es treten nur Wärmeverluste beim Belade- und Entladeprozeß auf.

In der vorliegenden Arbeit werden die Energiespeicher- und Energiefreisetzungsraten in Calciumoxid/Calciumhydroxid-Speicher-System untersucht sowie Reibungsverluste bzw. Druckverluste in Versuchen ermittelt und untereinander verglichen.

In Kapitel 2 werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Reaktionspartner Calciumoxid/Calciumhydroxid dargelegt und Ergebnisse von Vorversuchen berichtet. Im weiteren (Kapitel 3) wird der Gleichgewichtsdissoziationsdruck in Abhängigkeit der Temperatur hergeleitet sowie ein möglicher Speicherzyklus vorgestellt. Die Versuchsanlage und dazu notwendige Vorüberlegungen werden in Kapitel 4 beschrieben. Eine Diskussion der gefundenen Meßwerte und davon abgeleiteten Größen erfolgt in Kapitel 5. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden in Kapitel 6 zusammengefaßt und beurteilt. Die verwendeten Rechen- und Meßverfahren sind im Anhang ausführlicher beschrieben.

2. Physikalisch-chemische Eigenschaften der Speichermasse

Dem Aufbau eines Pufferspeichersystems von thermischer Energie mittels der Wärmetönung einer chemischen Reaktion sind einige Grundüberlegungen voranzustellen, welche im folgenden erläutert werden.

2.1 Auswahl der Stoffe und des Reaktionstyps

Für einen technisch zu realisierenden Wärmespeicher sollten komplexe chemische Reaktionen sowie aufwendige Trennverfahren von Produkten, die aufwendige Systeme und Komponenten erfordern, vermieden werden.

Für die Ausgangsstoffe A und B, das Endprodukt C und die dabei entstehende oder aufzubringende Wärmetönung ΔH gilt folgender Reaktionstyp /4/:



In diesem Fall soll die Vor- und Rückreaktion reversibel ablaufen. Die Zersetzungstemperaturbereiche sollen wegen der Wärmeverluste und den Anlagenkosten relativ niedrig sein. Eine spontane Reaktion soll erfolgen, wenn A und B zusammengebracht werden. Des weiteren ist es günstig, wenn A und B verschiedene Aggregatzustände aufweisen, was eine leichte Trennung der Zersetzungsprodukte zuläßt. Wichtig ist, daß kein Katalysator benötigt wird, dessen Eigenschaften sich bei fortwährendem Gebrauch ändern /5/.

Außerdem sollten die Stoffe für die chemische Speicherung leicht verfügbar sein. Das heißt, es sollen zum einen genügend große und von Monopoleinflüssen unabhängige Rohstoffvorkommen vorhanden sein und zum anderen sollte eine einfache und schnell erlernbare Technologie zur Herstellung der Energiespeichermasse möglich sein. Eine zusätzliche Forderung ist, daß die Stoffe umweltverträglich, nicht toxisch und damit problemlos handhabbar sind. Das schließt stark giftige und korrosive Verbindungen (z.B. mit Fluor, Brom, Jod, Chlor) aus /6,7/. Damit erhält man folgenden bevorzugten Reaktionstyp:

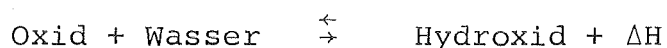


Tabelle 1 zeigt einen Datenvergleich verschiedener oxidischer Reaktionsstoffe, die für die chemische Energiespeicherung in Frage kommen. Beim Vergleich fällt auf, daß die Wärmetönung der Reaktionen Oxid/Hydroxid auf die Masse (J/kg) der Oxide bezogen, bei Lithium, Calcium und Magnesium fast den gleichen Wert haben. Der Wert für Bariumoxid ist halb so groß. Auf die Masse der Hydroxide bezogen sind die Werte für Calcium und Magnesium fast gleich. Die Zahl für Lithiumhydroxid ist 1.5 mal so groß wie für Calcium. Das Bariumhydroxid besitzt die 0.6-fache Energiedichte von Calciumhydroxid.

Die Liste der auf das Volumen der Oxide bezogenen Wärmetönung entsprechend einer Energiedichte (J/m^3) wird von Magnesiumoxid mit $7.2 \cdot 10^6 \text{ kJ/m}^3$ angeführt. Die Zahl für Calciumoxid ist mit $6.6 \cdot 10^6 \text{ kJ/m}^3$ etwas kleiner. Der Wert für Lithiumoxid beträgt die Hälfte des Wertes von Magnesiumoxid. Die volumetrische Energiedichte für Bariumoxid ist $5.6 \cdot 10^6 \text{ kJ/m}^3$. Dergleichen auf das Volumen der Hydroxide von Lithium, Calcium, Magnesium bezogen, ergibt in allen Fällen ca. $3.3 \cdot 10^6 \text{ kJ/m}^3$. Der Wert für Bariumhydroxid ist ca. $2 \cdot 10^6 \text{ kJ/m}^3$. Aus dem Vergleich dieser volumen- und massenbezogenen Energiespeichergrößen folgt, daß Magnesium und Calcium klar zu bevorzugen sind.

Beim Vergleich der Schmelzpunkte fällt auf, daß sich Calcium- und Magnesiumhydroxid bei 0,1 MPa bereits im festen Zustand zersetzen. Die entsprechenden Oxide haben in allen Fällen einen sehr hohen Schmelzpunkt. Deshalb kann bei jeder im Versuchsbetrieb auftretenden Temperatur davon ausgegangen werden, daß die Calcium- bzw. Magnesiumverbindungen im Reaktionsbehälter in fester Form vorliegen und pulverförmige Materialeingaben erhalten bleiben. Letzteres muß hinsichtlich ausreichend reaktiver Oberflächen erhalten bleiben. Beim Lithium und Barium wird das Hydroxid zuerst flüssig und reagiert dann zu Oxid. Dieser Effekt würde eine spezielle Konstruktion der Reaktionskammer erfordern.

Elemente	Quelle	Li ₂ O	LiOH	CaO	Ca(OH) ₂	MgO	Mg(OH) ₂	BaO	Ba(OH) ₂
Molmasse	/46/	29.88	23.95	56.08	74.09	40.31	58.32	153.33	171.35 (315.48) (8H ₂ O)
Dichte 10 ³ $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	/46/	2.013	1.46	3.380	2.239	3.58	2.36	5.72	2.18
Schmelz- °C punkt	/46/	>1700	450	2614	-H ₂ O, 580 2*), **)	2852	-H ₂ O, 350)	1918	78
Phasenänderung	/46/	s→fl	s→fl	s→fl	s→s	s→fl	s→s	s→fl	s→fl

*) Zersetzungstemperatur in °C bei 0,1 MPa absolut

***) Wert aus Gleichung 3.1-15 ist 500°C (siehe Abb.7) (keine eigenen Messungen).

Typ	T _{Diss} (1 atm) °C	e _{0,m} $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 10^3$	e _{H,m} $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 10^3$	e _{0,v} $\frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \cdot 10^6$	e _{H,v} $\frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \cdot 10^6$	Reaktions- geschwindig- keit	Quelle
1/2 Li ₂ O/LiOH	-	1.89	2.36	3.8	3.45	groß	/9,16/
CaO/Ca(OH) ₂	530 *)	1.95	1.47	6.58	3.30	groß	/9,10,16/
MgO/Mg(OH) ₂	330	2.01	1.39	7.20	3.28	klein	/9,16/
BaO/Ba(OH) ₂	390	0.975	0.872	5.58	1.90	groß	/9/

e_{0,m} = Energie bezogen auf Oxidgewicht; e_{0,v} = Energie bezogen auf Oxidvolumen

e_{H,m} = Energie bezogen auf Hydroxidgewicht; e_{H,v} = Energie bezogen auf Hydroxidvolumen

Die bezogenen Energien (Masse, Volumen) gelten für Raumtemperatur und Dampföschung.

Tabelle 1: Vergleich von Oxid/Hydroxid-Reaktionen

Tabelle 2: Vergleich der unteren Heizwerte konventioneller Brennstoffe /46/ mit dem Speicherwert für die Reaktion $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Tab.1)

Brennstoff	Dichte	Heizwert		
	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ N	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ (bezogen auf theoretische Dichte)	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3}$ (bezogen auf Schüttdichte)
Steinkohle	700-850	$31.4 \cdot 10^6$	$24.3 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$
Braunkohle	820-1030	$33.7 \cdot 10^6$	$31.2 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9$
Heizöl (EL)	860 (15°C)	$41.8 \cdot 10^6$	$36.0 \cdot 10^9$	-
Erdgas	0.7 (0.1 MPa, 0°C)	$44.9 \cdot 10^6$	$31.4 \cdot 10^9$	-
Stadtgas (Mischgas)	0.625 (0.1 MPa, 0°C)	$28.1 \cdot 10^6$	$17.6 \cdot 10^9$	-
CaO	$3.38 \cdot 10^3$	$1.16 \cdot 10^6$ *)	$4 \cdot 10^9$	$1.3 \cdot 10^9$

*) Unterer Heizwert: Löschvorgang mit Wasser

Das System Calciumoxid/Calciumhydroxid kann im Vergleich zu den Schmelzpunkten bei niedrigem Zersetzungstemperaturniveau von etwa 530°C (0,1 MPa) /9/ eine praktisch unbegrenzte Anzahl von Vor- und Rückreaktionen durchlaufen, wobei die Konversionsrate (bezogen auf Ausgangswerte) bei den ersten Zyklen auf 95% fällt und dann konstant bleibt /8/. Magnesiumhydroxid hat zwar die niedrigste Zersetzungstemperatur von 330°C /9/ bzw. 350°C (0,1 MPa) /46/, die Reaktionsgeschwindigkeit von $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist gegenüber $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ jedoch größer. Zusätzlich treten bei $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ große Abnahmen der Konversionsrate mit wachsender Anzahl der Speicherzyklen auf /9/. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde für die vorliegenden Untersuchungen das System Calciumoxid/Calciumhydroxid als Energie-Speichermedium ausgewählt.

2.2 Vergleich des Speichersystems $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit konventionellen Energiequellen

Die heute für die konventionelle Energieerzeugung genutzten Rohstoffe wie Kohle, Erdgas und Erdöl sowie davon abgeleitete Produkte werden durch ihren unteren Heizwert charakterisiert. Die bei chemischen Reaktionen aufgenommene oder freiwerdende Energiemenge ist in diesem Zusammenhang ein gleichwertiger Begriff.

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, ist der untere Heizwert bezogen auf Masseneinheiten für Kohle, Heizöl und Erdgas zwar ca. 20-35 mal so groß wie die speicherbare Energiemenge im untersuchten Energiespeichermedium $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bei Bezug auf Volumeneinheiten ist der Heizwert (Energiedichte) in Kohle und Heizöl jedoch nur um etwa 6-9 mal höher. Berücksichtigt man ferner, daß in Tabelle 2 für die Fest-Brennstoffe Kohle und Braunkohle die maximale Dichte eingesetzt wurde, aber das Schüttvolumen für diese Festbrennstoffe jedoch das 4-fache und für Calciumoxid das 3-fache (eigene Messungen) der Feststoffe erreicht. Somit verbessert sich das Verhältnis der volumenbezogenen unteren Heizwerte zwischen CaO und Kohle bzw. Braunkohle auf 4 bis 6. Es ist sinnvoll nur CaO anstelle von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Festbrennstoffen zu vergleichen, da im Falle der Aufladung des Energiespeichermediums $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ das CaO an den Verbrauchsort transportiert würde.

Wegen der geringen Dichte von Erd- und Stadtgas hat das Energiespeichermedium $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ jedoch mindestens 100-fach höhere Energiedichte pro Volumeneinheit als die Gasspeicherung bei Normaldruck.

2.3 Die Eigenschaften von Calciumoxid/Calciumhydroxid

In Tabelle 3 werden die Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Calciumhydroxid und Calciumoxid zusammengestellt. Calciumhydroxid der Firma Merck war das reinste am Markt verfügbare Pulver (96% $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Es hatte vor dem Einfüllen in den Reaktionsbehälter einen mittleren Teilchendurchmesser von ca. 11,8 μm (Abb.1). Dieser Wert wurde mit einem Coulter Counter ermittelt.

Calciumoxid (aus Marmor) der Firma Merck hatte zwar einen Gehalt von 97%, jedoch enthielt es Körner bis zu 2-3 Zentimetern Durchmesser. Das feinere Pulver, d.h. Calciumhydroxid wurde für die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche verwendet.

	CaO	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Reingehalt (min)	97%	96%
Calciumcarbonat (CaCO_3) (max)	1%	3%
In Salzsäure unlösliche Anteile (max)	0,1%	0,1%
Chlorid Cl (max)	0,05%	0,005%
Sulfat SO_4 (max)	0,5%	0,2%
Schwermetalle (als Pb) (max)	0,005%	0,005%
Eisen (Fe) (max)	0,03%	0,05%
Mit Aluminiumoxalat nicht fällbare Anteile (als Sulfat) (max)	3%	2,5%
Molgewicht (g)	56,08	74,10

Tabelle 3: Chemische Analyse der Ausgangschemikalien der Firma Merck, Darmstadt

Calciumhydroxid löst sich in Wasser zu ca. 0,15 g bei 5°C und bis zu ca. 0.05 g bei 99°C pro 100 g Lösung. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab /10/.

Die Teilchen des aus Dehydrierung von Ca(OH)_2 erhaltenen Calciumoxids zeigen eine unregelmäßige, körnige Ausbildung. Es werden scharf umrandete 50-500 μm große Einzelteilchen beschrieben /10/. Im Elektronenmikroskop bildet sich aus Calciumhydroxid bei starker Elektronenbestrahlung Calciumoxid. Am Lückenvolumen von quadratischem Umriß lassen sich Calciumoxid-Würfel mit einer Kantenlänge von nur ca. 20 bis 30 μm nachweisen. Dieses Verhalten erklärt die Abnahme oder zumindest die Konstanz der Teilchengröße bei höherer Zyklenzahl. Dadurch wird ein Zusammenballen oder -kleben durch Dehydrieren wieder aufgehoben. Die Teilchengröße des Hydrats ist umso kleiner, je reaktiver das Calciumoxid ist.

Die spezifische Oberfläche des gekauften Calciumoxids war 0.26 m^2 pro Gramm Calciumoxid. Für gelöschtes Calciumoxid können bis zu 19 m^2/g erreicht werden /12/. Ein unter Dissoziationsdruck gelöschtes Hydrat hat nur etwa 1-2 m^2/g /11/. Die maximale (theoretische) Dichte des Calciumoxids ist $3,380 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ und die des Calciumhydroxids $2,239 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ /10/.

Bei einer Versuchsserie mit einer Probe von 7.2 g Ca(OH)_2 sank die spezifische Oberfläche von anfangs 16.2 m^2/g auf 5.2 m^2/g , und zwar während der ersten paar Zyklen /8/. Die spezifische Oberfläche von CaO kann Werte bis 96 m^2/g durch Brennen bei 400°C und Vakuum (1hPa) erreichen. Nach /12/ wird für eine Dehydrierung (5 Stunden) bei 500°C und unter Luftatmosphäre (1 bar) die maximale Oberfläche mit 28 m^2/g angegeben. Die mittlere Teilchengröße des Calciumhydroxids kann konstant bleiben oder von 1.7 μm auf 2.7 sowie 20.5 μm anwachsen, was durch Agglomeration bei der Dehydrierung erklärt wird /8/.

Wenn bei der Herstellung von Calciumoxid eine Temperatur von 1100°C gewählt wird, erhält man die Maximalwerte für die Löschgeschwindigkeit /13/. Bei höheren Temperaturen nimmt die wirksame Oberfläche durch Porenverengung ab, was eine geringere Löschrates zur Folge hat /14/, d.h. es tritt Sintern auf.

Sehr reaktives Calciumoxid erhält man aus bei 600°C gebranntem Calciumhydroxid /10/. Beim Löschen kann dann durch Zusätze die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert werden /15/. Für die Zersetzungsreaktion liefert jedoch reinstes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ die beste Reaktionsgeschwindigkeit. Deshalb wurden keine Zusätze verwandt. Das in den Versuchen zugefügte Wasser war entsalztes Wasser.

Aus den Literaturangaben wurden für die Versuchsdurchführung folgende Rückschlüsse gezogen:

Das Energiespeichermedium wird je nach Ladezustand als körniges Pulver, d.h. nicht zusammenbackend, angenommen /10/. Die bei der Rückreaktion entstehende maximale Oberfläche des Calciumoxids wird entsprechend den Reaktionsbedingungen aus der Literatur (5h , 500°C , 1 bar Gesamtdruck (Trägergas- plus Wasserdampfpartialdruck)) mit $28\text{ m}^2/\text{g CaO}$ /12/ und die maximale Oberfläche des durch Löschen mit Wasserdampf und ohne chemische Zusätze entstehenden Calciumhydroxids mit $19\text{ m}^2/\text{g Ca}(\text{OH})_2$ angesetzt. Die in der Versuchsanlage vorgesehenen und verwendeten Temperaturbereiche von 300°C - 600°C für die Beladung ergeben Teilchenoberflächen mit denen große Löschrates bei Temperaturen von 200°C bis 400°C zu erwarten sind.

2.4 Bestätigende Vorversuche zum Langzeitverhalten der Körnung von $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$

Zur Erhärtung der in der Literatur /8,9,10,12,16/ gefundenen Hinweise über das Langzeitverhalten der Körnung und der Korrosion gegen Edelstahl (1.4541) wurde ein Vorversuch durchgeführt. Dieser Vorversuch war wichtig für eine endgültige Beurteilung der Auslegung der großen Versuchsanlage.

Für den Vorversuch wurde eine kleine Anlage aus Glas gebaut, wobei die mit mehr als 600°C beaufschlagten Teile aus Quarzglas gefertigt wurden.

Der Hauptteil der Anlage ist ein senkrecht stehender Quarzglaskolben (s. Abb.2), der mittels Keramikfaserbändern in einem Röhrenofen so befestigt ist, daß die Austrittsöffnungen des Ofens geschlossen sind. In der Mitte des Kolbens wurde ein 2 mm starkes NiCr-Ni Thermoelement plaziert, welches einen Mantel aus V2A (1.4541) hatte. In den oben aus dem Ofen herausragende Teil des Kolbens ist ein Reduktionsstück eingesetzt, dessen weiterführender Teil aus einem Glasrohr mit 4 mm Innendurchmesser besteht. Dadurch ist das Thermoelement geführt und nach außen mittels eines Gummistopfens abgedichtet. Das abzweigende Röhrchen mündet in ein dickeres Rohr, welches als Wasservorratsgefäß dient.

Darauf ist ein einfacher Doppelrohrwärmetauscher gesteckt, dessen Ende zum isobaren Ausgleich der Gasvolumenänderung durch Erhitzen und durch chemische Reaktion mit einer Gummilunge verschlossen ist.

Das Thermoelement wurde an einen Zweipunktregler mit Thermoelementbruchsicherung angeschlossen. Dadurch kann die Temperatur des Pulvers konstant gehalten werden. Mit einer Zeitschaltuhr wurden die Beheizungsintervalle zur Festlegung der Vor- und Rückreaktion eingestellt.

Zu Beginn der Vorversuche wurde der Quarzglaskolben zu zwei Drittel mit Calciumhydroxid gefüllt. Dieses Pulver hatte die feinste Korngröße (siehe vorigen Abschnitt). Danach wurde die Heizung für 4 Stunden eingeschaltet, wobei eine Temperatur von 650°C eingestellt wurde. Dies sind ca. 150°C mehr als für das Dissoziationsgleichgewicht bei einem Wasserdampfdruck von 1 bar benötigt wird (s. Kap. 3.1). Danach folgt eine Abkühlungsphase von ca. 8h. Wenn die Heizung abgeschaltet wird, kühlt sich der Laborofen langsam ab. Das bei der Zersetzung freigewordenen Wasser kann dann wieder in das Pulver fließen. Die dadurch freiwerdende Wärme wird durch

die Ofenwände an die Umgebung abgeführt. D.h. in 12 Stunden kann eine Rück- und eine Vorwärtsreaktion erfolgen. Nach 4 Wochen Dauerbetrieb, das entspricht etwa 50 Zyklen, wurde der Inhalt des Quarzglaskolbens untersucht.

Dazu wurden an den Stellen 1,2 und 3 Proben des Pulvers entnommen und fünffach vergrößerte Abbildungen hergestellt (Abb.2). Die Größe der Knollen nimmt von Position 1 zu 2 hin zu (Abb. 3). Die Knollen lassen sich mit einem Spatel ganz leicht zerdrücken. An der Stelle 1 ist eine ca. 1-2 mm dicke Pulverschicht mit der Glaswand verbacken. An der Position 3 ist das Pulver sehr fein. Das Verklumpen an den Stellen 1 und 2 ist dadurch zu erklären, daß bei der Vorwärtsreaktion flüssiges Wasser in den Quarzglaskolben läuft. Wegen der starken Dichte- und damit Volumenänderung können die kleineren Knollen bei 1 durch mechanische Zerkleinerung bei jedem Be- und Entladezyklus entstanden sein. An der Stelle 3 wird wahrscheinlich nur Wasserdampf ankommen, der in den oberen Schichten bis 400°C vorhanden sein kann. Dadurch ergibt sich keine Agglomeration (Zusammenballen).

Bei der dritten Probeentnahmestelle ist das Pulver so fein, daß es zuerst 10- und dann 32-fach vergrößerte Abbildungen angefertigt wurden, was keine relevanten Informationen lieferte. Zum Betrachten der Proben im Elektronenmikroskop wurden die Proben gespattert, d.h. mit einer dünnen metallischen Schicht versehen. Dadurch erhält man Bilder ähnlich den Proben (s. Abb.4), die mit Wasserdampf gelöscht wurden /17/. Mit flüssigem Wasser gelöschte Kristalle sind kleiner. Des weiteren wurden auch ebene Flächen entdeckt, wie sie in /8/ beschrieben werden (s. Abb.5). Diese entstehen bei der Rückreaktion, wenn sich kleine Calciumoxidwürfel durch die Volumenkompression (Dichtezunahme) absprengen. Die maximale Löschrade wird bei maximaler Oberfläche erreicht. Somit ist Wasser nur als Dampf und nicht als eine im Energiespeichermedium Agglomeration erzeugende Flüssigkeit einzusetzen. Die Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Partialdruck des Wasserdampfs, Temperatur der Probe, Teilchenbeschaffenheit und Reaktionszustand war mit der zur Verfügung stehenden Apparatur im gewünschten Umfang nicht möglich. Die Vorversuche stellen auch keine eigenen Grundsatz-

untersuchungen dar, sondern dienen hauptsächlich der abschließenden Kontrolle der Auslegung.

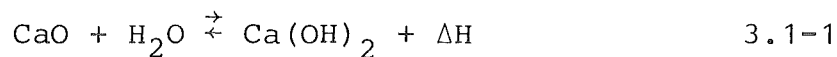
Bei der Untersuchung der Stahlkorrosion an 1.4541, d.h. die Wandung des Thermoelements, wurde keine Veränderung gegenüber den unbeanspruchten Teilen festgestellt (Abb.6). Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Konstruktion der Versuchsanlage keine zusätzliche Wandstärken wegen Korrosionsabtrag nötig ist, welcher durch das Energiespeichermedium hervorgerufen wird. Eine detailliertere Darstellung der Konstruktionsleitlinien und die Berücksichtigung von Korrosionsproblemen wurden in Kapitel 4.2 abgehandelt.

3. Gleichgewichtsbedingungen und Energieinhalt

In diesem Kapitel wird mit Hilfe der Gibbs'schen Phasenregel und den Hauptsätzen der Thermodynamik der Energieinhalt und die Gleichgewichtsbeziehung der Dissoziationsreaktion hergeleitet. Zum Schluß wird auf die mögliche Erzeugung von Hochtemperaturwärme hingewiesen und ein Zyklus für das Speichermedium beispielhaft dargestellt.

3.1 Grundlagen für die Auswertung der Meßwerte

Die im vorigen Kapitel ausgewählte chemische Reaktion hat folgende Form



Dabei sind Calciumoxid und Calciumhydroxid feste Stoffe. Wasser kann je nach Temperatur flüssig oder gasförmig vorliegen. Der oben angeführte Zusammenhang ist eine chemische Gleichgewichtsreaktion und je nach Druck und Temperatur stellen sich unterschiedliche Konzentrationen sowie Energieinhalte ein.

Nach der Gibbs'schen Phasenregel gilt für die Summe der Anzahl von Phasen (f) und Freiheitsgraden (V), daß sie gleich ist der Summe aus den unabhängigen Komponenten (C) plus der Zahl 2 /18/:

$$f + V = C + 2 \quad 3.1-2$$

Im vorliegenden Fall gibt es ein heterogenes Gleichgewicht, d.h. die Zahl der Phasen ist 3. (2 feste und 1 gasförmige). Da an der Reaktion 3 Stoffe beteiligt sind, und es 1 Beziehung zwischen ihnen gibt, beträgt die Anzahl der unabhängigen Komponenten 2. Damit ergibt sich für die Zahl der Freiheitsgrade:

$$3 + V = 2 + 2, \quad V = 1 \quad 3.1-3$$

Das Ergebnis dieser Betrachtung ist, daß bei der Veränderung einer Variablen die anderen bestimmte Werte annehmen. Wenn z.B. Druck und Temperatur verändert werden, kann es sein, daß kein heterogenes Gleichgewicht mehr vorliegt.

Aus Grundbeziehungen der Thermodynamik gilt unter der Voraussetzung einer reversiblen Reaktion für die Änderung der freien Energie (Die Bedeutung der Symbole wird im allgemeinen in der Nomenklatur ab Seite 59 angegeben):

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln (K_p) \quad 3.1-4$$

D.h. die Änderung der freien Energie ist dem Produkt aus der universellen Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T und dem natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten K_p äquivalent.

Nach den Hauptsätzen der Thermodynamik gilt für die Änderung der freien Energie auch:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad 3.1-5$$

und es ergibt sich mit (3.1-4):

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R} \quad 3.1-6$$

wobei sich die Enthalpien und Entropien folgendermaßen darstellen lassen:

$$\Delta H = H - H_{\ominus} = \int_{\ominus}^T C_p(T) \, dT \quad 3.1-7$$

$$\Delta S = S - S_{\ominus} = \int_{\ominus}^T \frac{C_p(T)}{T} \, dT \quad 3.1-8$$

mit
$$C_p(T) = \sum_i C_{pi}(T) - \sum_j C_{pj}(T) \quad 3.1-9$$

und
$$H_{\ominus} = \sum_i H_{\ominus i} - \sum_j H_{\ominus j} \quad 3.1-10$$

$$\text{sowie } S_{\ominus} = \sum_i S_{\ominus i} - \sum_j S_{\ominus j} \quad 3.1-11$$

(i $\hat{=}$ Reagenzien, j $\hat{=}$ Produkte)

In /19/ findet man Beziehungen für die spezifische Wärmen der einzelnen Stoffe.

Die spezifischen Wärmen sind im betrachteten Temperaturbereich nur gering vom Druck abhängig /20/:

$$\ln(K_p) = f(T) \quad 3.1-12$$

Die Gleichgewichtskonstante ist das Verhältnis der Partialdrücke der Reagenzien zu denen der Produkte

$$K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{Ca(OH)}_2}} \cdot p^{\ominus (-2+1)} \quad 3.1-13$$

Da die Drücke der Feststoffe sehr klein und von gleicher Größenordnung sind, werden sie im allgemeinen nicht berücksichtigt /15/. Deshalb:

$$K_p \approx P_{\text{H}_2\text{O}} / p^{\ominus} \quad 3.1-14$$

Damit folgt aus Gleichung (3.1-6) und (3.1-14) für den Wasserdampfpartialdruck bei einer bestimmten Temperatur:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = p^{\ominus} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R \cdot T} + \frac{\Delta S}{R}} \quad 3.1-15$$

D.h., beim Gleichgewicht muß ein bestimmter Wasserdampfdruck bei einer vorgegebenen Temperatur vorliegen. Es gilt also nur ein Freiheitsgrad.

Mit Kenntnis dieser Größe läßt sich entscheiden, ob bei der Betriebsart Speichern, d.h. Erzeugung von Calciumoxid, die Rückreaktion stattfinden kann. Ist bei einer vorgegebenen Temperatur der Wasserdampfpartialdruck größer als der Wert aus Gleichung (3.1-15), dann wird Calciumhydroxid entstehen. Wenn aber der Wasserdampfpartialdruck kleiner als der Wert aus Gleichung (3.1-15) ist, so entsteht Calciumoxid.

Der durch Gleichung (3.1-15) festgelegte Wasserdampfgleichgewichtsdruck ist in Abb. 7 über der Temperatur aufgetragen. Dazu wurden noch Messungen von Dräger /21/ eingezeichnet sowie weitere in der Literatur gefundene Meßwerte /22, 23, 24/. Bei dem Diagramm fällt auf, daß die Meßpunkte nicht ganz auf der Kurve (Gleichung 3.1-15) liegen. Dies kann zu Abweichungen in den Auswertediagrammen mit dem Dissoziationsdruck führen.

Zur Erzeugung von Hochtemperaturwärme können nach Abb.7 Calciumoxid und Wasserdampf bei 2 MPa und 500 K zusammengebracht werden. Da das Stoffgemisch bei der exothermen Vorwärtsreaktion immer bestrebt ist, den Zustand der Gleichgewichtslinie zu erreichen, d.h. bei konstantem aufgeprägtem Druck und steigender Temperatur, können theoretisch Temperaturen bis 1000 K entstehen. Bei einem Dampfdruck von 10 MPa könnten sich Temperaturen bis 1100 K ergeben. Die angegebenen Temperaturen sind jedoch maximale Temperaturen und werden nur bei idealer Prozeßführung erreicht.

Als praktische Anwendung dieses Energiespeicherprinzips wird ein möglicher Kreislauf dargelegt. Um Energie zu speichern muß zuerst das Calciumhydroxid bis zur Dissoziationstemperatur erhitzt werden und dann dehydriert werden.

Bei dieser Temperatur beträgt die Dissoziationsenergie 98,3 kJ/mol so daß 159 kJ/mol beim Dissoziationsprozeß, d.h. Ladevorgang aufzuwenden sind. Wenn das Pulver und der freigesetzte Wasserdampf nicht im heißen Zustand gespeichert werden sollen, andererseits die Wärmekapazität des Pulvers sowie die Kondensationswärme nicht genutzt werden können, ergibt die Hydratation mit Wasser, d.h. der Entladevorgang eine Wärmefreisetzung von 68,62 kJ/mol. Damit läßt sich ein theoretischer maximaler Wirkungsgrad von nutzbarer zu aufgewendeter Energie von 43,2% erreichen.

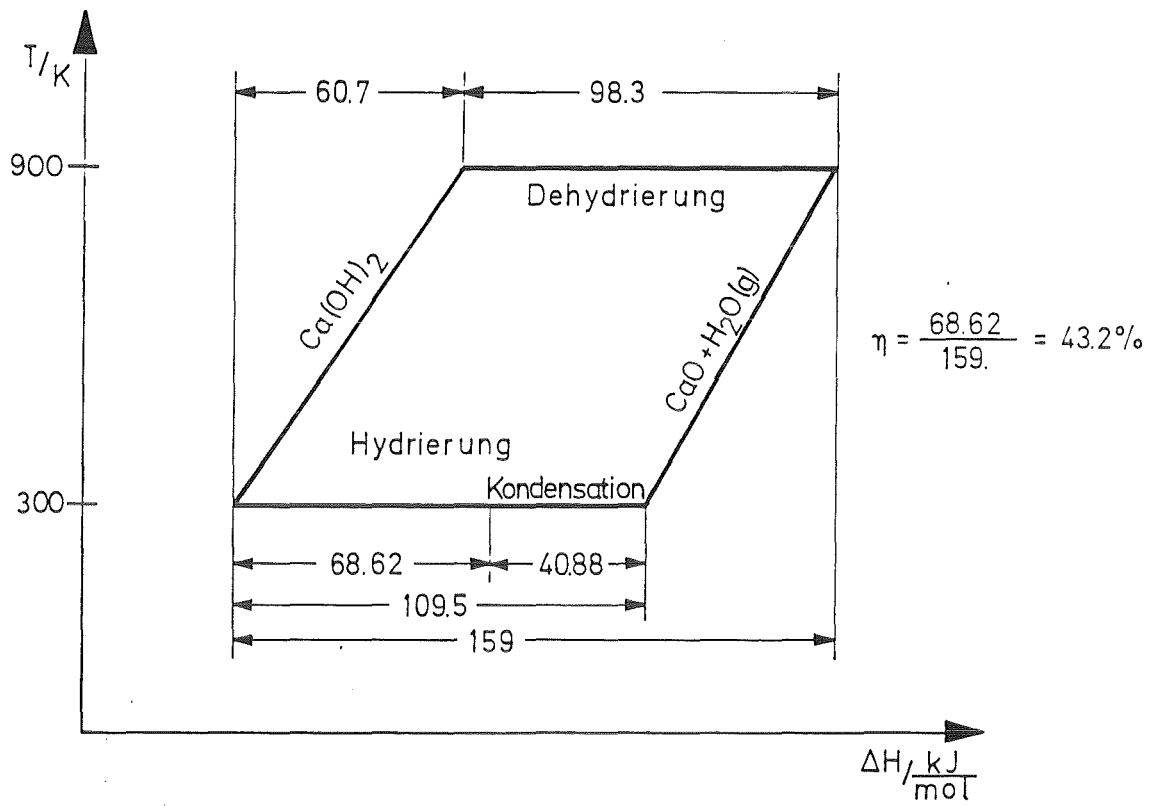


Abb.3.1-1: Vereinfachtes Temperatur-Enthalpie-Schaubild für einen Zyklus des Energiespeichermediums $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4. Versuchsanlage

Das ESEK (Energiespeicherexperiment Karlsruhe) ist ein geschlossener Kreislauf, in welchem Stickstoff als Inertgas die anfallenden Wärme- und Wassermengen transportiert, wobei Wasser als Dampf und als Flüssigkeitströpfchen auftreten kann (Abb.8) (15,16,17). Typische Daten und Eckwerte der Auslegung sind in Tabelle 4 dargelegt. Charakteristisch für den Betrieb mit dem Energiespeichermedium (d.h. Calciumhydroxid bzw. Calciumoxid) ist das Vorhandensein eines Belade- und eines Entladezyklusses.

Beim Beladen wird heißes Stickstoff-Gas in den Reaktionsbehälter geleitet und entsprechend der durch chemische Reaktion verbrauchten Wärmemenge wird Wasser frei. Der Wasserdampfpartialdruck im Gas liegt dabei unterhalb dem Wert aus Gleichung (3.1-15).

Beim Entladen tritt kaltes Gas, in das eine bestimmte Menge Wasser eingespritzt wird, in das Energiespeichermedium ein und nimmt beim Durchfließen desselben die entstehende Reaktionswärme auf, um nachgeschaltete Energieverbraucher zu versorgen.

Zu Beginn des Versuchsbetriebs wird der Versuchsstand zur Erzeugung einer reinen Stickstoffatmosphäre unter 1 HPa zweimal evakuiert und wieder mit reinem Stickstoff gefüllt (Abb. 8) (21,22). Dies ist notwendig, um eine sauerstofffreie Atmosphäre wegen der Lebensdauer der Versuchsanlage zu erhalten. Es sollte auch möglichst wenig Kohlendioxid im Kreislauf vorhanden sein, da Kohlendioxid und Calciumoxid zu Calciumcarbonat reagieren. Diese Verbindung läßt sich wegen der notwendigen hohen Temperatur (950°C, 0,1 MPa) mit der Anlage nicht zersetzen.

Volumen gesamt	132 l
Hochtemperaturteil	37 l
Niedertemperaturteil	95 l
maximaler Überdruck	6 bar
maximale Temperatur	700 °C
Durchsatz	max. 15 g /s
Heizleistung	
N ₂ -H ₂ O-Heizung	40 kW
Reaktionsbehälter	5,6 kW
Heizung für rel. Feuchte	2,8 kW
Kompressorleistung	7,5 kW
Kühlerleistung (4 m ³ /h, ΔT=10°C)	40 kW

Tabelle 4: Tabelle typischer Daten des Versuchsstandes

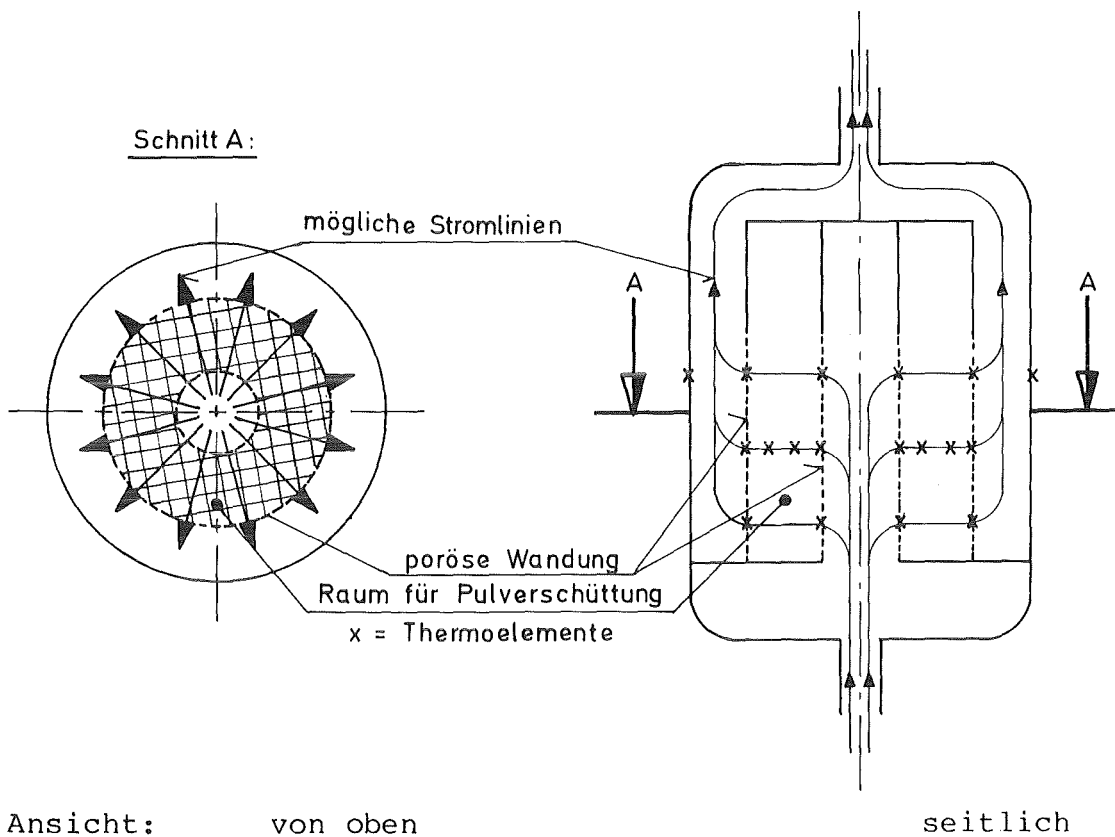
4.1 Beschreibung (Abb. 8,9)

Der Gasstrom aus Stickstoff und wechselnden Anteilen von Wasserdampf wird in einem luftgekühlten Kompressor (1) verdichtet, zum Schutz gegen Überlastung ist ein Sicherheitsventil mit fest eingestelltem Differenzdruck zwischen Druck- und Saugseite des Verdichters montiert. Das zu fördernde Medium wird "ölfrei" komprimiert. Direkt am Kompressor ist eine Bypass-Strecke eingebaut, die durch ein pneumatisch betätigtes Regelventil (4) eine stetige und konstante Einstellung des statischen Drucks (7) im Hochdruckteil der Teststrecke direkt vor dem Reaktionsbehälter (8) (Abb.10) ermöglicht. Sodann strömt die Gasmischung durch eine Meßblende (2). Das Ausgangssignal des daran angeschlossenen Differenzdruckaufnehmers dient zur Regelung des nach dem Reaktionsbehälter eingebauten Drosselventils (12), wodurch der sich je nach Betriebszustand ändernde Druckverlust des Speichermediums ausgeglichen werden kann. Dieser Aufbau ermöglicht die Einstellung eines konstanten Durchsatzes in der Meßstrecke.

Nach der Blende folgt die Heizung (5), welche aus vier Elementen besteht, die von der Strömung in gleicher Art durchflossen werden. Die Beheizung eines solchen Elementes erfolgt elektrisch mit zwei u-förmig gebogenen Heizstäben, deren Stromanschlüsse durch Verschraubungen nach außen geführt sind. Zur Erhöhung der Wärmeübergangskoeffizienten wurden die Zwischenräume mit grobem Gewebe aus Edelstahl ausgefüllt, welches den zu beheizenden Gasstrom besser verwirbelt und damit eine höhere spezifische Leistungsabgabe der Heizstäbe ermöglicht. Am Austritt jeder Heizstufe ist ein Thermoelement in der Strömung plaziert, das eine stetige Regelung der Heizleistung ermöglicht.

Nach der Heizung folgt die Einspritzdüse (6), die eine gleichförmige Beimengung von flüssigem Wasser in den Gasstrom gewährleistet. Das Wasser wird von einer feinst regelbaren Dosierpumpe (17) aus dem Wasservorratsgefäß (16) in den Gasstrom gefördert. Durch die Düsenform wird die Vermischung der zwei Medien begünstigt.

Der je nach Betriebszyklus heiße oder wasserbeladene Inertgasstrom tritt nach dem Passieren einer Meßstelle (7) für statischen Druck und Temperatur in den Reaktionsbehälter (8) ein (Abb.10), dessen Einsatz (Abb.11,16) so ausgebildet ist, daß die Strömung radial von innen nach außen fließt (Abb.4.1-1). Die Wände desselben bestehen aus zwei konzentrisch angeordneten porösen Rohren mit unterschiedlichen Durchmessern, zwischen denen sich das zu untersuchende Energiespeichermedium befindet. Die porösen Wände bestehen aus einer tragenden Struktur und einem Edelstahldrahtgewebe, welches durch Punktschweißen am Strukturmaterial befestigt ist (Abb. 12). Die porösen Rohre haben eine Wandung, die im interessierenden Bereich beim inneren Rohr zu 39% und beim äußeren zu 36% aus Löchern besteht. Bei dieser Ausbildung des Einsatzes erhält man eine große Querschnittsfläche für die ankommende Strömung und eine kleine Dicke des Bettes gegenüber anderen Bauformen. Dadurch werden die Strömungsdruckverluste reduziert.



Ansicht: von oben

seitlich

Abb.4.1-1: Ansicht der Strömung durch den Reaktionsbehälter und des darin eingebauten Einsatzes (siehe auch Abb. 11,16)

Zwischen den gasdurchlässigen Wänden befindet sich das Energiespeichermedium, d.h. je nach Ent- oder Beladungszustand entweder Calciumhydroxid oder Calciumoxid. Die Versuche wurden mit 1 kg Calciumhydroxid durchgeführt. Zur Messung der Temperaturverteilung im Einsatz sind 32 Thermoelemente in 4 Ebenen zu je 8 Meßfühlern eingebaut (Abb. A1.1-1).

Die aus der Schüttung austretende Gasmischung passiert wieder eine Meßstelle (9) für statischen Druck und Temperatur sowie das Differenzdruckventil (12), welches durch eine Reglereinstellung so drosselt, daß der eingestellte Durchsatz vor der Heizung erreicht wird. Als nächstes Bauteil folgt der Kühler (14), der als Doppelrohrwärmetauscher mit einem Kühlmantel aus Wasser ausgeführt ist und im Gegenstromprinzip betrieben wird. Der Gasraum wurde durch das Einbauen einer Gewindestange als Ringspalt ausgebildet und zur besseren Verwirbelung mit Edelstahlgewebe gefüllt. Aus dem

abgekühlten Strömungsgemisch wird nun in einem Zyklon (15) die Phase mit der größeren Dichte (hier Wasser) durch Zentrifugalkräfte getrennt. Die anfallenden Wassertropfen fließen aufgrund ihres Gewichts nach unten in das Wasservorratsgefäß (16), dessen Wasserspiegel mit einer kapazitiven Sonde erfaßt wird. Der Abfluß des Wasserbehälters mündet in den Ansaugstutzen einer Dosierpumpe (17). Diese wird von einem drehzahlgeregelten Elektromotor über ein einstellbares Hubgestänge angetrieben. Der Hub-Kolben der Pumpe bewegt sich eindimensional und sinusförmig. Zur Erzeugung eines Förderstroms sind der Ein- und der Ausgang mit gleichsinnig geschalteten, mehrstufig ausgeführten Rückschlagventilen versehen.

Der flüssigkeitsfreie Gasstrom passiert eine Konzentrationsmeßstelle, an welcher die relative Feuchte, die Gastemperatur und der statische Absolutdruck erfaßt werden (23). Daran anschließend sind zur Messung des Volumenstroms mit Hilfe einer Normblende montiert (24): Die Anlaufstrecke, die Temperaturmeßstelle, die Blende selbst mit Absolut- und Differenzdruckmesser, sowie die Nachlaufstrecke, deren austretender Gasstrom in den Ansaugstutzen des Kompressors mündet.

4.2 Auslegung und Konstruktion

Die Berechnung der Bauteile wurde nach den Regeln für den Druckbehälterbau (TRD=Technische Regeln Druckbehälter) sowie den geltenden DIN-Normen durchgeführt. Die Werkstoffauswahl erfolgte entsprechend den gefundenen Belastungswerten, den herrschenden Temperaturen und der Verträglichkeit mit dem Energiespeichermedium. Nach /25/ und /26/ besteht für hochlegierte Edelstähle keine Korrosionsneigung. Für den Wasserdampfgriff ist bei den verwendeten Stählen (1.4841, 1.4948, 1.4961, 1.4981) ebenfalls keine zusätzliche Wandstärke für Korrosion vorzusehen. Da der Hochtemperaturanteil der Anlage aus Edelstahl besteht, müssen alle übrigen Teile der Anlage ebenfalls aus rostfreiem Stahl (z.B. 1.4571, 1.4541, 1.4301, 1.4550, etc.) gefertigt werden. Korrosive Anlagerungen (z.B. Rost) können ein vorzeitiges Altern des Hochtemperaturteils der Anlage begünstigen und zum Bauteilversagen führen.

Für die Abdichtung der Flansche war wegen der hohen Betriebstemperatur (größer 500°C), des Wasserdampfangriffs von innen und der Oxidation von außen nur eine metallische Abdichtung aus Edelstahl möglich. Die hohe Temperaturwechselbelastung erforderte federnde Dichtelemente. Dadurch werden an den Dehnschrauben keine Hülsen benötigt und eine gewisse Relaxation der Flanschverbindung wird von den Dichtungen ohne äußeres Zutun (z.B. Nachziehen der Schrauben) ausgeglichen.

Im Niedertemperaturbereich der Anlage geschah die Abdichtung mit Teflon-umhüllten Asbestpreßstoffdichtungen.

Die Wärmedehnung der Anlagenabschnitte wurde durch die geeignete Wahl von festen, losen und federnden Aufhängepunkten sowie Faltenbälgen so kompensiert, daß die Flanschverbindungen und die Bauteile selbst nur durch ihr Eigengewicht zusätzlich zu den Druck- und Dichtkräften belastet wurden. Durch diese Befestigungsart wurden zusätzliche Zug-, Druck- und Biegebeanspruchungen vermieden.

Zur thermischen Isolation wurden im heißen Teil Schichten aus Keramikwolle benutzt, die bis 1250°C einsetzbar ist. Im Rest der Anlage gelangte Mineralwolle mit der maximal zulässigen Temperatur von 650°C als Wärme-Dämmmaterial zum Einsatz. Für die Oberflächentemperatur der Isolation wurden 60° festgelegt. Um Schäden bei Bauteilversagen (z.B. Bruch einer Schweißnaht) zu verhüten, wurden die Metallmäntel der Isolation im heißen Bereich aus 1,2 mm starkem verzinktem Stahlblech gefertigt (TÜV-Auflage). Für die übrigen Bereiche wurde 0,8 mm starkes Feinblech eingesetzt. Die Leitungen im Freien wurden mit Aluminiumblech verkleidet. Zum Verbinden der einzelnen spanabhebend gefertigten Einzelstücke wurde mit Schutzgas (Argon), Wolframelektrode und artgleichen Zusatzwerkstoffen geschweißt. Als Nahtformen wurden Rund- und Rundkehlnähte gewählt. Komplizierte Nahtformen wurden durch die Anfertigung von Formteilen umgangen. Diese Vorgehensweise brachte bei der sich daran anschließenden Röntgen- und Diffusionsprüfung der Schweißnähte die besten Ergebnisse.

4.3 Sicherheitseinrichtungen

Versuchsapparaturen von dieser Größe und bei derartigen Betriebsverhältnissen und den damit verbundenen Anlageninvestitionen müssen gegen Fehlfunktion und Fehlbedienung einerseits zur Verhütung von Unfällen und andererseits zum Schutz gegen Teilausfälle gesichert sein.

Um die Überschreitung der zulässigen Materialkennwerte zu verhindern, erhält jeder einzelne Heizkreis eine eigene Abschaltvorrichtung, die bei Übertemperatur an der heißesten Werkstoffstelle anspricht und den Heizer abschaltet. Bei Ausfall des kühlenden Gasstroms (Kompressors) werden ebenfalls alle Heizungen und die Wassereinspritzpumpe abgeschaltet. Für den Fall eines unbeabsichtigten Überdrucks erhielt jeder mit Ventilen absperrbare Rohrleitungsabschnitt ein Überdruckabblasventil, das auf den maximalen Anlagendruck eingestellt und verplombt (TÜV) ist. Die Überschreitung des maximalen Drucks schließt auch einen elektrischen Kontakt, welcher den gesamten Versuch abschaltet. Dasselbe geschieht auch bei Ausfall des Kühlwassers oder der Hilfsenergie Druckluft. Falls vom Stromnetz nur eine Phase ausfällt, spricht der Überstromschalter des Kompressors an. Dieser ist mit dem Ölniveaugeber der Gleitringdichtung am Verdichter, dem Hauptschalter des Versuchsstandes und dem Lüftermotor des kühlenden Luftstroms in der Schallschutzkabine des Kompressors in Serie geschaltet und legt die Anlage still.

4.4 Meßwerte

Die in der Versuchsanlage zu messenden Größen werden mittels Thermopaaren, Dehnmeßstreifen in elektrisch meßbare Größen umgeformt (siehe Abb.13,17,18). Diese werden von einem Meßstellenumschalter (Multiplexer) mit nachgeschaltetem analog zu digital Wandler (ADC) in binäre Signale umgewandelt (ORION DATALOGGER). Die digitale Auflösung für die Abtastung der analogen Meßsignale wurde so gewählt, daß der elektrische Meßfehler (Abtastfehler)

ungefähr um den Faktor 10 kleiner als der physikalische Fehler der gemessenen Größe ist. Durch einen Kleinrechner (HP 2100) wird die binäre Information abgefragt und auf einen Datenträger gespeichert. Dieser ermöglicht die Übertragung der Meßwerte auf die Großrechneranlage, bei welcher die Abspeicherung, Berechnung und Darstellung wegen der guten Ausstattung leichter möglich ist.

Die Absolut-Druckaufnehmer 0-1 MPa (Klasse 0.25) werden mittels eines 0,1% genauen Differenzdruckmessers (0-10 atm) vor und nach der Versuchsserie kalibriert. Gemessen wurde gegen Luftdruck, der bei der meteorologischen Meßwarte erfragt wurde. Dabei auftretende Abweichungen von der Linearität waren kleiner 0,1%. Die zeitlichen Unterschiede in den Eichmessungen waren praktisch Null. Den mittels NiCr-Ni-Thermoelementen erfaßten Temperaturen muß wegen der ab ca. 600°C auftretenden Gefügeveränderungen eine relative Ungenauigkeit von max. 1% zugebilligt werden /27/. Die Differenzdruckaufnehmer haben nach Herstellerangaben einen relativen Fehler kleiner als 0,35%. Die Messung der relativen Feuchte mittels des LiCl-Feuchtefühlers beginnt erst bei 10%. Die maximale Abweichung beträgt nach der Halbwertszeit von ca. 60 s 2,5%, wobei durch Ablagerung weitere Meßwertverfälschungen auftreten können. Die dort herrschende Gas-temperatur wird mit einem Platin-Widerstandsthermometer (PT 100) gemessen. Die Erfassung des Wasservorrats erfolgt mit einer kapazitiven Meßsonde, wobei der Meßeffect die unterschiedliche Dämpfung der Hochfrequenz des je nach Wasserstand eingetauchten Meßrohrs ist. Der maximale Linearitätsfehler ist kleiner 0,5%.

Die Meßgeräte wurden vor und nach dem Dauerbetrieb überprüft. Es wurden keine Abweichungen, die größer als die oben angegebenen waren, festgestellt. Eine detailliertere Darstellung wird in Anhang A4 gegeben.

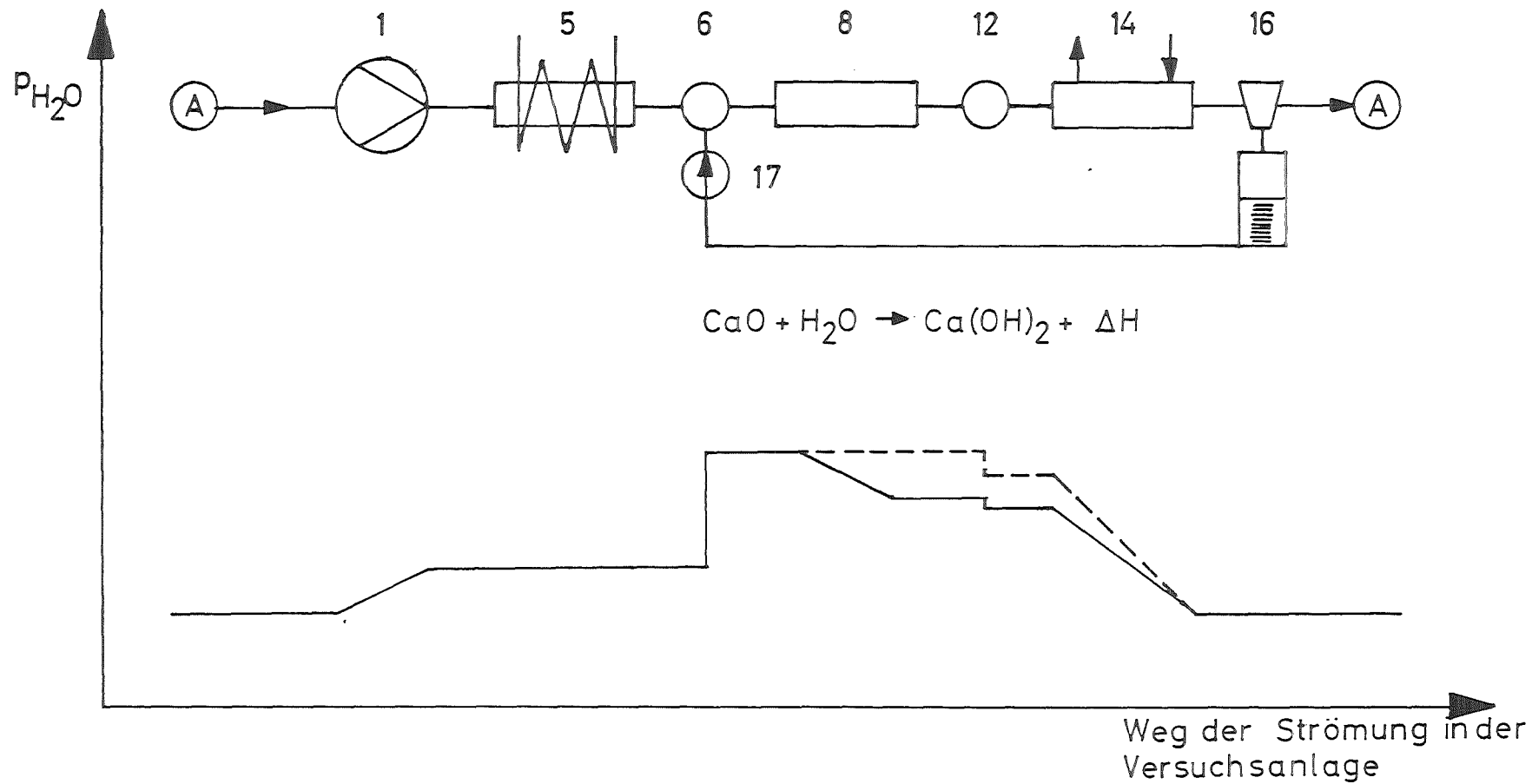
5. Ergebnisse und Diskussion

Die beim Be- und Entladeprozeß des Energiespeichermediums auftretenden Temperatur- und Druckverläufe werden zuerst qualitativ besprochen. Daran schließt sich die ausführliche Beschreibung des beispielhaft dargelegten Versuchs an. Es werden die Energiespeicher- und Energielieferraten sowie die Reibungsverluste in Abhängigkeit von Geometrie und Betriebszuständen beschrieben - und eine zusammenfassende Darstellung aller auswertbaren Versuche gegeben. Auf den Diagrammen der Meßwerte und den daraus gebildeten Größen ist die Digitalisierungszeitkonstante als Zeitintervall ausgewiesen.

In dem geschlossenen Kreislauf des ESEK wird ein Inertgasstrom umgepumpt, der beim Beladeprozeß die Reaktionsenergie von elektrischen Heizern in das $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Bett trägt und dort Wasserdampf austrägt. Der Wasserdampf wird in einem nachfolgenden Kühler auskondensiert. Aus dem Kühler saugt der Verdichter das abgekühlte und getrocknete Gas wieder an, um es wieder vor die Heizer zu fördern. Ein wesentlicher Parameter für den Beladeprozeß ist der Wasserdampfpartialdruck. Er wird daher in Abb. 5.1-1 über einer Abwicklung des Kreislaufs dargestellt.

5.1 Beladeprozeß ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta H$: Rückreaktion)

Die schematische Darstellung läßt dabei vereinfachend die Reibungsdruckverluste außer acht. Bei der Beladereaktion steigt der Wasserdampfpartialdruck durch die Verdichtung im Kompressor gegenüber dem Sättigungsdruck im Kühler an. Nach Eintritt in das Reaktionsbett nimmt der Inertgasstrom dann soviel Wasserdampf auf, - die Wassereinspritzdüse ist beim Beladevorgang ohne Funktion -, bis der entsprechende Druck bei Betttemperatur nach Abb.7 erreicht ist und bleibt dann konstant bis zum Differenzdruckventil. Dort erniedrigt sich je nach Regeleinstellung der Gesamtdruck und damit auch der Wasserdampfpartialdruck. Im darauf folgenden Kühler erniedrigt sich der Wasserdampfdruck bis zum Sättigungsdruck entsprechend der Kühleraustrittstemperatur. Die Kühleraustritts-



- | | | | |
|---|--|----|-------------------------------|
| 1 | Kompressor | 12 | Differenzdruckventil |
| 5 | Heizung (keine Entladen außer Betrieb) | 14 | Kühler |
| 6 | Wassereinspritzdüse | 16 | Zyklon mit Wasservorratsgefäß |
| 8 | Einsatz im Reaktionsbehälter | 17 | Wassereinspritzpumpe |

Abb. 5.1-1 Schematische Darstellung des Wasserdampfpartialdrucks über der Abwicklung des Versuchskreislaufs ESEK während eines Entladevorgangs (--- Ende der Entladung).

temperatur von 40°C bis 80°C wird nach oben begrenzt wegen der Beschädigungsgefahr für den Feuchtefühler und die Teflon-Kolbenringe des Kompressors. Ein dem Kühler nachfolgend angeordneter Zyklon trennt die Zweiphasenmischung in die flüssige Phase, welche in den Wasservorratsbehälter geleitet wird, und in die gasförmige Phase, die im Kompressor verdichtet wird und mit erhöhtem Druck, aber entfeuchtet, in die Heizung eintritt. Somit ist der Kreislauf geschlossen.

Für die Temperaturen bei der Beladung gilt folgendes. Ohne Berücksichtigung der Aufheizung der Rohrstrecke würde bei der Beladereaktion bei konstanter Eingangstemperatur das Pulver erhitzt und die Gasphase abgekühlt. Bei einer bestimmten Temperatur, wenn der Wasserdampfpartialdruck kleiner als der Dissoziationsdruck des Calciumhydroxids ist, wird die aufgenommene Energie für die chemische Zersetzung des Energiespeichermediums benutzt. Dies geschieht solange, bis das ganze Pulver zu CaO geworden ist, und das Pulver sich entsprechend der Wärmekapazität und den Wärmeübergangszahlen asymptotisch der Endtemperatur annähert. Während der Aufwärm- und Reaktionsphase nimmt die mittlere Temperatur des Trägergases im Bett ab. Nach Beendigung der Reaktion strebt das Trägergas der Endtemperatur asymptotisch zu (siehe Abb. 5.1-2).

Beim Versuchsbetrieb ist die Ausgangstemperatur aus der Heizung konstant. Jedoch hat - durch die Aufheizung der Rohrstrecken - die Eintrittstemperatur in den Reaktionsbehälter einen anfangs großen, aber abnehmenden zeitlichen Temperaturgradienten. Da diese zeitliche Temperaturänderung nicht durch zusätzliche Heizelemente kompensiert wird, sieht der Temperaturverlauf im Versuchsbetrieb wie in Abb. 5.1-3 aus:

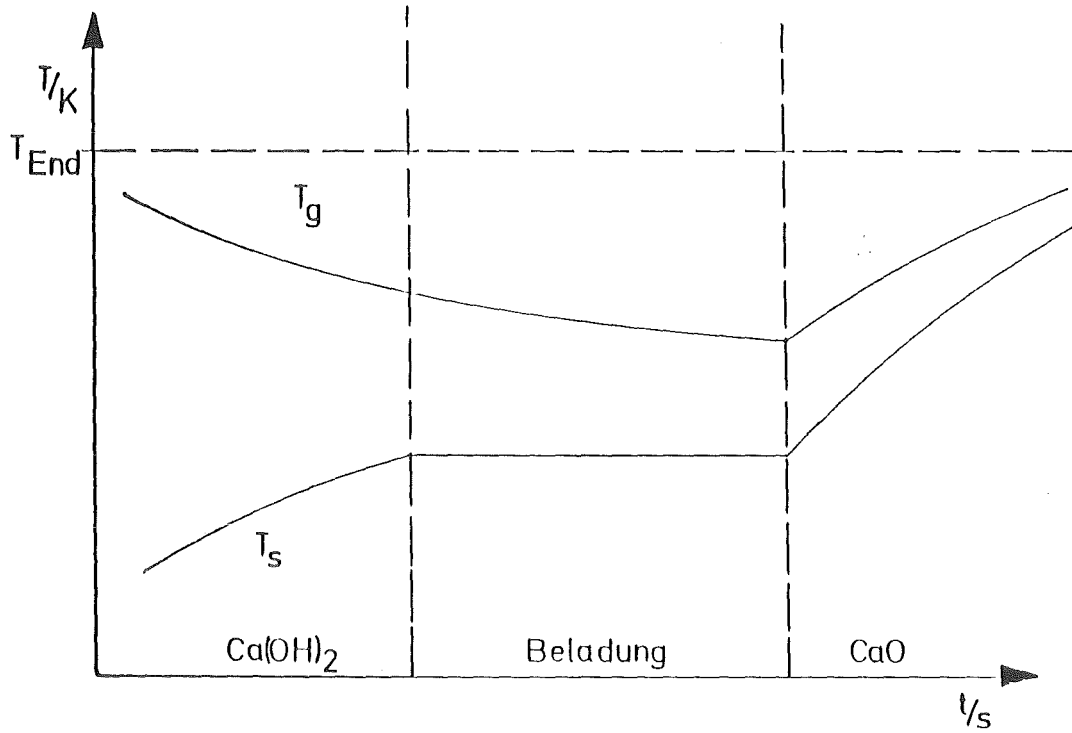


Abb. 5.1-2: Theoretischer Temperaturverlauf bei konstantem Gastemperatureintritt in den Reaktionsbehälter
(T_g =Gastemperatur im Bett, T_s =Temperatur des Bettes)

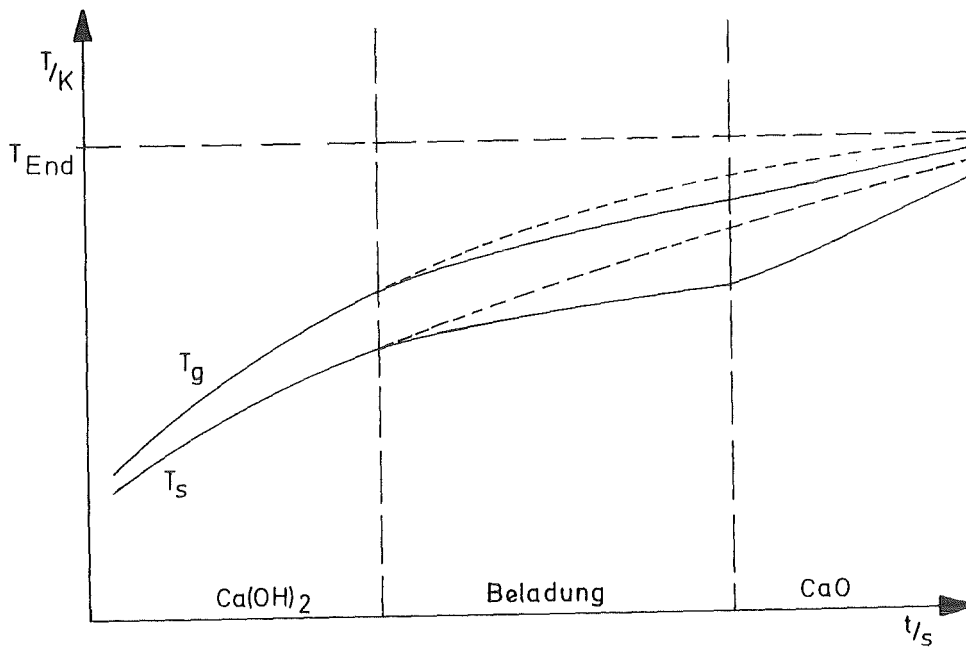


Abb. 5.1-3: Zeitlicher Temperaturverlauf beim Experiment

Das bedeutet, daß die Zone der Rückreaktion nicht durch eine konstante Umwandlungstemperatur gekennzeichnet ist, sondern es stellt sich ein flacherer zeitlicher Temperaturgradient ein. (Die gestrichelte Linie ist der denkbare Verlauf ohne Reaktion.)

Bei der Rückreaktion (Beladeprozess) ist die Temperatur im Bett die Haupteinflußgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Der maximale Partialdruck des Wasserdampfs ist eine Funktion dieser Temperatur (Gleichung 3.1-15), solange Calciumhydroxid zum Dissoziieren vorliegt. Bei der Beladung des Energiespeichermediums ergeben sich drei Typen von Reaktionen des CaO-Pulvers, wie es in Abb. 5.1.4 schematisch dargestellt ist.

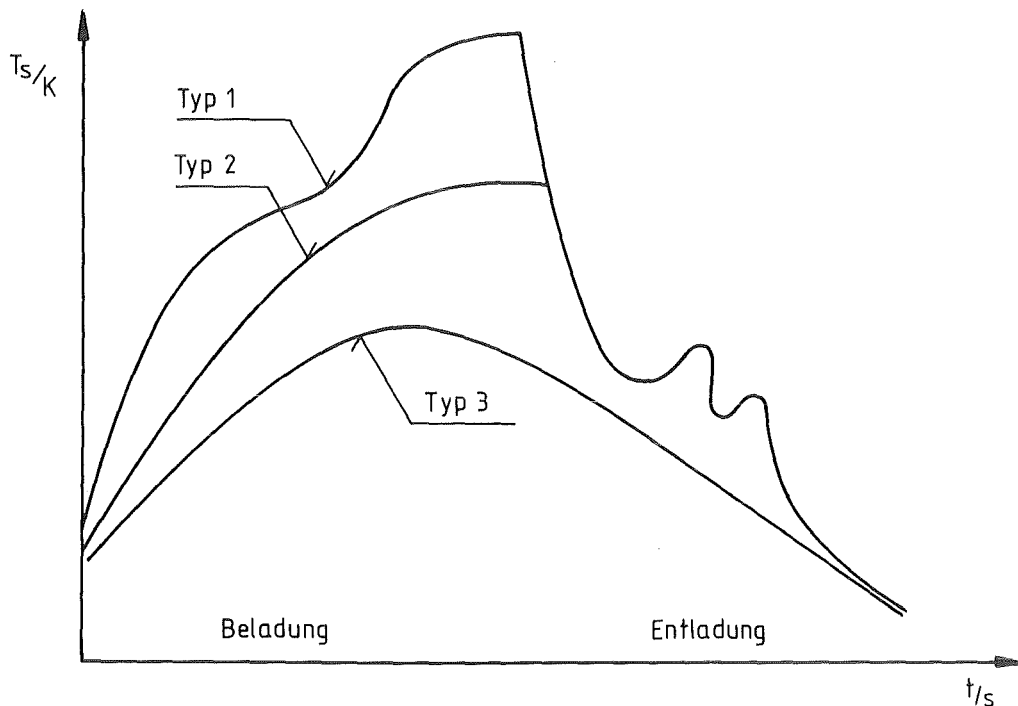


Abb. 5.1.4 Temperaturverläufe des Pulvers bei typischen Versuchen

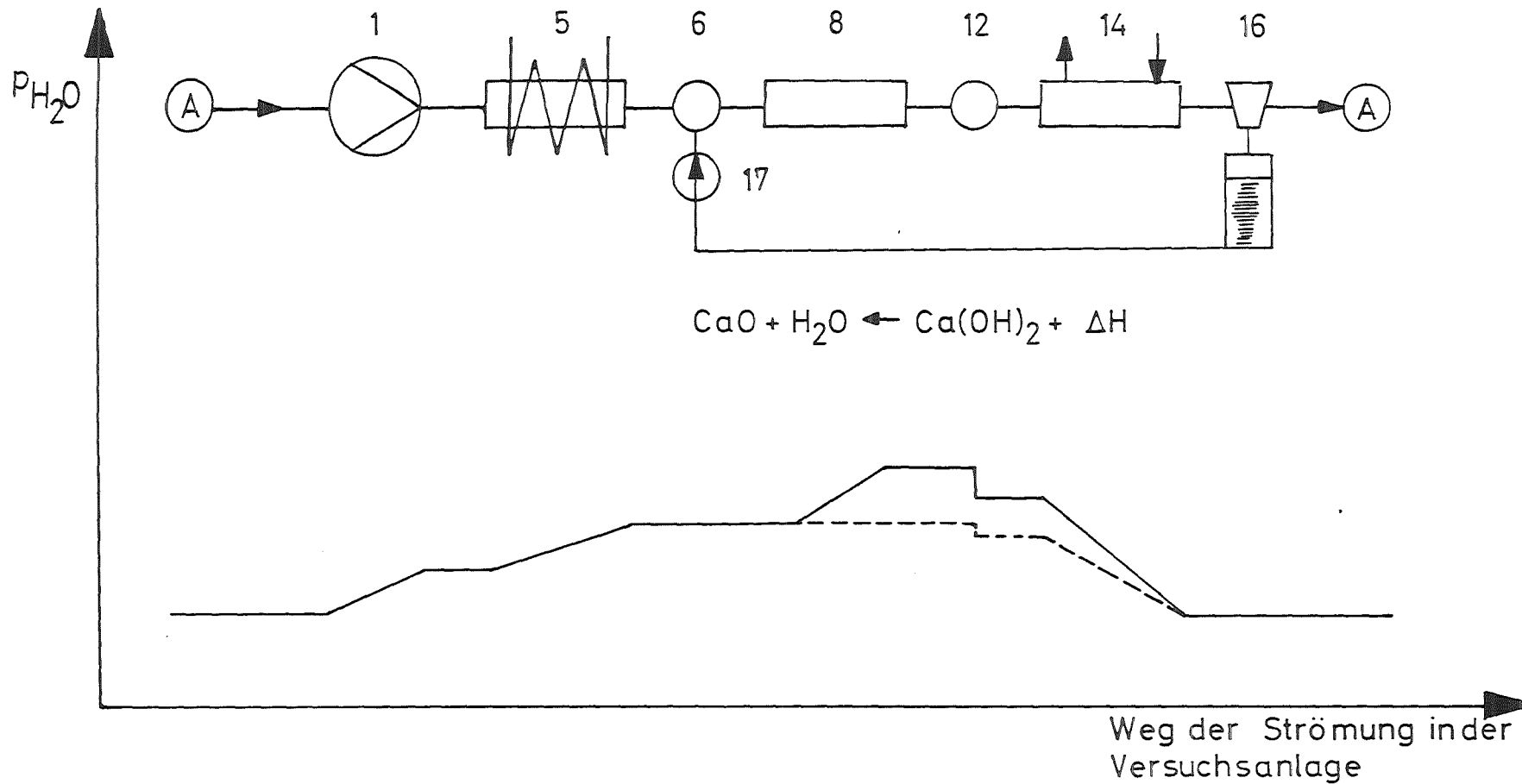
Der erste Typ ergibt sich bei hohen Temperaturen (bis 577°C oder 850 K). Weil hier die Rückreaktion am schnellsten stattfindet, ist die Abflachung durch den Temperaturzeitgradienten am deutlichsten. Danach folgt eine typische Zone einer "quasi-konstanten" Umwandlungstemperatur (siehe hierzu auch Abb. 19,20).

Beim Kurventyp 2, bei dem mittlere Temperaturen (bis 457°C oder 730 K) gefahren werden, verläuft die Temperaturabflachung mit der Zeit allmählich (siehe hierzu auch Abb. 21).

Bei Typ 3 findet nur sehr langsam eine Reaktion des CaO-Pulvers statt, da das Temperaturniveau im Reaktionsbehälter zu niedrig ist (siehe hierzu Abb. 22).

5.2 Entladeprozeß ($\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta\text{H}$: Vorwärtsreaktion)

In der Versuchsanlage wird beim Fahren eines Entladezykluses der Inertgasstrom mit wechselnden Anteilen von Wasserdampf umgepumpt. Der Wasserdampfpartialdruck ist die wesentliche Einflußgröße, deren minimaler Wert durch die Kühleraustrittstemperatur - und deren maximaler Wert bei der Entladung durch die Einspritzrate und den Massendurchsatz an optimal entfeuchtetem Trägergas sowie dem Gasgesetz bestimmt wird. Die Reibungsdruckverluste werden außer bei der Drosselung am Differenzdruckventil von der Betrachtung ausgeschlossen. Ebenso werden die Druckverläufe längs der Versuchsanlage zur einfacheren Darstellung als linear angenommen (Abb. 5.2-1). Bei dieser Betriebsart (Vorwärtsreaktion) wird dem optimal entfeuchteten, komprimierten und ungeheizten Inertgasstrom mittels der Wassereinspritzpumpe in der Einspritzdüse Wasser entsprechend der zu erzeugenden Energiefreisetzungsrates beigemischt. Dieses Wasser liegt am Eintritt in den Einsatz des Reaktionsbehälters wegen des herrschenden Temperaturniveaus als Dampf vor. Dadurch steigt der Wasserdampfpartialdruck an dem Einbauort der Einspritzdüse steil an. Am nachfolgend angeordneten Einsatz im Reaktionsbehälter, in welchem sich reaktionsbereites Calciumoxid befindet, tritt solange die chemische Entlade-reaktion und damit ein abnehmender Wasserdampfpartialdruckgradient auf, als Calciumoxid vorhanden ist und die Betriebstemperatur kleiner als jene dem Wasserdampfpartialdruck nach Abb. 7 entsprechende Gleichgewichtstemperatur ist. Des Weiteren tritt ebenfalls eine Druckerniedrigung durch die Absorption von Wasser an der großen Oberfläche des Energiespeichermediums auf. Der bei Reaktionsbeginn niedrigere und bei Reaktions- und Adsorptionsende höhere Wasserdampfpartialdruck wird im Differenzdruckventil entsprechend der Regulierung gedrosselt. In jenem - dem Differenzdruckventil nachfolgend - angebauten Kühler nimmt der Dampfdruck entsprechend dem Gasgesetz und damit den Temperaturgradienten entlang des Kühlers ab.



- | | |
|--------------------------------|--|
| 1 Kompressor | 12 Differenzdruckventil |
| 5 Heizung | 14 Kühler |
| 6 Wassereinspritzdüse | 16 Zyklon mit Wasservorratsgefäß |
| 8 Einsatz im Reaktionsbehälter | 17 Wassereinspritzpumpe (beim Beladevorgang außer Betrieb) |

Abb. 5.2-1 Schematische Darstellung des Wasserdampfpartialdrucks über der Abwicklung des Versuchskreislaufs ESEK während eines Beladevorgangs (--- Ende der Beladung)

Bei Überschreiten der Sättigungstemperatur fällt ebensolang Wasser flüssig aus. Der tröpfchenbehaftete und feuchte Inertgasstrom wird im darauf folgenden Zyklon in die flüssige Phase, welche dem Wasservorratsgefäß durch Schwerkraft angetrieben zufließt, und dem entfeuchteten Trägergasstrom getrennt. Dieser wird im Kompressor verdichtet und somit ist der Kreislauf geschlossen.

Für die Temperaturverläufe gilt folgendes: Bei der Entladereaktion haben zu Beginn die feste und die gasförmige Phase dieselbe Temperatur.

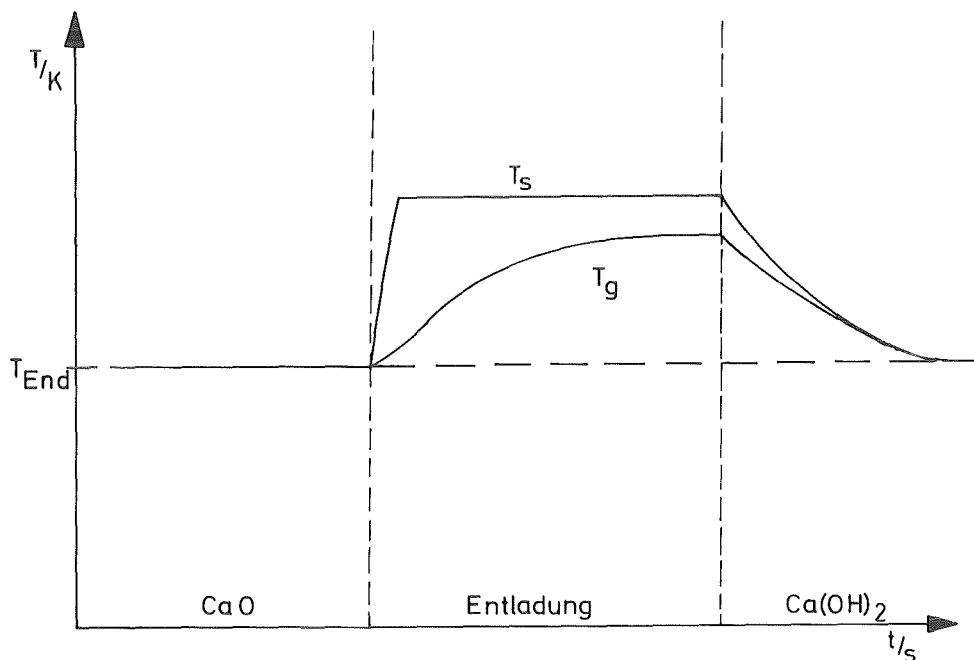


Abb. 5.2-2: Theoretischer Temperaturverlauf bei der Entladereaktion

Theoretisch würde - ohne Berücksichtigung der im Versuchskreislauf gespeicherten Wärme - bei konstanter Gaseintrittstemperatur die Temperatur der Pulvermischung mit der Aufnahme des Wassers ansteigen und die Wärme würde an das kühlende Gas entsprechend der Wärmeübergangskoeffizienten abgegeben (Abb. 5.2-2). Nach der Einspritzphase würden die Teilchen nur noch gekühlt und ihre Temperatur würde sich der des Gases annähern.

Bei den durchgeführten Versuchen wird die elektrische Heizung am Ende der Beladephase abgeschaltet. Danach kühlt der Gasstrom die Teststrecke, d.h. die von der Beladereaktion zur Aufheizung herführende Wärme in der Isolation wird an das Gas abgegeben. Dadurch

ergibt sich für die Gaseintrittstemperatur ein absinkender Zeitverlauf (Abb. 5.2-3). Zur Entladung wird dem Trägergas Wasser zugemischt, welches entsprechend den herrschenden Temperaturen als Dampf in den Reaktionsbehälter eintritt.

Die Temperatur der Partikel steigt entsprechend der durch chemische Umsetzung frei werdenden Energie, die an das kühlende Trägergas übertragen wird. Die gestrichelte Linie ist der denkbare Verlauf ohne Reaktion.

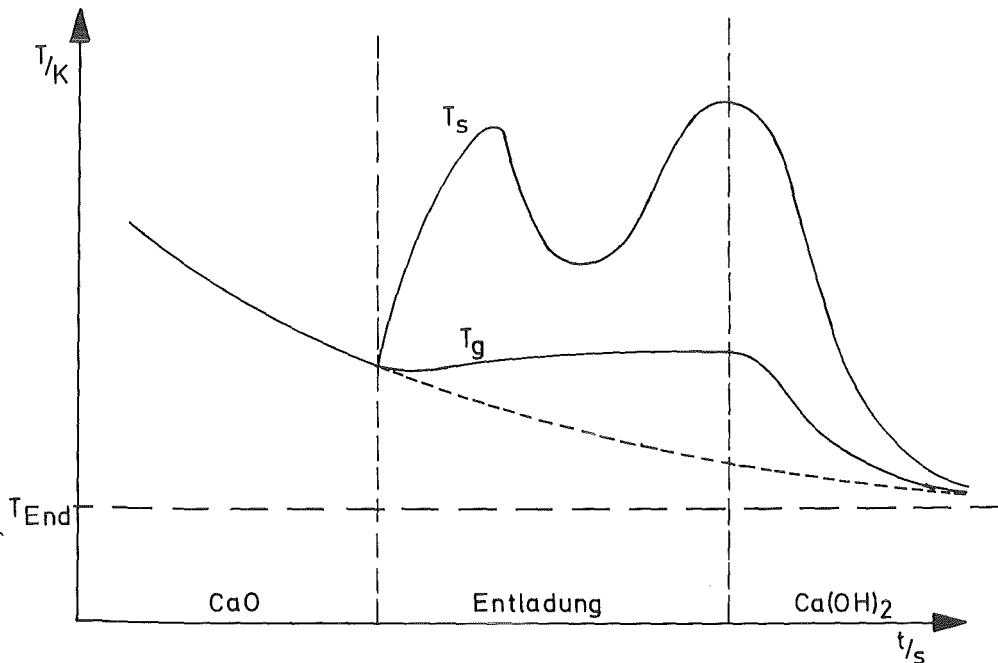


Abb. 5.2-3: Entladung unter realen Bedingungen

Die beiden Peaks im Temperatursignal des Pulvers (Abb.5.2.3) könnten durch "channeling" hervorgerufen werden /28/. Da das Pulver sehr fein ist und entsprechend dem Dichteunterschied zwischen Gas und Partikel, der Gasgeschwindigkeit und der durchschnittlichen Partikelgröße gerade unter der Fluidisierungsgrenze für poröse Schüttungen liegt, /29,30/ ergeben sich feine "Strömungskanäle" in der Schüttung (Abb.5.2-4). Zur Veranschaulichung kann man das feine Wurzelgeflecht einer Topfpflanze als Beispiel nehmen. Bei der Vorwärtsreaktion (Entladereaktion) kann man sagen, daß die Kanäle vom Trägergas durchströmt werden. Beim Einspritzen des Wassers reagiert die erste Schicht der Kanalwandung solange, bis entweder kein Wasser mehr kommt oder durch die Dichteerniedrigung bei der Konversion von CaO zu $Ca(OH)_2$ der Kanal einfach verstopft wird und die Strömung sich einen neuen Weg suchen muß, der dann ebenfalls, solange die Reaktion möglich ist, verstopft.

Unterstellt man, daß diese "Kanäle" einige Zeit stabil bleiben, ergibt sich bei fortschreitender Reaktion der Kanalwände zum einen ein engerer Strömungsquerschnitt, was eine Expansion der Teilchenphase bewirken kann. Zum anderen wird durch diese reagierte Schicht das Wasser nun beim Vordringen zu ungelöschtem Calciumoxid gehindert, was die Abnahme der Reaktivität und damit die fallende Temperatur veranschaulicht. Durch das vollständige Verstopfen und auch Benetzen der Pulverteilchen steigt der Druckverlust in den Kanälen stark an und es werden vom strömenden Fluid neue Wege gebohrt und es beginnt das "channeling" von neuem, sowie das Anwachsen und Fallen der Temperatur. Dies geschieht solange, bis alles Calciumhydroxid zu Calciumoxid geworden ist. In einigen Kanälen kann die "Wandung" (d.h. die reagierende Schicht) so heiß werden, daß direkt benachbarte, verstopfte Kanäle - bei welchen die Reaktion schon vollständig abgelaufen war - rückreagieren. Dies führte bei einigen Versuchen dazu, daß bei der Entladephase von der Strömung kurzzeitig Energie an das Energiespeichermedium abgegeben wird (siehe Abb.23).

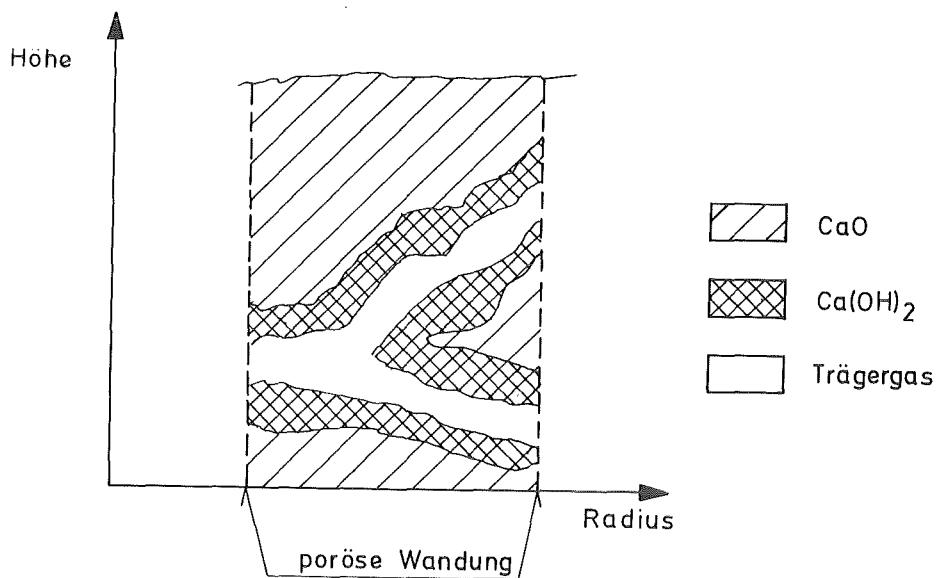


Abb. 5.2-4: Beispiel für "Channeling".

Eine entsprechend des Energiebedarfs und des Temperaturniveaus des Trägergases am Austritt aus dem Energiespeichermedium vorgenommene Einspritzung von Wasser stellt eine weitere, hier nicht verfolgte Entwicklungsstufe dieses Verfahrens dar. Ziel dieser Arbeit ist es jedoch, Parameter für die maximalen Löschraten zu finden.

5.3 Energiespeicher- und Energiefreisetzungsraten

Zuerst wird die Darstellung der Energie - berechnet aus Stoffströmen, Temperatur- und Druckmessungen von ESEK-Experimenten - anhand des ausführlich behandelten Versuchs vorgeführt; d. h. die chemisch reagierende Energiemenge wird aus einer Gesamtenergiebilanz am Reaktionsbehälter ermittelt (siehe Anhang A1.1).

Parallel dazu gibt es noch den Weg über das vom Pulver aufgenommene oder abgegebene Wasser - getrennt nach chemisch gebundener und adsorbierter Menge - den chemischen Energieinhalt der Speichermasse zu bestimmen.

Beide Wege werden dargestellt und miteinander verglichen (Tabelle 5 und 6).

5.3.1 Energiebilanz der Strömung

Für die in Anhang A1.1 gegebene Herleitung der Energiebilanz sind die einzelnen Energiebeiträge in Diagrammen für den Versuch VO34 ausführlich und beispielhaft aufgeführt. Für die anderen Versuche werden nur die Energiebeiträge in zusammenfassenden Diagrammen dargestellt. In Abbildung 23 ist die Energiedifferenz (örtlich) zwischen Ein- und Ausgang des Reaktionsbehälters der gasförmigen Stoffe (Stickstoff und Wasserdampf) aufgetragen. Positiv heißt die Richtung, in der von der Strömung Energie an den Einsatz im Reaktionsbehälter geliefert wird und umgekehrt. Man sieht, daß in der ersten Hälfte des Diagramms Energie an das Pulver übertragen wird. Im zweiten Teil (negativ) erhält die Strömung Energie vom Reaktionsbehälter oder vom Energiespeichermedium. Die Spitze im rechten Teil der Abb. 23 wird durch den im vorhergehenden Abschnitt 5.2 beschriebenen Channelling-Effekt verursacht.

Im nachfolgenden Diagramm (Abb.24) ist die durch Verdampfung oder Kondensation von Wasser gebildete Bilanz (örtlich) gezeigt. Diese ist nur groß beim Einspritzen des Wassers für die Vorwärtsreaktion (Peak nach unten in der zweiten Hälfte). Am Anfang der Beladung und am Ende der Entladung werden jeweils geringe Mengen Restwasser im Pulver verdampfen. In diesem Diagramm sind noch alle Energien enthalten, die durch Kondensation und Verdampfung von Wasser irgendwo im Versuchskreislauf außerhalb des Reaktions- und des Wasservorratsbehälters erzeugt oder verbraucht wurden. Da die Menge des Wasserdampfs über die Konzentration des Massenstromes ermittelt wird, können Fehler in den Feuchte- und Massendurchsatzmessungen dieses Ergebnis ebenfalls beeinflussen. Außerdem gibt es in der Strömung noch Anteile flüssigen Wassers, welche der Vollständigkeit halber mitberechnet werden (Abb. 25). Zählt man von Abbildung 23 bis 25 die Energiebeiträge zusammen, so erhält man die Energiedifferenz der ein- und austretenden Massenströme am Reaktionsbehälter (Abb.26).

5.3.2 Energiebilanz des Einsatzes im Reaktionsbehälter

Im Einsatz des Reaktionsbehälters befinden sich je nach Reaktionszustand 0.76 kg Calciumoxid bzw. 1. kg Calciumhydroxid. Diese Pulvermenge wird bei der Rückreaktion (Beladung) zuerst erwärmt. Die dafür je Zeitschritt benötigte Energiemenge wird von der Strömung bereitgestellt oder umgekehrt. Jedoch befinden sich im Einsatz des Reaktionsbehälters nicht nur die Partikel des Energiespeichermediums. Der Einsatz selbst stellt eine Masse dar, deren innere Teile von der Strömung ebenfalls geheizt oder gekühlt werden. Dasselbe geschieht mit der Stahlstruktur an der Ausströmung aus der Partikelphase. Die in der Partikelschüttung sich befindende Gasmasse erfährt ebenso eine Änderung ihrer Energie. Sämtliche Energiebeiträge der Schüttung - natürlich ohne die chemische Reaktionsenergie - sind in Abbildung 27 zusammengezählt. Auch hier heißt positiv die Richtung, in der von der Strömung Energie an den Einsatz geliefert wird und umgekehrt.

5.3.3 Energiebilanz des reagierenden Energiespeichermediums

Wird die pro Ortsschritt der ein- und austretenden Massenströme geänderte Energiemenge an das sich im betrachteten Zeitschritt im Einsatz befindliche Gut übertragen, stimmt die Bilanz nur solange bis keine chemische Reaktion auftritt. Diese stellt idealerweise die einzige Störung dar. Fehler in der Bilanz können auch durch die Kondensation und Verdampfung von Wasser im Kreislauf außerhalb des Reaktions- und des Wasservorratsbehälters entstehen. Da der Wasserdampfmengenstrom über Massendurchsatz und Feuchteanteil sowie Wasserstand des Vorratsbehälters ermittelt wird, ergeben kleine Meßfehler oder Speichereffekte irgendwo im Kreislauf nicht zu korrigierende Abweichungen in den Diagrammen. Einerseits wird das wirkliche Nullniveau verschoben, andererseits werden bei Größen, die laufend mit der Versuchsdauer aufintegriert werden, die Fehler mitgeschleppt und zum Teil weiter summiert.

Die nach dem chemischen Energiebeitrag aufgelöste Gesamtenergiebilanz wird aus Energiewerten von Abbildung 26 minus den entsprechenden Werten aus Abbildung 27 gewonnen (Abb.28). In Abb. 28 sieht man im ersten Teil (Beladereaktion) den von der Energiespeichermasse aufgenommenen positiven, niederen und langgezogenen "Energiebauch". Die Vorwärtsreaktion (Entladung) ist durch die zwei großen negativen Peaks dargestellt. Diese Peaks entsprechen den zwei Temperaturpeaks in der Schüttung (s. Abb. 5.2-2). Insgesamt ist die Entladereaktion von erheblichen kürzerer Dauer und betragsmäßig höher.

Die Flächen unter dem "Bauch" und unter den "Peaks" sollten idealerweise gleich groß sein und die chemisch gebundene oder freigesetzte Energiemenge darstellen. Die Integration der Kurve in Abb. 28 ergibt den Energieinhalt zu jedem Zeitpunkt (Abb. 29). Die Steigung während der Beladephase ergibt die Energiespeicherrate, während die Neigung der Kurve während der Entladephase die Energie-Lieferrate anzeigt (gestrichelte Bereiche).

Abb. 30 zeigt den Dissoziationsdruck minus dem gerechneten Wasserdampfdruck im Reaktionsbehälter (siehe Anhang A2.4) über die Zeit aufgetragen. Der Dissoziationsdruck wird aus der gemessenen Temperatur im Reaktionsbehälter und aus Gleichung 3.1-15 gewonnen. Die Abweichung zwischen dem Nullpunkt der Kurve des Dissoziationsdrucks aus Abb.7 (Gleichung 3.1-15) minus dem aktuellen Wasserdampfpartialdruck (durchgezogene Linie) und dem Nullpunkt aus Versuch VO34 (strichpunktierte Linie) in Abbildung beträgt $\approx 0,8 \cdot 10^{-2}$ MPa und ist somit kleiner als die Streuung der experimentellen Daten aus der Literatur (Abb.7). Aus Abb. 30 kann man die Zeitspannen entnehmen, zu denen die Rück- oder Vorwärtsreaktion möglich ist. Die Reaktion erfolgt nur, wenn überhaupt Stoffe zur chemischen Reaktion in der gewünschten Richtung vorhanden sind und die Reaktionsbedingungen es zulassen. D. h. im "Energiebauch" muß möglichst Calciumhydroxid vorliegen und Abb. 30 einen positiven Wert zeigen. Beim "Energiepeak" sollte die Temperatur möglichst niedrig sein, nur Calciumoxid vorliegen und genügend Wasser zum Reagieren geliefert werden. An den Stellen, an denen nach Abbildung 30 Rück- oder Vorwärtsreaktionsbedingungen vorliegen, wurde die Steigung der Kurve der Abbildung 29 ermittelt, welche die jeweilige Vor- oder Rückreaktionsleistung darstellt. Diese Werte (Energie-Speicher- rate bzw. Energie-Lieferrate) wurden auch in Tabelle 5 eingetragen.

5.3.4 Wassermassenbilanz

Der aus den Blenden- und Feuchtemessungen bekannte Wasserdampfstrom (Anhang A2.4) wird mit der je nach Betriebszustand zusätzlich eingespritzten Wassermenge aufintegriert. Dadurch erhält man die gesamte in den Reaktionsbehälter eintretende Wassermenge. Dergleichen wird mit dem austretenden Wasser-Massenstrom verfahren. In einem Auswerteschritt werden diese zwei Massenintegrale ermittelt und die Differenz abgespeichert. Somit erhält man eine Datei mit den Wasserinhalten des Reaktionsbehälters zu jedem Zeitpunkt. Aus dieser Datei läßt sich der maximale und minimale Wasserinhalt im Einsatz des Reaktionsbehälters bestimmen. Beim Minimum liegt nur Calciumoxid vor. Daraus läßt sich mit dem Anfangswert des Wasserinhalts und

der maximal chemisch bindbaren Wassermenge die bei Versuchsbeginn adsorbierte Wassermasse ermitteln. Bei der Aufheizphase verdampft das adsorbierte Wasser. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung setzt die Rückreaktion ein und chemisch gebundenes Wasser wird frei. Für die Auswertung wird die maximal chemisch bindbare Wassermenge durch die maximal im Reaktionsbehälter bei Rückreaktionsbeginn sich befindende Wassermenge geteilt. Dieser Faktor wird mit der Wasseränderung des Reaktionsbehälters multipliziert. Dies ist der chemisch gebundene Anteil. Der Rest wird vom Energiespeichermedium adsorbiert. Der zeitliche Verlauf der chemisch gebundenen Wassermenge ist in Abb. 31 für Versuch VO34 dargestellt. Wird diese Größe normiert auf die stöchiometrische Wassermenge, erhält man den Reaktionsparameter (Reaktionsgrad) (Bild 32). Dieser ist Null, wenn nur Calciumoxid vorliegt. Sein Wert beträgt Eins bei ausschließlichem Vorliegen von Calciumhydroxid. Die zeitliche Ableitung dieser Kurve, multipliziert mit der Anzahl der maximal reaktionsfähigen Mole, ergibt eine zeitliche Reaktionsratenverteilung (Abb. 33). An dieser kann man die Rückreaktionsgeschwindigkeit (negativer "Energiebauch") und die Umsetzungsgeschwindigkeit bei der Vorwärtsreaktion (Energiepeak) ablesen. Diese Werte sind auch in Tabelle 5 getrennt nach Vor- und Rückreaktion aufgeführt und werden im folgenden Abschnitt ausführlich besprochen.

5.3.5 Reaktionsgeschwindigkeit bei dem Beladeprozess

Tabelle 5 zeigt die maximal reagierenden Molenströme, d. h. die Reaktionsrate, bei der Beladereaktion für vier Versuche. Mit dem Molenstrom läßt sich auch der bei der Rückreaktion anfallende Wasserstrom und die Reaktionszeit bestimmen. Ebenfalls gezeigt sind die maximale Temperatur in der Pulverschüttung und der Reaktionsgrad bei dem Beladeprozess. Diese Ergebnisse zeigen, daß für Temperaturen größer oder gleich 450°C der Reaktionsgrad bei wiederholten Zyklen mindestens 95% beträgt. Dies stimmt mit Werten aus der Literatur überein /8/. Für den Zeitverlauf wurden die maximalen Werte des reagierenden Molenstroms und der Schüttungstemperatur als charakterisierende Werte für jeden Versuch gewählt.

Dies war erforderlich, weil bei den Beladeversuchen die Temperatur der Schüttung nicht konstant war.

Tabelle 5 zeigt die maximalen Energiespeicherraten, die mit zwei verschiedenen Auswertemethoden ermittelt wurden. Die Energiespeicherraten $L_{Temp.}$ wurden mittels der Energiebilanz der Schüttung berechnet. Hier wurde von den gemessenen Werten der Temperatur und den dazugehörenden Gasmassendurchsätzen ausgegangen. Die Energiespeicherraten L_{H_2O} wurden aus der Wassermassenbilanz ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen $L_{Temp.}$ und L_{H_2O} ist gut.

Abb. 34 zeigt die Energiespeicherraten für alle durchgeführten Versuche in Abhängigkeit von Schüttungstemperatur und Gasmassendurchsatz. Aus dem Diagramm ist klar zu erkennen, daß die Ladereaktionsgeschwindigkeit unabhängig von dem Gasmassendurchsatz ist, und daß sie, wie erwartet, nur von der Schüttungstemperatur abhängt. Die experimentellen Daten lassen sich für den Temperaturbereich $540 \leq T_{S_{Max}} \leq 850$ K durch folgende Gleichung korrelieren:

$$L \left[\frac{W}{kg \text{ Ca (OH)}_2} \right] = a_0 + a_1 \cdot T_{S_{max}} [K] + a_2 \cdot T_{S_{max}} [K]^2 + a_3 \cdot T_{S_{max}} [K]^3$$

mit

$$a_0 = - 0.2527 \cdot 10^{+2} \qquad a_2 = - 0.2024 \cdot 10^{-2}$$
$$a_1 = 0.6900 \cdot 10^0 \qquad a_3 = 0.1766 \cdot 10^{-5}$$

Die Gasmassendurchsätze lagen im Bereich $3,3 \cdot 10^{-3} < \text{kg/s} < 0,49 \cdot 10^{-3}$ kg/s. Die mittlere Streuung zwischen Gleichung 5.3.5-1 und den Meßwerten beträgt 20.3%.

5.3.6 Reaktionsgeschwindigkeit beim Entladeprozeß

Tabelle 6 zeigt den reagierenden Molenstrom und die reagierende Wassermenge bei der Entladereaktion für vier Versuche. Die Reaktionszeiten sind um eine Größenordnung kürzer als beim Beladeprozeß. Während dieser kurzen Zeit ist die Reaktionsrate praktisch konstant (Abb. 33). In Tabelle 6 sind der Gasmassendurchsatz und die Wassereinspritzrate ebenfalls aufgelistet. Diese Rate lag 1.8 bis 4.5-mal höher als die reagierende Wassermenge.

Weiterhin zeigt sich (Tabelle 6), daß die mit den zwei verschiedenen Auswertemethoden berechneten Energielieferraten gut übereinstimmen. Abb. 35 zeigt die Energie-Lieferraten für alle Versuche in Abhängigkeit von Gasmassendurchsatz und Wassereinspritzrate.

Tabelle 5 Vergleich der Energiespeicherraten berechnet aus Wasserhaushalt-, Temperatur- und Durchsatzmessungen

Rückreaktion (Beladeprozess) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \leftarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta H$								
Versuch	maximal reagierender Molenstrom	maximale H_2O Erzeugungsrate	Reaktionszeit	maximale Pulvertemperatur	maximale Energiespeicherrate			Reaktionsgrad
	\dot{n}	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	t	T_{Smax}	Wasserstand	Temp. Messung	Gleichung 5.3.5-1	
	10^{-3} mol/s	10^{-5} kg/s	$10^3 \cdot \text{s}$	K	$L_{\text{H}_2\text{O}}$	$L_{\text{Temp.}}$	L	XR
					$\frac{W}{\text{kg Ca}(\text{OH})_2}$	$\frac{W}{\text{kg Ca}(\text{OH})_2}$	$\frac{W}{\text{kg Ca}(\text{OH})_2}$	%
V034	0.63	1.13	38	733	64.0	73.8	88.5	100
V037	0.61	1.10	64	619	64.0	55.6	45.2	90
V044	1.71	3.08	15	833	171	195	166	100
V047	2.09	3.76	18	855	209	202	189	90

Tabelle 6 Vergleich der Energielieferraten berechnet aus Wasserhaushalt-, Temperatur- und Durchsatzmessungen

Vorwärtsreaktion (Entladeprozeß) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \Delta\text{H}$								
Versuch	reagierender Molenstrom	reagierende Wassermenge	Reaktionszeit	Gasmassendurchsatz	Wassereinspritzrate	Energielieferrate		
						Wasserstand	Temp. Messung	Gleichung 5.3.6-1
	\dot{n}	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	t	\dot{m}	$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	$L_{\text{H}_2\text{O}}$	$L_{\text{Temp.}}$	L
	10^{-3} mol/s	10^{-4} kg/s	10^3 s	10^{-2} kg/s	10^{-4} kg/s	$\frac{W}{\text{kg Ca}(\text{OH})_2}$	$\frac{W}{\text{kg Ca}(\text{OH})_2}$	$\frac{W}{\text{kg Ca}(\text{OH})_2}$
V034	4.26	0.77	4.7	0.45	3.6	457	570	325
V037	6.52	1.17	3.1	0.50	7.2	697	1130	829
V044	10.07	1.93	2.2	0.60	9.0	1150	1185	1147
V047	10.32	1.86	2.2	0.52	9.0	1112	1310	1147

Aus dem Diagramm geht hervor, daß die Energie-Lieferraten mit der Wassereinspritzrate steigen. Der Einfluß des Gasmassendurchsatzes ist nicht so deutlich.

Die experimentellen Daten lassen sich für $3.8 \times 10^{-3} \leq \dot{m} \leq 6.0 \times 10^{-3}$ kg/s und $0.18 \times 10^{-3} \leq \dot{m}_{H_2O} \leq 0.99 \times 10^{-3}$ kg/s durch folgende Gleichung korrelieren:

$$L \left[\frac{W}{kg_{Ca(OH)_2}} \right] = 0.655 \cdot 10^6 \dot{m}_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right] + 0.6827 \cdot 10^9 \cdot \dot{m}_{H_2O} \left[\frac{kg}{s} \right]^2 \quad 5.3.6-1$$

Die mittlere Streuung ($\bar{\sigma}$) zwischen Gleichung 5.3.6-1 und den Meßwerten beträgt 23.7%.

5.4 Reibungsverluste im Einsatz des Reaktionsbehälters

Für die Auslegung einer technischen Energiespeicheranlage sind die Reibungsverluste in der Schüttung von erheblicher Bedeutung. Darum sollen sie im folgenden abgeschätzt werden.

Der Druckverlustverlauf im Einsatz (in der Pulverschüttung) des Reaktionsbehälters ist für alle Versuch ähnlich (s. z.B. Abb.36 für Versuch 034). Zu Beginn des Versuchs steigt der Druckverlust durch die Pulverschüttung, weil bei steigender Temperatur die Zähigkeit von Gasen zunimmt. Durch die Verdampfung des an den Partikeln adsorbierten Wassers und vor allem durch das Entstehen von Calciumoxid während der Beladephase verringert sich der Druckverlust. Der Grund ist, daß Calciumoxid eine höhere Dichte als Calciumhydroxid hat und damit die Porosität der Schüttung während der Beladephase zunimmt. Während und nach dem Wassereinspritzen erhöht sich der Druckverlust durch die Dichteerniedrigung des Pulvers und die teilweise Benetzung durch Anlagerung von Wasser.

Die gemessenen Druckverluste werden nun mit Werten aus der Literatur verglichen. Dazu wird die Arbeit von Ergun /31/ zugrunde gelegt. Abb. 37 zeigt den zeitlichen Verlauf des Reibungsbeiwerts nach der Definition von Ergun (Gl. A1.2-9) für Versuch O34 mit der Annahme, daß die Partikel glatt, sphärisch und mit einem konstanten Durchmesser von $11,8 \times 10^{-6}$ m sind (s. auch Anhang A1.2). Dieser Wert entspricht dem mittleren Teilchendurchmesser des verwendeten Calciumhydroxid vor den Versuchen. Abb. 38 zeigt das Verhältnis des so erhaltenen experimentellen Reibungsbeiwerts zu dem Reibungsbeiwert aus der Ergun-Korrelation (Gl. A1.2-2). Dieses Verhältnis ist, besonders während der Wassereinspritzphase viel höher als eins. Abb. 39 zeigt den zeitlichen Verlauf der Teilchenreynoldszahl für Versuch VO34 gebildet mit dem konstanten Teilchendurchmesser von $11,8 \times 10^{-6}$ m.

Für runde und glatte Kugeln mit einer Durchmesser von $11,8 \times 10^{-6}$ m erhält man mit der maximalen Dichte für Calciumhydroxid eine spezifische Oberfläche von $227 \text{ m}^2/\text{kg}$ und für Calciumoxid $150 \text{ m}^2/\text{kg}$. In der Literatur findet man für Calciumoxid einen - unter ähnlichen Bedingungen wie im Versuchsbetrieb (5 Stunden Dehydrierung bei 500°C) gewonnenen - maximalen Wert von $28 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ und für Calciumhydroxid $19 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ /12/. Aus diesen Werten läßt sich mit dem Reaktionsparameter XR ($\text{XR} = 1 \hat{=} 100\% \text{ Ca(OH)}_2$) eine der chemischen Zusammensetzung entsprechende maximale spezifische Oberfläche der Schüttung bilden:

$$S_{\text{max}} = (28000 - 9000 \cdot \text{XR}) \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \quad 5.4-1$$

Abb. 40 zeigt den zeitlichen Verlauf des Reibungsbeiwertes für Versuch O34 berechnet mit der Annahme, daß die Partikeloberfläche von Gleichung 5.4-1 gegeben ist. Die Werte sind um zwei Größenordnungen kleiner als die für glatte Teilchenoberflächen. Somit ist das Verhältnis des experimentellen zum berechneten Reibungsbeiwert viel kleiner als eins (Abb.41).

Die Oberfläche berechnet mit Gleichung 5.4-1 berücksichtigt auch Poren, die weit in das Innere der Teilchen reichen und sehr viel Oberflächen bilden. Diese innere Oberfläche trägt aber nichts zur Reibung der Strömung an den Partikeln bei. Daraus ergibt sich die Definition eines Formfaktors S_F . Damit wird die für die Strömungsverluste relevante spezifische Oberfläche $S_F \cdot S_{\max}$ gebildet. Abb. 42 und 43 zeigen die Reibungsbeiwerte für Versuch 034 gebildet mit $S_F=0.04$. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten ist viel besser als in den zwei vorher betrachteten Fällen.

Tabelle 7 zeigt eine zusammenfassende Darstellung des Verhältnisses der berechneten zu den gemessenen Reibungsbeiwerten. Die Tabelle zeigt die über alle Versuche gemittelten Werte und die maximalen Werte dieses Verhältnisses. Bei der Abkühlungsphase, d.h. Strömung durch eine trockene Partikelschüttung ohne chemische Reaktion, hat man Bedingungen, die am besten denen entsprechen, für die die Ergun-Gleichung gewonnen wurde. Idealerweise sollte das Verhältnis zwischen berechneten und gemessenen Reibungsbeiwerten für die Abkühlungsphase bei Eins liegen. Indem die maximale Oberfläche durch einen Faktor verkleinert wird, kann man in die Nähe des idealen Wertes gelangen. Auswertungsrechnungen mit $S_F=0.04$, also 4% der maximalen Oberfläche (CaO), ergaben den Wert 0.9 für das Verhältnis der Reibungsbeiwerte für die Abkühlphase.

Um die Druckverluste abzuschätzen, kann man die Gleichungen A1.2-9 (Experiment) und A1.2-2 (Theorie) miteinander teilen und gleich dem Faktor F setzen. Dieser Faktor ist das Verhältnis der Reibungsbeiwerte und in Tabelle 7 als Mittelwert einzelner Berechnungsarten und Betriebszuständen aufgelistet. Löst man die oben erklärte Gleichung nach dem Druckverlust auf, erhält man:

$$\Delta P = F \left(\Delta \rho \cdot \frac{\rho \cdot U^2}{D_h} \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3} \right) \cdot \left(1.75 + 150 \cdot \frac{v}{U \cdot D_h} (1-\epsilon) \right) \quad 5.4-1$$

mit $U = \frac{\dot{m}}{\rho \cdot A}$

Tabelle 7 Zusammenfassende Darstellung der Wasserbeladung der Strömung, des Verhältnisses der berechneten zu den gemessenen Reibungsbeiwerten und den dazugehörigen Teilchenreynoldszahlen in Abhängigkeit vom Betriebszustand.

Oberfläche		glatt			rau ($S=S_{\max}$)			rau, reduziert ($S=0.04 \cdot S_{\max}$)		
Phase	Kenngrößen	$\overline{\left(\frac{f_{KE}}{f_{Kc}}\right)}$	$\left(\frac{f_{KE}}{f_{Kc}}\right)_{\max}$	$\overline{\left(\frac{Re}{1-\epsilon}\right)}$	$\overline{\left(\frac{f_{KE}}{f_{Kc}}\right)}$	$\left(\frac{f_{KE}}{f_{Kc}}\right)_{\max}$	$\overline{\left(\frac{Re}{1-\epsilon}\right)}$	$\overline{\left(\frac{f_{KE}}{f_{Kc}}\right)}$	$\left(\frac{f_{KE}}{f_{Kc}}\right)_{\max}$	$\overline{\left(\frac{Re}{1-\epsilon}\right)}$
	$\bar{\gamma}$ %									
Aufheizphase	4.8	27	60	0.22	0.002	0.003	0.0024	1.29	2	0.060
Rückreaktion $Ca(OH)_2 \rightarrow H_2O + CaO$	1.1	36	100	0.23	0.0014	0.004	0.0018	0.73	2.5	0.046
Abkühlung	1.8	25	70	0.31	0.0014	0.005	0.0019	0.91	3	0.048
Einspritzung $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$	14.5	149	400	0.39	0.0063	0.0185	0.0039	4.06	12.5	0.099
Auskühlung	4.6	33	80	0.28	0.0023	0.006	0.0033	1.44	4	0.087

und
$$D_h = \frac{6 \cdot A \cdot \Delta l (1 - \epsilon)}{S_F \cdot S_{\max} (0.76 + 0.24XR)}$$

sowie
$$S_{\max} = (28000 - 9000 \cdot XR).$$

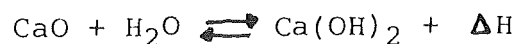
Für glatte Teilchenoberflächen setzt man für D_h den mittleren Teilchendurchmesser ein. Für die maximalen Oberflächen ist S_F gleich Eins. Bei den reduzierten Oberflächen wird $S_F=0.04$ gesetzt. Des weiteren kann man aus Tabelle 7 das durch die Oberflächenermittlung festgelegte Betriebsreibungszahlverhältnis ablesen und damit den Betriebsdruckverlust für eine Auslegung erhalten. Mit den maximalen Verhältnissen lassen sich Sicherheitszuschläge bilden. So lautet zum Beispiel für die rauhen reduzierten Oberflächen ($S_F=0.04$) der Betriebsfaktor $F=4.06$ und der maximale überhöhte Wert $F_{\max}=12.5$.

6. Abschließende Bemerkungen und Ausblick

Ein besonderes Kennzeichen einer auf die Zukunft ausgerichteten Energiepolitik ist die Schonung oder auch Substitution der fossilen Brennstoffe durch Kernkraft, Solarenergie etc. Solche Stoffe sind im wesentlichen Kohle, Erdöl und Erdgas. Das heißt Kohlenstoffverbindungen müssen eingespart werden, die für die chemische Industrie eine vielfach genutzte, jedoch nicht substituierbare Rohstoffquelle sind.

Zum ökonomischen Umgang mit Energie werden in fast allen Bereichen der Technik Energiespeicher eingesetzt. Bei der Speicherung von Wärmeenergie ist z.B. bei Warmwasser- und Latentwärmespeichern (Salzschmelzen, Kristallisationsenergie) immer ein Wärmeverlust während der Speicherzeit infolge Wärmeleitung durch die Isolation an die Umgebung vorhanden.

Diese Verluste treten, abgesehen von Wärmeverlusten bei der Be- und Entladung, bei einer Energiespeicherung mittels Wärmetönung (ΔH) einer chemischen Reaktion nicht auf. Einen solchen Prozeß mit einer einfachen Reaktionskinetik stellt das System Calciumoxid (CaO)/Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dar:



Dieses System wurde in der vorliegenden Arbeit eingehend experimentell untersucht. Es hat eine gute Umweltverträglichkeit und eine fast 100%-ige Konversionsrate. Die Einsatzstoffe dazu sind überall verfügbar und preiswert. Der technische Aufwand zur Herstellung der Speichermasse ist gering.

Obige chemische Gleichung stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar. Bei hinreichend langen Zeiträumen und einem von der Umgebung abgeschlossenen Behälter stellt sich ein Dreiphasengleichgewicht mit einem Freiheitsgrad ein. Wird z.B. die Temperatur erhöht, so stellt sich ein höherer Wasserdampfdruck bei Erreichen des Dissoziationsgleichgewichts ein. Das Vorliegen eines genügend

großen Abstandes von der Gleichgewichtslinie ergibt eindeutige Reaktionsrichtungen und bestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten.

Für den Versuchsbetrieb befinden sich die festen Stoffe (CaO , Ca(OH)_2) in Pulverform zwischen zwei Sieben. Die Wasserdampf- und Wasserströme sowie Energiezu- und abfuhr werden durch einen Inertgasstrom (hier Stickstoff) bewirkt.

Beim Löschen (Vorwärtsreaktion) oder auch Entladephase wird Wasser zum Calciumoxid mittels eines Inertgasstromes (Stickstoff) hintransportiert. Das Wasser reagiert mit dem Calciumoxid unter Wärmeabgabe (ΔH) zu Calciumhydroxid. Wenn die entstehende Wärme genügend schnell abgeführt wird und somit die Dissoziationsgleichgewichtslinie nicht erreicht wird, findet die Vorwärtsreaktion solange statt, bis bei Wasserüberschuß alles Calciumoxid zu Calciumhydroxid umgesetzt ist.

Zum Brennen (Rückreaktion), d.h. bei der Beladephase, wird der entfeuchtete und heiße Inertgasstrom ($T \geq 450^\circ\text{C}$) durch die Pulverschicht geblasen. Dabei wird unter Wärmeaufnahme solange vom Calciumhydroxid Wasser abgegeben, bis die gesamte Energiespeichermasse dehydriert ist. Temperaturen $>450^\circ\text{C}$ wurden z.B. mit optimierten konzentrierenden Solarkollektoren in der KFA Jülich erreicht /1/

Diese Arbeit stellt einen Entwicklungsschritt zur Wärmespeicherung zwischen einem kleinen Laborversuch und einer großen Pilotanlage dar.

Eine Variation der Geometrie des Einsatzes im Reaktionsbehälter ist denkbar (z.B. einfache Schichten, sich verjüngende Geometrien), was eine Optimierung des Fertigungsaufwands und der Reibungsdruckverluste sowie der Energiewechselraten ermöglichte.

Neben der erstmaligen Demonstration des vorstehend beschriebenen technischen Prinzips wurde in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß der Reaktionsgrad für die Speicher-Reaktion (Beladung) etwa $90 \div 100\%$ ist. Bei der Entladereaktion beträgt der Reaktionsgrad 100%. Die Speicherreaktion kann außerdem beliebig oft wiederholt werden. Dabei wurde gezeigt, daß bei entsprechendem Aufbau des Reaktionsbehälters das Speichermedium ($\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$) seine Körnung beibehält.

Der Wirkungsgrad für ein Energie-Speichersystem mit $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Energiespeichermedium kann 43% betragen (Abb. 3.1-1).

Aus den untersuchten Reaktionsbedingungen, d. h. Rück- und Vorwärtsreaktion oder Be- und Entladezyklus wurden die Druckverlust-Beziehungen / (Tabelle 7), (Gleichung 5.4-1)/ sowie die Korrelation für die Lieferraten / (Abb.35), (Gleichung 5.3.5-1)/ und die Energie-Speicherraten / (Abb.34), (Gleichung 5.3.6-1)/ für die spezielle Geometrie der Pulverschüttung in einem weiteren Parameter-Bereich ermittelt und angegeben.

Daraus lassen sich sowohl optimale Betriebspunkte für den Betrieb als auch die Auslegungsdaten zukünftiger Anlagen zur Energie-Speicherung mit dem System $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ableiten.

Literatur

- /1/ R.Uhlemann
Entwicklung und Erprobung einer Experimentieranlage zur Erzeugung solarer Hochtemperaturwärme (800°C - 1000°C) für die Untersuchung der Energiespeicherung in reversiblen thermochemischen Prozessen.
ISSN 0366-0885, Jül 1700 (1981)
- /2/ H.Reuther and G.M. Lohnert
Advantages of going modular in HTR's
Nuclear Engineering and Design 78, 129-136 (1984)
- /3/ G. Schöll
Warmwasser-Großwärmespeicher
VDI-Berichte 223, Speichersysteme für Sekundärenergie, Verträge der VDI-Tagung Stuttgart 1984, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1984
- /4/ R.W. Mar, T.T. Bramlette
Thermochemical energy storage systems - a review
SAND 77-8051 (1978)
- /5/ T.T. Bramlette
Recent advances in thermochemical energy storage and transport.
Proceedings of the 13th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, San Diego, 2, 928-934, (1978)
- /6/ W.E. Wentworth, E. Chen
Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy
Solar energy, 18, 205-214 (1976)
- /7/ G. Wettermark, B. Carlsson, H. Stymne
Storage of heat - a survey of efforts and possibilities
Swedish Council for Building Research, Stockholm, Schweden, ISBN 91-540-2955-4 (1979)

- /8/ Rockwell International
Solar energy storage by reversible chemical processes, final
report.
SAND79-8199 (1980)
- /9/ G. Ervin
Solar heat storage using chemical reactions.
J. of Solid State Chemistry, 22, 51-61 (1977)
- /10/ Gmelins Handbuch
Calciumoxid/Calciumhydroxid
Teil B, Lieferung 1-2, 28, 278-317 (1956/57).
- /11/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Kalk
4. Auflage, Band 13, 497-508 (1977)
- /12/ D.R. Glasson
Reactivity of lime and related oxides.
I. Production of Calcium-oxide.
J. Appl. Chem., 8, 793-797, (1958)
- /13/ K.W. Ray, F.C. Mathers
Effect of temperature and time of burning upon the properties
of high-calcium lime
Ind. Eng. Chem. 20, 415-419, (1928)
- /14/ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Kalk
3. Auflage, 9. Band, 241-252 (1957)
- /15/ Gmelins Handbuch
Calciumhydroxid
Teil B, Lieferung 1-2, 28, 4959 (1956/57)

- /16/ G. Ervin, D.K. Chung, T.H. Springer
A study of the use of inorganic oxides for solar energy
storage for heating and cooling of buildings.
NSF/RANN/SE/GI-44126/FR/75/2 (1975)
- /17/ J.E. Gillott
Carbonatation of Ca(OH)_2 investigated by thermal and x-ray
defraction methods of analysis
J. Appl. Chem., 17, 185-189, (1967)
- /18/ R. Becker
Theorie der Wärme
Springer Verlag, (1961)
- /19/ I. Barin, O. Knacke
Thermochemical properties of inorganic substances
Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf (1973)
- /20/ K.M. Watson, R.L. Smith
Generalized high pressure properties of gases
National Petroleum News, 1 (1936)
- /21/ W. Dräger
Thermodynamische Untersuchungen am Calciumhydroxid sowie über
die graphische und mechanische Berechnung chemischer
Affinitäten aus thermischen Messungen.
Dissertation an der Friedrich Wilhelm Universität, Berlin
(1914)
- /22/ L.G. Berg, I.S. Rassonskaya
Thermographic method of determination of dissociation
pressure
Chemical Abstracts 52-3497d (1958)

- /23/ J. Johnston
Über die Dissoziationsdrücke einiger Metallhydroxide und
Carbonate
Z. phys. Chemie, 62, 330-358 (1908)
- /24/ Le Chatelier
Extinction et silotage des chaux et ciments.
Arts Chimiques (1887)
- /25/ E. Rabald, H. Bretschneider
Chemische Beständigkeit der Werkstoffe Calciumhydroxid.
Dechema-Werkstoff-Tabelle DWT 369 (1955)
- /26/ E. Rabald, H. Bretschneider
Chemische Beständigkeit der Werkstoffe Calciumoxid
Dechema-Werkstoff-Tablelle DWT 371 (1955)
- /27/ R.L. Anderson, T.G. Kollie
Accuracy of small diameter sheated thermocouples for the core
flow test loop.
Report ORNL-5401, Oak Ridge National Laboratory (1975)
- /28/ J.S.M. Botterill
Fluidized bed behaviour
Fluidized bed, Combustion and Applications, 1-35 (1983)
- /29/ D. Geldart
Types of gas fluidization
Powder Technology, 7, 285-292 (1972)
- /30/ M. Leva, M. Weintraub, M. Grummer, M. Pollchik, H.H. Storch
Fluid flow through packed and fluidized systems
Bureau of Mines, United States Government Printing Office,
Washington, Bulletin 504 (1951)

- /31/ S. Ergun
Fluid flow through packed columns.
Chemical Engineering Progress, 48,2,89-94 (1952)
- /32/ H.D.Baehr
Thermodynamik
Springer Verlag 1966
- /33/ C.Gerthsen, H.O.Kneser, H.Vogel
Physik
ISBN 3-540-06336-6, Springer Verlag (1974)
- /34/ J. Zierep
Grundzüge der Strömungslehre
ISBN 3-7650-2025-7, Braun-Verlag, Karlsruhe (1979)
- /35/ VDI 2040
Berechnungsgrundlagen für die Durchflußmessung mit
Drosselgeräten
VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, (1971)
- /36/ E. Kreyszig
Statistische Methoden und ihre Anwendungen
ISBN 3-525-40717-3, 7. Auflage (1979)
- /37/ T.F. Irvine, P.E. Liley
Steam and gas tables with computer equations.
ISBN 0-12-374080-0, Springer Verlag (1984)
- /38/ R. Finken, R. Moormann
PRIAMUS. Ein Rechenprogramm zur Bestimmung thermophysika-
lischer Stoffwerte von Gasmischungen aus O₂, N₂, CO, CO₂, He,
H₂O, H₂ und CH₄
ISSN 0366-0885, Jül 1916 (1984)

- /39/ R.C. Reid, J.M. Prausnitz, T.K. Sherwood
The properties of gases and liquids.
ISBN 0-07-051790-8, McGraw Hill, 3. edition (1977)
- /40/ O. Redlich, O.N.S. Kwong
The thermodynamics of solutions . An equation of state.
Fugacities of gaseous solutions.
Chem. Rev. 44, R33 (1949)
- /41/ R.A. Svehla
Estimation viscosities and thermal conductivities of gases at
high temperatures.
NASA-TR-R 132 (1962)
- /42/ R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot
Transport Phenomena
John Wiley & Sons, New York (1960)
- /43/ J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird
The molekular theory of gases and liquids
John Wiley & Sons, New York (1954)
- /44/ J.O. Hirschfelder, R.B. Bird, E.L. Spatz
The transport properties of nonpolar gases
J. Chem. Phys. 16, 968 (1948)
- /45/ R.S. Brokaw
Predicting transport properties of dilute gases
Ind. Chem. Proc. Des. Dev. 8, 240 (1969).
- /46/ F. Sass, Ch. Bouchè, A. Leitner
DUBBEL. Taschenbuch für den Maschinenbau
ISBN 3-540-06389-7, 13. Auflage (1974).

Nomenklatur

lateinische Buchstaben:

A	m^2	Querschnitt
C	$J/(kg \cdot K)$	spezifische Wärme
D	m	Durchmesser
E	J	Energie
F	1	zustandsabhängiger Faktor für Reibung
G	J/kg	freie Enthalpie
H	J/kg	Enthalpie
ΔH $\Delta H_{\text{Chem.}}$	J/kg	Reaktionswärme
I	1	Korrekturfaktor
K _p	1	Gleichgewichtskonstante
L	W	Leistung
M	kg/Mol	Molmasse
Nu	1	Nusseltzahl ($\alpha \cdot l / \lambda$)
P	$Pa = N/m^2$	Druck
Pr	1	Prandtzahl (ν / a)
R	m	Radius
Re	1	Reynoldszahl ($u \cdot l / \nu$)
S	m^2	Oberfläche
S	$J/(kg \cdot K)$	Entropie
S	1	Faktor
T	K	absolute Temperatur
t	K	Umwandlungstemperatur
U	m/s	mittlere Geschwindigkeit in der Schüttung
V	m^3	Volumen
X	1	Molenbruch
XAD	1	Adsorptionsrate bei Entladung
XR	1	Reaktionszustand (1=Ca(OH) ₂ , 0=CaO)
XRR	mol/s	Reaktionsrate bei Entladung
Q	kg/s	Massendurchsatz
Q	J	Energie
Z	kg/s	geschätzter Massendurchsatz
a	m^2/s	Temperaturleitfähigkeit ($\lambda / (\rho \cdot c_p)$)
c	$J/(kg \cdot K)$	Wärmekapazität
d	m	Durchmesser

e_m	J/kg	Energie bezogen auf Masseeinheiten
e_v	J/m ³	Energie bezogen auf Volumeneinheiten
f_K	l	Reibungsfaktor der Schüttung
f	(1/s)=Hz	Frequenz
h	J/kg	Enthalpie
l	m	Länge
m	kg	Masse
n	mol	Anzahl der Mole
q	kg/s	Massendurchsatz
r	J/kg	Verdampfungswärme
t	s	Zeit
u	m/s	reale Gasgeschwindigkeit im Lückenvolumen
v	m ³ /kg	spezifisches Volumen

physikalische Konstanten:

g	9,80665	m/s ²	Erdbeschleunigung	/32/
k	$1,38062 \cdot 10^{-23}$	J/K	Boltzmannkonstante	/33/
R	8,3143	J/(mol·K)	universelle Gaskonstante	/33/

griechische Buchstaben:

Δ		Differenz
Φ		zwischenmolekularer Wechselwirkungsparameter
Ψ		Gewichtungsfunktion
Ω		Kollisionsintegral zur Viskositätsberechnung
γ	l	Gewichtsanteil
δ	l	Koeffizient des Stockmeyer Potentials
ϵ	l	Leervolumenanteil oder Porosität der Schüttung (V_L/V_{ges})
η	1	Wirkungsgrad
η	kg/(m·s)	dynamische Zähigkeit
λ	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit

ν	m^2/s	kinematische Zähigkeit
ρ	kg/m^3	Dichte
ϕ	%	relative Feuchte
σ	m	Stoßdurchmesser von Molekülen

Indizes:

Zustand

-	Mittelwert
.	zeitliche Ableitung
o	Startwert
o	Normbedingungen ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, 273.15K)
⊖	Standardbedingungen ($1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, 298.15K)
↑	gasförmig
→	Vektor
C	berechnet
E	experimentell
F	Form
H	Hydroxid
L	Leer
M	Mischung
O	Oxid
P	Partikel
R	Rohr
S	Strömung, Stahl, Start, Schüttung
Sätt	Sättigungszustand
VH	Verhältnis
ads	adsorbiert
c	kritisch
chem	chemisch
fl	flüssig
g	gasförmig
ges	gesamt
h	hydraulisch

i	i-te Komponente
k	Gesamtzahl der Komponenten
m	massebezogen
m	maximale Zeit (Versuchsende)
max	maximal
min	minimal
n	Zeitpunkt
p	bei konstantem Druck
r	Verdampfung
s	fest (solid)
t	total, ganz
v	bei konstantem Volumen
v	volumenbezogen

Komponente

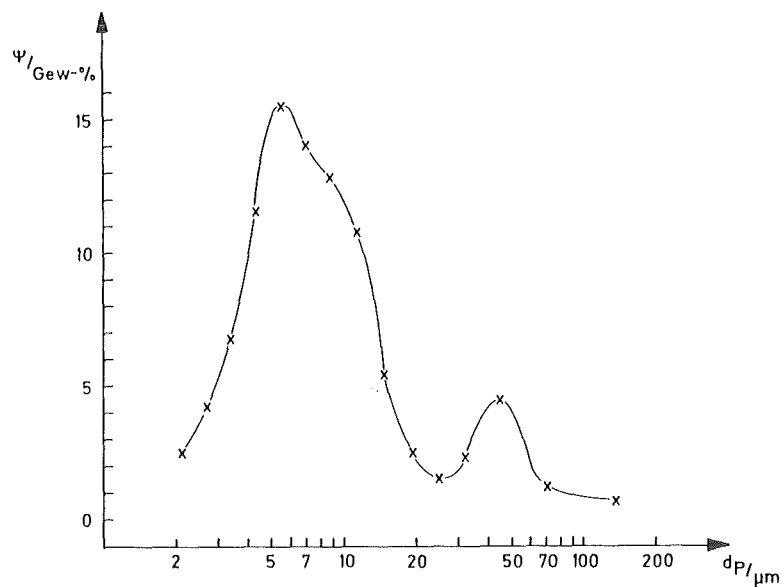
1	$N_2 \uparrow$	Stickstoff
2	$H_2O \uparrow, D$	Wasserdampf
3	H_2O, fl	Wasser flüssig
4	H_2O	Wasser
5	CaO	Calciumoxid
6	$Ca(OH)_2$	Calciumhydroxid

Ort

ϕ	Feuchtemeßstelle
+	vor Blende
B	Blende
-	nach Blende
ES	Einspritz
E	Eintritt
PUE	Pulvereintritt
PU	Pulver
PUA	Pulveraustritt
PU1...PU16	Thermoelementpositionen
A	Austritt
W	Wasservorrat

Symbole an den Diagrammen:

J Joule
K Kelvin
KG Kilogramm
MOL mol
MPA Megapascal
PA Pascale
S Sekunde



Bereichs- grenzen	Bereichs- band	mittlere Teilchengröße des Bandes	Gewichts- anteil
μm	μm	$\bar{d}_i / \mu\text{m}$	$\psi_i = \frac{m_i}{m_{\text{ges}}} \cdot 10^{-2}$
1.9			
2.4	0.5	2.15	2.5
3.0	0.6	2.7	4.2
3.8	0.8	3.4	6.8
4.8	1.0	4.3	11.6
6.2	1.4	5.5	15.5
7.9	1.7	7.05	14.2
10.1	2.2	9	12.8
13.0	2.9	11.55	10.8
16.7	3.7	14.85	5.4
21.5	4.8	19.1	2.5
28.1	6.6	24.8	1.5
37.6	9.5	32.85	2.3
53.5	15.9	45.55	4.5
87.2	33.7	70.35	1.2
188	100.8	137.6	0.7
			<u>96.5%</u>

$$\bar{D}_p = \frac{1}{m_{\text{ges}}} \cdot \sum_{i=1}^n \bar{d}_i \cdot m_i = \sum_{i=1}^n \bar{d}_i \cdot \psi_i = 11.8 \mu\text{m}$$

Abb.1 Teilchengröße-Analyse des unbenutzten Calciumhydroxids

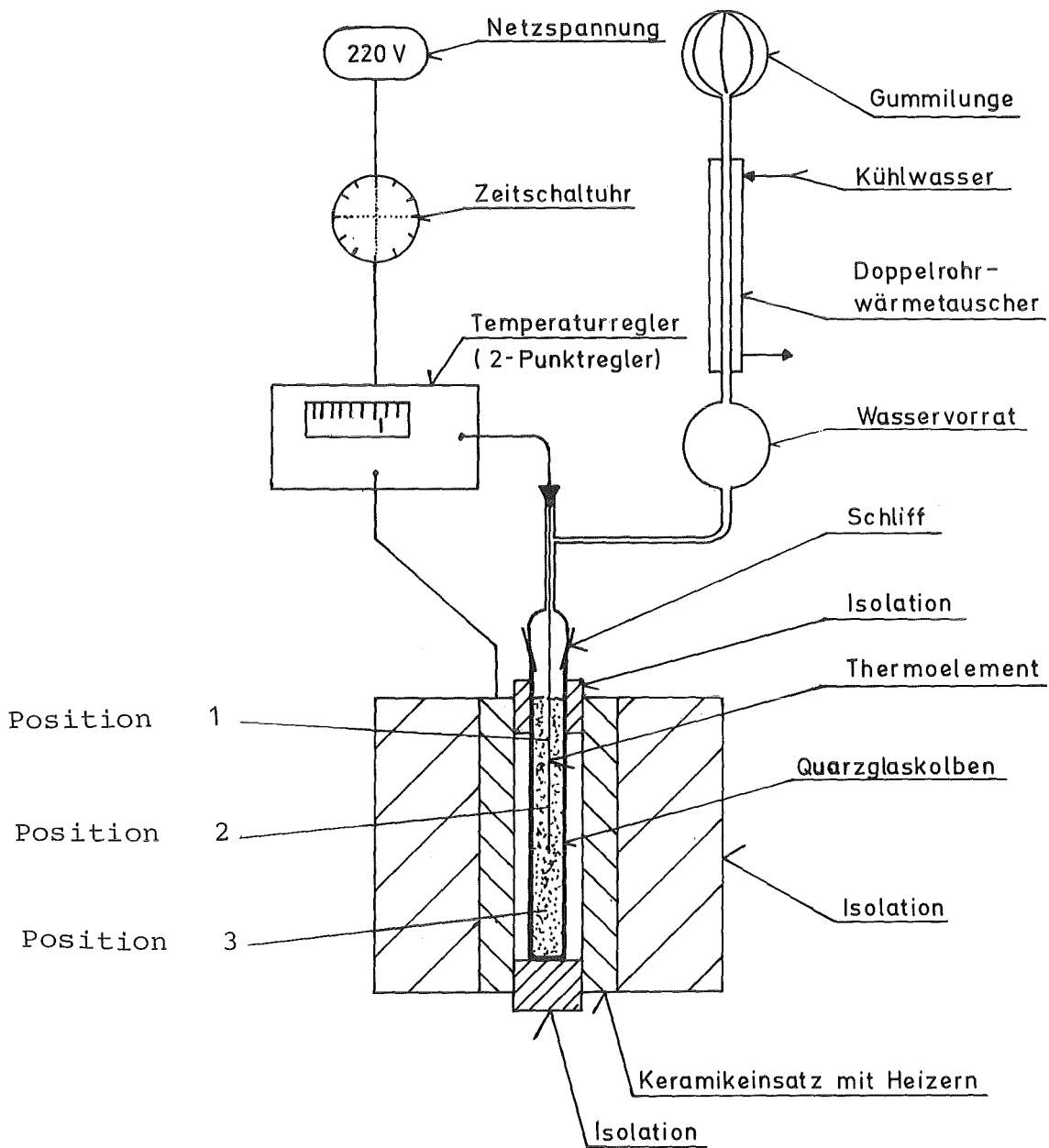
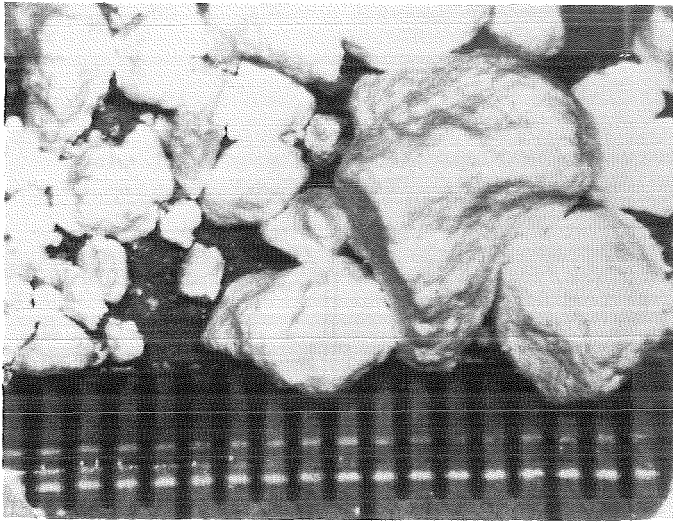
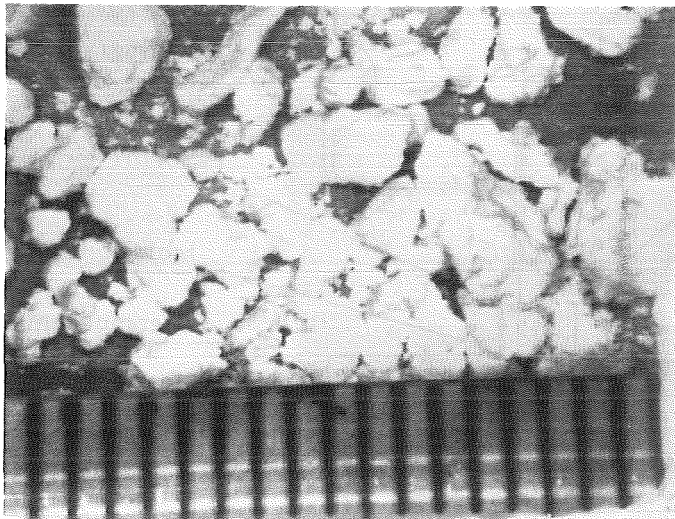


Abb.2 Versuchsstand für Vorversuche zum Langzeitverhalten (große Speicherzyklenzahl) der Körnung von $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$



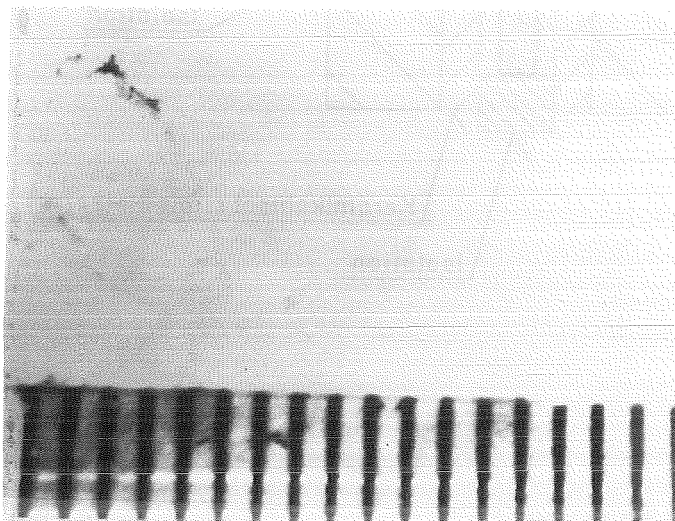
Position 1

5 X



Position 2

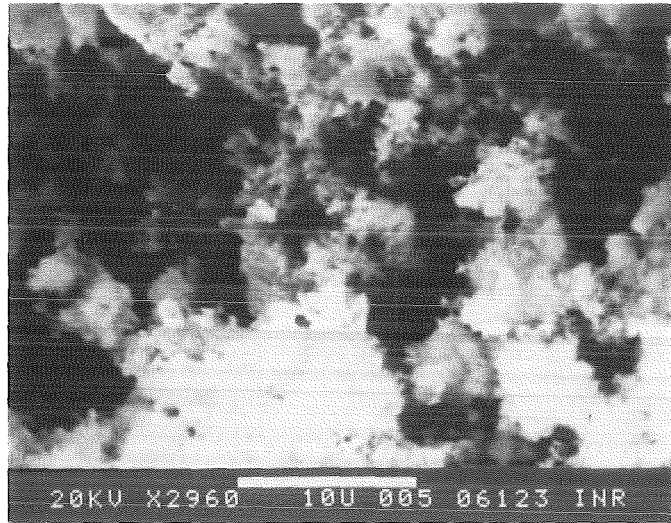
5 X



Position 3

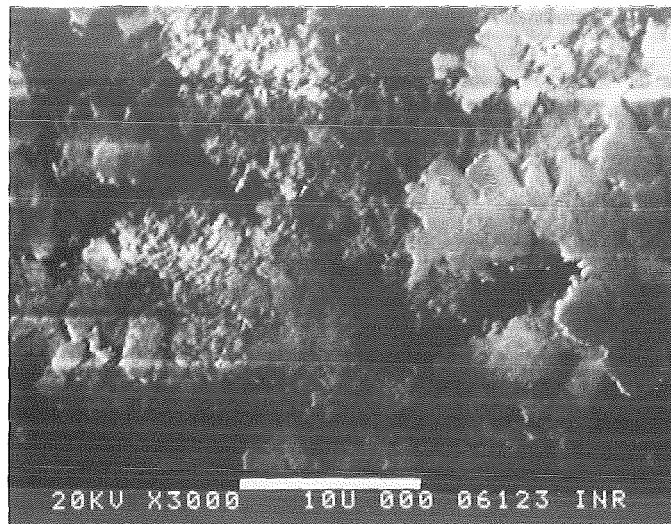
5 X

Abb. 3 Aufnahmen der Proben unter dem Mikroskop



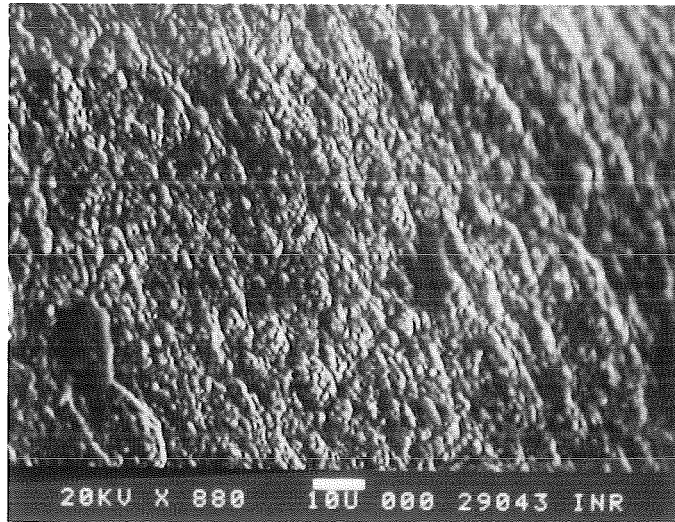
2960 X

Abb.4 Elektronenmikroskopische Aufnahme einer gespatterten Probe des Pulvers von Position 3



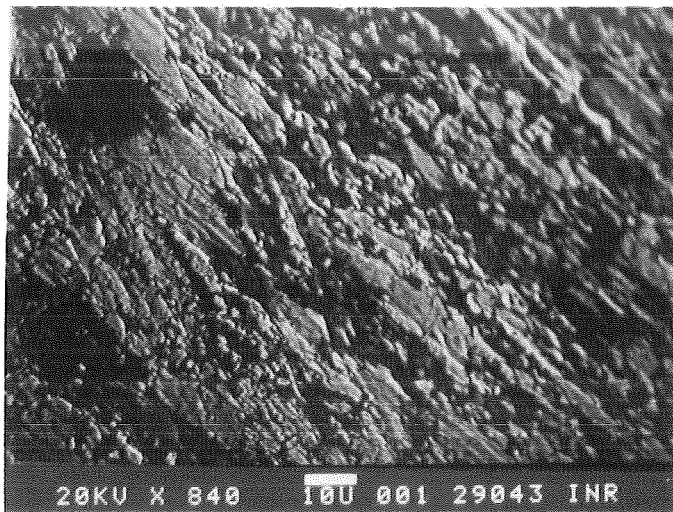
3000 X

Abb.5 Elektronenmikroskopische Aufnahme einer gespatterten Probe des Pulvers von Position 3



880 X

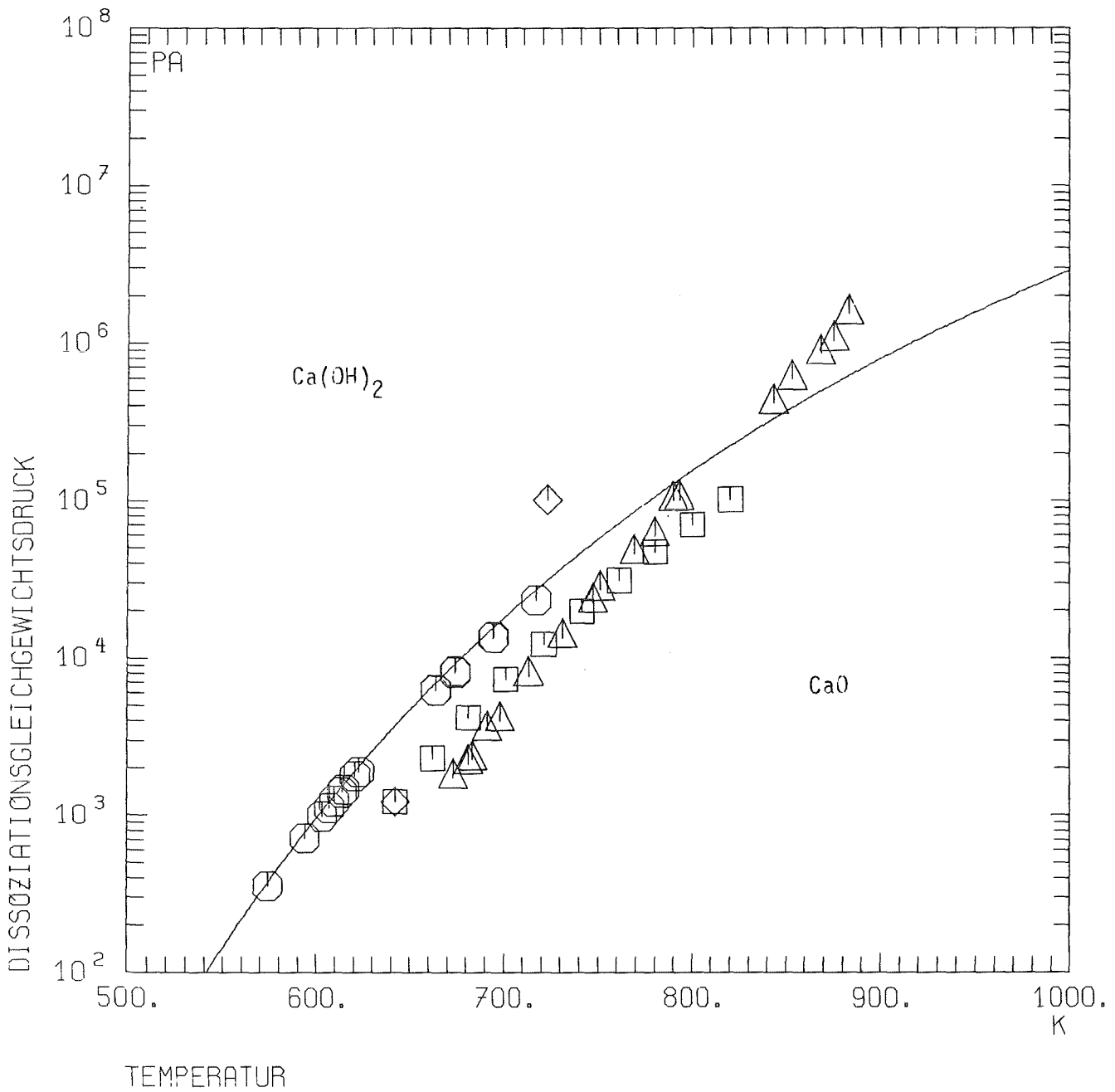
Dem Energiespeichermedium ausgesetzte Oberfläche



840 X

unbehandelte Oberfläche

Abb.6 Oberfläche des Thermoelementmantels



- /21/ Dräger (1914)
- △ /22/ Berg + Rassonskaya (1952)
- /23/ Johnston (1908)
- ◇ /24/ Le Chatelier (1887)
- Gleichung (3.1-15)

Abb.7 Dissoziationsgleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von Temperatur des Systems Calciumhydroxid und Calciumoxid und Wasser

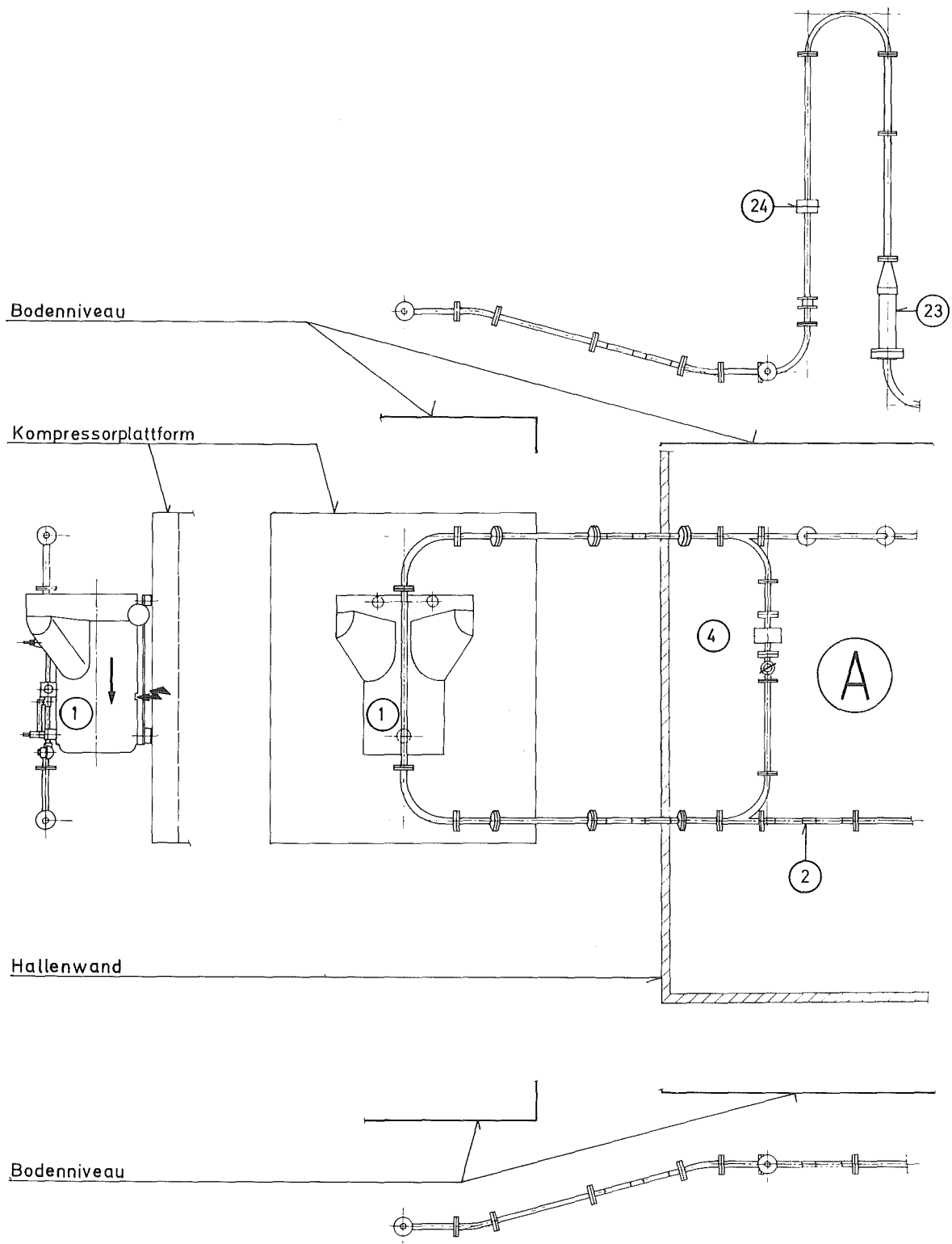


Abb. 8 Maßstäbliche Zeichnung von ESEK (1 : 40)
(Ein Beobachter A steht im Grundriß in der Mitte und betrachtet die nach außen abgeklappten Seitenansichten)
(Die Erläuterungen der Zahlen siehe Seite 72)

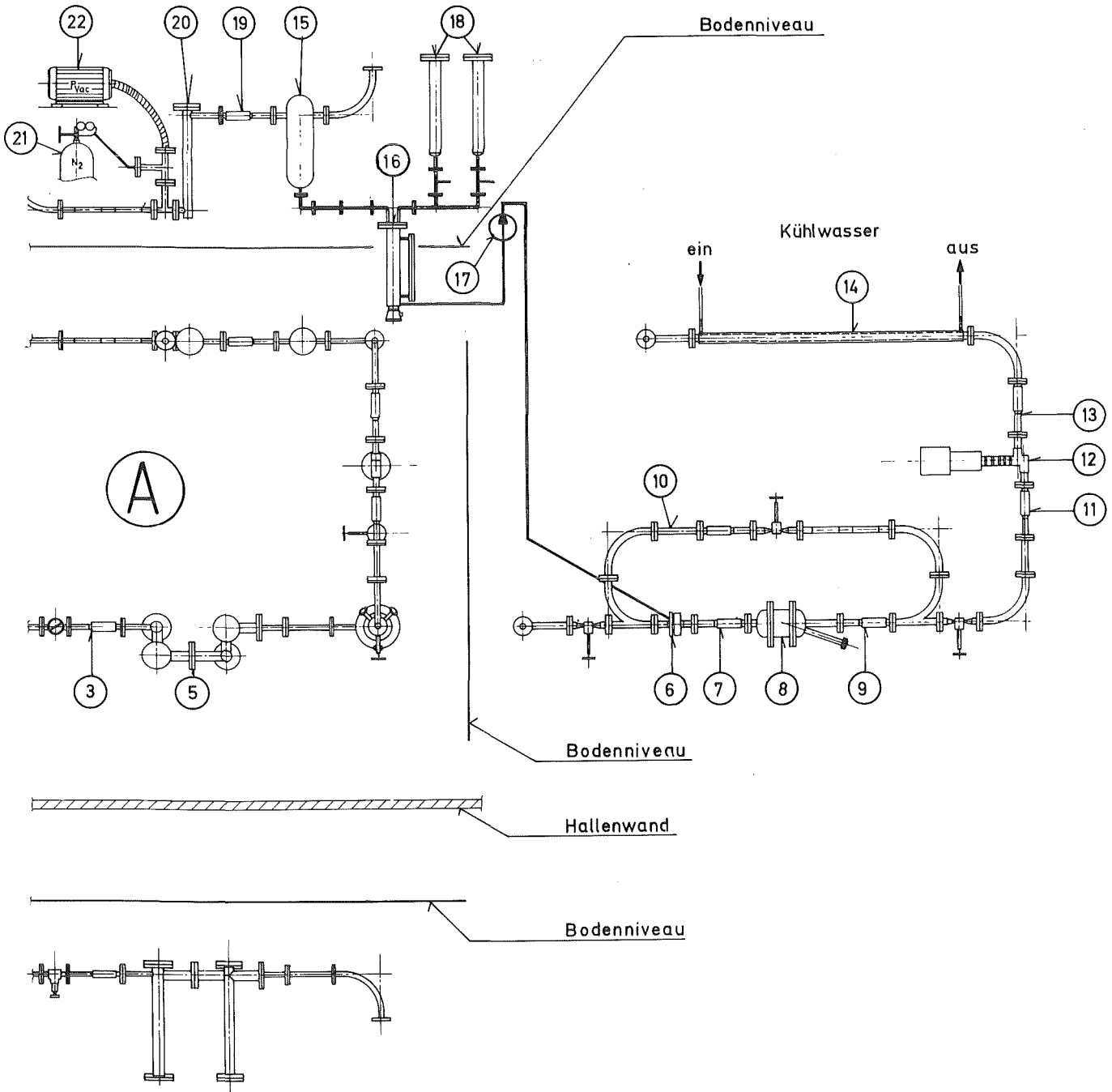


Abb. 3 Fortsetzung

- 1 Kompressor
- 2 Regelblende
- 3 Meßstelle für Temperatur + statischen Druck
- 4 Bypaß-Regelventil
- 5 Heizung
- 6 Wassereinspritzdüse
- 7 Meßstelle für Temperatur + statischen Druck
- 8 Reaktionsbehälter
- 9 Meßstelle für Temperatur + statischen Druck
- 10 Bypaß am Reaktionsbehälter
- 11 Meßstelle für Temperatur + statischen Druck
- 12 Durchsatz-Regelventil
- 13 Meßstelle für Temperatur + statischen Druck
- 14 Kühler
- 15 Wasserabscheider
- 16 Wasservorratsbehälter
- 17 Einspritzpumpe
- 18 Wassernachfüllbehälter
- 19 Meßstelle für Temperatur + statischen Druck
- 20 Heizung zur Einstellung der relativen Feuchte
- 21 Stickstoffvorratsbehälter
- 22 Vakuumpumpe
- 23 Konzentrationsmeßstelle
- 24 Meßblende

Erläuterungen zu Abb.8 und Abb.9

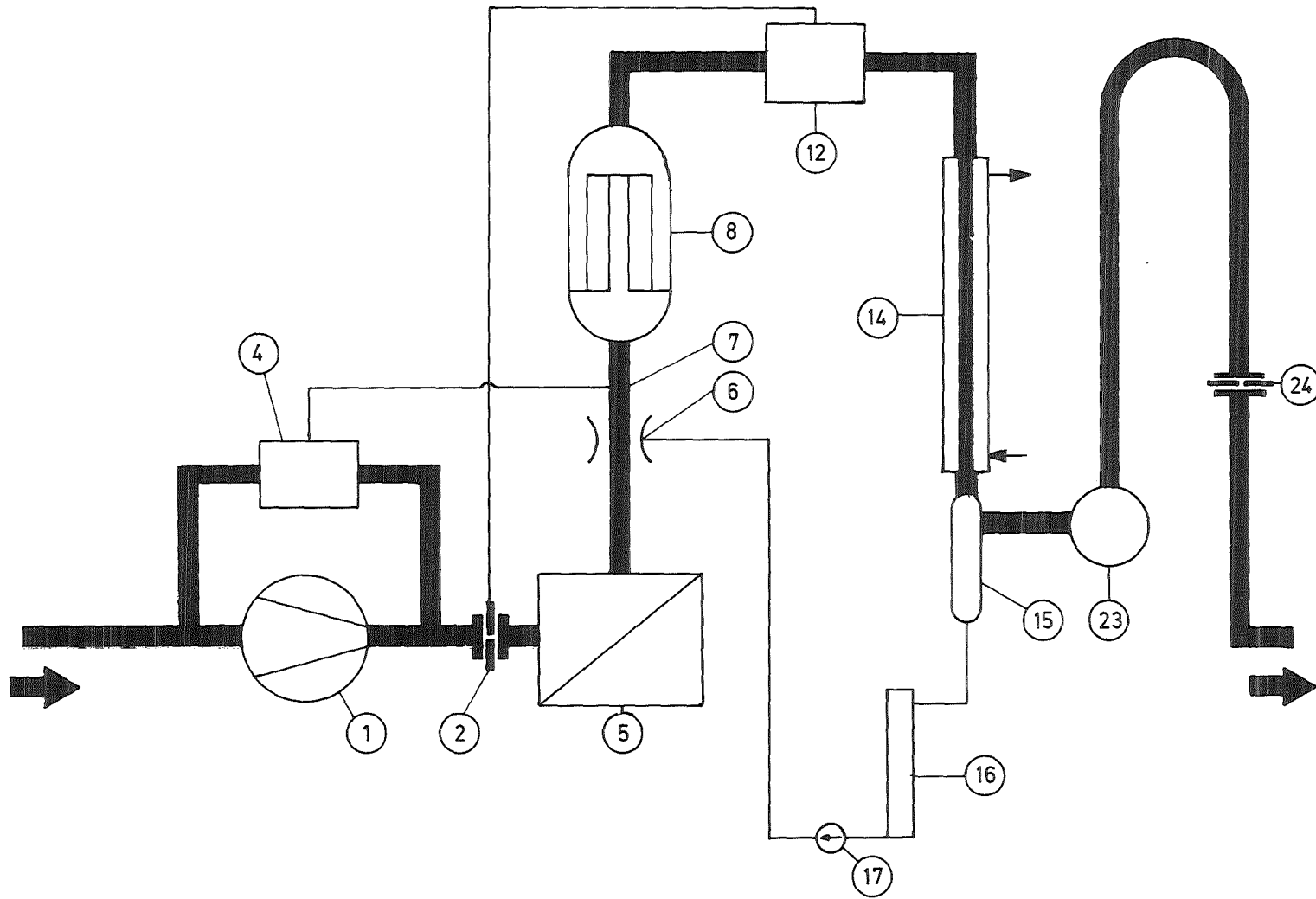


Abb. 9 Schema der Versuchsanlage ESEK (Erläuterungen der Zahlen siehe Seite 72)

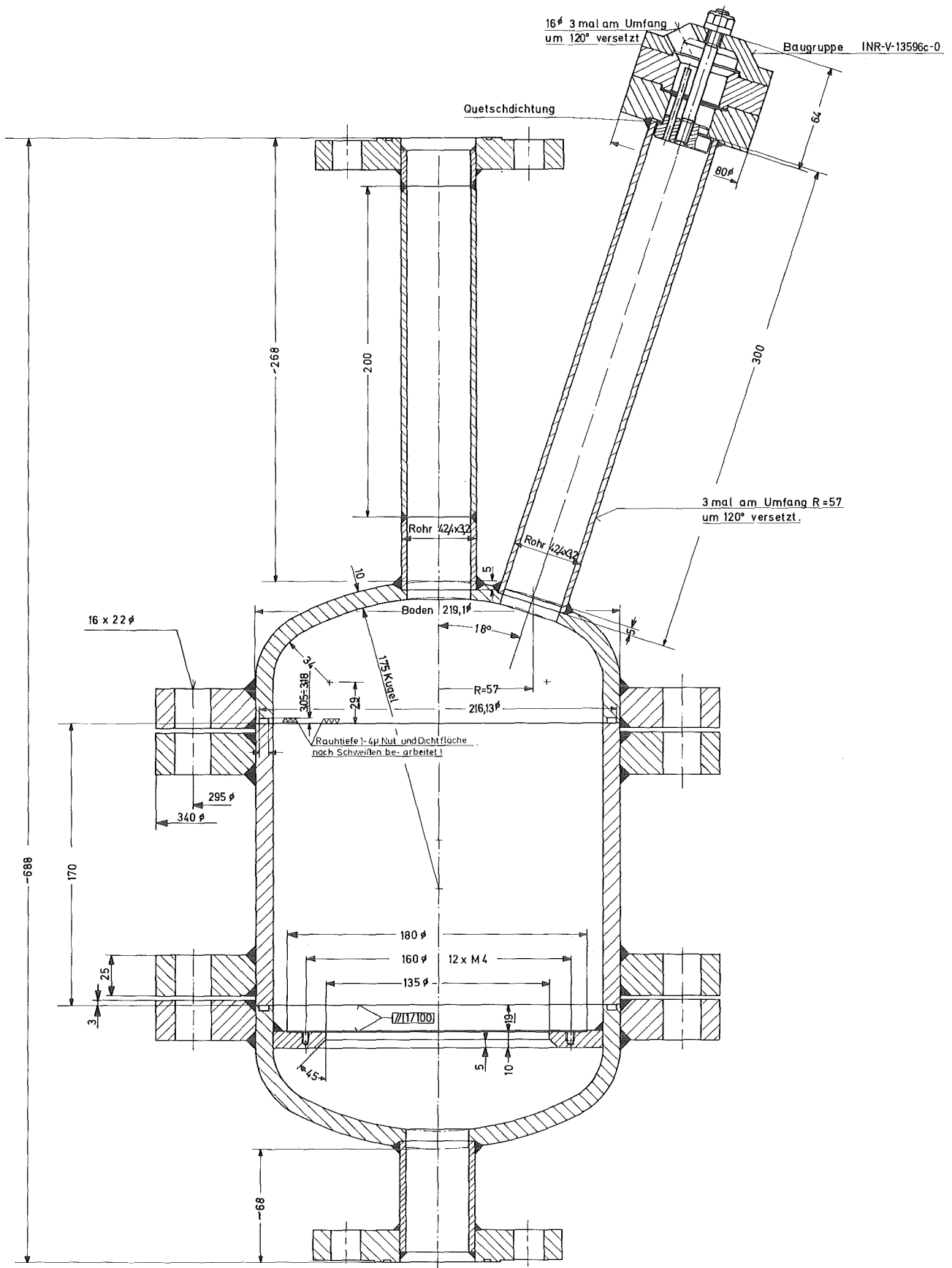


Abb. 10 Reaktionsbehälter

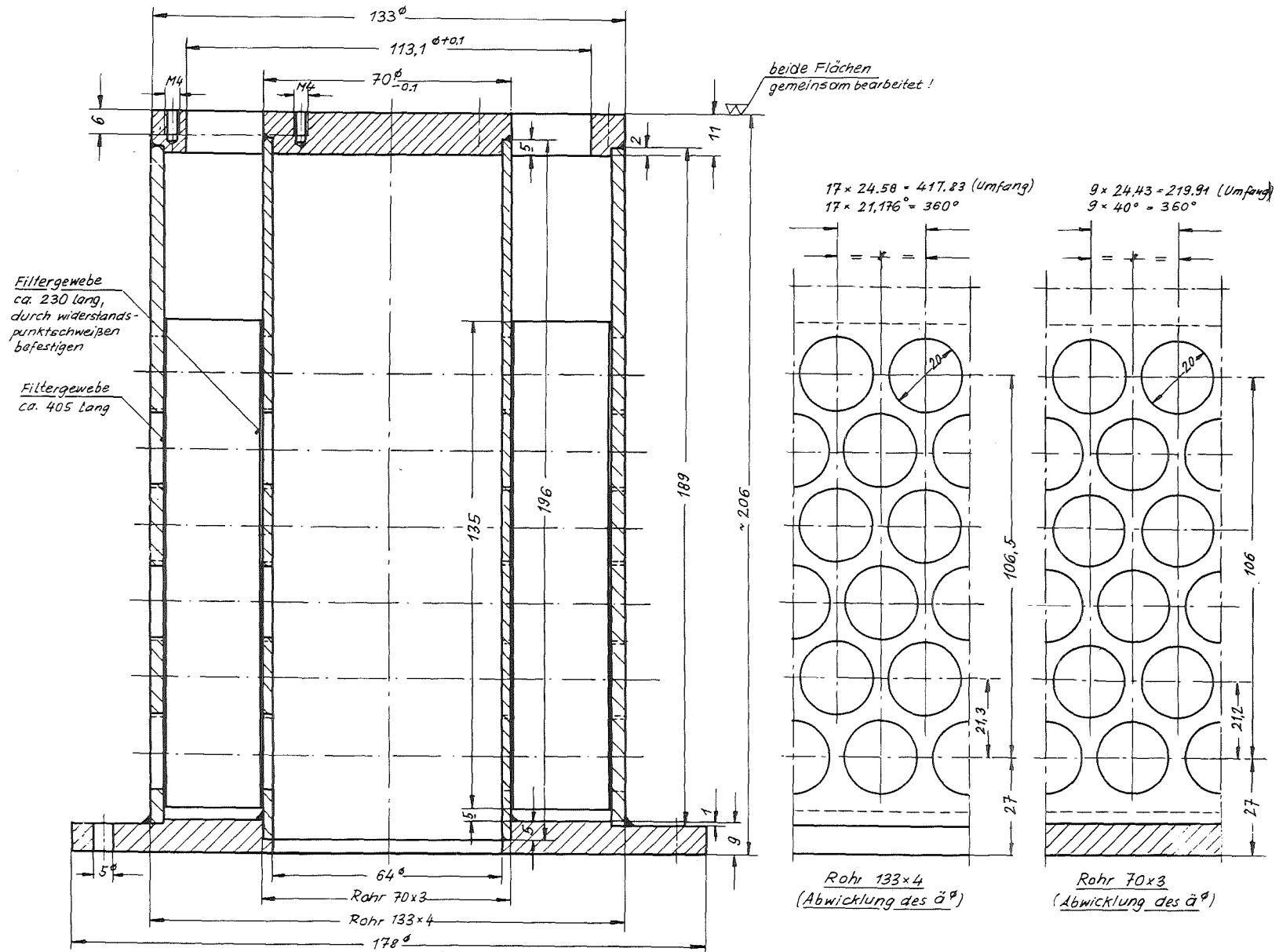
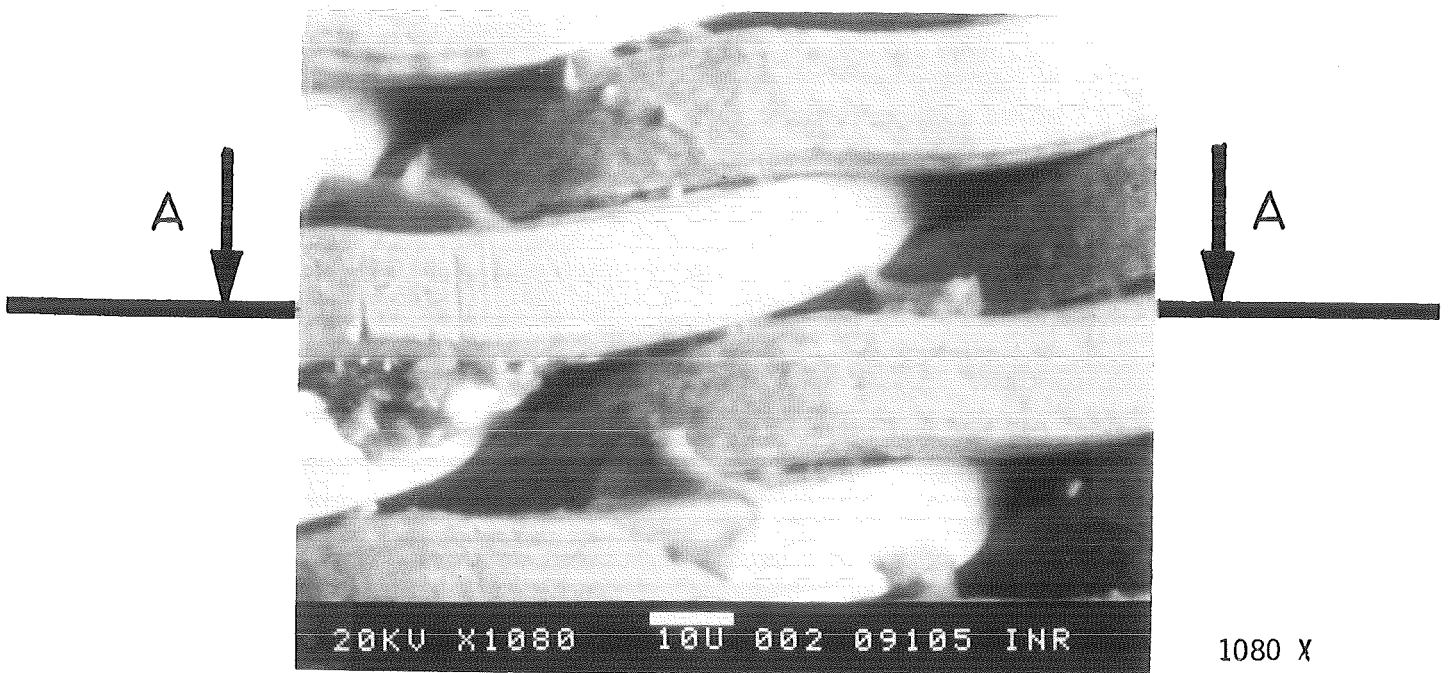
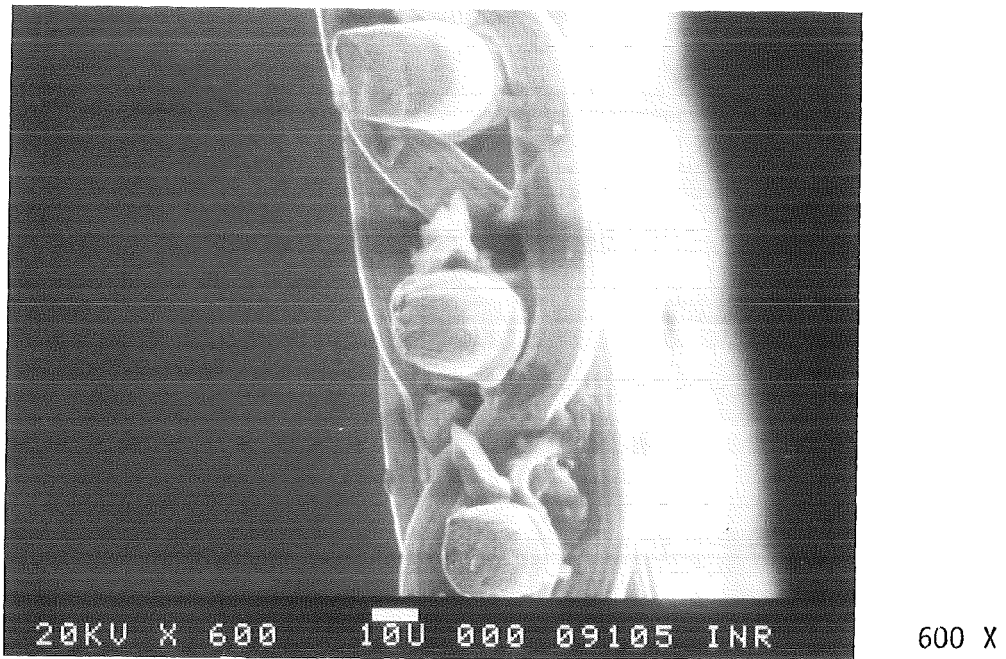


Abb. 11 Einsatz des Reaktionsbehälters



a) Draufsicht



b) Schnitt A-A

Abb. 12 Edelstahlrahtgewebe (1.4571) für die porösen Wände des Einsatzes im Reaktionsbehälter.
(Elektronenmikroskopische Aufnahme)

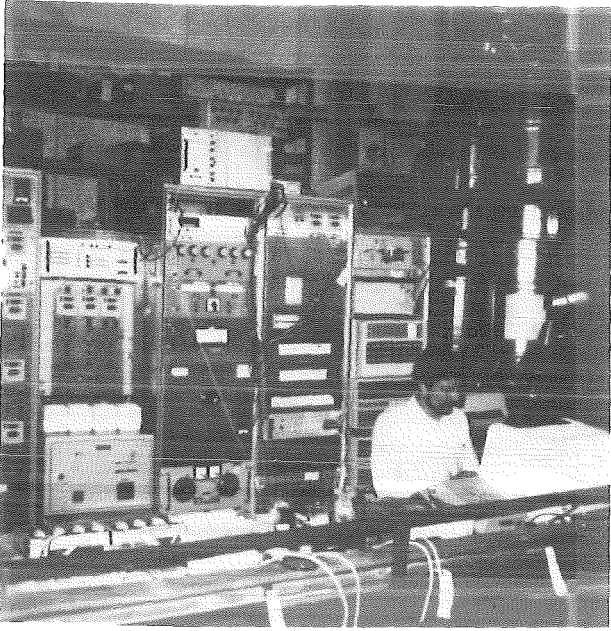


Abb.13 Instrumentierung



Abb.14 Versuchsstand

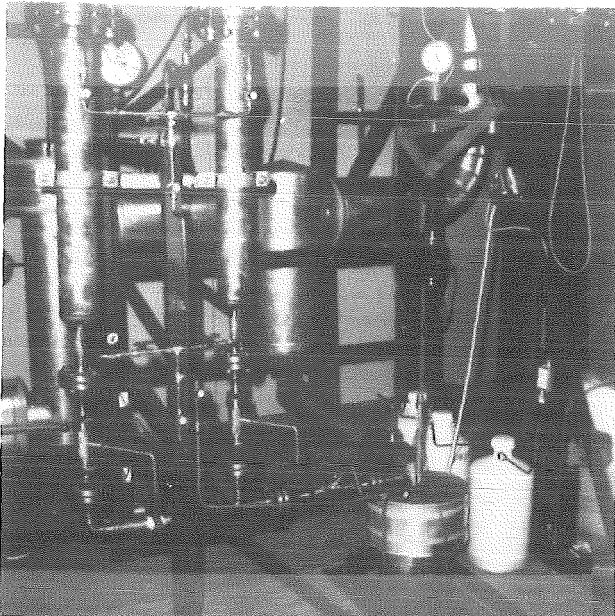


Abb.15 Wasservorratshälter

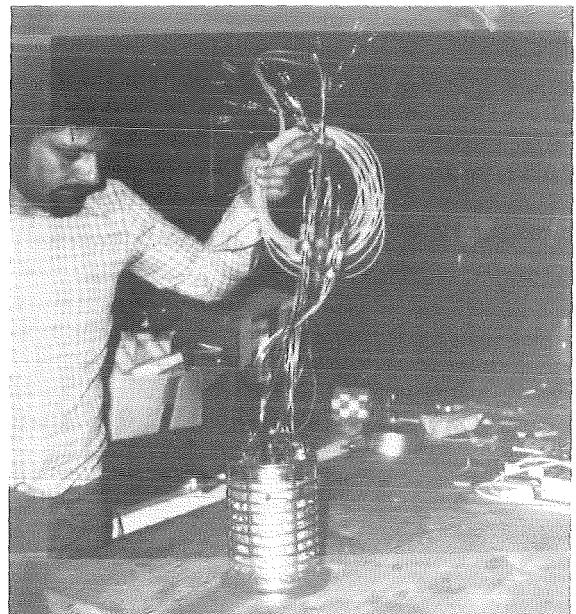


Abb. 16 Einsatz des Reaktions-
behälters mit Außenheizer
und Thermoelementen

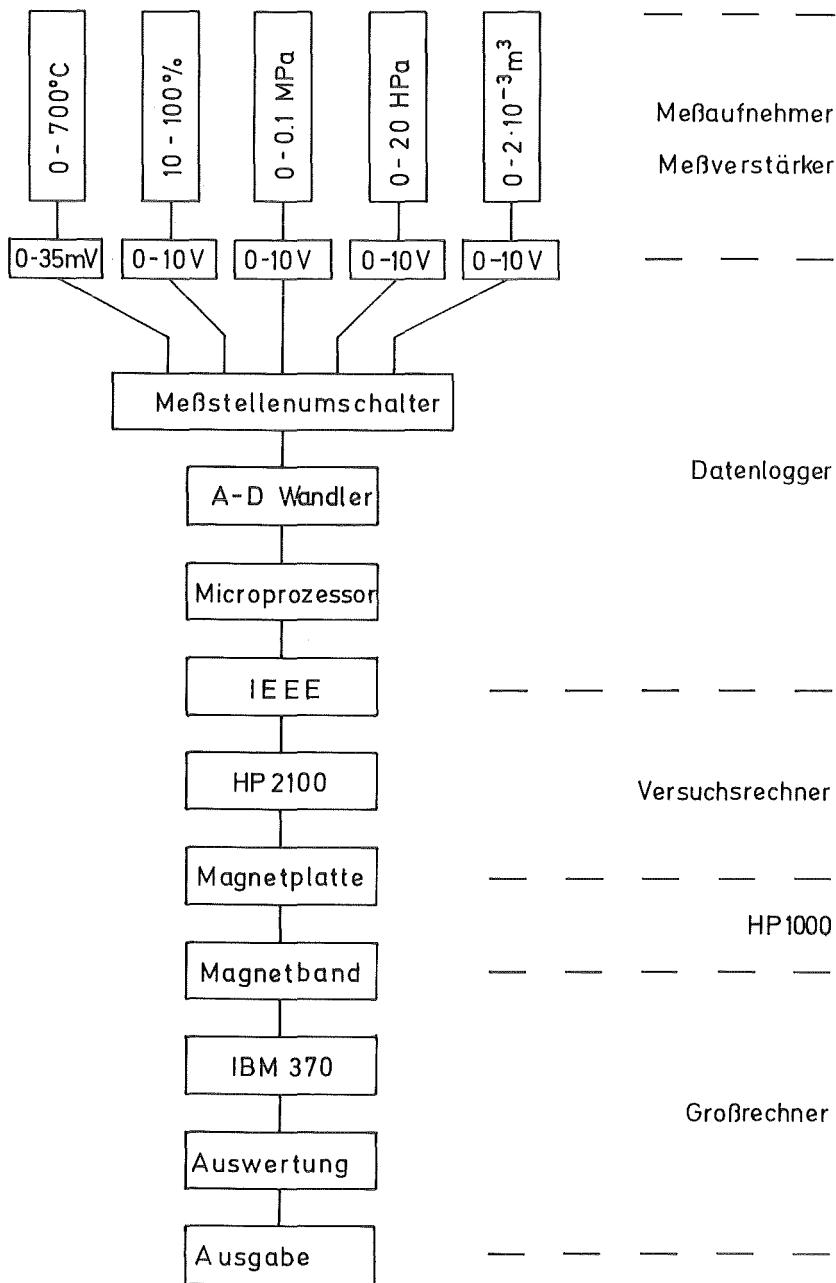
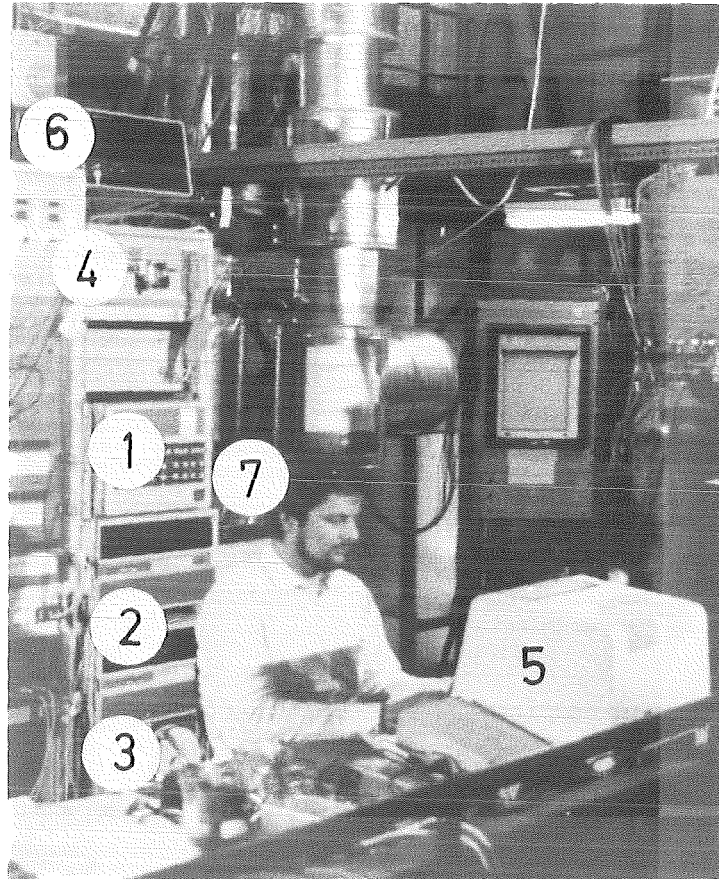


Abb. 17 Darstellung der Meßwerterfassung- und verarbeitung



- | | | | |
|---|--------------------|---|-------------------|
| 1 | Computer | 4 | Lochstreifenleser |
| 2 | Plattenspeicher | 5 | Datensichtgerät |
| 3 | Lochstreifenstanze | 6 | Datenlogger |
| | | 7 | Drucker |

Abb. 18 Darstellung der Versuchsstanddatenerfassungsanlage

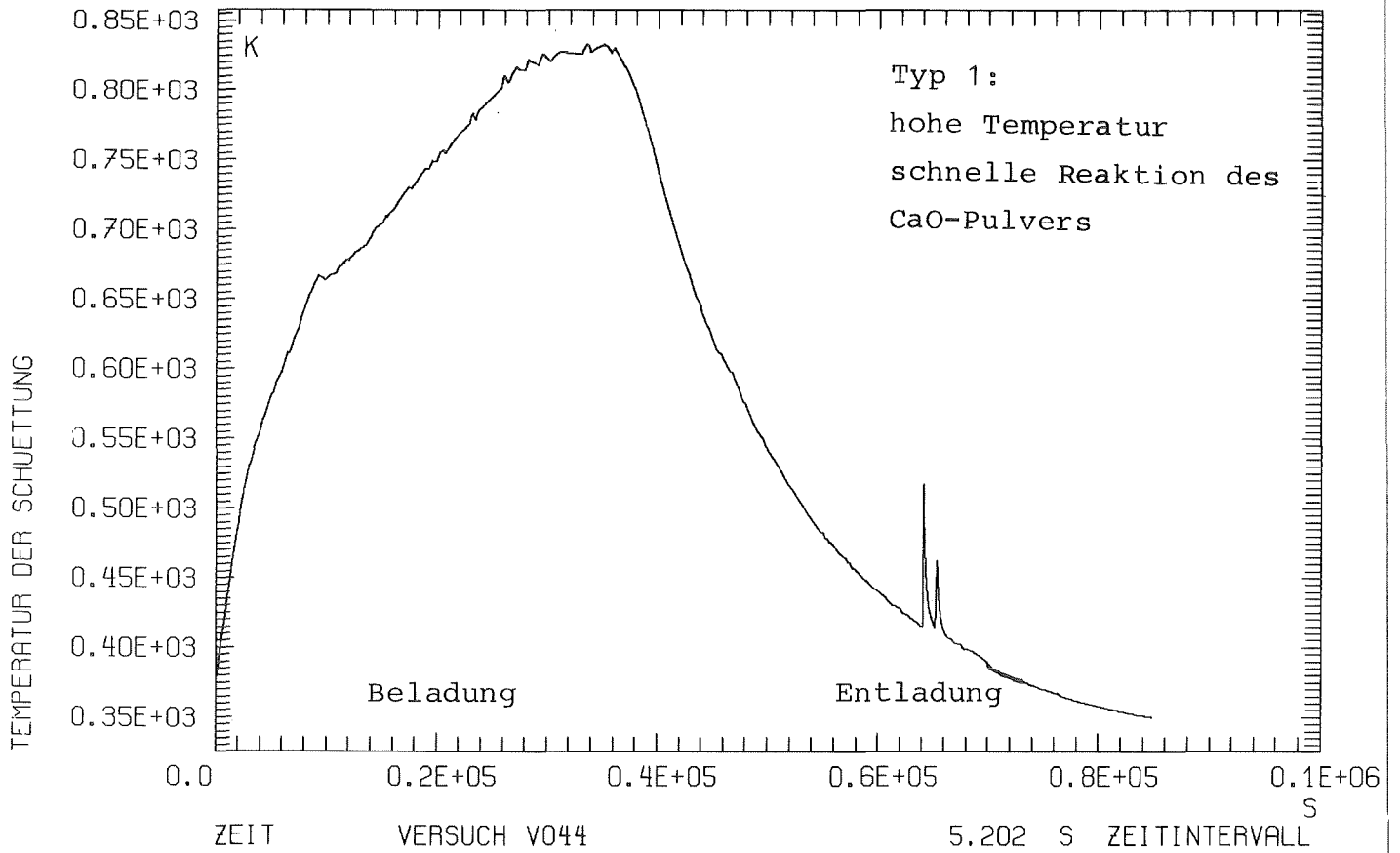


Abb. 19 Temperaturverlauf im Energiespeichermedium (Pulver)

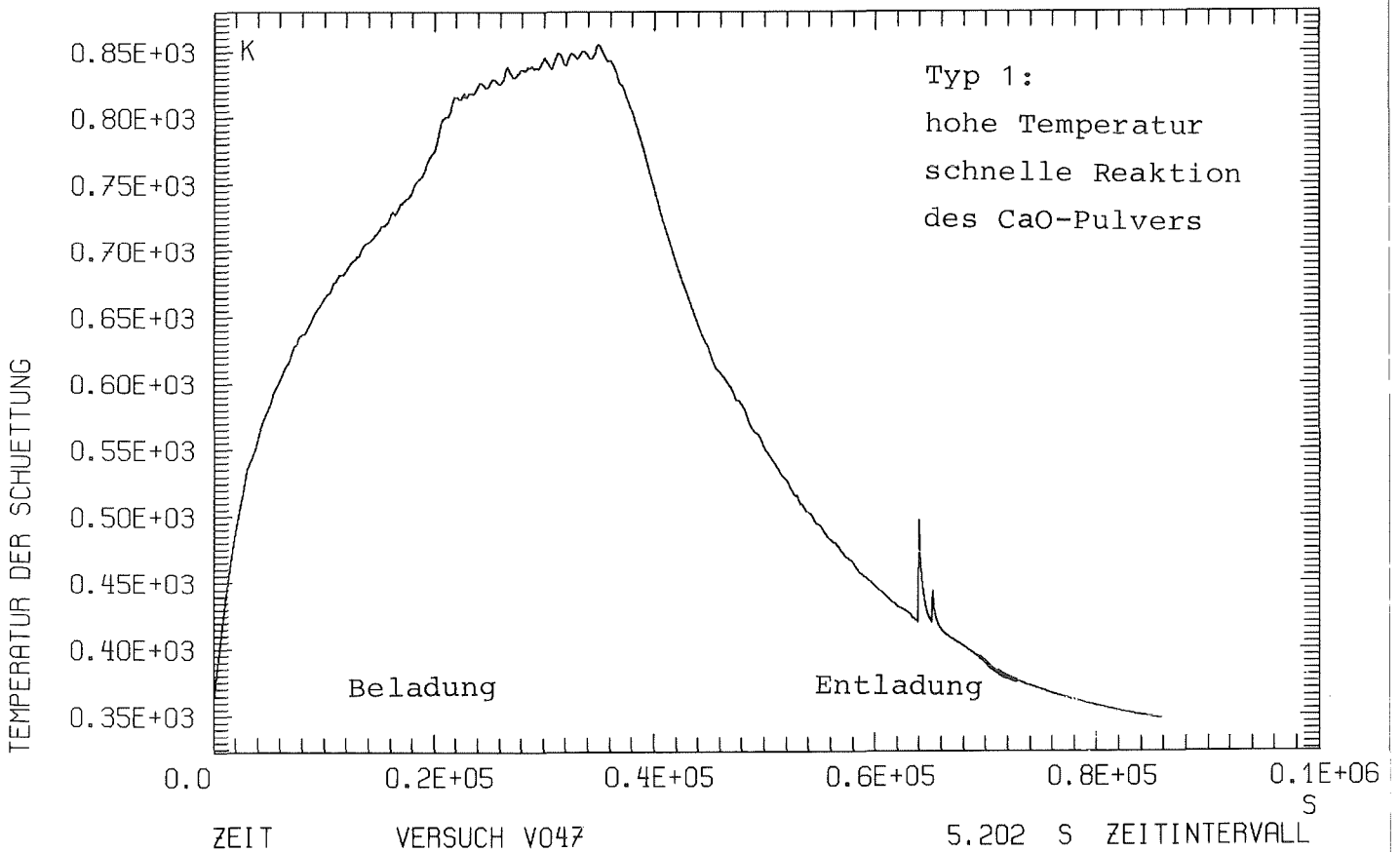


Abb. 20 Temperaturverlauf im Energiespeichermedium (Pulver)

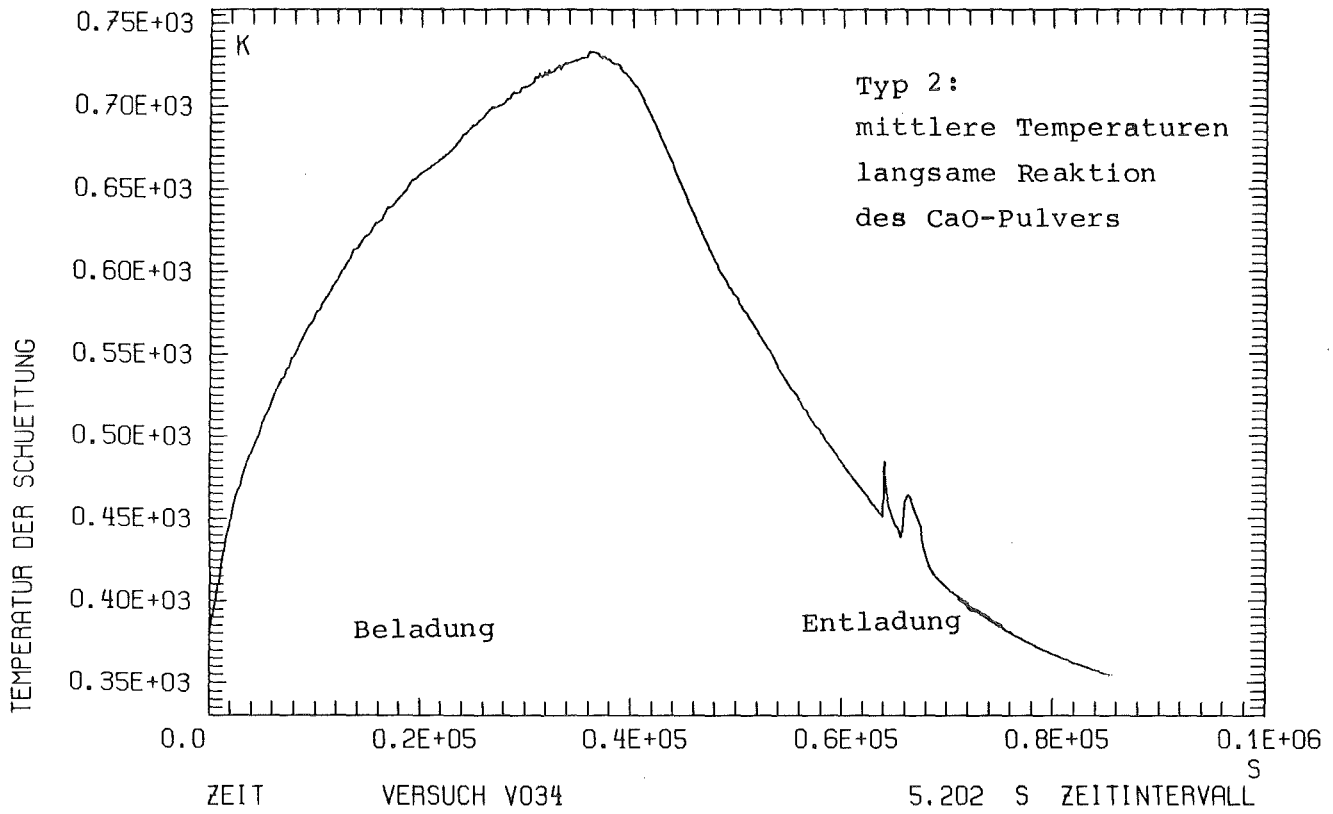


Abb. 21 Temperaturverlauf im Energiespeichermedium (Pulver)

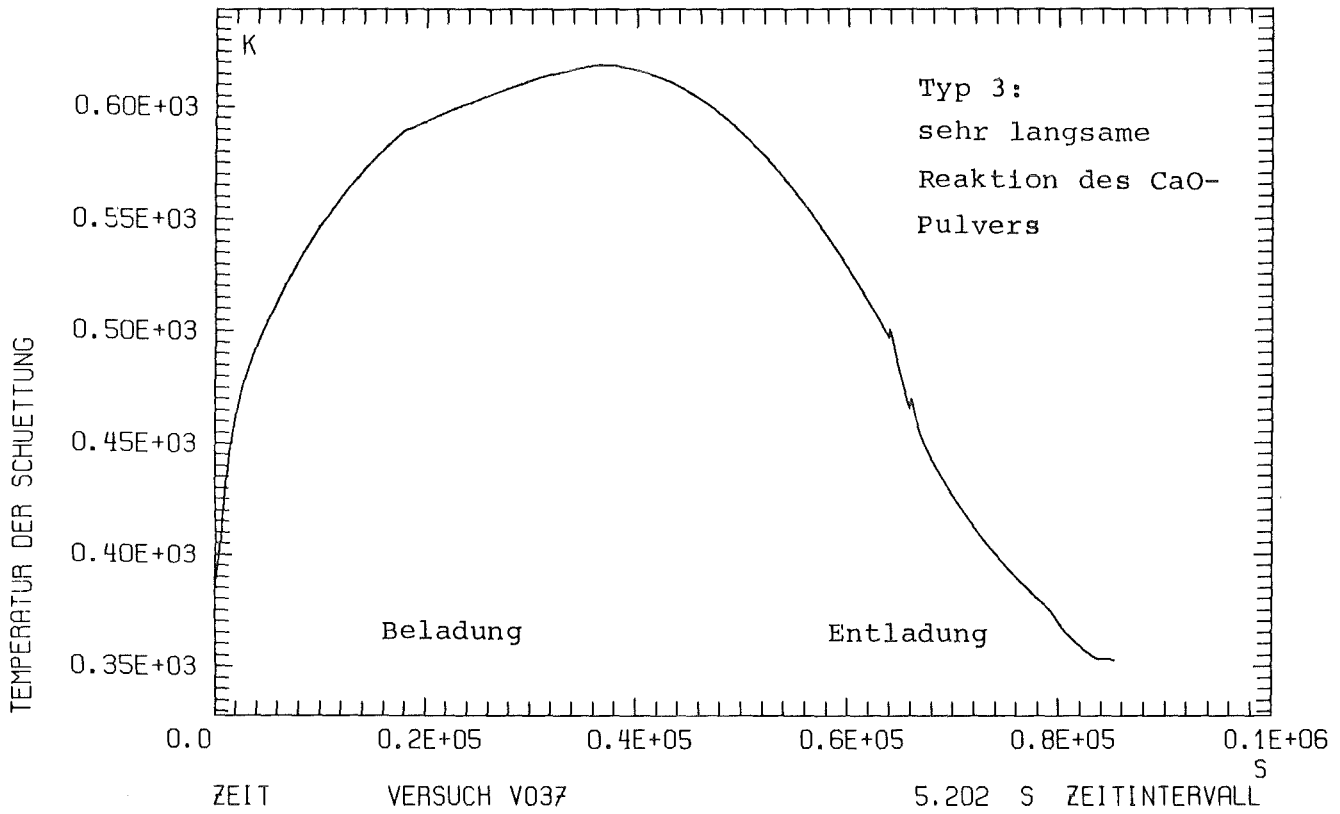


Abb. 22 Temperaturverlauf im Energiespeichermedium (Pulver)

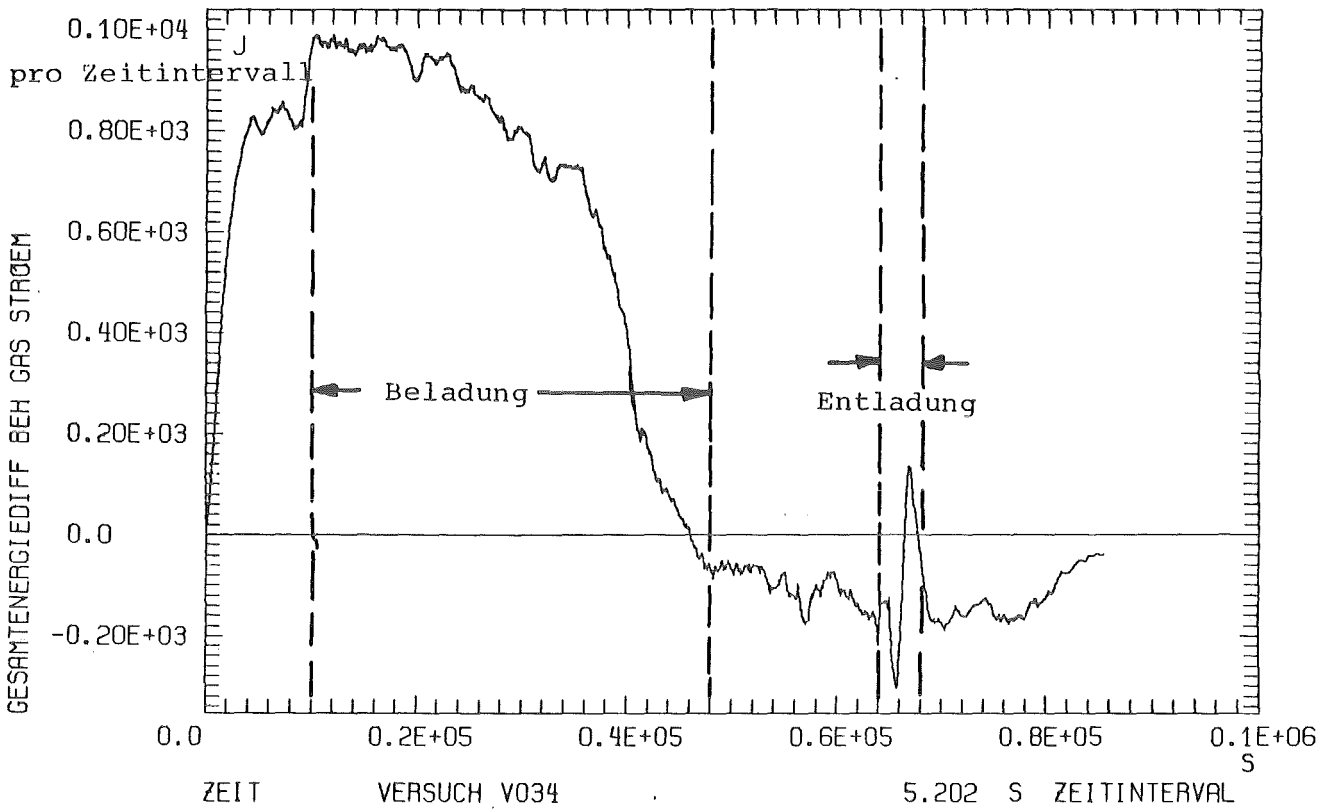


Abb.23 Thermische Energiedifferenz (örtlich) der aus dem Pulver ein- und austretenden Gasströmung (Stickstoff und Wasserdampf)

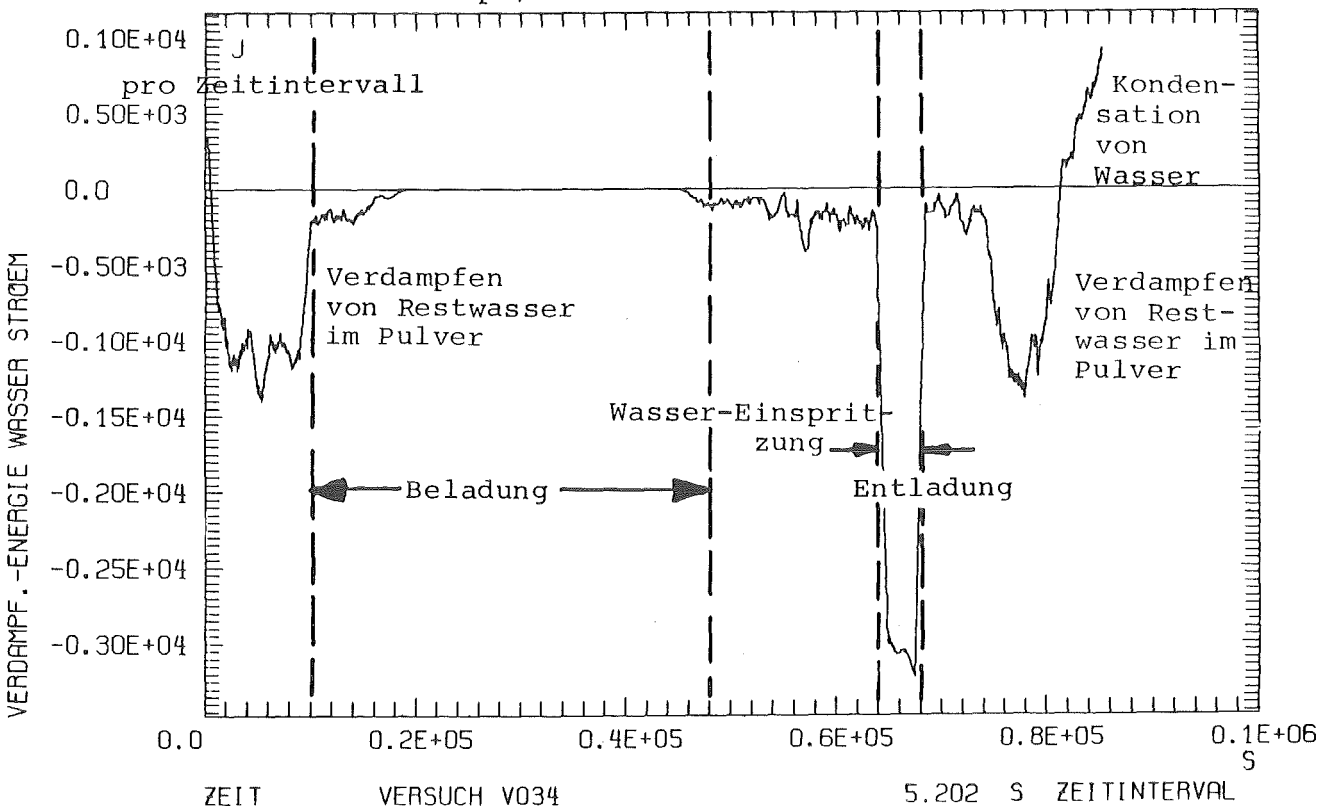


Abb. 24 Der durch Verdampfung oder Kondensation örtlich veränderte Energiezustand der H₂O-Phase

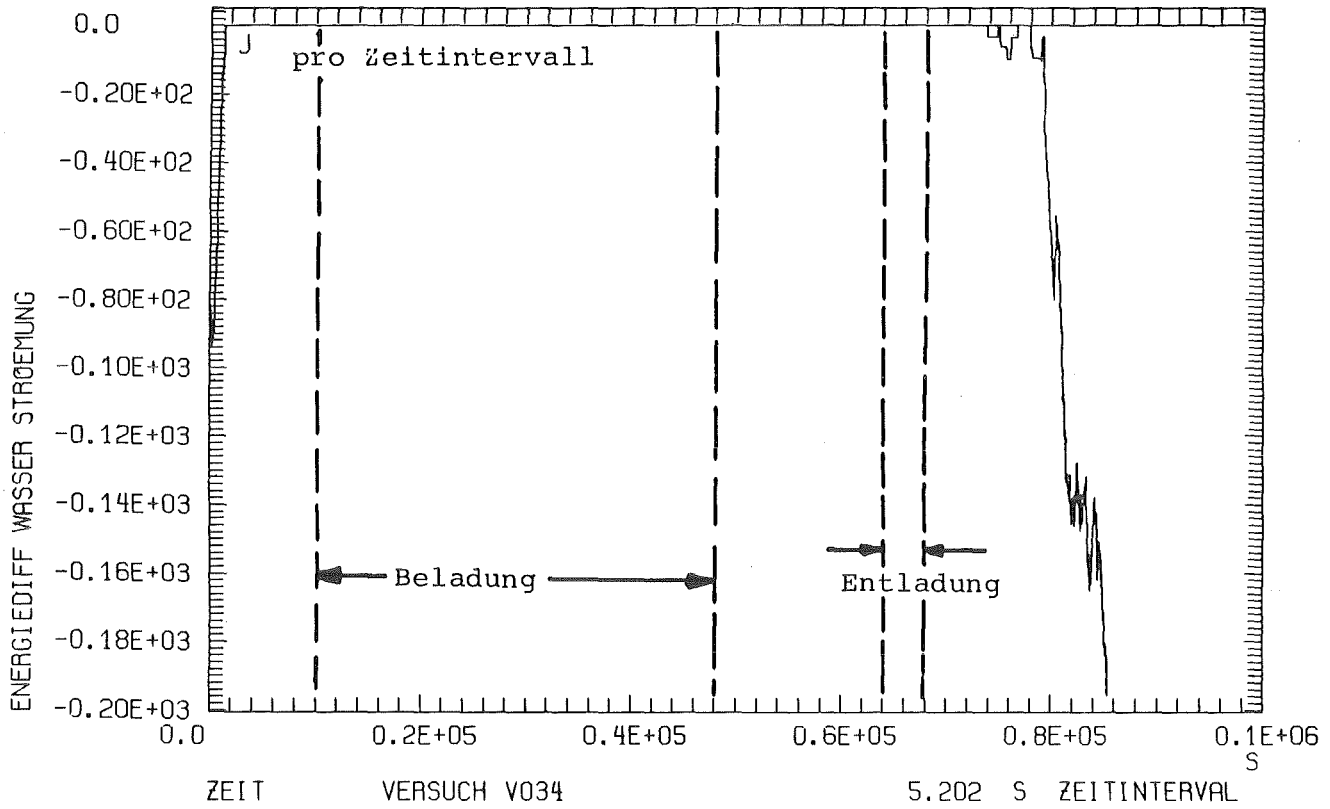


Abb. 25 Thermische örtliche Energiedifferenz des flüssigen Wassers

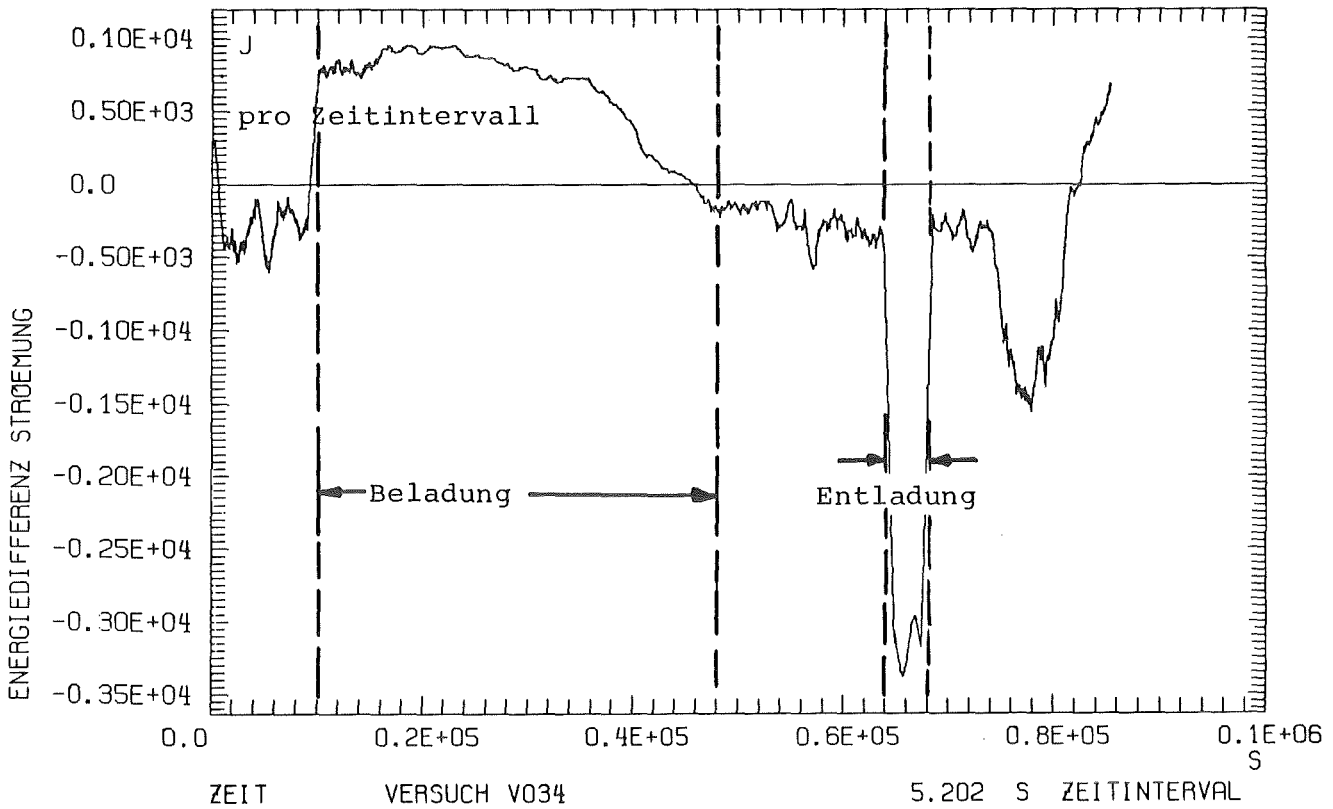


Abb. 26 Die gesamte von der Strömung aufgenommene oder abgegebene Energiemenge

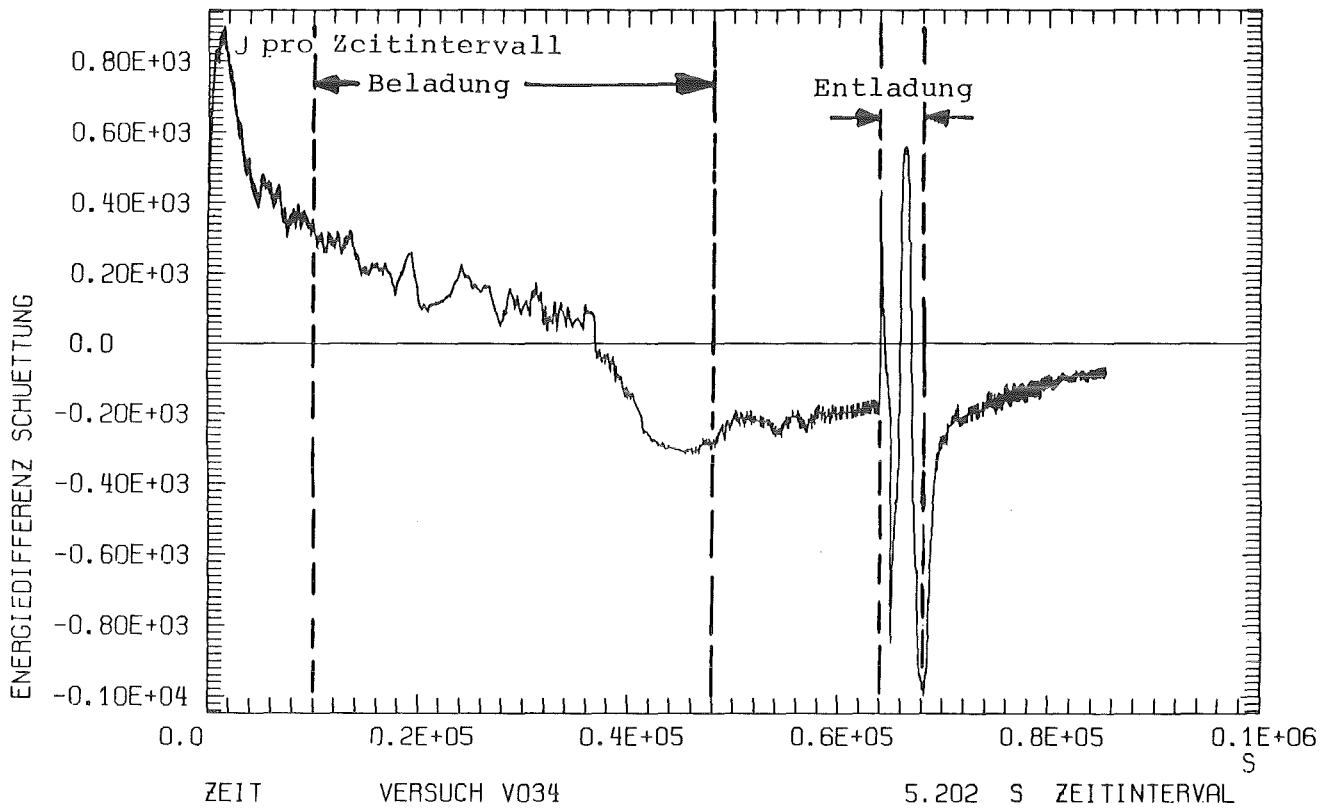


Abb. 27 Gesamte zeitliche Energieänderung in der Schüttung ohne die Reaktionsenergie

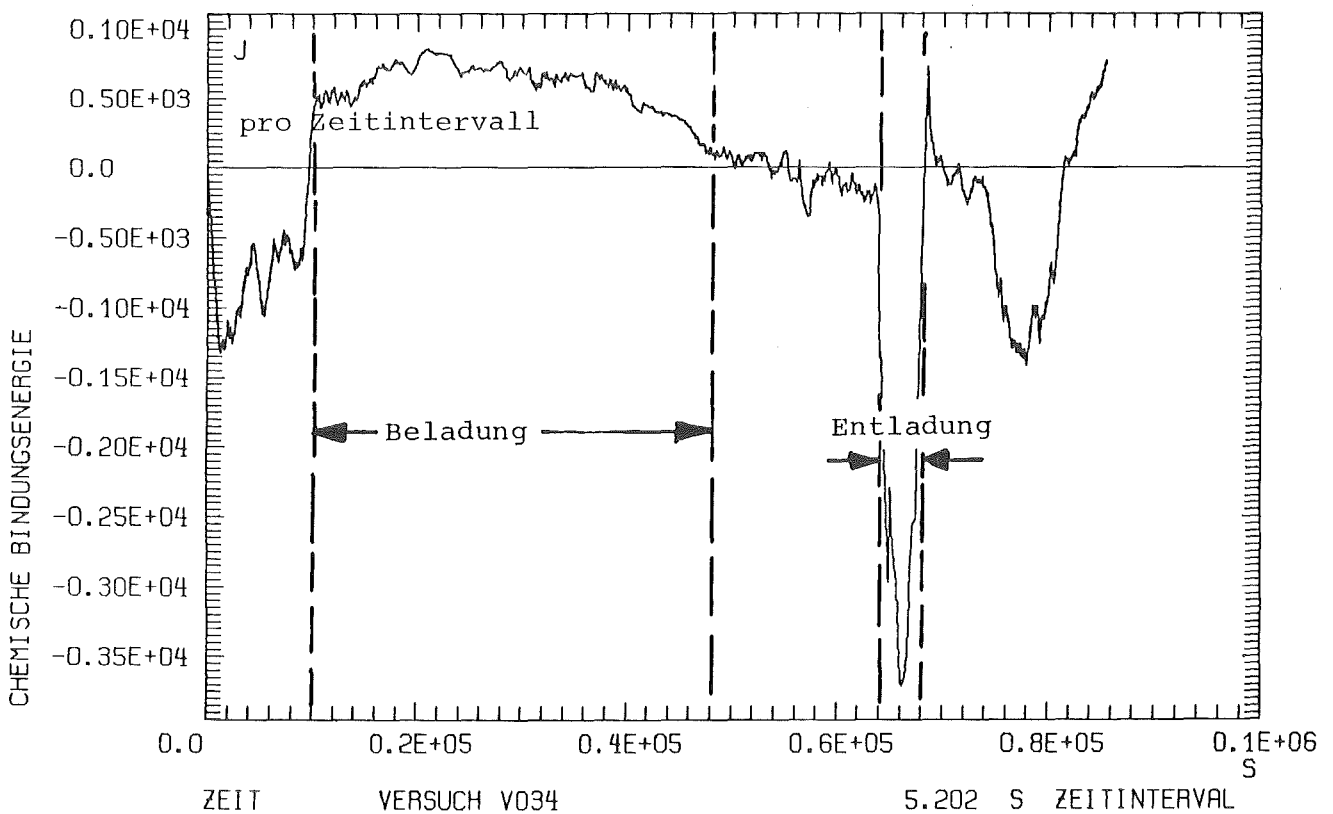


Abb. 28 Zeitlicher Verlauf der chemischen Bindungsenergie

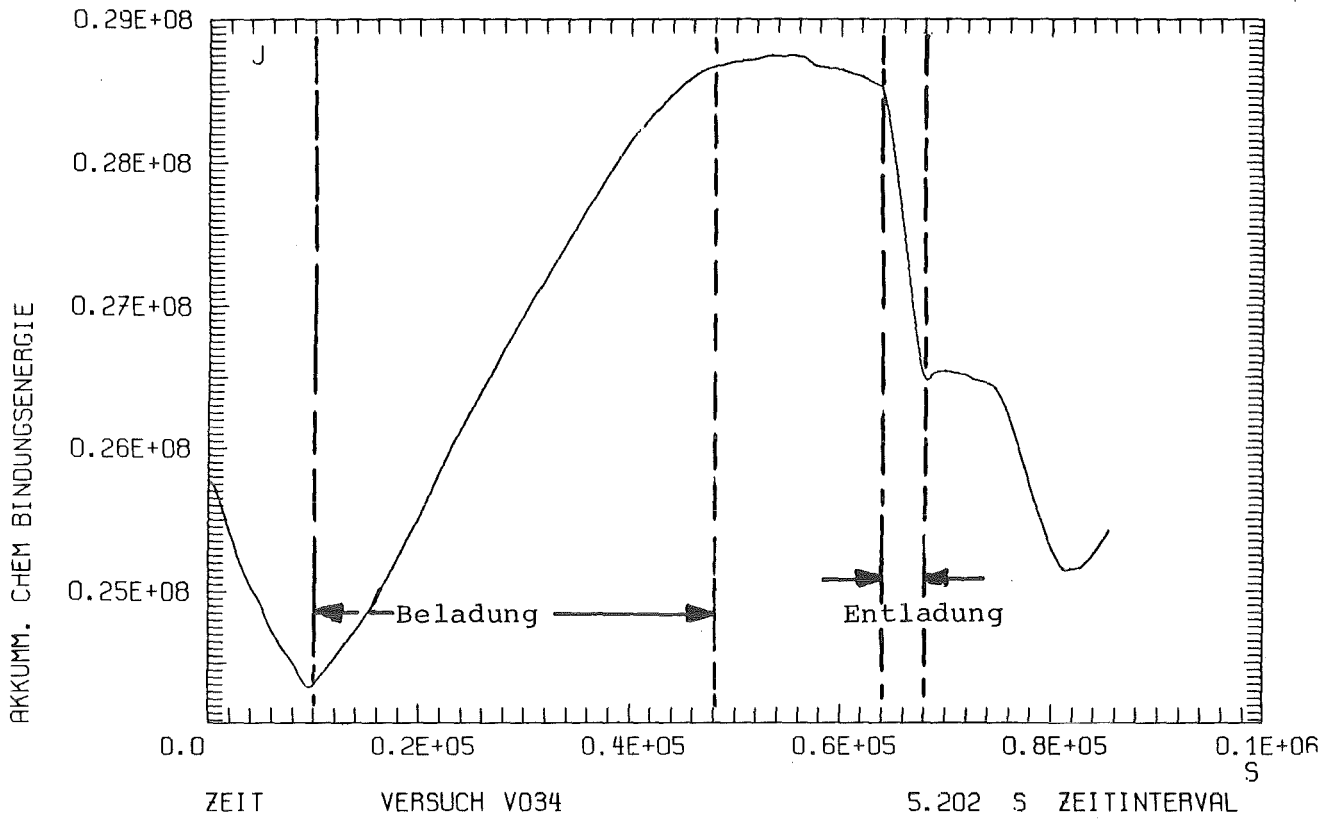


Abb. 29 Akkumm.chemische Bindungsenergie über der Zeit

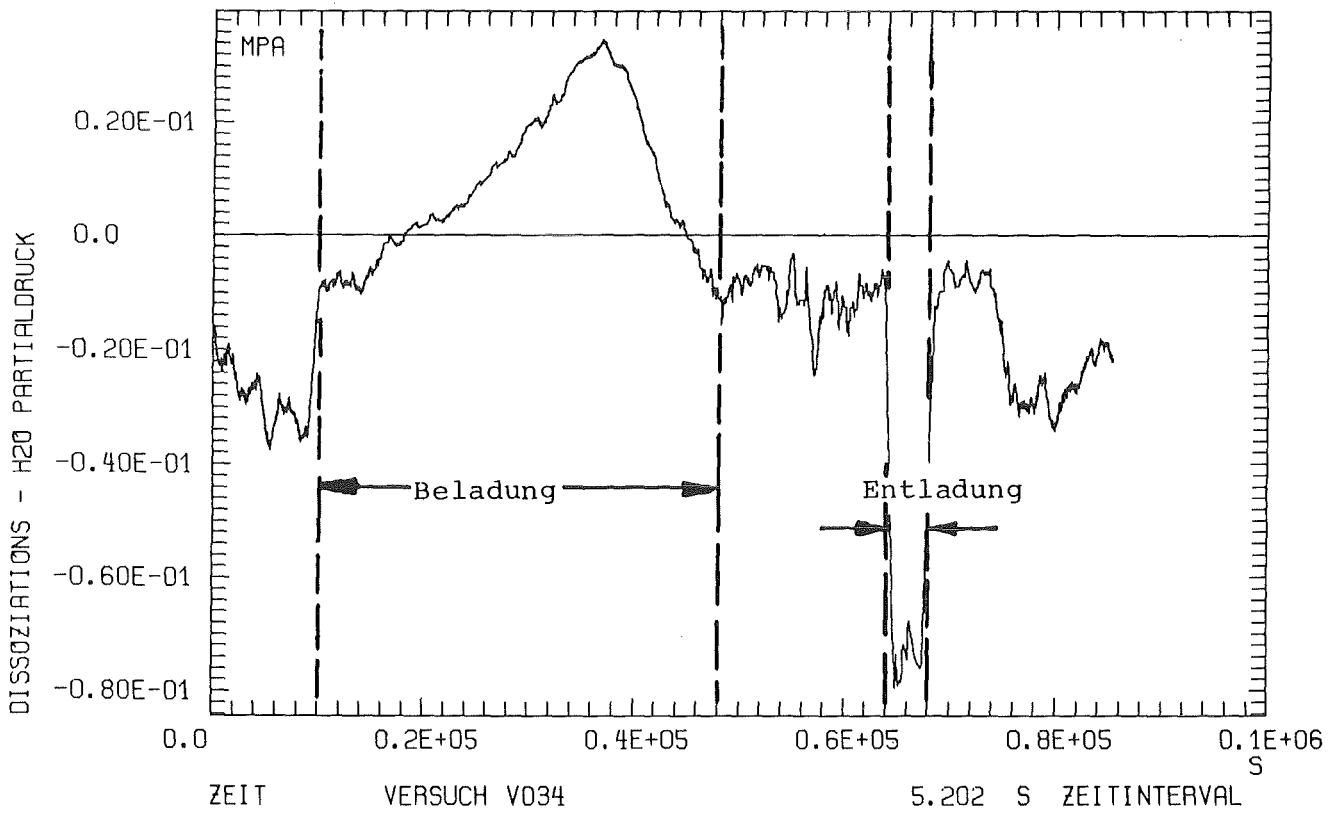


Abb. 30 Dissoziationsdruck minus Wasserdampfpartialdruck in der Schüttung bei Pulvertemperatur über der Zeit

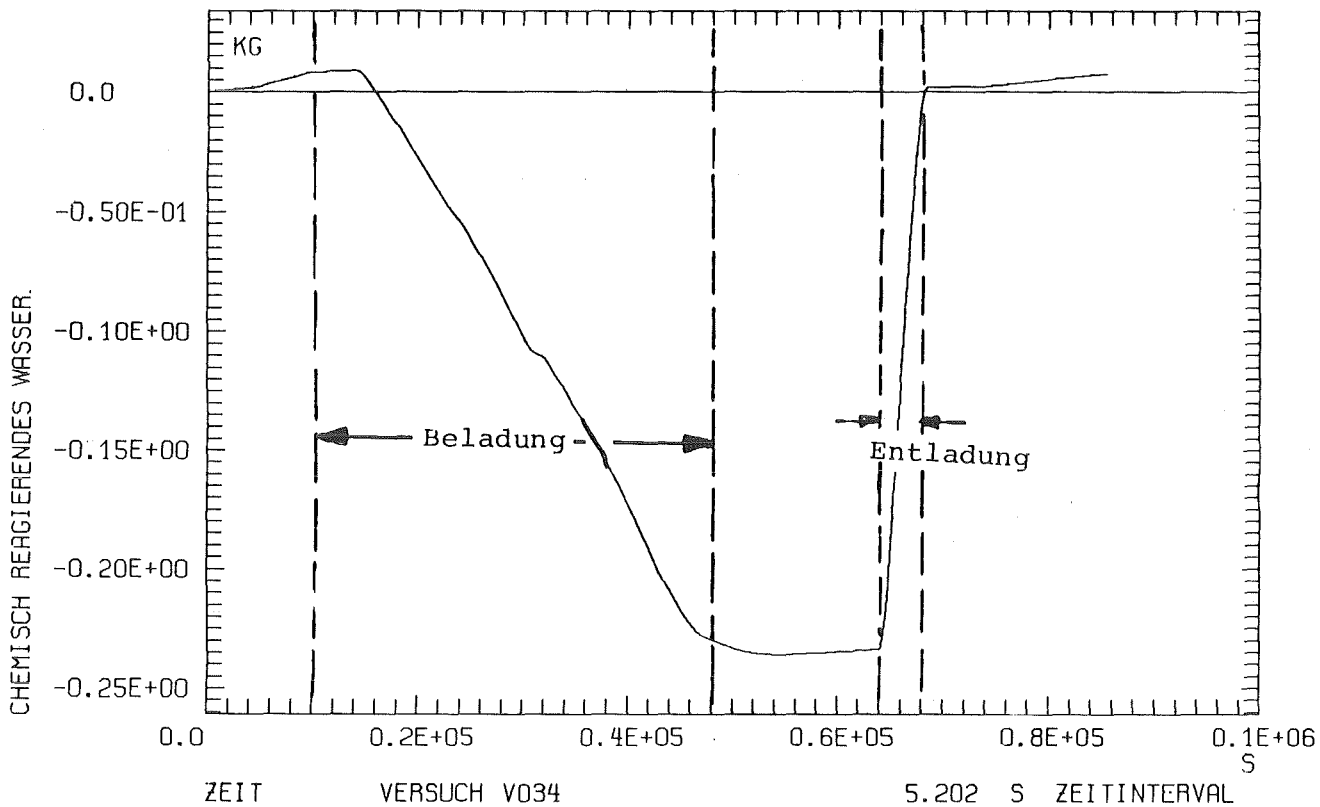


Abb. 31 Zeitlicher Verlauf der chemisch gebundenen Wassermenge

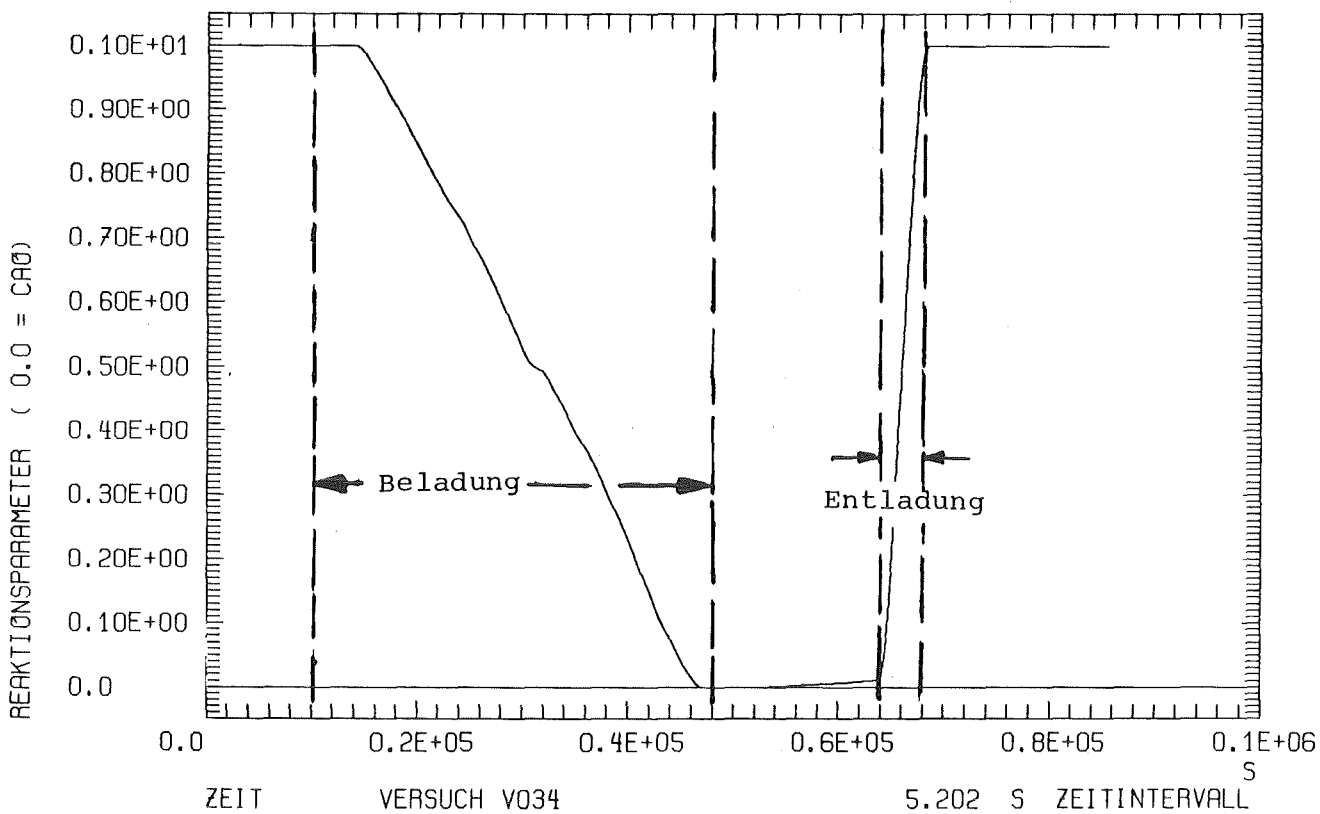


Abb. 32 Reaktionsparameter aufgetragen über der Zeit

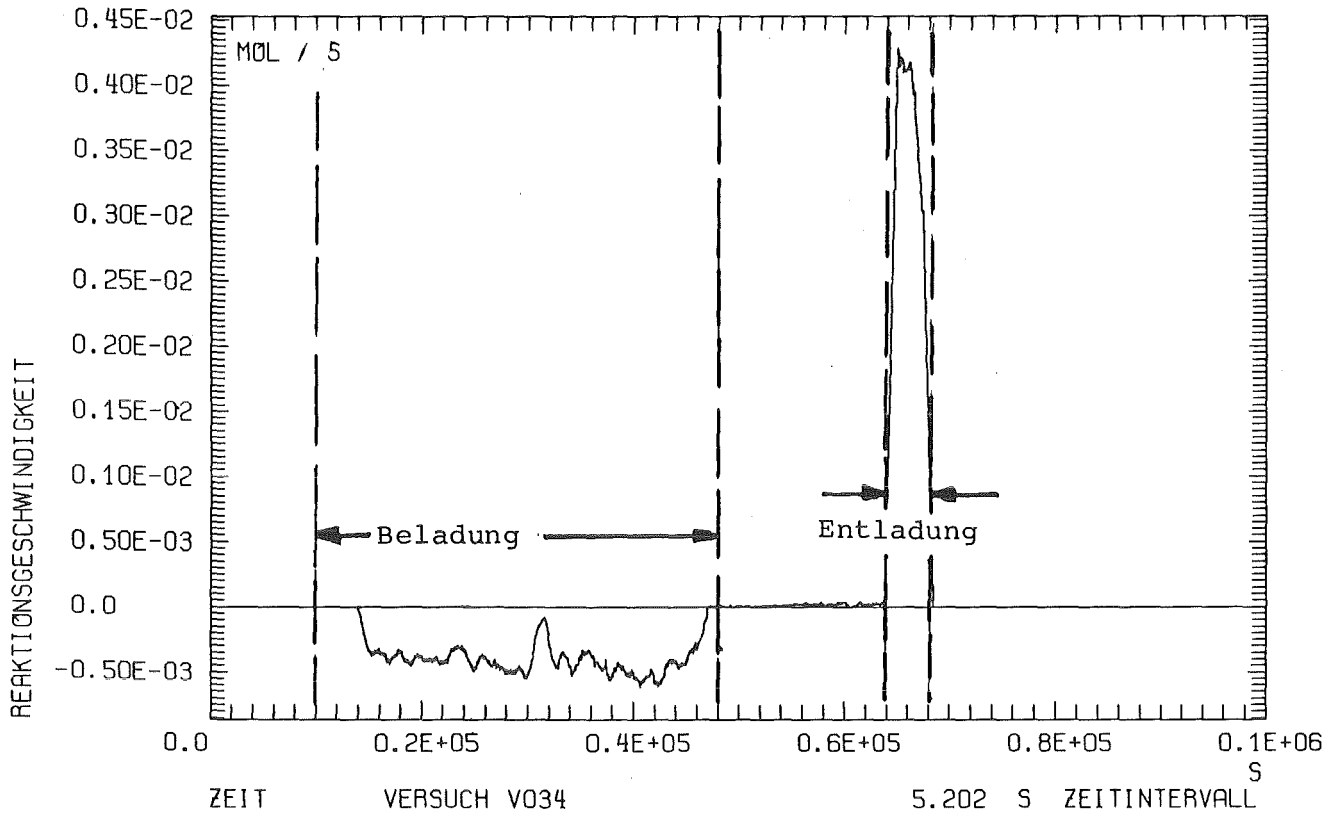


Abb. 33 Zeitliche Reaktionsratenverteilung ausgedrückt in Molen, die je Sekunde umgesetzt werden.

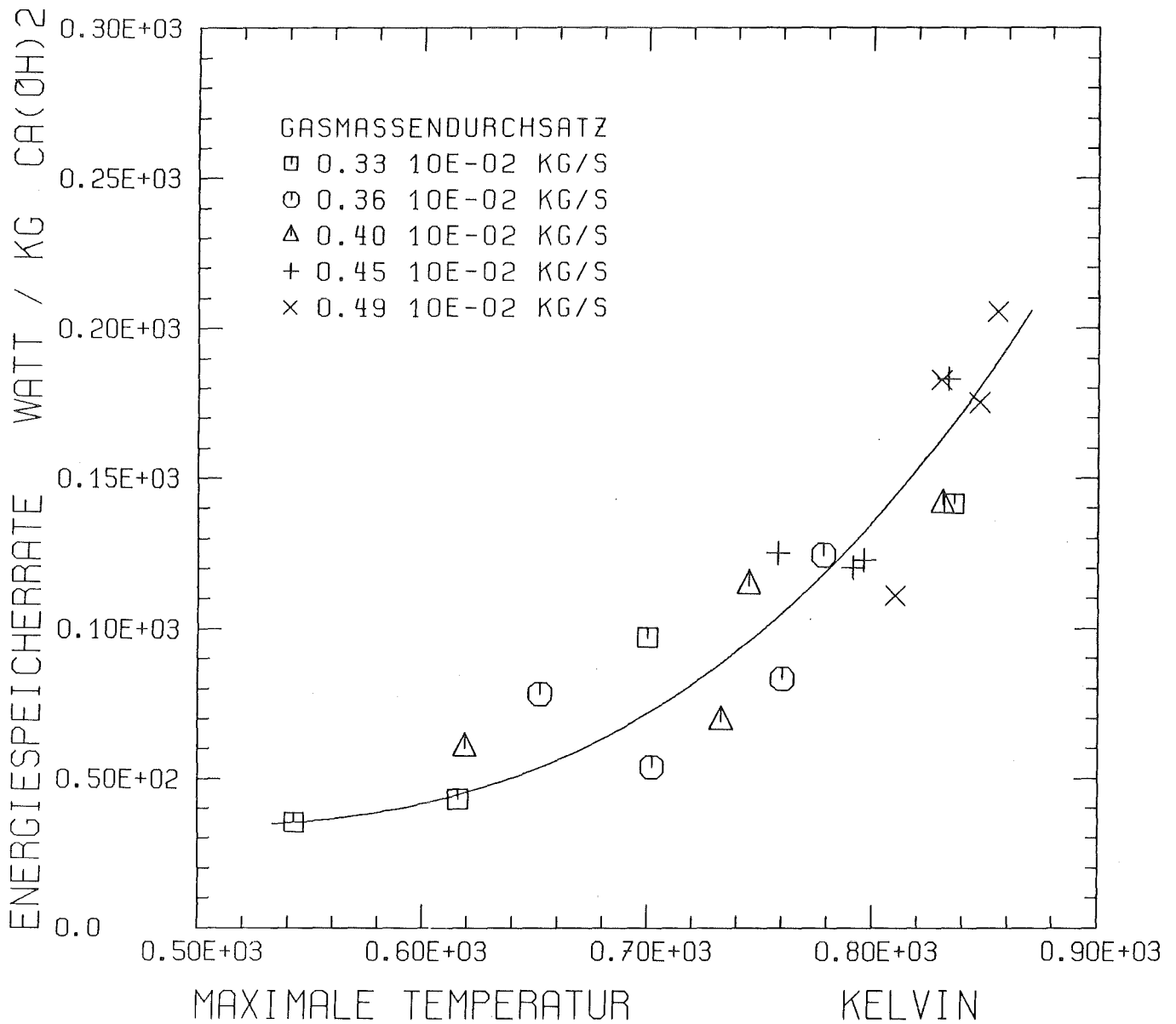
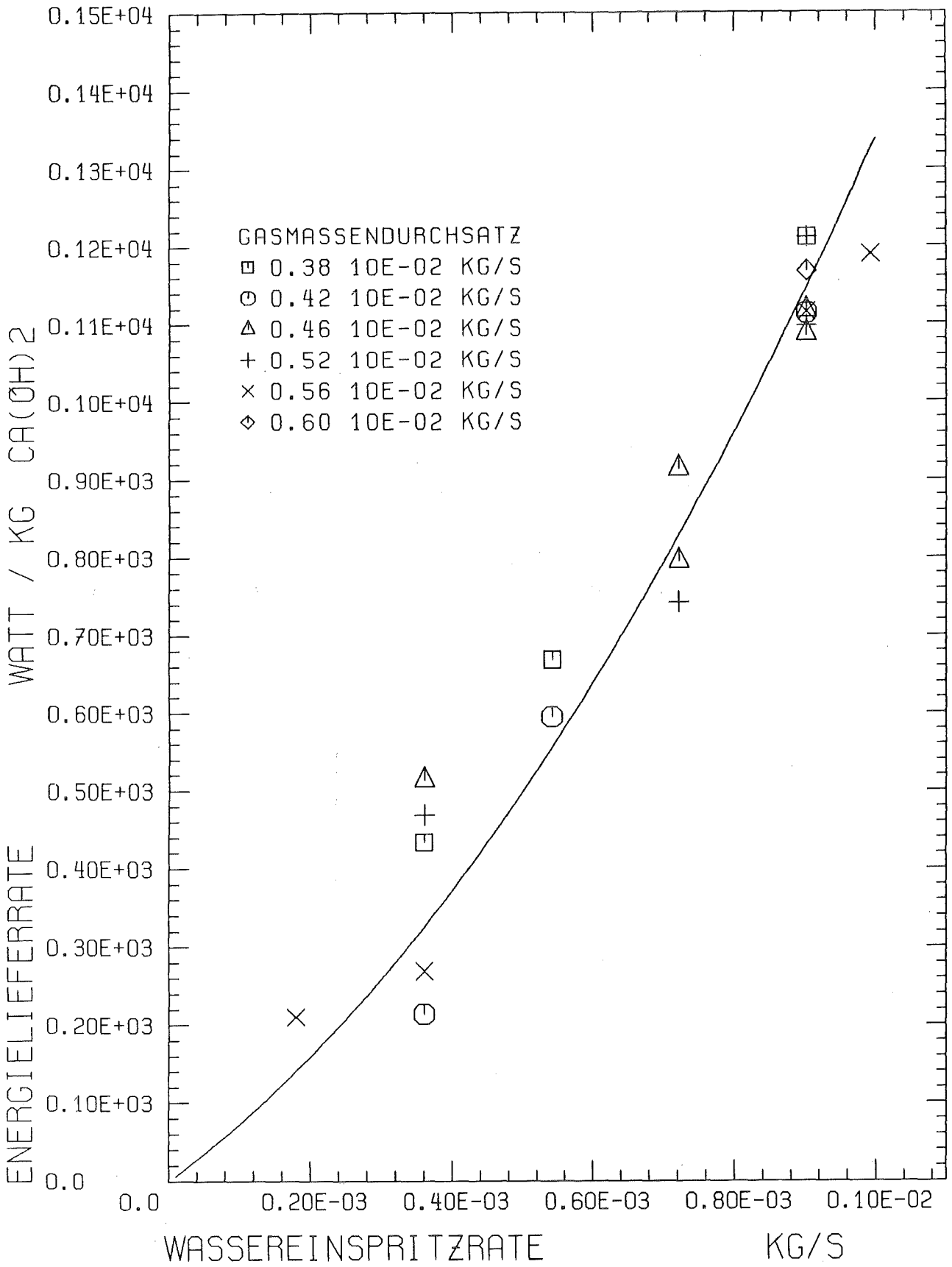


Abb.34 Energiespeicherrate in Abhängigkeit von Schüttungs-
temperatur und Gasmassendurchsatz
(—— Gleichung 5.3.5-1).

Abb.35 Energielieferrate in Abhängigkeit von ———>
Wassereinspritzrate und Gasmassendurchsatz
(—— Gleichung 5.3.6-1).



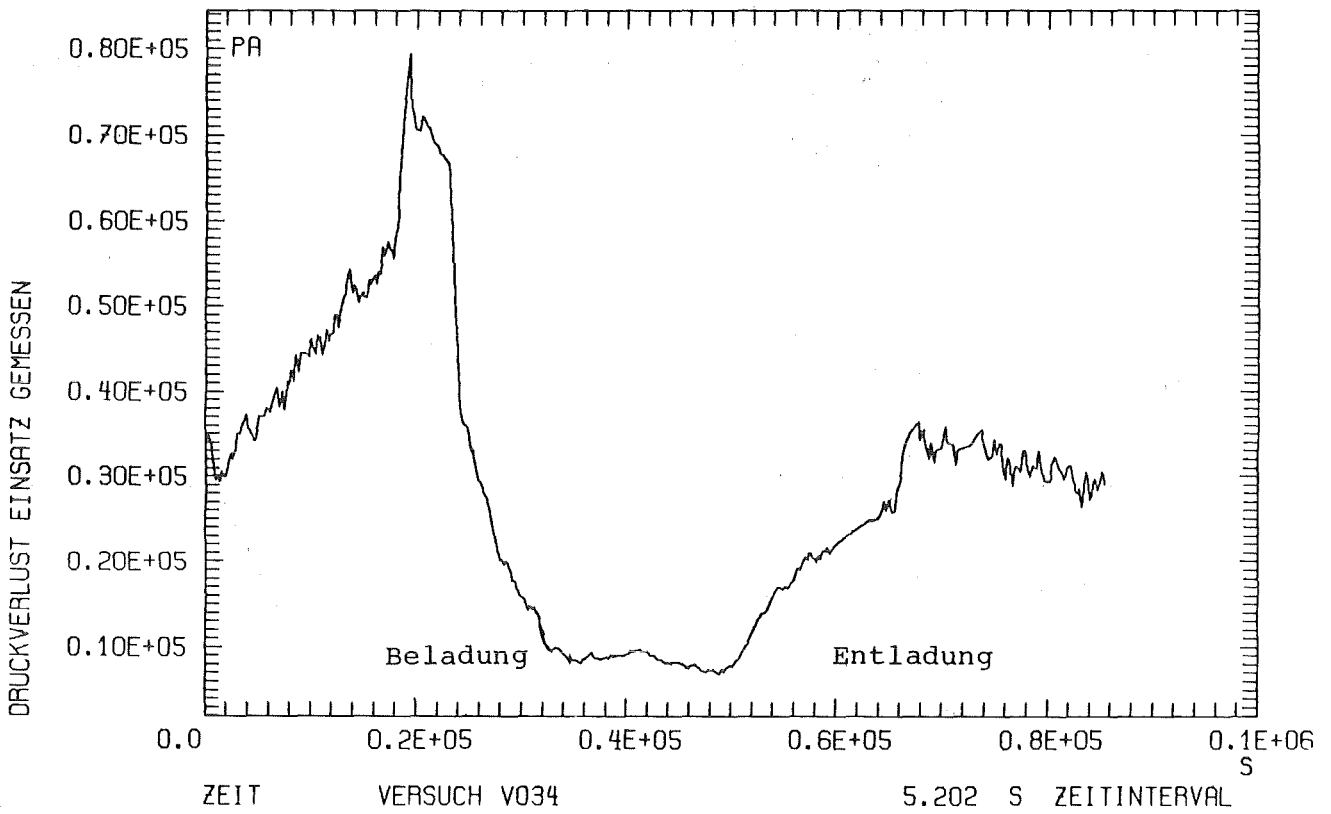


Abb. 36 Gemessener Druckverlust am Einsatz des Reaktionsbehälters

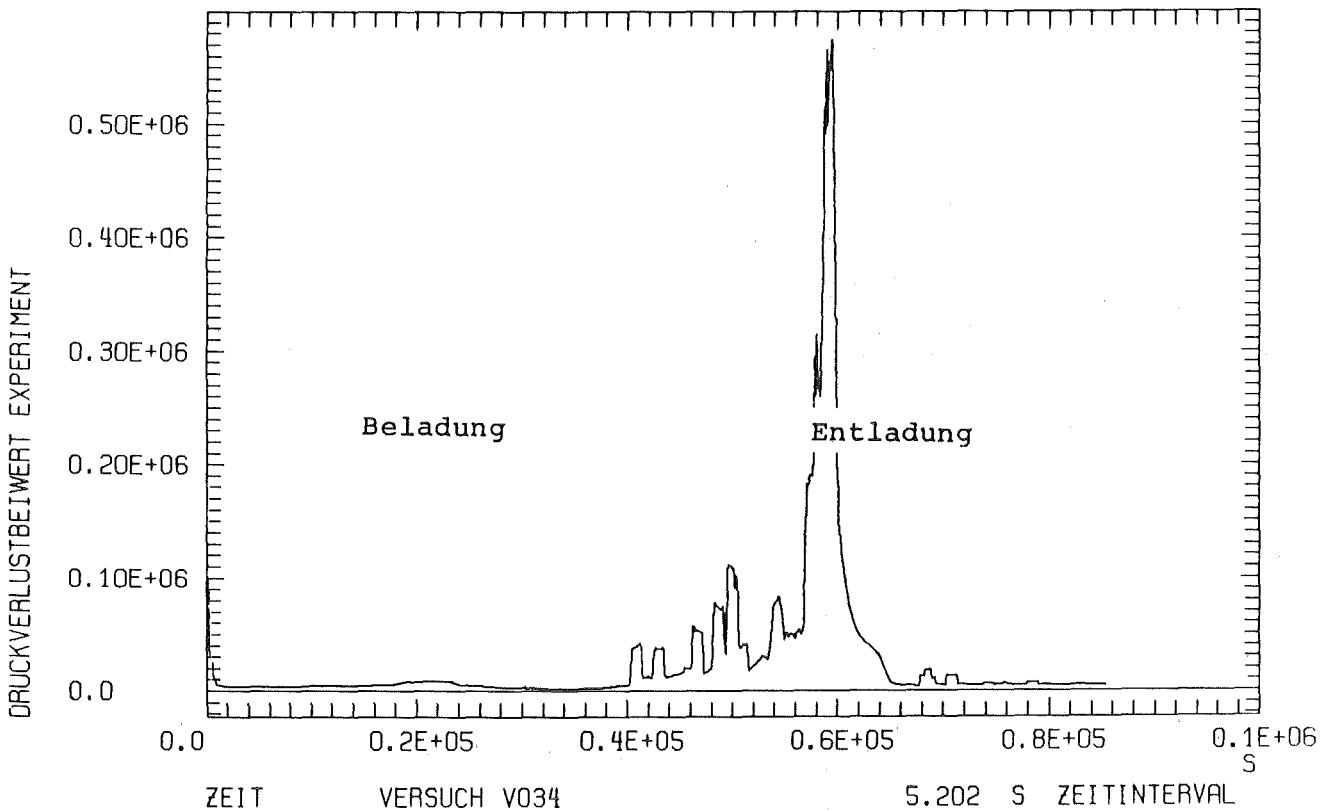


Abb. 37 Zeitlicher Verlauf des Reibungsbeiwerts gebildet aus Druckverlustmessungen und glatten Teilchenoberflächen

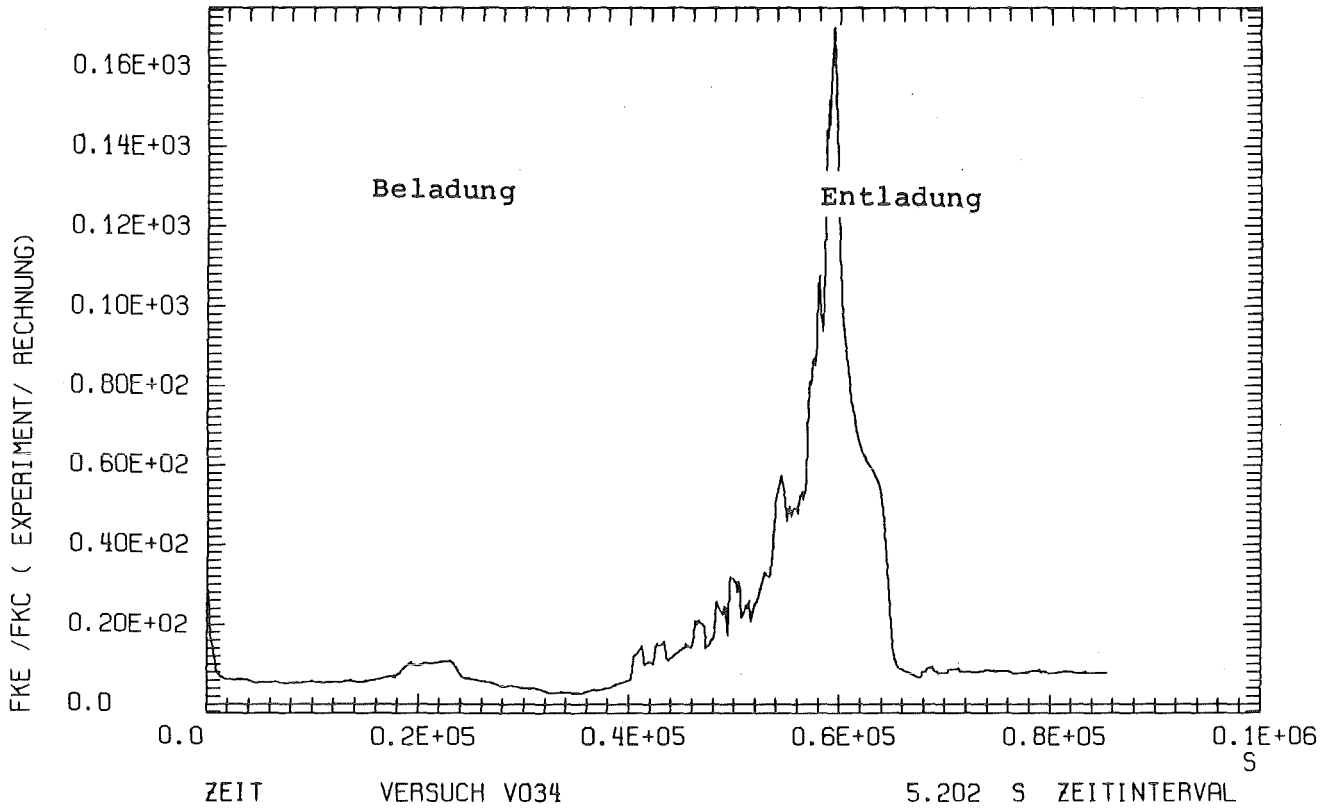


Abb. 38 Verhältnis des experimentellen und berechneten Reibungsbeiwerts über der Zeit mit glatte, regelmäßigen Teilchenoberflächen.

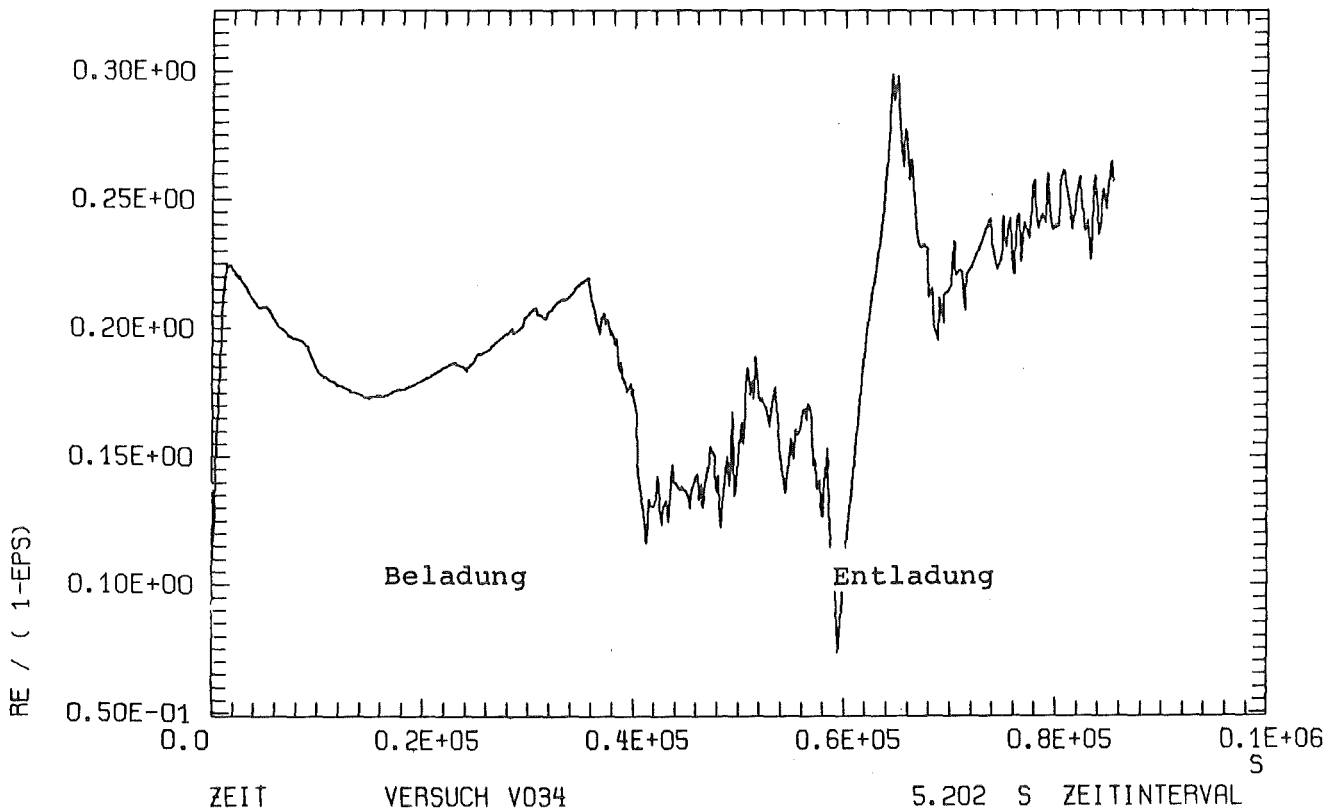


Abb. 39 Zeitlicher Verlauf der Teilchenreynoldszahl gebildet mit glatten, regelmäßigen Teilchenoberflächen

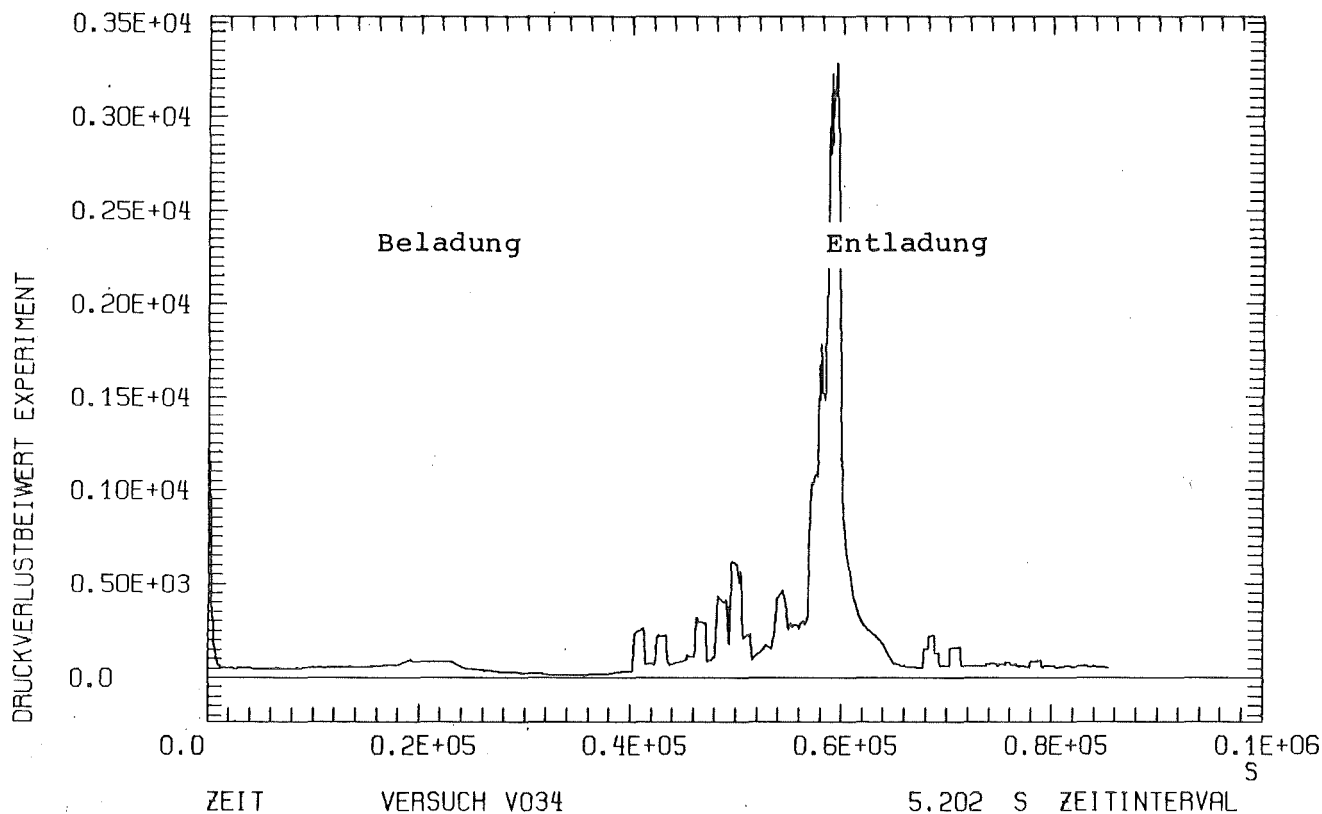


Abb. 40 Zeitlicher Verlauf des Reibungsbeiwerts gebildet aus Druckverlustmessungen und rauher Teilchenoberfläche

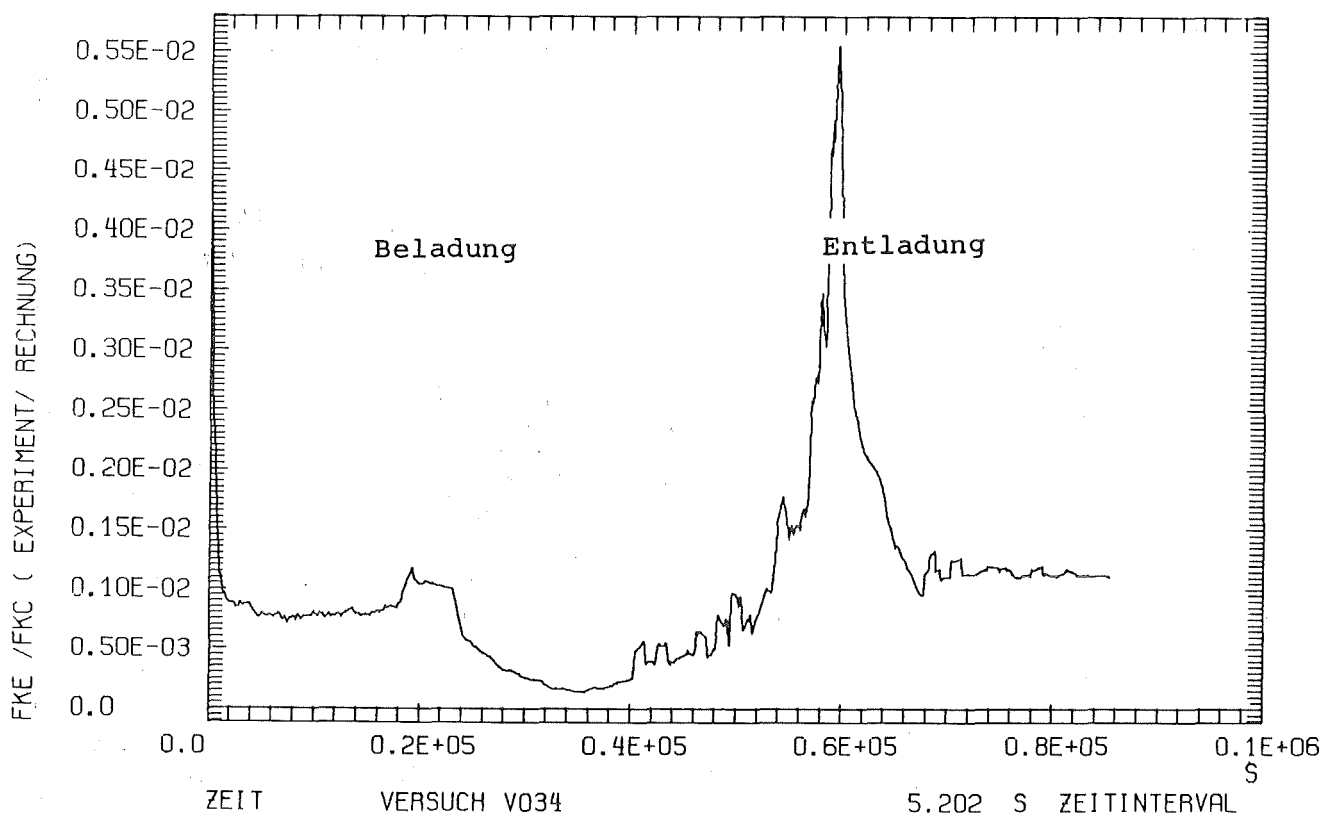


Abb. 41 Verhältnis des experimentellen zum berechneten Reibungsbeiwert über der Zeit mit rauhen Teilchenoberflächen

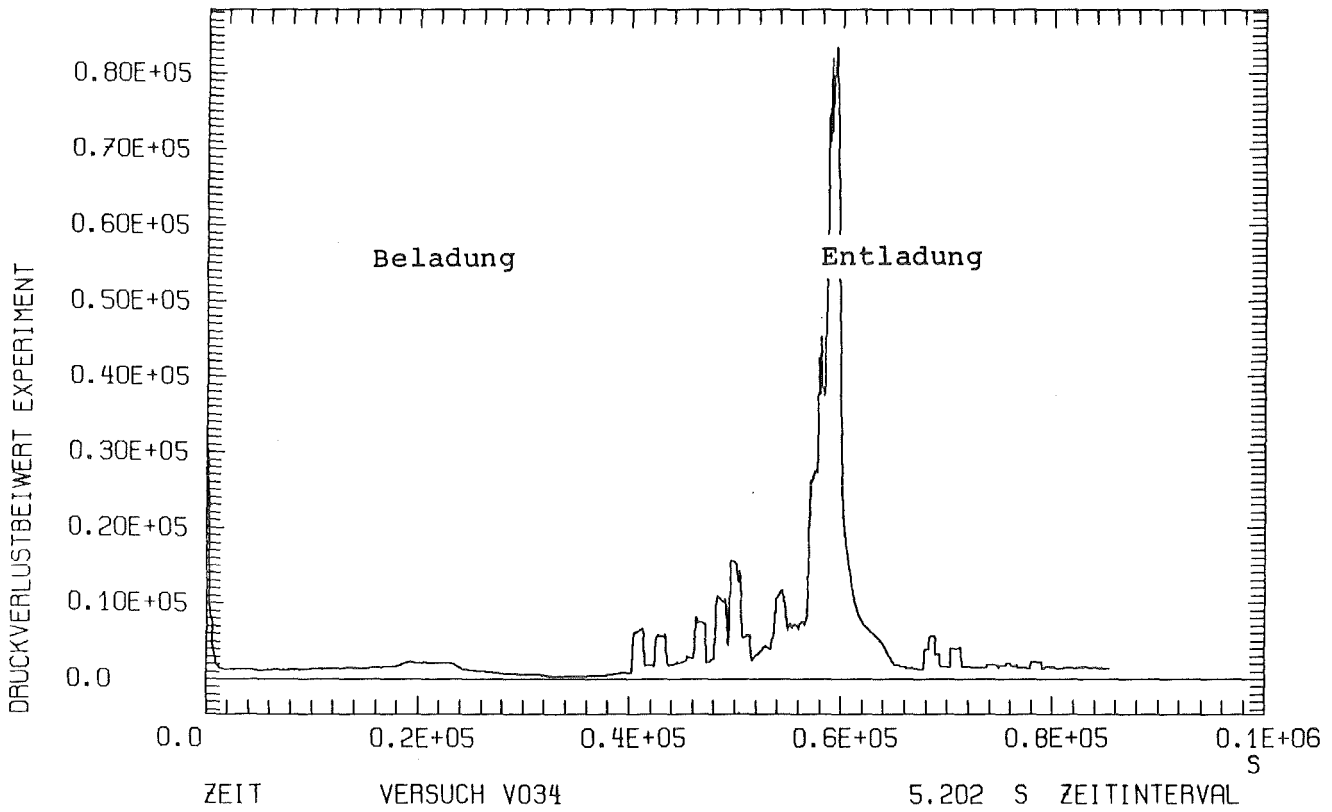


Abb. 42 Zeitlicher Verlauf des Reibungsbeiwerts gebildet aus Druckverlustmessungen und reduzierter rauher Teilchenoberfläche

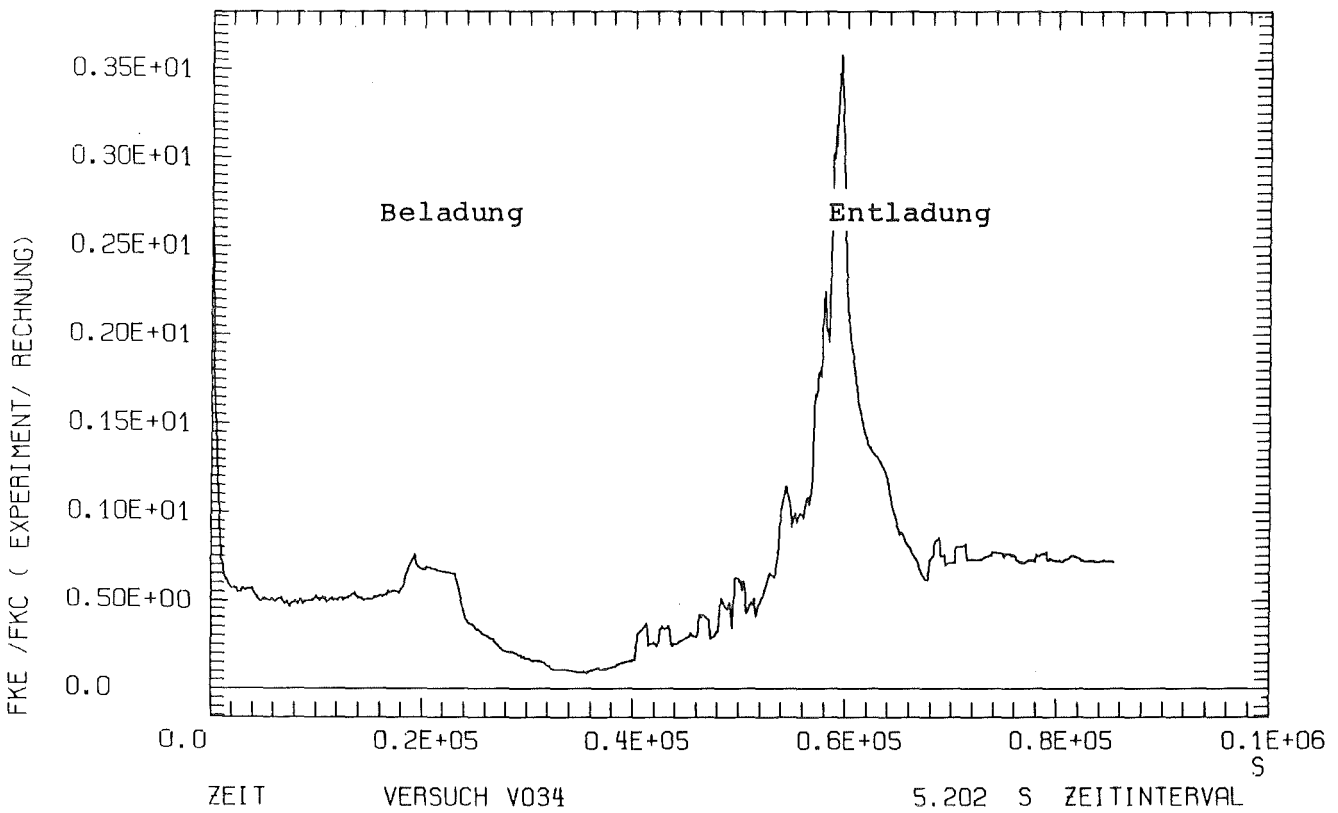


Abb. 43 Verhältnis des experimentellen zum berechneten Reibungsbeiwert über der Zeit mit reduzierter, rauher Teilchenoberfläche

Anhang 1

Skizzierung des Auswerteprogramms

In der Versuchsanlage ESEK wird die Kinetik der Reaktion $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ untersucht. Dabei wird die Wärmetönung der chemischen Reaktion durch einen Inertgasstrom zu- und abgeführt. Dieser ist je nach Betriebszustand mit Wasser als Dampf oder auch in flüssiger Form beladen. Die bei der Durchströmung des Pulvers im Einsatz des Reaktionsbehälters sich einstellenden Druckverluste werden ebenfalls betrachtet.

A 1.1 Energiebilanz

Der Massendurchsatz wird mit einer Blende gemessen. Dazu wird die mittlere Dichte und mittlere Zähigkeit der Gasströmung benötigt. Diese Werte können mit den an der Feuchtemeßstelle ermittelten Konzentrationen errechnet werden. Dazu werden die relative Feuchte ϕ_n , die Temperatur T_{ϕ_n} und der Gesamtdruck P_{ϕ_n} gemessen.

Nach Dalton gilt /32/:

$$P_{\text{ges}_n} = \sum_{i=1}^i P_{i_n} \quad \text{A1.1-1}$$

Der Wasserdampfdruck ergibt sich /32/:

$$P_{D_n} = \phi_n \cdot P_{D,\text{max},n}(T_{\phi_n}) \quad \text{A1.1-2}$$

Wenn P_{D_n} in Gleichung (A1.1-1) eingesetzt wird, erhält man den Druck des Trägergases:

$$P_{1_n} = P_{\text{ges}_n} - P_{3_n} \quad \text{A1.1-3}$$

Mit Kenntnis der Partialdrücke lassen sich Molzahlverhältnisse bilden (siehe A2.1):

$$x_{i_n} = \frac{\dot{n}_{i_n}}{\dot{n}_{ges_n}} = \frac{p_{i_n}}{p_{ges_n}} \quad A1.1-4$$

Mit den Molzahlverhältnissen der binären Gasmischung x_{1_n} , x_{2_n} , der Temperatur an der Blende T_{B_n} und dem Absolutdruck $p_{B_n}^+$ stromaufwärts der Blende werden die Dichte ρ_{B_n} und die kinematische Zähigkeit ν_{B_n} mit dem in Anhang 3 beschriebenen Stoffwertprogramm errechnet, welches alle relevanten Kenngrößen der Gasphase aus den sich ändernden Werten von Druck, Temperatur und Molzahlverhältnissen bildet.

An der Blende werden die Druckdifferenz, der Wirkdruck stromauf der Blende und die Temperatur des Gases gemessen. Diese Werte werden mit den berechneten Größen der Dichte ρ_{B_n} und der kinematischen Viskosität ν_{B_n} dazu benutzt, um nach der in A2.2 beschriebenen Blendenauswertung den Massendurchsatz $\dot{m}_{B_{ges_n}}$ zu ermitteln. Dieser wird nach Anhang 2.3 in die einzelnen Massenströme aufgeteilt:

$$\dot{m}_{B_{i_n}} = \dots, \quad i = 1, 2 \quad A1.1-5$$

Die Gasphase wird als inkompressibles Medium behandelt. Deshalb ist der Massenstrom des nicht an der chemischen Reaktion beteiligten Stickstoffs als konstant angenommen.

$$\dot{m}_{B_{1_n}} = \dot{m}_{PUE_{1_n}} = \dot{m}_{PU_{1_n}} = \dot{m}_P \quad A1.1-6$$

Die Anteile des Wasserdampfs am Inertgasstrom ändern sich durch wechselnden Massendurchsatz, Einspritzrate der Dosierpumpe und chemische Reaktion mit dem Energiespeichermedium.

Im Wasservorratsbehälter wird nur die Änderung des Wasserstands und damit des Wasservorrats gemessen. Eine Zu- oder Abnahme ergibt mit dem Wasserdampfstrom an der Blende aus dem vorhergehenden Zeitschritt den aus dem Reaktionsbehälter austretenden gesamten Massenstrom.

$$\dot{m}_{\text{PUA H}_2\text{O ges}_n} = \Delta m_{W3n} \cdot \frac{1}{\Delta t} + \dot{m}_{B2_{n-1}} \quad \text{A1.1-7}$$

Der in den Behälter eintretende Wasserstrom besteht aus dem an der Blende gemessenen Dampfstrom und der an der Dosierpumpe einstellbaren Einspritzrate:

$$\dot{m}_{\text{PUE H}_2\text{O ges}_n} = \dot{m}_{E3_n} + \dot{m}_{B2_n} \quad \text{A1.1-8}$$

Die Wasserstandsänderung Δm_{W3n} ist die Differenz des Wasserstandes zwischen zwei Zeitpunkten n und $n-1$. Beim Einspritzen muß jedoch die von der Einspritzpumpe aus dem Wasservorratsbehälter entnommene Menge dazugezählt werden.

$$\Delta m_{W3n} = (m_{W3n} - m_{W3_{n-1}}) + \dot{m}_{E3_n} \cdot \Delta t \quad \text{A1.1-9}$$

Der gesamte Massenstrom an den Stellen PUE, PUA wird nach Anhang A2.4 in die gasförmigen und gegebenenfalls flüssigen Anteile aufgetrennt.

Durch eine Vorauswertung des im Reaktionsbehälter chemisch gebundenen oder adsorbierten Wassers ergibt die Differenz der akkumulierten Wassermengen an Ein- und Austritt.

$$\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} = \sum_{n=1}^m \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}_{E_n}} \cdot \Delta t - \sum_{n=1}^m \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}_{A_n}} \cdot \Delta t \quad \text{A1.1-10}$$

Von dieser Kurve wird der größte und kleinste Wert gesucht. Dann wird zu allen Werten das Minimum dazugezählt. Diese Kurve stellt nun den Wasserinhalt des Reaktionsbehälters dar. Das Minimum der Kurve sagt, daß kein Wasser im Reaktionsbehälter vorliegt und folglich nur Calciumoxid vorhanden ist. Wenn nun Wasser in den Reaktionsbehälter eingespritzt wird, kann dieses chemisch reagieren und sich anlagern:

$$m_{H_2O_{ES}} = m_{H_2O_{ads}} + m_{H_2O_{chem}} \quad A1.1-11$$

Beim Start eines Versuchs, wenn Calciumhydroxid und eine bestimmte Menge absorbiertes Wasser sich im Reaktionsbehälter befinden, spricht man von Startmenge des Wassers:

$$m_{H_2O} = m_{H_2O_S} \quad A1.1-12$$

Da bei Versuchsbeginn das Energiespeichermedium immer als Calciumhydroxid vorlag, ist die chemisch gebundene Wassermasse der stöchiometrische Anteil. Damit läßt sich die adsorbierte Wassermenge darstellen:

$$m_{H_2O_{ads}} = m_{H_2O_S} - m_{H_2O_{Chem}} \quad A1.1-13$$

Es wird vorausgesetzt, daß bei Aufheizung und Rückreaktion zuerst das adsorbierte Wasser von der Strömung mitgenommen wird, da die Temperatur über der zum herrschenden Wasserdampfdruck korrespondierenden Sättigungstemperatur liegen. Also wird der aus dem Behälter austretende Differenzstrom zuerst von der adsorbierten Wassermenge abgezogen, bis diese Null ist:

$$m_{H_2O_n} = m_{H_2O_{ads_n}} - \Delta \dot{m}_{H_2O_n} \cdot \Delta t \quad A1.1-14$$

Das dann noch austretende Wasser wird von der chemisch gebundenen Wassermenge abgezogen:

$$m_{H_2O_n} = m_{H_2O_{Chem_n}} - \Delta \dot{m}_{H_2O_n} \cdot \Delta t \quad A1.1-15$$

Wenn man die Änderung der austretenden Wassermasse auf die maximal chemisch bindbare Wassermenge bezieht, kann man eine Aussage über den Reaktionszustand machen:

Für die Vorwärtsreaktion wird - solange der Wasseraufnahmegradient der Schüttung positiv ist - unterstellt, daß eine zeitlich lineare Adsorption und eine zeitlich lineare chemische Reaktion vorliegen. Deshalb wird die Wasseraufnahme durch

$$XRD = \frac{m_{H_2O_{max}} - m_{H_2O_{min}}}{m_{H_2O_{chem\ max}}} \quad A1.1-16$$

und durch einen Absorptionskoeffizient

$$XAD = 1.0 - XRD \quad A1.1-17$$

beschrieben. Damit läßt sich die Änderung der Wassermasse im Reaktionsbehälter so darstellen.

$$m_{Chem_n} = m_{Chem_{n-1}} + XRD \cdot \dot{m}_{H_2O_n} \cdot \Delta t \quad A1.1-18$$

$$m_{ads_n} = m_{ads_{n-1}} + XAD \cdot \dot{m}_{H_2O_n} \cdot \Delta t \quad A1.1-19$$

Und für den Reaktionszustand XR gilt:

$$XR_n = XR_{n-1} + XRD \cdot \dot{m}_{H_2O_n} \cdot \Delta t \quad A1.1-20$$

Die zeitliche Ableitung des Reaktionszustandes multipliziert mit der maximalen Anzahl der reagierenden Mole ergibt eine Reaktionsrate XRR in mol/s:

$$XRR_n = \dot{X}R_n \cdot n_{max} = n_{max} \cdot (XR_n - XR_{n-1}) / \Delta t \quad A1.1-21$$

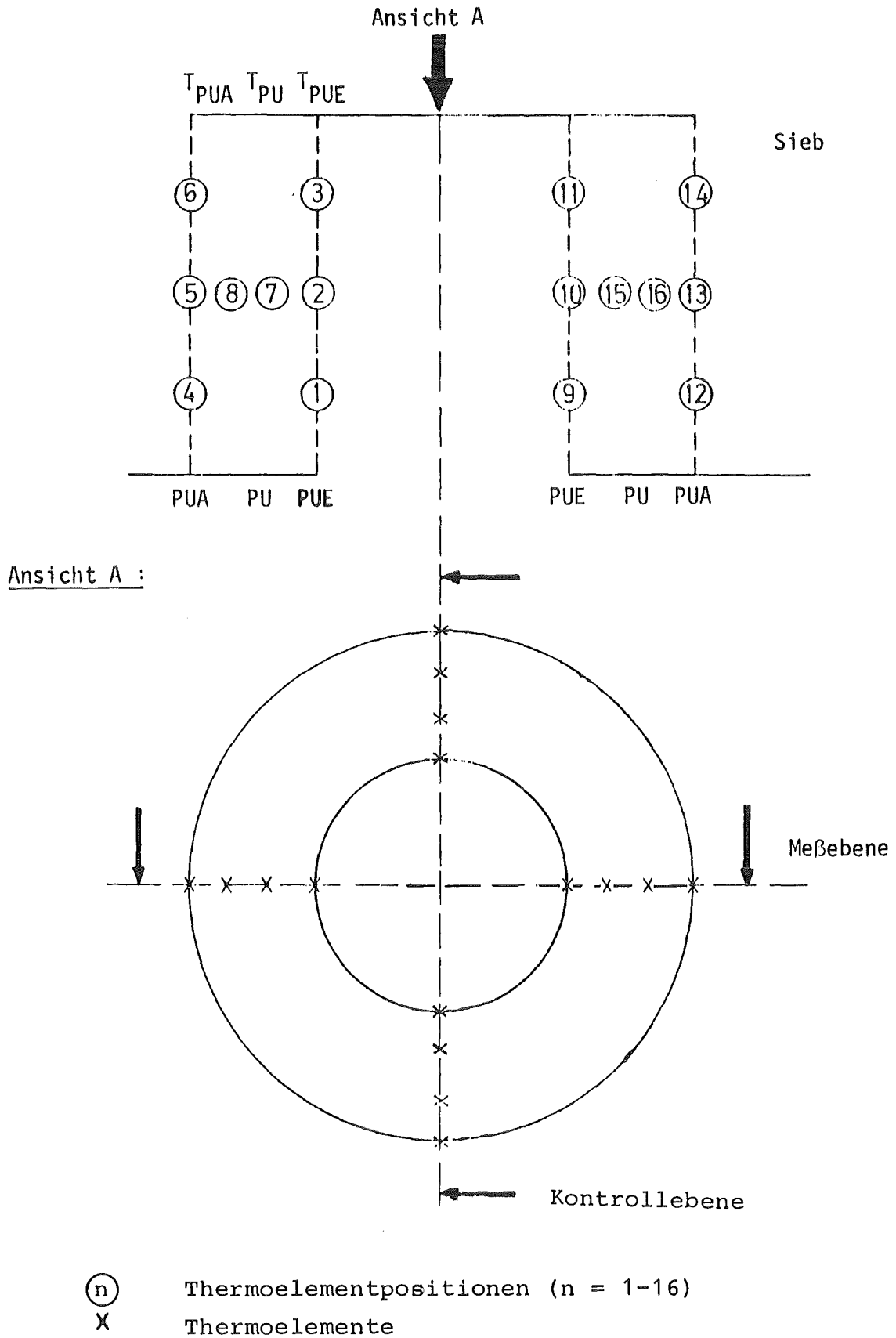


Abb. A1.1-1 Skizze der Meß- und Kontrollebene im Einsatz des Reaktionsbehälters

Mit der Größe XR läßt sich auch eine mittlere Dichte der Schüttung definieren:

$$\rho_s = XR \cdot \rho_{\text{Ca(OH)}_2} + (1-XR) \cdot \rho_{\text{CaO}} \quad \text{A1.1-22}$$

Der Wert der mittleren Dichte geht in die Porosität ein:

$$\epsilon = \frac{V_L}{V_{\text{ges}}} = 1 - \frac{(m_{\text{ges}}/\rho_s)}{V_{\text{ges}}} \quad \text{A1.1-23}$$

$$\text{mit } m_{\text{ges}} = m_{\text{CaO}} + m_{\text{H}_2\text{O}_{\text{chem}}}$$

Des weiteren werden für die Energiebilanz noch die gemittelten Pulvereintritts-, Pulver- und Pulveraustrittstemperaturen benötigt (s. Abb. A1.1-1):

$$T_{\text{PUE}} = \frac{1}{6} (T_{\text{PU1}} + T_{\text{PU2}} + T_{\text{PU3}} + T_{\text{PU9}} + T_{\text{PU10}} + T_{\text{PU11}}) \quad \text{A1.1-24}$$

$$T_{\text{PU}} = \frac{1}{4} (T_{\text{PU7}} + T_{\text{PU8}} + T_{\text{PU15}} + T_{\text{PU16}}) \quad \text{A1.1-25}$$

$$T_{\text{PUA}} = \frac{1}{6} (T_{\text{PU4}} + T_{\text{PU5}} + T_{\text{PU6}} + T_{\text{PU12}} + T_{\text{PU13}} + T_{\text{PU14}}) \quad \text{A1.1-26}$$

Die statischen Drücke wurden in den Rohrstücken vor und nach dem Reaktionsbehälter mit genügend langen Anlaufstrecken gemessen. Aus Berechnungen der Druckverluste zwischen den Druckmeßstellen und Pulvereintritt bzw. -austritt ergaben sich gegenüber den Druckverlusten in der Schüttung vernachlässigbare Werte. Zudem lagen diese Zahlen nicht im Auflösungsbereich der verwendeten Meßaufnehmer.

Somit gilt:

$$P_{PUE_n} = P_{VB_n} = P_{E_n} \quad A1.1-27$$

$$P_{PUA_n} = P_{NB_n} = P_{A_n} \quad A1.1-28$$

Daraus läßt sich der mittlere Druck in der Schüttung folgendermaßen darstellen:

$$P_{PU} = (P_{PUE} + P_{PUA}) / 2.0 \quad A1.1-29$$

Jetzt sind die Massenströme, Temperaturen, Drücke und Stoffwerte wie z.B. Enthalpie, Zähigkeit, Dichte etc. so aufbereitet, daß sie für die Auswertung zur Verfügung stehen.

Für eine eindimensionale, inkompressible und stationäre Strömung ohne Wärmeleitungs-, Dissipations- und Strahlungseffekte durch eine Geometrie von E (Eintritt) nach A (Austritt) gilt für die übertragene Energiemenge Q_S zum Zeitpunkt n:

- Strömung

$$Q_{S_n} = (H_{PUE_{g_n}} - H_{PUA_{g_n}}) + \Delta H_{r_{EA_n}} \quad A1.1-30$$

mit

$$H_{PUE_{g_n}} = \Delta t \cdot \dot{m}_{g_{E_n}} \cdot c_{p_{E_n}}(T_{E_n}, P_{E_n}, X_{E_n}) \cdot T_{E_n} + \Delta t \cdot \dot{m}_{3_{E_n}} \cdot c_{p_{3_{E_n}}}(T_{E_n}) \cdot T_{E_n} \quad A1.1-31$$

$$H_{PUA_{g_n}} = \Delta t \cdot \dot{m}_{g_{A_n}} \cdot c_{p_{A_n}}(T_{A_n}, P_{A_n}, X_{A_n}) \cdot T_{A_n} + \Delta t \cdot \dot{m}_{3_{A_n}} \cdot c_{p_{3_{A_n}}}(T_{A_n}) \cdot T_{A_n} \quad A1.1-32$$

$$\Delta H_{r_{EA_n}} = r(\dot{m}_{3_{PUE_n}} - \dot{m}_{3_{PUA_n}}) \cdot \Delta t \quad A1.1-33$$

Die von der Strömung von E nach A abgegebene Wärmemenge $Q_{S,n}$ wird von der Schüttung aufgenommen:

- Schüttung im Einsatz des Reaktionsbehälters:

$$Q_{PU_n} = \Delta H_{g_n} + \Delta H_{3_n} + \Delta H_{r_n} + \Delta H_{Chem_n} + (1-XR_n) \cdot \Delta H_{CaO_n} + XR_n \cdot \Delta H_{Ca(OH)_2} + \Delta H_{SE_n} + \Delta H_{SA_n} \quad A1.1-34$$

mit

$$\Delta T_{PU_n} = T_{PU_n} - T_{PU_{n-1}}$$

$$\Delta H_{g_n} = c_{p_{g_n}}(T_{PU_n}, P_{PU_n}, X_{PU_n}) \cdot \rho_{g_n}(T_{PU_n}, P_{PU_n}, X_{PU_n}) \cdot V_L \cdot \Delta T_{PU_n} \quad A1.1-35$$

$$\Delta H_{3_n} = c_{p_{3_n}}(T_{PU_n}) \cdot m_{3_n} \cdot \Delta T_{PU_n} \quad A1.1-36$$

$$\Delta H_{r_m} = r(T_{PU_n}) \cdot (\dot{m}_{3_n} - \dot{m}_{3_{n-1}}) \cdot \Delta t \quad A1.1-37$$

$$\Delta H_{CaO} = c_{p_{CaO_n}}(T_{PU_n}) \cdot m_{CaO_n} \cdot \Delta T_{PU_n} \quad A1.1-38$$

$$\Delta H_{Ca(OH)_2_n} = c_{p_{Ca(OH)_2_n}}(T_{PU_n}) \cdot m_{Ca(OH)_2} \cdot \Delta T_{PU_n} \quad A1.1-39$$

$$\Delta H_{SE_n} = c_{p_S} \cdot m_{SE} \cdot (T_{E_n} - T_{E_{n-1}}) \quad A1.1-40$$

$$\Delta H_{SA_n} = c_{p_S} \cdot m_{SA} (T_{A_n} - T_{A_{n-1}}) \quad A1.1-41$$

Die von der Strömung abgegebene Energiemenge ist gleich der aufgenommenen des Einsatzes mit Energiespeichermedium im Reaktionsbehälter:

$$Q_{S_n} = Q_{PU_n} \quad A1.1-42$$

d. h. Gleichung (A1.1-30) und (A1.1-34) werden gleichgesetzt und es wird nach ΔH_{chem} aufgelöst.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Chem}} &= - \Delta H_{g_n} - \Delta H_{3_n} - \Delta H_{r_n} \\ &\quad - (1-XR) \Delta H_{\text{CaO}_n} - XR \Delta H_{\text{Ca(OH)}_{2n}} \\ &\quad - \Delta H_{\text{SE}_n} - \Delta H_{\text{SA}_n} \\ &\quad + H_{\text{kPUE}_n} - H_{\text{PUA}_n} + \Delta H_{\text{rEA}_n} \end{aligned} \tag{A1.1-43}$$

$$= \sum_{i=1} \Delta H_{i_n} \tag{A1.1-44}$$

Diese Beziehung ist in Abb. 28 über der Zeit dargestellt.

Des weiteren wird in Abb. 29 das Maß an gespeicherter Wärmeenergie, d. h. die aufgenommene oder abgegebene Wärmetönung dargestellt.

$$\Delta H_{\text{Chem}} = \sum_{n=1}^m \left(\sum_{i=1}^K \Delta H_{i_n} \right) \tag{A1.1-45}$$

A1.2 Druckverluste

Beim Betrieb der Teststrecke wird die Energiespeichermasse im Reaktionsbehälter als durchströmte Schüttung behandelt. Nach /28,29/ ist das Energiespeichermedium als Feststoffreaktor zu betrachten, da aus der durchschnittlichen Teilchengröße und der Dichtedifferenz

$$(\rho_s - \rho_g) = \Delta\rho \quad \text{A1.2-1}$$

folgt, daß das Gas-Pulver-System in einem Grenzbereich liegt. Daher kann teilweise die Fluidisierung einsetzen.

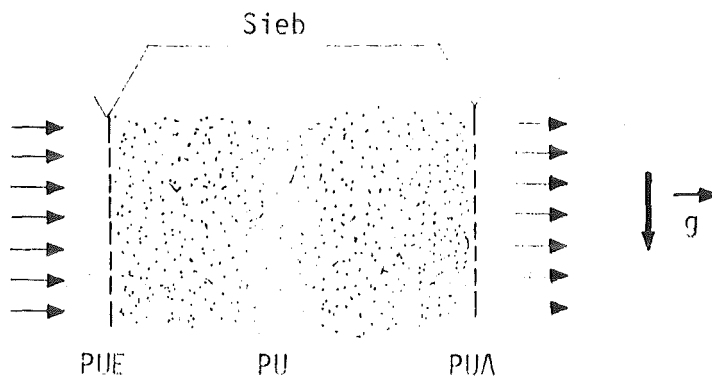


Abb. 1.2-1 Skizze der Durchströmung

Nach /31/ gilt für den Reibungsfaktor einer Strömung durch eine Schüttung, die mit experimentellen Daten gefundene Beziehung:

$$f_{K_C} = 1.75 + 150 \cdot \frac{1-\varepsilon}{Re} \quad \text{A1.2-2}$$

mit

$$Re = \frac{U \cdot D_h}{\nu} \quad \text{A1.2-3}$$

Es gilt für die über die gesamte Schüttung gemittelte (verschmierte) Geschwindigkeit

$$U = \dot{V} / \bar{A}_{ges} \quad \text{A1.2-4}$$

(\bar{A}_{ges} = mittlere gesamte Querschnittsfläche der "LEEREN" Schüttung)

und den hydraulischen Durchmesser der Schüttung:

$$D_h = \frac{6}{S_v} \quad A1.2-5$$

mit

$$S_v = \frac{S_t}{A \cdot \Delta l (1-\epsilon)} \quad A1.2-6$$

Darin ist Δl die Länge des Strömungsweges und A die gemittelte Querschnittsfläche der "leeren" Schüttung. S_t ist die Oberfläche aller Partikel. Für runde und glatte Kugeln ($d = 11,8 \cdot 10^{-6}$ m) erhält man mit der maximalen Dichte für Calciumhydroxid $227 \text{ m}^2/\text{kg}$ und für Calciumoxid $150 \text{ m}^2/\text{kg}$. In der Literatur findet man für Calciumoxid einen - unter ähnlichen Bedingungen wie im Versuchsbetrieb gewonnenen - maximalen Wert von $28 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ und für Calciumhydroxid $19 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ /12/. Aus diesen Werten läßt sich mit dem Reaktionsparameter XR ($XR=1 \hat{=} 100\% \text{Ca(OH)}_2$) eine der chemische Zusammensetzung entsprechende maximale Oberfläche der Schüttung bilden:

$$S_{\max} = (28000 - 9000 \cdot XR) \frac{\text{m}^2}{\text{kg}} \quad A1.2-7$$

Diese Oberfläche berücksichtigt auch Poren, die weit in das Innere der Teilchen reichen und sehr viel Oberfläche bilden. Diese "innere" Oberfläche trägt aber nichts zur Reibung der Strömung an den Partikeln bei. Daraus ergibt sich die Definition eines Formfaktors S_F . Damit wird die für die Strömungsverluste relevante Oberfläche gebildet:

$$S_t = S_F \cdot S_{\max} (0.76 + 0.24 XR) \text{ m}^2 \quad A1.2-8$$

Wobei der Faktor $(0.76 + 0.24 XR)$ kg die vorhandene Menge von Pulver im Reaktionsbehälter (0.76 kg Calciumoxid bzw. 1 kg Calciumhydroxid) berücksichtigt. Mit dem Wert $S_F=0.04$ konnten die Versuchsergebnisse sehr gut korreliert werden, d.h. in der Abkühlphase ist die Calciumoxidoberfläche 7.5 mal so groß wie die mit glatten, regelmäßigen Kugeln von 11.8×10^{-6} m Durchmesser gebildet.

Um den Reibungsfaktor aus Meßdaten zu gewinnen, gilt folgende Definition /31/:

$$f_{KE} = \frac{\Delta P}{\Delta l} \cdot \frac{D_h}{\rho \cdot U^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)}$$

A1.2-9

Der eingesetzte Druckverlust ist nur der Druckverlust in der Schüttung. Er wird ermittelt, indem von dem gemessenen Gesamtdruckverlust am Reaktionsbehälter die Druckverluste in den Bereichen ohne Schüttung abgezogen werden. Diese Druckverluste (Umlenkungs-, Leistungs- und Gewebedruckverluste) sind klein gegenüber dem Schüttungsdruckverlust und werden mit Beziehungen aus der Literatur berechnet /34/.

Anhang 2

Zwischenrechnungen

A2.1 Bestimmung der Molanteile aus den Partialdrücken

Das allgemeine Gasgesetz lautet /32/:

$$P \cdot V_{\text{mol}} = R \cdot T \quad \text{A2.1-1}$$

für n-Mole gilt:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{A2.1-2}$$

Bei einer Gasmischung ergibt sich folgendes:

$$P_M \cdot V_M = n_M \cdot R \cdot T_M \quad \text{A2.1-3}$$

Wenn sich z.B. zwei Gase in einem Volumen V_M mit der Temperatur T_M befinden, kann man für das Verhältnis der Drücke schreiben:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{A2.1-4}$$

oder für ein Gas bezogen auf die Mischung ($V_1 = V_M, T_1 = T_M$)

$$\frac{P_1}{P_M} = \frac{n_1}{n_M} \quad \text{A2.1-5}$$

A2.2 Blendenmessung

Die Erfassung des Massenstroms der Gasphase erfolgt am einfachsten mit einer Blendenmessung. Da der Rohrleitungsdurchmesser mit 0,036 m kleiner als 0.05 m war - dem kleinsten Durchmesser nach der Richtlinie VDI 2040 - wurde die Auslegung und Fertigung in Anlehnung an die Richtlinie VDI 2040 durchgeführt /35/. Zur Eichung wurde die Meßblende mit einer anderen Blende in Reihe geschaltet, die normgerecht angefertigt war. Das vorhandene Auswerteprogramm mit speziellen Eichkonstanten aus am Institut durchgeführten Eichmessungen wurde dazu übernommen. Als Eichfluid wurde Luft gewählt, da die hierfür benötigten Einrichtungen vorhanden waren.

Allgemein gilt für Blendenmessungen:

$$q = \alpha \cdot \varepsilon \cdot A \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \rho} \quad \text{A2.2-1}$$

mit q = Massenstrom

A = Querschnittsfläche des Rohres

Δp = gemessene Druckdifferenz

ρ = Dichte

α = Durchflußzahl

ε = Expansionszahl

Zur Ermittlung von ε wird ein Druckverhältnis P_{VH} definiert:

$$P_{\text{VH}} = \frac{\Delta p}{p^+} \quad \text{A2.2-2}$$

Die Rechnung wird nur durchgeführt, wenn erfüllt ist:

$$P_{\text{VH}} > 0.75 \quad \text{A2.2-3}$$

Dann gilt für:

$$P_{VH} < 0.9 \quad A2.2-4$$

$$\varepsilon = 0.3245333 \cdot P_{VH} + 0.67341 \quad A2.2-5$$

und

$$P_{VH} \geq 0.9 \quad A2.2-6$$

$$\varepsilon = 0.3451 \cdot P_{VH} + 0.6549 \quad A2.2-7$$

Für die α -Iteration wurden noch folgende Konstanten definiert:

$$A0 = 0.59422861$$

$$A1 = 0.37017472$$

$$A2 = -0.10679495$$

$$A3 = 0.38205975$$

$$A4 = 6.2919740$$

$$A5 = 1.0054443$$

A2.2-8

Die Querschnittsfläche des Rohres:

$$FB = \frac{\pi}{4} d_R^2 \quad A2.2-9$$

Das Flächenverhältnis:

$$S = \left(\frac{d_B}{d_R} \right)^2 \quad A2.2-10$$

(hier: Index R $\hat{=}$ Rohr
B $\hat{=}$ Blende)

Es werden noch die Dichte $\rho = f(p^+, T)$ und die dynamische Zähigkeit $\eta = f(p^+, T)$ errechnet (siehe Anhang A3).

Mit einem Startwert für die Durchflußzahl α_0 wird begonnen:

$$\alpha_0 = 0.6 \quad A2.2-11$$

Damit wird der Massendurchsatz geschätzt:

$$Z = \alpha_0 \cdot \epsilon \cdot S \cdot FB \cdot \sqrt{2 \cdot \Delta p \cdot \rho} \quad \text{A2.2-12}$$

Sodann wird die Reynoldszahl für die Rohrströmung berechnet:

$$\text{Re} = \frac{Z \cdot d_R}{FB \cdot \eta} \quad \text{A2.2-13}$$

Damit wird ein neues α berechnet

$$\begin{aligned} \alpha_1 = & A0 + A1 \cdot s^2 + A2 \cdot s^4 + A3 \cdot \frac{s^2}{\log\left(\frac{\text{Re}}{100}\right)} \\ & + A4 \cdot \left[\frac{s^2}{\log\left(\frac{\text{Re}}{100}\right)} \right]^2 + A5 \cdot \left[\frac{1}{\log\left(\frac{\text{Re}}{100}\right)} \right]^3 \end{aligned} \quad \text{A2.2-14}$$

Der korrigierte Massendurchsatz ergibt:

$$Q = \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \cdot Z \quad \text{A2.2-15}$$

Wenn der Betrag der Differenz

$$|Z - Q| > 10^{-6} \quad \text{A2.2-16}$$

ist, wird Z gleich Q gesetzt, eine neue Reynoldszahl und damit ein neues α_1 berechnet usw. Dies geschieht solange, bis der Betrag des Fehlers zwischen zwei aufeinanderfolgenden Iterationsschnitten kleiner 10^{-6} ist.

Die Eichmessungen sind in Abb. 2.2-1 dargestellt. Durch die Punkte wurde eine Regressionsgerade gelegt /36/:

$$X - \bar{X} = b(Y - \bar{Y}) \quad \text{A2.2-17}$$

mit

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n X_i \quad \text{A2.2-18}$$

und

$$\bar{Y} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n Y_i \quad \text{A2.2-19}$$

Der Regressionskoeffizient b ist:

$$b = \frac{S_{xy}}{S_1^2} \quad \text{A2.2-20}$$

Hierbei ist

$$S_1^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad \text{A2.2-21}$$

die Varianz der x -Werte und

$$S_{xy} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}) (Y_i - \bar{Y}) \quad \text{A2.2-22}$$

die Kovarianz der Stichprobe.

Mit obigen Beziehungen läßt sich die Ausgleichsgerade so darstellen:

$$Y = X_{STE} \cdot X + Y_{OFF} \quad \text{A2.2-23}$$

Setzt man für X den Massenstrom der Eichblende und für Y den der zu eichenden Meßblende, erhält man die in Abb. 2.2-1 eingezeichnete Gerade.

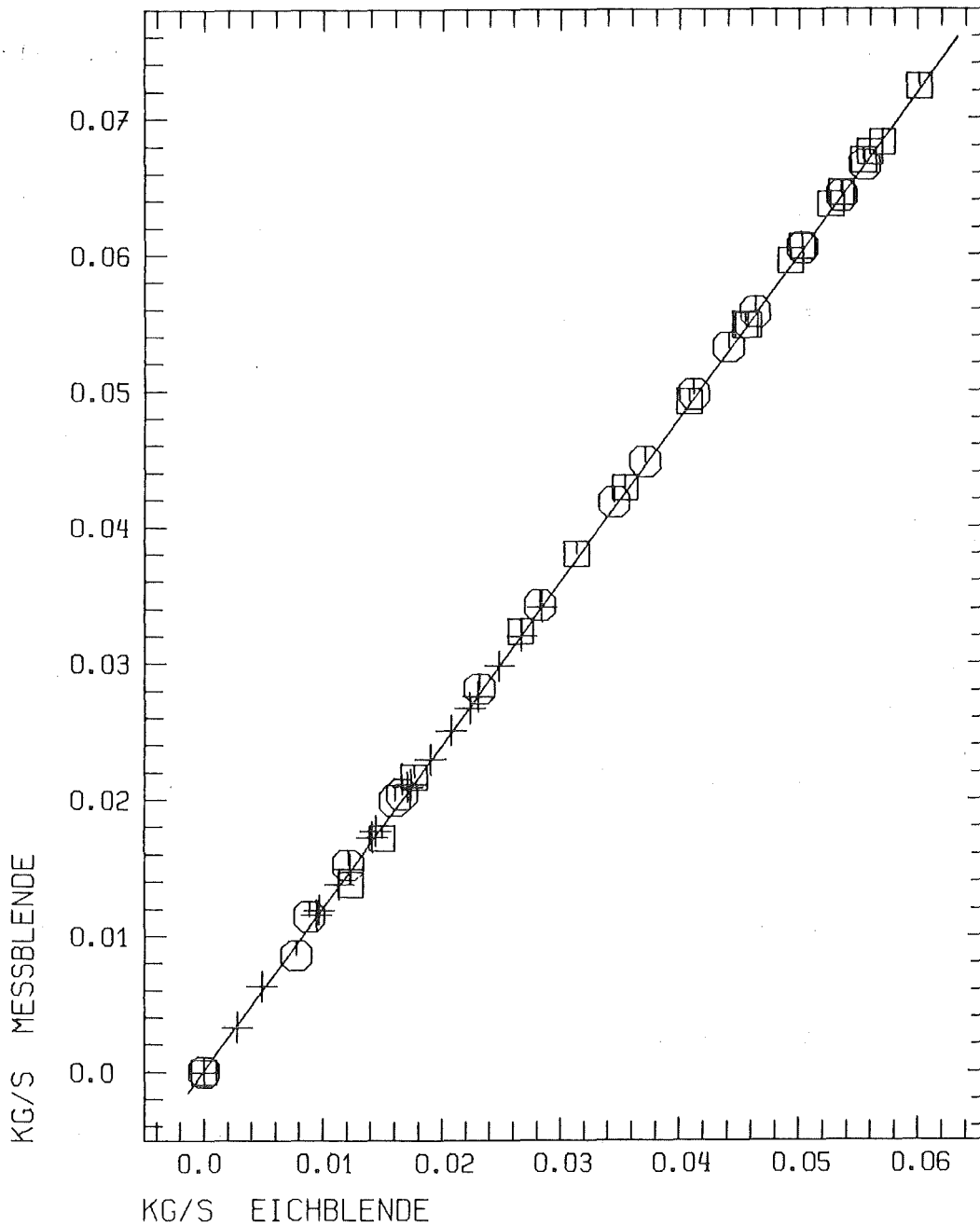


Abb. A2.2.-1 Diagramm der Eichung der Meßblende

Dabei zeigt sich, daß alle Punkte in guter Übereinstimmung auf dieser Geraden liegen. Somit ergibt sich folgende Korrektur mit Gleichung (A2.2-23): (Hier: Indices: M = Messung, E = Geeicht)

$$Q_E = (Q_M - YOFF) / XSTE$$

A2.2-24

mit $YOFF = 1.65 \cdot 10^{-5}$ kg/s und $XSTE = 1.169223$ aus obigem Diagramm.

A2.3 Aufteilen eines Massenstromes in seine Komponenten bei
gegebenen Molzahlverhältnissen

Die Molmasse der Gas-Mischung idealer Gase ist:

$$M_{\text{ges}} = X_1 \cdot M_1 + X_2 \cdot M_2 \quad \text{A2.3-1}$$

Der Molenstrom ist:

$$\dot{n}_{\text{ges}} = \frac{\dot{m}_{\text{ges}}}{M_{\text{ges}}} \quad \text{A2.3-2}$$

Dann lassen sich mit den Molzahlverhältnissen die Anzahl der Mole bestimmen:

$$\dot{n}_i = X_i \cdot \dot{n}_{\text{ges}} \quad \text{A2.3-3}$$

Mit den Molmassen gilt:

$$\dot{m}_i = \dot{n}_i M_i \quad \text{A2.3-4}$$

A2.4 Ermitteln der Molzahlverhältnisse sowie Partialdrücke der Mischungskomponenten für gegebene Massenströme und gegebenenfalls Auftrennen des Wasserstroms in seinen dampfförmigen und seinen flüssigen Anteil

A2.4.1 Überhitzter Wasserdampf ($T > 647,3 \text{ K}$):

Berechnen der Molenströme mit Hilfe der Molmassen:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ges}}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{A2.4-1}$$

$$\dot{n}_{\text{N}_2} = \dot{m}_{\text{N}_2} / M_{\text{N}_2} \quad \text{A2.4-2}$$

$$\dot{n}_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^K \dot{n}_i \quad \text{A2.4-3}$$

Damit lassen sich die Volumenanteile ausdrücken:

$$X_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{n}_{\text{ges}}} \quad \text{A2.4-4}$$

und die Partialdrücke lauten:

$$P_i = X_i \cdot P_{\text{ges}} \quad \text{A2.4-5}$$

Die Massenströme ändern sich nicht

$$\dot{m}_3 = 0 \quad \text{A2.4-6}$$

A2.4.2 Feuchter Wasserdampf ($T < 647,3 \text{ K}$):

Es werden ebenso wie oben die Molenströme ermittelt und die Partialdrücke berechnet. Zusätzlich wird noch der Sättigungsdruck /37/ von Wasser ermittelt. Wenn die Bedingung

$$P_2 < P_{2\text{Sätt.}}(T) \quad \text{A2.4-7}$$

erfüllt ist, ergibt sich

$$P_2 = P_{\text{ges}} \cdot X_2 \quad \text{A2.4-8}$$

$$P_1 = P_{\text{ges}} - P_2 \quad \text{A2.4-9}$$

Die Massenströme ändern sich nicht:

$$\dot{m}_3 = 0 \quad \text{A2.4-10}$$

A2.4.3 Feuchter Wasserdampf mit Wasseranteilen:

Wenn der Wasserdampfdruck größer als der Sättigungsdruck ist, wird die relative Feuchte zu 100% angenommen, d. h.:

$$P_2 = P_{\text{Sätt}}(T) \quad \text{A2.4-11}$$

und

$$P_1 = P_{\text{ges}} - P_2 \quad \text{A2.4-12}$$

Die Molenanteile werden aus den Partialdrücken ermittelt:

$$X_i = \frac{P_i}{P_{\text{ges}}} \quad \text{A2.4-13}$$

$$X_2 = P_2 / P_{\text{ges}} \quad \text{A2.4-14}$$

$$X_1 = 1.0 - X_2 \quad \text{A2.4-15}$$

Damit ergibt sich für die Molenströme des Wassers:

$$\dot{n}_2 = X_2 \cdot \dot{n}_{\text{ges}} \quad \text{A2.4-16}$$

$$\dot{n}_3 = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}_{\text{ges}}} - \dot{n}_2 \quad \text{A2.4-17}$$

Daraus folgt für die Massenströme:

$$\dot{m}_2 = \dot{n}_2 \cdot M_2 \quad \text{A2.4-18}$$

$$\dot{m}_3 = \dot{n}_3 \cdot M_3 \quad \text{A2.4-19}$$

A3 Charakteristische Größen der Gasphase

Bei der Ermittlung thermischer Stoffwerte von Mischungen realer Gase ergibt sich, daß die Realgasanteile generell nicht über eine einfache Mittelung der Datenwerte der Einzelkomponenten möglich sind /38/. Die Wechselwirkung zwischen Gasmolekülen kann von einfach gemittelten Größen aus den Einzelkomponenten abweichen. Zur Beschreibung dieser Effekte werden halbempirische Mischungsregeln in der Literatur angegeben /39/.

Die Berechnung von Transportkoeffizienten erfordert eine andere Betrachtungsweise /39/. Bei der Betrachtung der Wechselwirkung zwischen Molekülen ist die Viskosität mit dem Impulstransport verknüpft. Die Transportprozesse werden durch die Art des Zusammenstoßes zwischen Molekülen bestimmt. Die Kenntnis zwischenmolekularer Potentialfunktionen ist zur Berechnung der Transportkoeffizienten bedeutender als für die Berechnung thermischer Stoffwerte.

A3.1 Dichte

Die thermische Zustandsgleichung für ideale Gase lautet /32/ :

$$P \cdot V_{\text{mol}} = R \cdot T \quad \text{A 3.1-1}$$

Nach Umformung ergibt sich für die ideale Gasdichte:

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T} \quad \text{A 3.1-2}$$

wobei M die mittlere Molmasse bedeutet.

Wegen des starken Dipolmoments des Wasserdampfes wird die Gas-
mischung als reales Gas aufgefaßt /40/. Die Redlich Kwong Näherung
lautet:

$$P = \frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5} \cdot V \cdot (V+b)} \quad \text{A 3.1-3}$$

mit
$$a = \frac{\Omega_a \cdot R^2 \cdot T_C^{2.5}}{P_C} \quad \text{A 3.1-4}$$

und
$$b = \frac{\Omega_b \cdot R \cdot T_C}{P_C} \quad \text{A 3.1-5}$$

wobei
$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3}-1)} \quad \text{und} \quad \Omega_b = \frac{2^{1/3}-1}{3}$$

Gleichung (A3.1-3) kann mit der Kompressibilität Z

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{A 3.1-6}$$

und den beiden Zahlen

$$A^* = \frac{\Omega_a \cdot P_r}{T_r^{2.5}} = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^{2.5}} \quad \text{A 3.1-7}$$

$$B^* = \frac{\Omega_b \cdot P_r}{T_r} = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad \text{A 3.1-8}$$

auch so dargestellt werden:

$$Z^3 - Z^2 + (A^* - B^{*2} - B^*) \cdot Z - A^* \cdot B^* = 0 \quad \text{A 3.1-9}$$

Beim Vorliegen von Gasmischungen wurden die Koeffizienten A^* und B^* folgendermaßen ermittelt /40/:

$$A^* = 0.4275 \left[\sum X_i \cdot \sqrt{\frac{P_{Ci}}{T_{Ci}^{2.5}}} \right]^2 \quad \text{A 3.1-10}$$

$$B^* = 0.0866 \left[\sum X_i \cdot \frac{P_{Ci}}{T_{Ci}} \right] \quad \text{A 3.1-11}$$

Ein Koeffizientenvergleich der Redlich Kwong Beziehung mit einer nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung

$$\frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad \text{A 3.1-12}$$

\swarrow
 \searrow
 $\quad = 0$

ergibt:

$$P \cdot V = R \cdot T + B \cdot p \quad \text{A 3.1-13}$$

Daraus folgt mit $V \gg b$:

$$B = b - \frac{a}{R \cdot T^{1.5}} \quad \text{A 3.1-14}$$

Mit dem zweiten Virialkoeffizienten sind die Realgasanteile calorischer Größen ableitbar.

A3.2 Enthalpie

Nach der Definition ist die Enthalpie eine Zustandsgröße:

$$h = u + p \cdot v \quad \text{A 3.2-1}$$

d.h. sie ist die Summe aus innerer Energie und Verschiebearbeit /32/. Mit dem ersten Hauptsatz ohne Reibung

$$u = q - \int p \, dv \quad \text{A 3.2-2}$$

(Die Änderung der inneren Energie ist gleich der zugeführten Wärmemenge minus der vom System verrichteten Arbeit).

läßt sich Gleichung (A3.2-1) umformen:

$$h = q + \int v \, dp \quad \text{A 3.2-3}$$

Da die Enthalpie abhängig von Druck und Temperatur ist, folgt für das Differential:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \quad \text{A3.2-4}$$

Und die Definition der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck lautet:

$$c_p = \left(\frac{dh}{dT} \right)_p \quad \text{A3.2-5}$$

Beim Herleiten der Zustandsgrößen werden nur stationäre Prozesse betrachtet:

$$q(T) = \Delta H(p, T) = \int c_p(p, T) dT + \int v dp \quad \text{A3.2-6}$$

Somit ergibt sich für die Enthalpie:

$$h(p, T) = h_o + \int_0^T c_p(p, T) dT + \int_0^P v dp \quad \text{A3.2-7}$$

Die Molwärmen c_p/R werden aus spektroskopischen Ergebnissen /41/ abgeleitet und als Polynome abgespeichert. Zur Bestimmung der mittleren Molwärme einer Gas-Mischung werden die molanteilgewichteten Werte arithmetisch gemittelt:

$$c_p = \sum_{i=1}^k X_i \cdot c_{pi} \quad \text{A3.2-8}$$

Nach der Realgaskorrektur ergibt sich:

$$c_{p_{\text{Real}}} = c_{p_{p=p_0}} + (p-p_0) \cdot \frac{3.75 \cdot a}{R \cdot T^{2.5}} \quad \text{A3.2-9}$$

Dies in Gleichung (A3.2-7) eingesetzt ergibt die Realgaskorrektur der Enthalpie:

$$h_{\text{Real}} - h_{p=p_0} = (p-p_0) \cdot \left(B - T \cdot \frac{dB}{dT} \right) \quad \text{A3.2-10}$$

$$= (p-p_0) \cdot \left(b - \frac{2.5 \cdot a}{R \cdot T^{1.5}} \right) \quad \text{A3.2-11}$$

A3.3 Viskosität

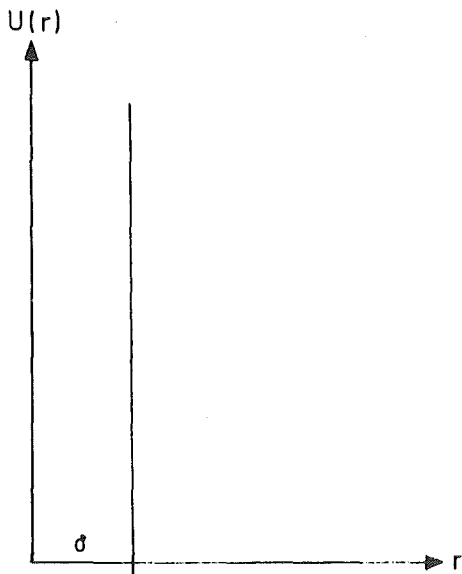
Es wird ein Gas betrachtet, das so verdünnt ist, daß nur zwei Stöße auftreten und diese Stöße voll elastisch sind sowie die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den festen Mittelpunkten der Moleküle angreifen. Für ein solches Gas gilt das Hartschalenmodell /39/ :

$$\eta \sim \sqrt{\frac{M \cdot T}{\sigma^2}} \quad \text{A3.3-1}$$

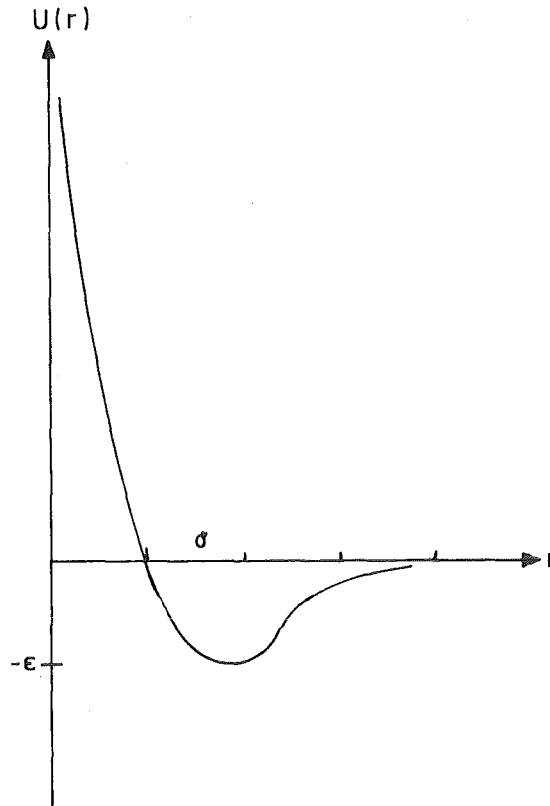
wobei M die Molekülmasse, T die absolute Temperatur, σ der Hartschalendurchmesser und η die dynamische Viskosität sind. Dieses Modell kann eingesetzt werden, Viskositäten bis ca. 1 MPa /42/ zu errechnen. Die Temperaturabhängigkeit wird von Gleichung (A3.3-1) schwach wiedergegeben. Um die Temperaturabhängigkeit richtig wiedergeben zu können, wird das Hartschalen-Modell durch die Wechselwirkungspotentiale nach Lennard-Jones ersetzt /39/. Diese lassen sich in Abhängigkeit vom Abstand r darstellen:

$$U(r) = 4 \cdot \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

A3.3-2



Hartschalenmodell



Lennard-Jones-Potential

Skizze: A3.3-1 Intermolekulare Potentialfunktionen

Die Zähigkeit für ein reines ein-atomiges Gas mit dem Molekulgewicht M wird dargestellt mit dem Stoßdurchmesser σ und der Wechselwirkungsenergie ϵ als:

$$\eta = 8,430 \cdot 10^{-25} \frac{\sqrt{M \cdot T}}{\sigma \cdot \Omega} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right] \quad \text{A3.3-3}$$

($\Omega = 1$ liefert das Hartschalen-Modell).

Dabei ist die Wechselwirkungsenergie in dem Stoßintegral Ω enthalten:

$$\Omega = f \left(\frac{K \cdot T}{\epsilon} \right) \quad \text{A3.3-4}$$

Dieses wurde nach Tabellen von Hirschfelder et al. /43,44/ durch Polynome 6. Grades für drei T/ϵ -Bereiche angenähert. Bei Vorliegen eines polaren Gases (z.B. Wasserdampf) wird das Lennard-Jones-Potential mit Hilfe eines von Brokaw /45/ vorgeschlagenen Ansatzes angepaßt:

$$\Omega = \Omega + \frac{0.2 \cdot \delta^2 \cdot \epsilon}{K \cdot T} \quad \text{A3.3-5}$$

Damit läßt sich auch die kinematische Viskosität bestimmen:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad \text{A3.3-6}$$

Zur Abschätzung der Viskosität von Gasmischungen wird zumeist eine einfache Form benutzt /39/, welche aus der vollständigen Theorie nach Hirschfelder unter Vernachlässigung von Effekten zweiter Ordnung ableitbar ist

$$\eta = \sum_i^k \frac{\eta_i}{1 + \sum_{i \neq j}^k \frac{X_j}{X_i} \phi_{ij}} \quad \text{A3.3-7}$$

Der Wechselwirkungsparameter ϕ_{ij} wird nach einem Ansatz von Wilke auf der Basis des Sutherland-Modells der kinetischen Gastheorie so dargestellt /39/:

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{0.5} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{0.25} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{0.5}} \quad \text{A3.3-8}$$

Des weiteren wird für den Wechselwirkungsparameter von Brokaw /45/ ein mit ϕ_{ij} zu multiplizierender Korrekturfaktor I_{ij} angegeben:

$$I_{ij} = I_{ji} = \frac{1 + \frac{K \cdot T}{\sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j}} + 0.25 \cdot \delta_i \cdot \delta_j}{\left(1 + \frac{K \cdot T}{\epsilon_i} + 0.25 \cdot \delta_i^2\right) \left(1 + \frac{K \cdot T}{\epsilon_j} + 0.25 \cdot \delta_j^2\right)} \quad \text{A3.3-9}$$

A4 Meßwertaufbereitung und Erfassung

A4.1 Temperatur

Die Temperaturen (0-1000°C) wurden in der Versuchsanlage mit isolierten NiCr-Ni Thermoelementen mit einem Durchmesser von 0,36 mm bis 2 mm gemessen. Die dünnsten Thermoelemente (0,36 mm) wurden zur Messung von Gastemperaturen verwendet. Für die Außentemperatur des Reaktionsbehälters wurden 2 mm starke Thermoelemente direkt angeschweißt. Dadurch erhält man direkt die Temperatur der Stahlwand. Zur Erfassung der Temperatur im Pulver (Energiespeichermedium) wurden 0,5 mm dicke Thermoelemente verwendet. Zur Messung der Wassertemperatur gelangt ein 2 mm starkes Thermoelement zum Einsatz.

A4.2 Absolutdruck

Die Absolutdrücke (0-1 MPa) werden mit Aufnehmer des Typs P3MA. (Hersteller: Hottinger Baldwin Meßtechnik) der Klasse 0,25 erfaßt. In diesen ist auf einem zylindrischen Rohrstück ein Dehnmeßstreifen mit 4 Widerständen aufgebracht. Die Verstimmung der durch die Widerstände gebildete Brückenschaltung ergibt, - verstärkt mit einem Trägerfrequenzmeßverstärker des Typs TVE01A (5 KHz) oder des Typs IG 2612 (225 Hz) - ein dem anstehenden statischen Druck proportionale Spannung. Zu Beginn der Versuchsserie wurden die Druckmeßsysteme mit einem Differenzdurchmesser (Hersteller Wallace & Thiernan) der Klasse 0.1 gegen Luftdruck geeicht (siehe Abb. 24). Dabei stellte sich heraus, daß die Meßsysteme über den gesamten Meßbereich geringste Linearitätsabweichungen zeigten (kleiner 0,1%). Jeder Meßkanal wurde von Hand optimal eingestellt. Die sich ergebenden, für jeden Kanal konstante Abweichungen des Nullpunktes und der Steigung wurde bei der Auswertung berücksichtigt. Ein Beispiel einer solchen Eichkurve zeigt Abb. A4.2-1. Bei einem weiteren Druckmeßkanal wurde ein Absolutdruckmesser des Typs 15120 (Hersteller: Hartman & Braun) eingesetzt, in welchem die Auslenkung einer Röhrenfeder mit einer Tauchspule erfaßt wird. Die Eichung geschah mit den obigen Druckaufnehmern zusammen.

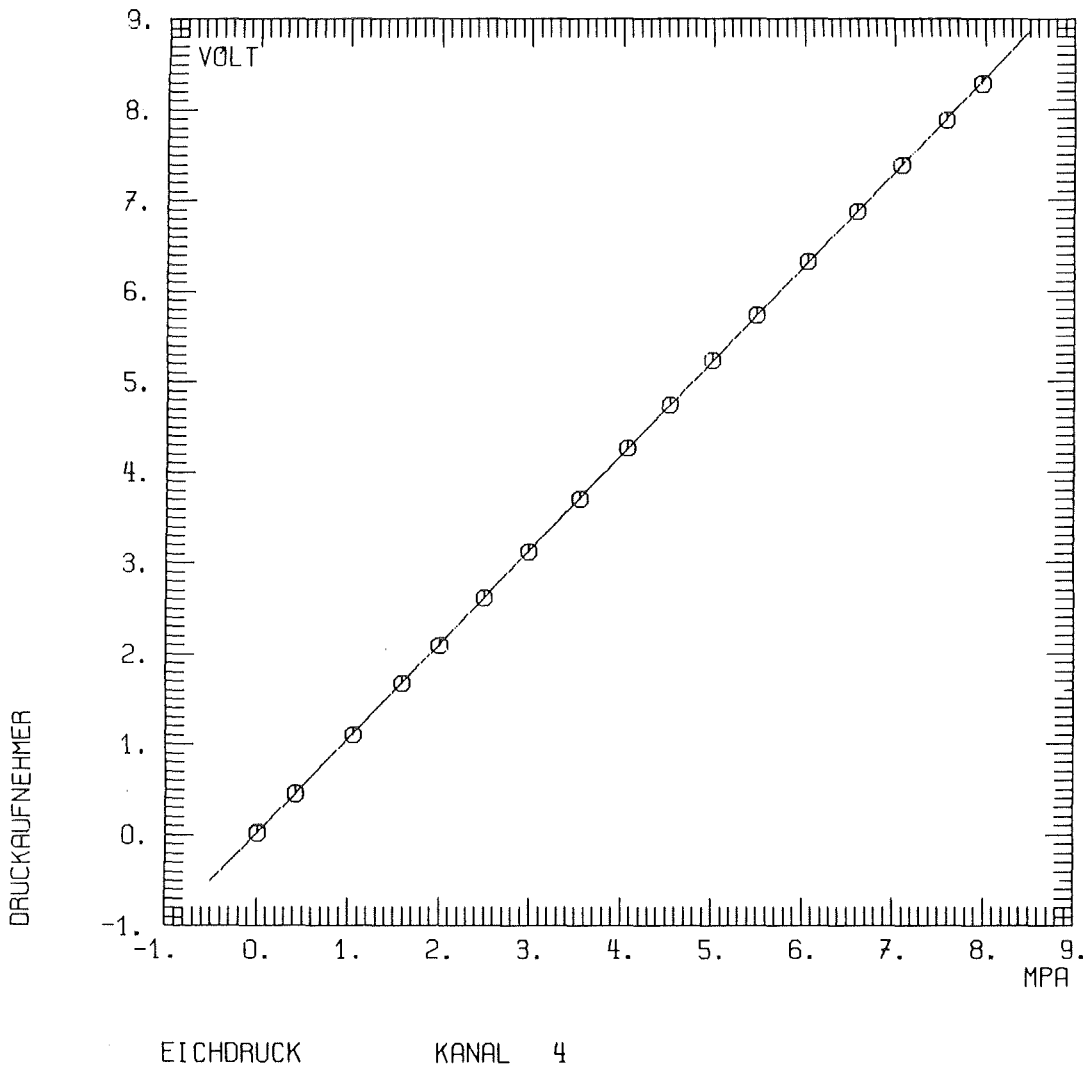


Abb. 4.2-1: Eichkurve eines Druckaufnehmers

A4.3 Differenzdruck

Zur Differenzdruckmessung (0-20 hPa, 0-1000 hPa) wurden Druckaufnehmer des Typs 14250 (Hersteller: Hartmann & Braun) mit einer beweglichen Membrane verwendet, deren Auslenkung mit einer Tauchspule in ein der Druckänderung proportionales Ausgangssignal umgewandelt wird.

A4.4 Wasserfeuchte

Die Erfassung der relativen Feuchte geschieht mit einem Lithium-Chlorid-Feuchteaufnehmer des Typs M 55401 (Hersteller: Siemens). Auf ein Widerstandsthermometer (Pt 100) ist eine Heizwendel aufgesetzt, die mit einer Glasfaserschicht umsponnen ist (Abb. 4.4-1).

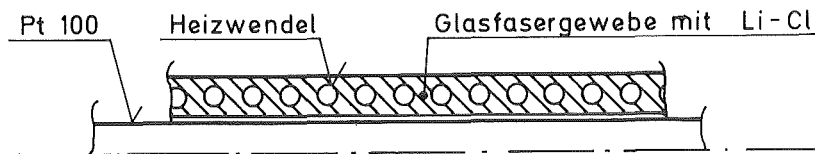


Abb. A4.4-1: Li-Cl Feuchtefühler

Die Heizwendel brennt mit einer bestimmten Leistung. Das im Glasfasergewebe befindliche Li-Cl ist hygroskopisch und kühlt durch das aufgenommene Wasser. Nach einer typischen Zeit (max 60s) stellt sich zwischen dem Partialdruck des Wasserdampfs im Meßmedium und im Li-Cl ein Gleichgewicht ein. Die dabei gemessene Temperatur ist ein direktes Maß für die absolute Feuchte oder Taupunkttemperatur. Damit und mit der Temperatur des Meßmediums wird ein der relativen Feuchte proportionales Ausgangssignal erzeugt. Dieses sehr robuste Meßgerät arbeitet von 10 bis 100% relativer Feuchte.

A4.5 Wasserstand

Die Erfassung des Wasserstandes im Wasservorratsgefäß geschah mit einer kapazitiven Sonde des Typs FMC 383 (Firma: Endress + Hauser). An ein Polyethylen-umhülltes Rohr, welches in einem

zweiten, coaxial angeordneten, dickeren Edelstahlrohr steckt, wird eine Spannung mit konstanter Hochfrequenz angelegt. Die durch die Wasserstandserhöhung größer werdende Eintauchtiefe der Sonde bewirkt ein Anwachsen des Stroms. Diese Änderung wird von der Einsatzelektronik in ein dem Füllstand proportionales Signal umgewandelt.

A4.6 Meßgeräte und Datenverarbeitung

Alle Meßwerte sind so aufbereitet, daß sie entweder als Thermospannung oder als Spannung (0-10 V) von einem Datenlogger des Typs ORION B (Hersteller: Solartron-Schlumberger) erfaßt werden können (siehe Abb. 27). Dieser besteht im wesentlichen aus einem Meßstellenumschalter (Multiplexer) und einem 'analog zu digital' Wandler (ADC). Zusätzlich kann von einem übergeordneten Rechner mittels einer Schnittstelle (IEEE-Bus) ein Meßprogramm eingegeben werden. Entsprechend diesen Anweisungen werden Kanäle angewählt, digitalisiert und an den übergeordneten Rechner des Typs HP 2100 (Hersteller: Hewlett Packard) über eine parallele, 8 Bit breite Schnittstelle (IEEE-Bus) übertragen. Vom Rechner-speicher wird die Information digital auf Datenträgern (Magnetplatten) abgespeichert. Von diesen werden mit einer besser ausgestatteten Kleinrechenanlage (HP 1000) die digitalen Informationen gelesen, in ASCII-Zeichen konvertiert und in dieser Form auf Magnetband abgespeichert. Zur weiteren Datenbearbeitung werden diese Bänder von der Großrechenanlage der KfK-GmbH des Typs IBM 370 mit den Maschinen M 3081 (Hersteller IBM) und M 7890 (Hersteller: Siemens) gelesen und in digitaler Form abgespeichert. Dadurch ist der Zugriff auf die Daten jederzeit im Batch-Betrieb möglich. In dem Auswerteprogramm werden die Eichkonstanten berücksichtigt und die relevanten Informationen in Tabellenform oder als 'Plot' ausgegeben.