

TUM School of Engineering and Design

# Thermochemische Speichersysteme für Anwendungen in der Energie- und Verfahrenstechnik

**Michael Angerer, M.Sc.**

**Vollständiger Abdruck der von der TUM School of Engineering and Design zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigten Dissertation.**

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Tim C. Lüth

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff  
2. Prof. Dr.-Ing. Markus Haider

Die Dissertation wurde am 28.06.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die TUM School of Engineering and Design am 20.06.2022 angenommen.



## ABSTRACT

Heat storage is one of the key elements of future sustainable energy systems. For temperatures below 150 °C, liquid water is an unparalleled cheap and easy to use storage material, which is in commercial operation up to GWh-scale. For temperatures above 150 °C no technology has proven to be commercially successful to the present day, despite the fact that especially in industry there is considerable demand for heat in this temperature range. Aside other technologies, thermochemical storage – the storage of heat via chemical reaction enthalpy – is considered a promising candidate in this field.

This work deals with the thermochemical storage systems  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Based on experimental results from project colleagues, a technically feasible large scale heat storage system based on a fluidized bed process is developed. The performance of the storage system is evaluated using a simulation model based on a minimum of assumptions. Contrary to other publications, heat transfer and not kinetics or mass transfer are found to be the main design criteria for the system.

Subsequently, the developed model is used to analyze the integration of the storage into several superordinate systems. The evaluation of the system integration is done based on thermodynamic cycle simulations. These are used to optimize system integration and use of the storage thermodynamically. The models are then used to develop a simplified mixed integer linear model of the system. Using this model, the optimized system performance with and without storage can be calculated for full operation years. Calculations are performed using stock prices for electricity and measured historic heat consumption data of an industrial site. The optimization is done in hourly resolution. This makes it possible to calculate revenues generated by system operation with storage compared to operation without storage. The following economic evaluation of the storage system is based on these revenues and estimated investment costs for the storage system.

First the use of the storage for the flexibilization of a coal fired steam power plant is investigated. The storage is used to decrease the electrical minimum load of the plant at low electricity prices and increase the maximum load at high prices. In this case, the efficiency of the storage system is very low with only 35 %. The use of the storage in the reference plant yields annual revenues of 60.000 €. On the other hand, the investment for the storage system is above 10 Mio. €. The idea of using the storage in coal power plants is thus no longer pursued.

As second option, the use of a  $\text{MgO}$ -storage in a combined cycle power plant with cogeneration is investigated. Steam that is generated during dehydration of the storage material can be integrated in the cogeneration and thus a high efficiency of 80 % is reached. The annual revenue in this case is 270.000 €. This looks promising on the first glimpse but is put into perspective by comparison to optimized operation utilizing the standby boilers that are already on site. Nearly all operation point of the storage system can also be covered by usage of these boilers. This operation does not only generate the same savings but is also more efficient due to the high boiler efficiency. A possible conclusion is that the charging of a storage with heat that is not discarded otherwise must be carefully examined even for efficient storage systems.

Based on this conclusion, the third use case is defined. In this case the system is not charged using heat. Instead, electricity is used for charging via electrical heaters placed directly in the fluidized bed. Target of this use case is the supply of an industrial site with heat completely generated from renewable energy. As renewable electricity is only available at a limited amount

of time, a storage system is needed. Again, steam generated by dehydration is integrated into the steam supply line and thus a high efficiency above 90 % is reached. When discharging the storage system, live steam with  $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$  can be generated, which makes the regeneration of  $\sim 7\%$  of the inserted energy as electricity possible. Using an assumption for investment costs, the full costs of heat generation for this system in 2017 are calculated to be 54 €/MWh. These costs are much lower compared to other fully renewable systems like power-to-gas or biogas.

To evaluate the performance of the thermochemical system in particular, the system integration is investigated for a molten salt storage and a sand storage system in the same manner. For small capacities or short storage times, the molten salt system performs best. For cycle times above 48 h, the sand storage and the thermochemical system are heads up. Currently, the sand storage system is ahead of the race due to its simpler configuration compared to the thermochemical storage, but the thermochemical storage system is only at the beginning of the development and yields large potential. The highest potentials that are visible so far are in an improved storage design, which generates higher heat transfer. Furthermore, the thermochemical storage benefits more from fluctuating electricity prices. As these are expected for the future, this is also a perspective advantage. With a scale up, perspective heat generation costs  $<35\text{ €/kWh}$  can be reached, which are competitive to natural gas at only 75 €/t CO<sub>2</sub> costs.

In conclusion, this work shows that the thermochemical energy storage system is a promising and competitive technology for power to heat applications. By analyzing the storage in superordinate systems, important guidance for future research is generated. The focus on heat transfer in reactor design and the concentration on operation in pure steam atmosphere are the two most important points from this work. For targeted research, the methods developed in this work can be applied to other storage technology development, as they widen the view above lab or small-scale experiments and put the final target application into focus.

## KURZFASSUNG

Wärmespeicher stellen eines der Schlüsselemente zukünftiger, nachhaltiger Energiesysteme dar. Für Temperaturen  $<150\text{ °C}$  stellt flüssiges Wasser ein günstiges und gut handhabbares Speichermedium dar, das sich in der kommerziellen Anwendung bereits flächendeckend bis in den GWh-Maßstab durchgesetzt hat. Für Temperaturen  $>150\text{ °C}$  gibt es noch keine kommerziell erfolgreiche Speichertechnologie. Jedoch gibt es vor allem in der Industrie einen großen Bedarf nach Wärme in diesem Temperaturbereich. Neben anderen werden thermochemische Speicher, also Wärmespeicher mittels chemischer Reaktion, als vielversprechende Technologie in diesem Bereich gehandelt.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den thermochemischen Wärmespeichersystemen  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Basierend auf experimentellen Ergebnissen aus der Literatur und von Projektkollegen wird in dieser Arbeit zunächst ein großtechnisch realisierbares Speicherkonzept für einen CaO-Speicher im Wirbelschichtverfahren entworfen. Die Performance des Speichers wird anschließend anhand eines einfachen Simulationsmodells auf Basis einer Minimalzahl an Annahmen charakterisiert. Entgegen bisherigen Publikationen erweist sich der Wärmeübergang und nicht der Stoffübergang oder die Kinetik als maßgebliches Designkriterium für eine technische Anlage.

Anschließend wird das entwickelte Modell genutzt, um die Integration des Speichers in verschiedene übergeordnete Systeme zu analysieren. Die Bewertung der Systemintegration erfolgt jeweils zunächst auf Basis von Kreislaufsimulationen. Mit deren Hilfe werden Integration und Einsatzprofil des Speichers unter thermodynamischen Gesichtspunkten optimiert. Diese Modelle werden anschließend als Basis genutzt, um gemischt-ganzzahlige Systemmodelle zu erstellen. Mit Hilfe dieser Modelle wird die optimale Performance des Gesamtsystems mit und ohne Speicher über einen kompletten Jahresgang berechnet. Dabei werden reale Börsenstrompreise und gemessene Wärmeverbrauchsdaten verwendet. Die Optimierung erfolgt in stündlicher Auflösung. So lässt sich das Verhalten des Speichers im Jahresgang sowie Mehrerlöse durch den Speichereinsatz ermitteln. Diese werden anschließend in einer Wirtschaftlichkeitsrechnung den Investitionskosten für den Speicher gegenübergestellt.

Zunächst wird der Einsatz des Speichers zur Flexibilisierung eines Kohle-Dampfkraftwerkes untersucht. Der Speicher wird dabei eingesetzt, um die elektrische Mindestlast bei niedrigen Strompreisen abzusenken und umgekehrt bei hohen Strompreisen die Maximallast zu erhöhen. Der Wirkungsgrad des Speichers im System bleibt in diesem Fall mit ca. 35 % sehr gering. Durch den Speicher lassen sich ca. 60.000 €/Jahr an Erlösen erzielen, dem stehen jedoch Investkosten im zweistelligen Millionenbereich gegenüber. Die Idee des Speichereinsatzes in Kohlekraftwerken sollte folglich nicht weiterverfolgt werden.

Als zweite Option wurde der Einsatz eines MgO-Speichers nach gleichem Bauprinzip in einer GuD-KWK-Anlage analysiert. Durch die Wärmeintegration des bei der Dehydrierung erzeugten Dampfes wird hierbei ein Wirkungsgrad von immerhin gut 80% erreicht. Der Erlösvorteil liegt dabei bei knapp 270.000 €/Jahr. Was auf den ersten Blick vielversprechend erscheint, relativiert sich beim Blick auf einen optimalen Betrieb unter Berücksichtigung der am Standort vorhandenen Heizkessel. Da fast alle Betriebspunkte des Speichersystems auch durch die Heizkessel abbildbar sind, ergeben sich im optimalen Betrieb mit Heizkessel nicht nur höhere Ersparnisse, sondern aufgrund der hohen Effizienz der Kessel auch ein insgesamt geringerer Energieverbrauch. Die Schlussfolgerung hieraus muss lauten, dass die Beladung des

Speichers mit Wärme, die andernfalls nicht verworfen wird, selbst für effiziente Speichersysteme gründlich hinterfragt werden muss.

Auf Basis dieser Erkenntnis wurde der dritte Einsatzfall gewählt, bei dem die Speicherbeladung anstelle von Wärme mit Strom über elektrische Heizstäbe erfolgt. Ziel der Anwendung ist die zukünftige Versorgung eines Industriestandortes mit nachhaltiger Wärme aus erneuerbar erzeugtem Strom. Da dieser nur für begrenzte Zeit zur Verfügung steht, ist ein Speichersystem nötig. Wieder wird der entstehende Dampf bei der Dehydrierung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  direkt in das Dampfnetz integriert. So kann ein hoher Wirkungsgrad von über 90 % realisiert werden. Bei der Ausspeicherung wird Frischdampf bei 500 °C erzeugt, wodurch immerhin 7 % der eingesetzten Energie rückverstromt werden können. Unter Zuhilfenahme der Investkostenschätzung werden die Wärmeevollkosten für ein solches System bestimmt. Sie liegen für das Jahr 2017 bei gut 54 €/MWh und damit deutlich unter Vergleichssystemen wie Biogas oder Power-to-Gas.

Um die Performance des thermochemischen Speichers einordnen zu können, werden mit Salzschnmelze- und Sandspeicher zwei Vergleichssysteme nach der gleichen Methode evaluiert. Für kleine Leistungen und kurze Speicherdauern setzt sich dabei das Salzschnmelzesystem durch, für hohe Leistungen und Dauern von >48 h liefern sich Thermochemischer- und Sandspeicher ein Kopf-an-Kopf Rennen. Der Sandspeicher hat aufgrund seines etwas einfacheren Aufbaus aktuell Vorteile, allerdings steht der thermochemische Speicher gerade am Anfang seiner Entwicklung und weißt noch große Potenziale auf. Die größten liegen dabei in einem verbesserten Speicherdesign, das zu höheren Wärmeübergängen führt. Auch stärkere Schwankung der Strompreise führen zu Vorteilen für das thermochemische System. Mit einer entsprechenden Größerskalierung lassen sich so perspektivisch Wärmegestehungskosten von <35 €/MWh realisieren, die bereits bei 75 €/t  $\text{CO}_2$  konkurrenzfähig zu Erdgas sind.

Zusammenfassend konnte in der Arbeit gezeigt werden, dass das thermochemische Speichersystem vielversprechend und konkurrenzfähig für den Einsatz in Power-to-Heat Anwendungen ist. Durch die Methode, den Speicher in übergeordneten Systemen zu analysieren, konnten wesentliche Entwicklungsimpulse – etwa der Fokus auf Wärmeübergänge oder der Betrieb in reiner Dampfatmosfera - generiert und Fehlentwicklungen in der Vergangenheit aufgedeckt werden. Für die zielgerichtete Entwicklung eines Speichers sollten die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden daher standardmäßig angewendet werden, da sie einen Blick über den Tellerrand der Labor- und Technikumsversuche, die in der Speicherentwicklung häufig maßgeblich sind, ermöglichen.

## INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung .....	1
2	Grundlagen .....	5
2.1	Energiespeicherung .....	5
2.1.1	Elektrische Energiespeicher .....	9
2.1.2	Thermische Energiespeicher .....	11
2.1.3	Thermochemische Energiespeicher .....	20
2.1.4	Stoffsystem CaO/Ca(OH) <sub>2</sub> .....	23
2.1.5	Stoffsystem MgO/Mg(OH) <sub>2</sub> .....	32
2.2	Reaktoren für Gas/Feststoff Systeme .....	34
2.2.1	Übersicht .....	34
2.2.2	Wirbelschichtreaktoren .....	36
2.2.3	Modellierung von Wirbelschichtreaktoren .....	42
2.3	Kraftwerkssysteme .....	44
2.3.1	Kohlekraftwerke .....	44
2.3.2	GuD-Kraftwerke .....	46
2.3.3	Wärmeversorgung und Kraft-Wärme-Kopplung .....	47
2.3.4	Speicher und Flexibilisierung von Kraftwerkssystemen .....	48
2.4	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung .....	52
2.4.1	Methoden .....	52
2.4.2	Strom- und Wärmemarkt in Deutschland .....	53
2.4.3	Einsatzplanung und Erlösermittlung .....	57
2.4.4	Abschätzung von Invest- und Betriebskosten .....	61
3	Forschungsbedarf, Ziele und Methoden .....	65
4	Reaktordesign .....	67
4.1	Reaktortyp .....	67
4.2	Reaktor- und Wärmeübertragerdesign .....	68
4.3	Modellierung .....	70
5	Systemintegration .....	79
5.1	Kraftwerksmodelle .....	79
5.1.1	Steinkohle – „Schlankes Kraftwerk“ .....	79
5.1.2	GuD – Kraftwerk Plattling .....	83
5.2	Grundsätzliche Überlegungen zur Systemintegration .....	84
5.3	Flexibilisierung von Kohle-Dampfkraftwerken .....	87

---

5.3.1	Zielsetzung.....	87
5.3.2	Speicherintegration.....	88
5.3.3	Vergleichssysteme.....	93
5.3.4	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	93
5.4	Flexibilisierung von KWK-Anlagen.....	94
5.4.1	Zielsetzung.....	94
5.4.2	Speicherintegration.....	95
5.4.3	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	97
5.4.4	Vergleichssysteme.....	100
5.5	Power-to-Heat.....	100
5.5.1	Zielsetzung.....	101
5.5.2	Speicherintegration.....	101
5.5.3	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	105
5.5.4	Vergleichssysteme.....	108
6	Ergebnisse.....	117
6.1	Reaktordesign.....	117
6.1.1	Verschaltung und Reaktor-Setup.....	123
6.1.2	Sensitivitätsanalyse.....	127
6.2	Flexibilisierung von Kohle-Dampfkraftwerken.....	130
6.2.1	Thermodynamische Betrachtung.....	130
6.2.2	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	133
6.3	Flexibilisierung von KWK-Anlagen.....	134
6.3.1	Thermodynamische Betrachtung.....	134
6.3.2	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	139
6.3.3	Vergleichssysteme.....	140
6.4	Power-to-Heat.....	142
6.4.1	Thermodynamische Betrachtung.....	142
6.4.2	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	147
6.4.3	Vergleichssysteme.....	156
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	165
8	Literaturverzeichnis.....	169
Anhang	.....	191
A.1	Wirtschaftlichkeitsberechnung CaO-System.....	191
A.2	Wirtschaftlichkeitsberechnung Salzschnmelze-System.....	192
A.3	Wirtschaftlichkeitsberechnung Sand-System.....	193

# NOMENKLATUR

## Abkürzungen

AHDE	Abhitzedampferzeuger
AM	Arbeitsmedium
CEA	Französisches Kommissariat für Atomenergie und alternative Energien
CFD	Computational fluid dynamics
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DT	Dampfturbine
EE	Erneuerbare Energien
EEG	Erneuerbaren Energien Gesetz
EEX	European Energy Exchange (Europäische Strom- und Energiebörse)
ES	Energiespeicher
LES	Lehrstuhl für Energiesysteme
FD	Frischdampf
FluBEStoR	Fluidized bed energy storage reactor
FM	Fluidisierungsmedium
GGLP	Gemischt-ganzzahlig-lineare Programmierung
GT	Gasturbine
GuD	Gas- und ungefeuertes Dampfkraftwerk
HD	Hochdruck
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LP	Lineare Programmierung
MD	Mitteldruck
ND	Niederdruck
PtH	Power-to-heat
S	Feststoff
SWB	Speisewasserbehälter
SWP	Speisewasserpumpe
TcET	Thermochemischer Energiespeicher für thermische Kraftwerke und industrielle Wärme (Projektname)
TES	Thermische Energiespeicher
WTM	Wärmeträgermedium
ZF	Zusatzfeuerung
ZÜ	Zwischenüberhitzung

**Lateinische Buchstaben**

$A$	Fläche [m <sup>2</sup> ]
$Ar$	Archimedes-Zahl [-]
$C$	Spezifische Kosten [z.B. €/kWh oder €/kg]
$c_p$	Isobare Wärmekapazität [kJ/kg]
$d$	Durchmesser [m]
$c_W$	Widerstandsbeiwert [-]
$E$	Energie [J]
$Ex$	Exergie [J]
$F$	Kraft [N]
$F$	Faktor [-]
$g$	Fallbeschleunigung [= 9,81 m/s <sup>2</sup> ]
$G$	Gibbs'sche freie Enthalpie [kJ/kmol]
$h$	Spezifische Enthalpie [kJ/kg]
$\Delta h_R$	Reaktionsenthalpie [kJ/kg]
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie [kJ/kmol]
$H$	Höhe [m]
$HE$	Hilfsenergie [J]
$i$	Zinssatz [-]
$I$	Index [-]
$j$	Zahlungsänderungssatz [-]
$k$	Wärmedurchgangskoeffizient [W/m <sup>2</sup> -K]
$k$	Koeffizient [-]
$K$	Gleichgewichtskonstante [-]
$K$	Austauschkoeffizient im K-L-Modell [1/s]
$K$	Kapitalwert [€]
$K$	Kapazität [charakteristische Größe z.B. m <sup>2</sup> , m <sup>3</sup> , kg/s,...]
$l$	Länge [m]
$m$	Masse [kg]
$\dot{m}$	Massenstrom [kg/s]
$M$	Molare Masse [kg/kmol]
$n$	Anzahl [-]
$n$	Molzahl [kmol]
$\dot{n}$	Molenstrom [kmol/s]
$N$	Anzahl [-]

$Q$	Wärme [J]
$\dot{Q}$	Wärmestrom [W]
$p$	Druck [bar]
$P$	Leistung [W]
$r$	Reaktionsrate [mol/s]
$R$	Allgemeine Gaskonstante [= 8,314 kJ/kmol-K]
$R_m$	Streckgrenze [Pa]
Re	Reynolds-Zahl [-]
$s$	Wandstärke [m]
$t$	Zeit [s]
$T$	Temperatur [°C]
$u$	Geschwindigkeit [m/s]
$V$	Volumen [m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	Volumenstrom [m <sup>3</sup> /s]
$X$	Molanteil [-]; beim CaO-System insbesondere Molanteil von Ca(OH) <sub>2</sub>
$X$	Gas-Austauschrate im K-L-Modell [-]
$Z$	Zahlung [€]
$z$	Schweißnahtfaktor [-]

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient [W/m <sup>2</sup> K]
$\varepsilon$	Porosität [-]
$\delta$	Volumenanteil der Blasen im Wirbelbett [-]
$\eta$	Wirkungsgrad [-]
$\eta$	Viskosität [Pa-s]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit [W/m-K]
$\rho$	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]

### Indizes

$A$	Auftrieb
$AM$	Arbeitsmedium
$aus$	Austritt
$aux$	Hilfsenergie/Stoff (auxiliary)
$B$	Blasen
$B$	Bett
$Bu$	Bulk

---

<i>c</i>	kontinuierlich
<i>d</i>	ganzzahlig
<i>Dehyd</i>	Dehydratation
<i>E</i>	Emulsion
<i>ein</i>	Eintritt
<i>el</i>	elektrisch
<i>ex</i>	exergetisch
<i>F</i>	Filter
<i>FM</i>	Fluidisierungsmedium
<i>G</i>	Gewicht
<i>ges</i>	Gesamt
<i>GGW</i>	Gleichgewicht
<i>GVP</i>	Gasverteilerplatte
<i>H</i>	Heizung
<i>Hyd</i>	Hydratation
<i>i</i>	Laufzahl
<i>i</i>	innen
<i>inv</i>	Investition
<i>L</i>	Leerrohr
<i>max</i>	maximal
<i>MF</i>	Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit
<i>min</i>	Mindestwert
<i>p</i>	Isobar, Druck
<i>P</i>	Partikel
<i>PW</i>	Phasenwechsel
<i>r</i>	Reaktion
<i>R</i>	Reaktor
<i>S</i>	Feststoff
<i>V</i>	Verbraucher
<i>verl</i>	Verlust
<i>W</i>	Widerstand
<i>W</i>	Wartung und Instandhaltung
<i>WS</i>	Wirbelschicht

# 1 EINLEITUNG

Mit dem erneuerbare Energien Gesetz (EEG) [103] und dem Ausstieg aus der Kernenergie [47] hat die deutsche Regierung einen ehrgeizigen Fahrplan zum Umbau der deutschen Energieversorgung festgelegt. Ziel ist neben dem Ausstieg aus der Kernenergie die Umstellung von fossilen auf erneuerbare Energiequellen. Aufgrund der fortschreitenden anthropogenen Klimaerwärmung gibt es mittlerweile einen breiten internationalen Konsens mit dem Ziel, die Erderwärmung bis zum Ende des Jahrhunderts auf 2 °C zu begrenzen [256]. Um dies zu erreichen, ist ein massiver Ausbau der Energieerzeugung aus weitestgehend CO<sub>2</sub>-neutralen Quellen notwendig. In Mitteleuropa kommen dabei vor allem Wind- und Solarenergie in Frage, da Wasserkraft bereits weitestgehend ausgebaut wurde. Diese unterliegen jedoch witterungsbedingt großen Schwankungen. Butler et. al. [51] identifizieren die europaweite Verfügbarkeit von Windenergieanlagen mit 21,6 % im Jahr 2014. Die Verfügbarkeit von Solarenergie lag im Mittel bei 12,1 %. Die aktuelle Leistung der Windenergieanlagen schwankte dabei im europäischen Mittel zwischen 4 % und 61 % der installierten Leistung, die der Solarenergie zwischen 0 % und 68 %. Damit ergeben sich auch bei im Mittel hohen Anteilen der erneuerbaren Energien (EE) an der Stromproduktion Zeiten, in denen auf andere Energiequellen zurückgegriffen werden muss. Hierzu bieten sich im wesentlichen zwei Alternativen [155]:

1. Konventionelle Erzeugungsanlagen, die die benötigte Flexibilität aufweisen, um die Schwankungen der EE auszugleichen und bedarfsgesteuert an- und abgefahren werden.
2. Energiespeichersysteme, die in Zeiten hoher EE-Erzeugung überschüssige Energie aufnehmen und diese zu einem späteren Zeitpunkt wieder abgeben können.

Derzeit wird die im deutschen Energiesystem für die Integration der EE nötige Flexibilität von konventionellen Erzeugungsanlagen bereitgestellt, doch mit dem weiteren Ausbau der EE wird diese früher oder später nicht mehr ausreichend sein [50].

Auch wenn Betrachtungen zu CO<sub>2</sub>-Einsparungen in der Öffentlichkeit häufig auf den Strommarkt fixiert bleiben, ist es zur Erreichung der Klimaziele nötig, jegliche Form von Endenergie weitestgehend CO<sub>2</sub>-frei bereitzustellen. Die Anteile verschiedener Anwendungen am Endenergieverbrauch in Deutschland sind beispielhaft für das Jahr 2015 in Abbildung 1.1 dargestellt. Mit einem Anteil von 53,3 % (entspricht 1315 TWh) entfällt der Großteil des Endenergieverbrauchs auf Wärme.

Sowohl für elektrische Energie als auch für Wärmeenergie sind am Markt Speichersysteme verfügbar und im kommerziellen Einsatz, die eine zeitliche Entkoppelung der Energieerzeugung vom Energieverbrauch ermöglichen. Da sich Strom jederzeit in Wärme und Wärme zumindest zu einem gewissen Grad in Strom umwandeln lässt, stehen diese Speicher im System betrachtet häufig in Konkurrenz zueinander. Stromspeicher haben dabei den Vorteil der universelleren Einsetzbarkeit. Strom stellt die „höherwertige“ Energieform dar und kann jederzeit vollumfänglich und im Fall von Wärmepumpen sogar mit Leistungszahlen größer eins in Wärme umgewandelt werden. Wärmespeicher auf der anderen Seite sind technisch meist einfacher als Stromspeicher und verfügen dadurch über geringere Investkosten und häufig auch eine größere Effizienz [163]. Abbildung 1.2 zeigt beispielhaft Investitionskosten und Wirkungsgrade einiger Speichertechnologien. Stromspeichertechnologien sind etwa eine Größenordnung teurer als Wärmespeicher.

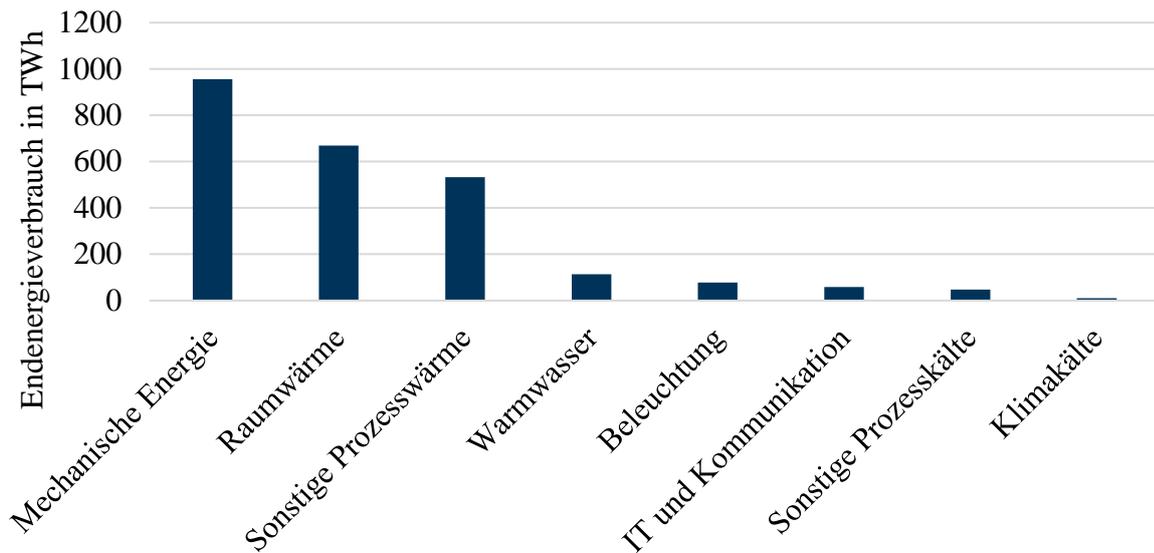


Abbildung 1.1: Endenergieverbrauch in Deutschland 2015 nach Anwendungsbereichen [39]

Deshalb ist es sowohl unter wirtschaftlichen als auch unter energetischen Gesichtspunkten sinnvoll, bei einer Kopplung von Strom- und Wärmesektor eine ggf. nötige Speicherung auf der Wärmeseite des Systems anzuordnen [59, 167]. Zusätzlich können Wärmespeichersysteme in thermischen Kraftwerken eingesetzt werden, um eine flexiblere Stromproduktion zu erreichen und somit zur Integration von EE in das Energiesystem beizutragen. In dieser Arbeit sollen Anwendungsfälle für thermochemische Energiespeicher (ES) auf Basis von Metallhydroxiden untersucht und bewertet werden.

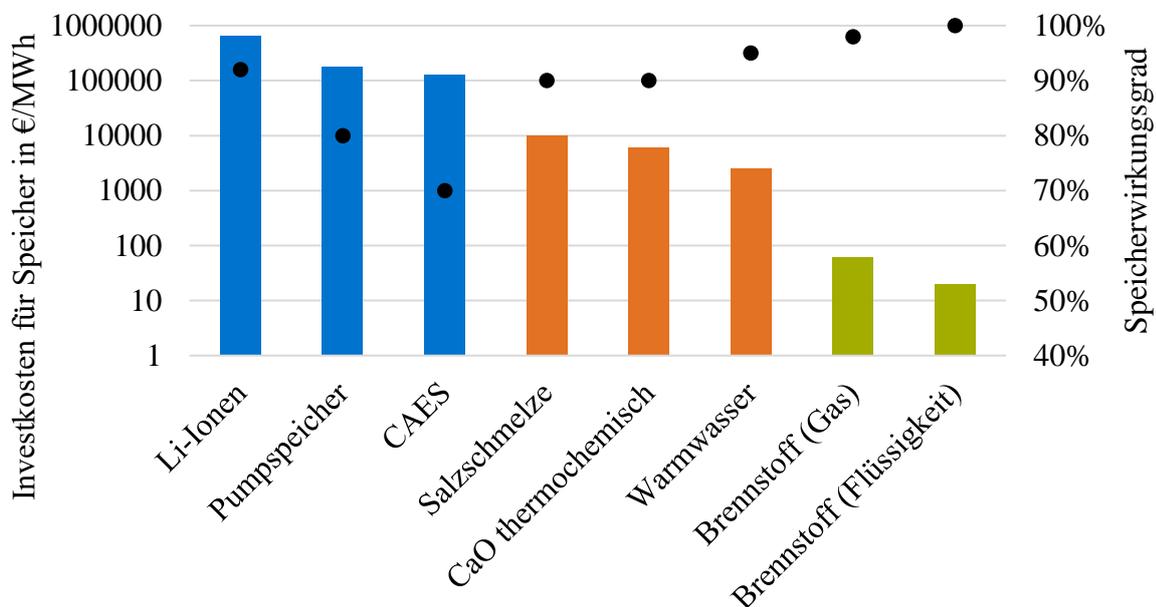


Abbildung 1.2: Investitionskosten für verschiedene Speichersysteme (nach Lund et. al. [163], ergänzt durch eigene Berechnungen)

Bislang beschränkt sich die Forschung auf dem Gebiet der thermochemischen Speicher hauptsächlich auf Materialuntersuchungen und Studien mit Reaktoren im Labormaßstab. Anwendungsbeispiele wurden bestenfalls andiskutiert. Im Projekt „Thermochemische

Energiespeicher für thermische Kraftwerke und industrielle Wärme“, kurz TcET, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, wird dieser Fokus aufgeweitet. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Anwendung dieser Speicher in den genannten Einsatzbereichen zu analysieren sowie ihre Vor- und Nachteile im Vergleich zu anderen Speichertechnologien und Flexibilisierungsoptionen herauszuarbeiten. Dazu wird zunächst auf Basis vorliegender experimenteller Ergebnisse ein großtechnisch umsetzbares Speicherdesign entworfen und mittels Simulation charakterisiert. Dieser Speicher wird dann mithilfe von Prozesssimulation und gemischt ganzzahlig linearer Optimierung in verschiedene übergeordnete Systeme integriert und thermodynamisch und ökonomisch evaluiert und optimiert. Um die Speicherperformance einordnen zu können, werden Vergleiche sowohl mit anderen Speichertechnologien als auch mit nicht speicherbasierten Flexibilisierungsmaßnahmen gezogen. Aus den Ergebnissen sollen wiederum Rückschlüsse gezogen werden, wie sich die Speichertechnologie zielgerichtet weiterentwickeln lässt. Welche Betriebsparameter sind vorteilhaft und anzustreben? Was sind die kritischen Designparameter in der technischen Ausführung des Speichers? Diese Fragen sollen mit Hilfe der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden beantwortet und Handlungsempfehlungen für die weitere Forschung abgeleitet werden.

Nachdem in Kapitel 2 ein Überblick über den Stand der Technik und Forschung hinsichtlich der für diese Arbeit relevanten Themenkomplexe gegeben wurde, sollen in Kapitel 3 die Zielsetzung der Arbeit und die verwendeten Methoden erläutert werden. Kapitel 4 widmet sich dem den weiteren Betrachtungen zugrunde liegenden Design und der Modellierung des Speichers. In Kapitel 5 werden Integrationskonzepte des Speichers in verschiedene übergeordnete Systeme vorgestellt. Die Ergebnisse der Berechnungen aus Kapitel 4 und 5 finden sich in Kapitel 6. Die übergeordneten Erkenntnisse der Arbeit werden schließlich in Kapitel 7 zusammengefasst und ein Ausblick und Empfehlungen für weiterführende Forschung werden gegeben.



## 2 GRUNDLAGEN

Der Fokus dieses Kapitels liegt auf Speichersystemen, dabei werden sowohl Systeme aus dem industriellen Stand der Technik als auch die in dieser Arbeit untersuchten thermochemischen Systeme diskutiert. Darüber hinaus sollen verschiedene, in Frage kommende Reaktorsysteme vorgestellt werden.

### 2.1 ENERGIESPEICHERUNG

Eine einheitliche Definition des Begriffes „Energiespeicher“ (ES) fehlt in der Literatur ebenso wie umfassende Beschreibungen von Systemgrenzen und Standards. Die Ausführungen in diesem Kapitel orientieren sich deshalb so weit wie möglich an einschlägigen Fachbüchern [69, 94, 125, 137, 180, 204, 248] sowie am Abschlussbericht eines entsprechenden IEA Arbeitskreises [139]. Da die Definitionen in diesen Quellen jedoch häufig unpräzise sind, werden einige Definitionen in für diese Arbeit geeigneter Form konkretisiert.

Als ES bezeichnet man technische Systeme, die Energie in einer bestimmten Form aufnehmen und wieder abgeben können [204]. Da diese Eigenschaften im Prinzip auf jedes technische System zutreffen, konkretisiert Neupert [180] ES als „technische Mittel zur Speicherung von Sekundärenergie in möglichst wirtschaftlicher Form“ und definiert, dass sie der zeitlichen und/oder örtlichen Entkopplung von Energieverfügbarkeit und -bedarf dienen [180].

Ein Energiespeichersystem besteht neben der eigentlichen Speicherkomponente, die nicht mehr ist als ein Behälter oder Tank, in dem das Speichermedium lagert, immer auch aus einer oder mehreren Komponenten, über die der Speicher be- und entladen wird [125]. In der einfachsten Ausführung können dies Ventile, Leitungen und Pumpen sein, meist sind jedoch Energiewandler oder Wärmetauscher nötig. Diese Komponenten sind für ein Speichersystem unabdingbar und müssen folglich sowohl in der energetischen Bilanzierung als auch in der wirtschaftlichen Bewertung dem Speichersystem zugeschlagen werden [139]. Der Aufbau eines solchen Systems ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die entsprechenden Begriffsdefinitionen sind in Tabelle 2.1 nochmals zusammengefasst. Die Begriffe „Speicher“ und „Speichersystem“ werden im allgemeinen Sprachgebrauch häufig äquivalent gebraucht [125]. Dabei darf jedoch nicht vergessen werden, dass der Speicher neben der Speicherkomponente auch weitere Komponenten umfasst, die für den Speicherbetrieb nötig sind. Diese Arbeit schließt sich dem allgemeinen Sprachgebrauch an. In den folgenden Kapiteln steht „Speicher“ also für „Speichersystem“, geht es um die Komponente, so wird der Begriff „Speicherkomponente“ verwendet.

*Tabelle 2.1: Wichtige Begriffsdefinitionen (in Anlehnung an [125, 139])*

<b>Begriff</b>	<b>Definition</b>
Speichermaterial	Material, das die gespeicherte Energie als innere, potenzielle, chemische oder kinetische Energie trägt.
Speicherkomponente	Technische Komponente (z.B. Behälter), die das Speichermaterial enthält.
Speichersystem	Besteht aus dem Speicher und mehreren anderen Komponenten, die nötig sind, um den Speicher zu be- oder entladen.

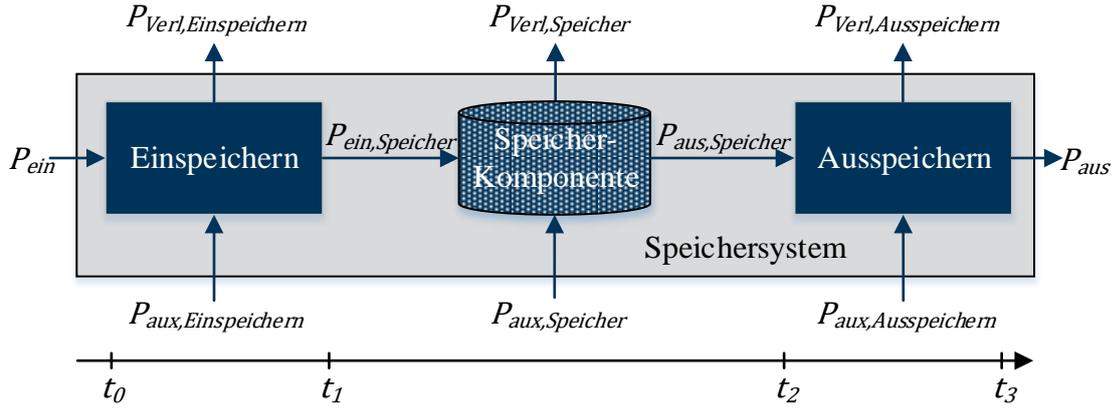


Abbildung 2.1: Definition eines Energiespeichersystems, bestehend aus Speicher sowie Komponenten zur Ein- und Ausspeicherung von Energie. Eigene Definition in Anlehnung an [139, 180, 273]

Vom Zeitpunkt  $t_0$  bis zum Zeitpunkt  $t_1$  wird dem Speichersystem Ladeleistung  $P_{ein}$  zugeführt. Diese wird im Zuge des Einspeichervorgangs in die Speicherkomponente übertragen. Dabei kann zusätzliche Hilfsleistung  $P_{aux,Einspeichern}$  (z.B. für Pumpenantriebe) nötig sein, die dem Speichersystem während des Einspeichervorgangs zugeführt wird. Gleichzeitig treten Verluste  $P_{Verl,Einspeichern}$  auf. Die in die Speicherkomponente eingespeiste Leistung  $P_{ein,Speicher}$  ergibt sich aus der Bilanzierung des Einspeichervorgangs:

$$P_{ein,Speicher} = P_{ein} + P_{aux,Einspeichern} - P_{Verl,Einspeichern} \quad (2.1)$$

Die eingespeicherte Energie  $E_{ein,Speicher}$  ergibt sich als Integral dieser Leistung:

$$E_{ein,Speicher} = \int_{t_0}^{t_1} P_{ein,Speicher} dt \quad (2.2)$$

Zwischen den Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  erfolgt die eigentliche Speicherung der Energie. Auch während dieses Zeitraums kann Hilfsenergie  $P_{aux,Speicher}$  nötig sein, beispielsweise für Begleitheizungen. Typischerweise treten während des Speichervorgangs Verluste  $P_{Verl,Speicher}$  auf. Die ausspeicherbare Energie des Speichers kann folglich wiederum aus einer Bilanz um den eigentlichen Speicher berechnet werden:

$$E_{aus,Speicher} = E_{ein,Speicher} + \int_{t_1}^{t_2} (P_{aux,Speicher} - P_{Verl,Speicher}) dt \quad (2.3)$$

Die Leistung beim Ausspeichern  $P_{aus,Speicher}$  kann in vielen Systemen frei gewählt werden. Die nutzbare Austrittsleistung  $P_{aus}$  ergibt sich dabei wieder durch eine Bilanz des Ausspeichervorgangs, bei dem erneut Hilfsleistung und Verluste auftreten können:

$$P_{aus} = P_{aus,Speicher} + P_{aux,Ausspeichern} - P_{Verl,Ausspeichern} \quad (2.4)$$

Die ausgespeicherte Energie kann wiederum als Integral der Ausspeicherleistung bestimmt werden:

$$E_{aus} = \int_{t_2}^{t_3} P_{aus} dt \quad (2.5)$$

Bei der Bilanzierung eines ES sollte stets ein stationärer Vollzyklus betrachtet werden. Ein solcher beginnt am minimalen Ladestand, anschließend wird der Speicher voll beladen und

wieder auf den minimalen Ladestand entladen. Weiterhin ist darauf zu achten, dass der Zyklus stationär ist, d.h. die Ergebnisse deckungsgleich mit dem vorhergehenden und nachfolgenden Zyklus sind. Insbesondere bei einigen Wärmespeichertypen können die Verluste in den ersten Zyklen nach Inbetriebnahme des Speichers höher sein [139].

ES lassen sich nach einer Vielzahl von Kriterien systematisieren [137]. Einen Überblick über die Wichtigsten bietet Tabelle 2.2. Am gängigsten ist sicherlich die Kategorisierung nach der genutzten oder gespeicherten Energieform und der Speicherdauer. Der Begriff „thermochemische Speicher“ kombiniert bereits diese Klassifikationen. Dabei unterscheidet man Kurzzeitspeicher (s – min), Mittelzeitspeicher (h-d), Langzeitspeicher (d-Wochen) sowie saisonale Speicher.

Tabelle 2.2: Einteilungsmöglichkeiten von ES nach [204]

Kategorie	Merkmal
Form der gespeicherten Energie	Elektrische Energie, thermische Energie, kinetische Energie, potenzielle Energie, chemische Energie, ...
Form der genutzten Energie	Elektrische Energie, thermische Energie, kinetische Energie, chemische Energie, ...
Speicherdauer	Kurz-, Mittel-, Langzeitspeicher, saisonale Speicher
Standortabhängigkeit	Mobil, ortsfest, geologische oder topologische Voraussetzungen

Darüber hinaus lassen sich eine Vielzahl von Kriterien zur Bewertung von Speichern definieren [180]. Die für diese Arbeit wichtigsten sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst. In den letzten Jahren wurde im Zuge der Energiewende die Forschung an Speicherlösungen in Deutschland und weltweit intensiviert, sodass diesen Kriterien und ihrer Handhabung größte Bedeutung zukommt, um die teils sehr unterschiedlichen Speichertechnologien und Konzepte vergleichen zu können.

Einer der wichtigsten Vergleichswerte ist dabei der Wirkungsgrad des Speichersystems. Energetisch lässt dieser sich der Systemdefinition aus Abbildung 2.1 folgend so definieren:

$$\eta_{\text{Speichersystem}} = \frac{E_{\text{aus}}}{E_{\text{ein}} + \sum E_{\text{aux},i}} \quad (2.6)$$

Können Teile der auftretenden Verluste genutzt werden, so können diese als Nutzen in den erweiterten Speicherwirkungsgrad eingerechnet werden:

$$\eta_{\text{Speichersystem,erweitert}} = \frac{E_{\text{aus}} + \sum E_{\text{Verl},i,\text{nutzbar}}}{E_{\text{ein}} + \sum E_{\text{aux},i}} \quad (2.7)$$

Der exergetische Speicherwirkungsgrad gibt neben den Energieströmen auch die Qualität der ausgetauschten Energie wieder und ist damit insbesondere für Wärmespeicher eine relevante Größe:

$$\eta_{\text{ex,Speichersystem}} = \frac{Ex_{\text{aus}} + \sum Ex_{\text{Verl},i}}{Ex_{\text{ein}} + \sum Ex_{\text{aux},i}} \quad (2.8)$$

Insbesondere für die Bewertung von Wärmespeichern ist dabei auch der Hilfsenergieanteil eine interessante Größe, da er Aufschluss darüber gibt, in welchem Umfang oft höherwertige Hilfsenergie für den Speicherbetrieb eingesetzt werden muss:

$$HE = \frac{\sum E_{aux,i}}{E_{aus}} \quad (2.9)$$

Tabelle 2.3: Kriterien zur Beurteilung von ES nach [139, 180, 204]

<b>Kriterium</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
Speicherkapazität	[J]	Gesamte nutzbare Energie im Speicher
Speicherleistung	[W]	Maximal abrufbare Energie des Speichers pro Zeiteinheit
Speicherwirkungsgrad	[%]	Verhältnis aller von über einen (stationären) Vollzyklus abgegebener zu zugeführter Energie
Nutzungsgrad	[%]	Verhältnis von über einen bestimmten Zeitraum abgegebener zu zugeführter Energie
Be- und Entladezeit	[s]	Zeit, die benötigt wird, um dem Speicher eine bestimmte Energiemenge zu- oder abzuführen
Zyklendauer	[s]	Dauer eines Zyklus ergibt sich als Summe der Beladezeit, Haltezeit und Entladezeit
Gravimetrische Energiedichte	[J/kg]	Verhältnis von nutzbarer Speicherenergie zur Speichermasse
Volumetrische Energiedichte	[J/m <sup>3</sup> ]	Verhältnis von nutzbarer Speicherenergie zum Speichervolumen
Lebensdauer	[s]	Zeitspanne oder Zyklenzahl, nach der der Speicher durch Verschleiß oder mangelnde Zyklens stabilität unbrauchbar wird
Zugriffszeit	[s]	Zeit, in der das System einen bestimmten Prozentsatz (z.B. 50 %) seiner Speicherleistung abgeben kann
Verluste	[J]	Verluste gliedern sich in Verluste, die während der Be- und Entladung auftreten, sowie Selbstentladungsverluste über die Haltezeit
Kapazitätsbezogene Investitionskosten	[€/J]	Investkosten des Speichers bezogen auf dessen Speicherkapazität
Leistungsbezogene Investitionskosten	[€/W]	Investkosten des Speichers bezogen auf dessen Speicherleistung
Hilfsenergieanteil	[%]	Summe der beim Be- und Entladen sowie während der Haltezeit eingesetzten Hilfsenergie im Verhältnis zur Speicherkapazität
Exergiewirkungsgrad	[%]	Verhältnis aller von über einen (stationären) Zyklus abgegebener zu zugeführter Exergie

Durch die fortschreitende Verzahnung des Strom-, Wärme- und Mobilitätssektors, die häufig als Sektorenkopplung bezeichnet wird, treten ES aus verschiedenen Kategorien miteinander in Konkurrenz [67, 248]. So lässt sich beispielsweise Wärmeenergie sowohl über Wärmespeicher als auch über Stromspeicher und Power-to-Heat (PtH) zeitlich entkoppelt

bereitstellen. Welches System den größten Beitrag zum übergeordneten Ziel der ökonomischen Minderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen beitragen kann, hängt neben den Eigenschaften des Speichers selbst auch von dessen Integration in übergeordnete Systeme und der zeitlichen und örtlichen Verfügbarkeit von EE ab. Um im späteren Verlauf der Arbeit die untersuchten thermochemischen Speicher mit anderen Speichersystemen vergleichen zu können, werden nun zunächst verschiedene Speichersysteme aus dem Strom- und Wärmebereich vorgestellt, ehe auf den Stand der Technik zu thermochemischen Systemen eingegangen wird.

### 2.1.1 ELEKTRISCHE ENERGIESPEICHER

Als elektrische ES werden hier alle ES bezeichnet, die elektrische Energie beim Beladen aufnehmen und beim Entladen abgeben. Die Form der gespeicherten Energie ist dabei in den meisten Fällen eine andere, sodass beim Ein- bzw. Ausspeichern jeweils eine Energiewandlung stattfindet. Unter Zuhilfenahme entsprechender Wandler können damit auch die im nächsten Kapitel diskutierten thermischen ES als elektrische ES eingesetzt werden.

Da ein Großteil EE direkt als elektrische Energie anfällt, ist es naheliegend, zur Stabilisierung der fluktuierenden Erzeugung über Speicher im Stromsektor nachzudenken [74]. Mittlerweile wurde eine große Zahl verschiedener elektrischer ES bis zur Serienreife entwickelt und noch mehr befinden sich im Entwicklungsstadium. Einen Überblick liefert die einschlägige Fachliteratur [137, 180, 204]. Um im späteren Verlauf der Arbeit die Investitionskosten und andere Kennzahlen für elektrische mit denen für thermische ES vergleichen zu können, findet sich in Tabelle 2.4 eine Übersicht über verschiedene relevante Systeme. Die Kennzahlen sind weitestgehend einer Übersichtspublikation von Zakeri und Syri entnommen [273, 274], die mehr als 200 Quellen systematisch auswerten. Eine weitere gute Übersichtsarbeit zu dem Thema wurde von Ausfelder et. al. vorgelegt [26]. Die dort aufgeführten Werte unterscheiden sich bisweilen von denen von Zakeri und Syri, was verdeutlicht, wie sehr die Kostenberechnungen von den jeweils zugrunde liegenden Annahmen abhängen.

Der Energiespeichermarkt befindet sich gerade erst im Aufbau, weswegen deutliche Verschiebungen der in Tabelle 2.4 genannten Werte zu erwarten sind. Insbesondere die stark erhöhte Produktion von Li-Ionen-Akkumulatoren für die Automobilindustrie hat seit Veröffentlichung der Arbeit von Zakeri und Syri bereits zu einer deutlichen Reduktion der Investitionskosten für diesen Speicher geführt. Heute können Li-Ionen Akkumulatoren bereits für ~800 €/kWh bezogen werden, mittelfristig sind Preise <500 €/kWh zu erwarten [211]. Bei Preisangaben ist dabei zu beachten, dass Preise häufig für Batteriezellen ohne Leistungselektronik angegeben werden, die durchaus 50% der Gesamtkosten des Speichers ausmachen kann [273].

Insgesamt kann man für die Zwecke dieser Arbeit schlussfolgern, dass im Bereich der elektrischen ES verschiedene Speichertechnologien für kurze, mittlere und lange Speicherdauern vorliegen. Die Kosten für die Speicher bewegen sich derzeit um die 1000 €/kW. Durch Skaleneffekte ist ein Rückgang der Kosten zu erwarten und teilweise bereits in Gange. Mit derzeit absehbaren Technologien sind Speicherkosten von <500 €/kW jedoch nicht zu erwarten. Insbesondere im Bereich der Langzeitspeicherung (Power-to-Gas) liegen die Kosten derzeit noch deutlich über 1000 €/kW und eine wesentliche Verbesserung ist nicht in Sicht [26]. Sowohl leistungs-, als auch kapazitätsbezogene Kosten hängen logischerweise immer mit der jeweiligen Bezugsleistung oder Kapazität zusammen und ergeben sich aus deren Zusammenspiel. In Tabelle 2.4 sind deshalb auch typische Leistungen und Speicherdauern für die Systeme genannt, auf die sich die Kosten beziehen.

Tabelle 2.4: Kennzahlen einiger elektrischer ES nach [273, 274]

	Power-to-Gas (Gas-turbine)	Power-to-Gas (Brennstoffzelle)	Adiab. Druckluftspeicher	Pumpspeicher	Li-Ionen-Akku	Ni-Cd-Akku	Blei-Säure-Akku	Redox-Flow-Batterien	Schwingrad
<b>Wirkungsgrad</b>	0,33-0,42	0,33-0,42	0,7-0,9	0,7-0,82	0,85-0,95	0,60-0,73	0,70-0,90	0,65-0,85	0,93-0,95
<b>Leistungsbezogene Investkosten in €/kW<sub>aus</sub></b>	1360	3240	890	1410	1160	1090	1920	2510	870
<b>Kapazitätsbezogene Investkosten in €/kW<sub>aus</sub></b>	262	540	92	137	1095	1147	457	546	4791
<b>Typische Speicherdauer</b>	Stunden-Monate	Stunden-Monate	Stunden-Tage	Minuten-Tage	Sekunden-Stunden	Sekunden-Stunden	Sekunden-Stunden	Stunden-Monate	Sekunden-Minuten
<b>Typische Leistung in MW</b>	1-300	0,3-50	3-400	10-5000	0,01-100	Bis 40	Bis 20	0,3-3	Bis 0,25
<b>Typische Lebensdauer in Jahren</b>	15-20	15-20	20-40	50-60	5-15	10-20	5-15	5-10	15-20
<b>Entwicklungsstand nach [26]</b>	Demonstration	Demonstration	Konzept	Stand der Technik	Stand der Technik	Stand der Technik	Stand der Technik	Demonstration	Stand der Technik

### 2.1.2 THERMISCHE ENERGIESPEICHER

Als thermische Energiespeicher (TES) oder Wärmespeicher sollen im Rahmen dieser Arbeit alle Speichersysteme bezeichnet werden, die vorrangig thermische Energie oder Wärme ein- bzw. ausspeichern. Im Gegensatz zu Stromspeichern ist bei TES die Qualität der aus- bzw. eingespeicherten Energie nicht homogen. Vielmehr wird die Wertigkeit der den Speicher verlassenden Energie durch die Zustandsgröße Temperatur festgelegt [69]. Ein energetischer Wirkungsgrad, wie in Gleichung (2.6) bzw. (2.7) definiert, ist daher zur Beschreibung der Effizienz von TES nur eingeschränkt aussagekräftig. Eine aufschlussreichere Information ist daher häufig der exergetische Wirkungsgrad nach Gleichung (2.8). Eine rein exergetische Betrachtung ist jedoch ebenfalls nicht zu empfehlen, da es für die Wirksamkeit eines TES häufig ausreicht, wenn bei der Ausspeicherung ein bestimmtes, durch übergeordnete Anforderungen vorgegebenes Temperaturniveau nicht unterschritten wird. Energetische und exergetische Bilanzierung sind daher sinnvollerweise ergänzend anzuwenden und je nach Fall zu bewerten [69].

Nach der Art der Speicherung lassen sich TES in drei Kategorien unterteilen [10, 69, 94, 125]. Bei sensiblen Speichern wird die Wärme als fühlbare Temperaturänderung des Speichermediums aufgenommen. Besonders geeignet sind aufgrund der volumetrisch hohen Energiedichten flüssige oder feste Speichermedien. Bei latenten TES wird die Energie in der Phasenwechselenthalpie gespeichert. Der genutzte Phasenübergang ist dabei häufig der Übergang von der flüssigen zur festen Phase, da dieser oft mit einer geringen Volumenänderung einhergeht, wodurch sich das Speichersystem apparativ leichter beherrschen lässt. Grundsätzlich lässt sich aber auch der häufig energiereichere Übergang von der Gas- zur Flüssigphase zur Energiespeicherung nutzen. Thermochemischen Speichern (TcES) im eigentlichen Sinne liegt eine chemische Reaktion zugrunde. Häufig werden auch Sorptionsspeicher als TcES bezeichnet, bei dieser Speicherform erfolgt die Energiespeicherung jedoch nicht in Form von chemischer Reaktionsenthalpie, sondern als physikalische Ad- oder Absorptionsenthalpie.

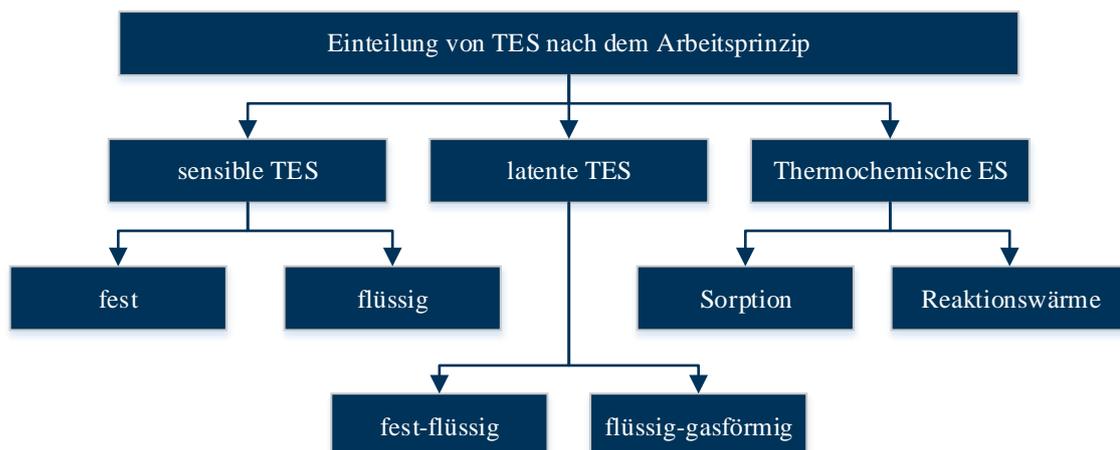


Abbildung 2.2: Einteilung von Wärmespeichern nach dem Arbeitsprinzip nach [94]

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Speichertypen ist die Wärmeübertragungscharakteristik. Diese ist für die drei übergeordneten Speicherklassen in Abbildung 2.3 dargestellt. Bei sensiblen Speichern führt eine Einspeicherung immer zu einer Temperaturerhöhung, während eine Ausspeicherung immer eine Temperaturabsenkung induziert. Bei latenten oder thermochemischen Speichern bleibt die Temperatur während des

Phasenwechsels oder der chemischen Reaktion konstant. Eine Änderung des Ladezustandes bewirkt also keine Temperaturänderung. Die Höhe der konstanten Temperatur wird dabei durch den Phasenwechsellpunkt bzw. das chemische Gleichgewicht (GGW) bestimmt. Natürlich können auch latente oder thermochemische ES unter diese Temperatur entladen (bzw. über sie beladen) werden, dann verhält sich das Speichermaterial wie ein sensibler Speicher [180]. Die in einem TES gespeicherte Energie lässt sich für alle Typen mit folgender Formel berechnen:

$$E_{\text{gespeichert}} = m_{\text{Speicher}} \cdot \left( \int_{T_{\text{ein}}}^{T_{\text{GGW/PW}}} c_p dT + \Delta h_{R/PW} + \int_{T_{\text{GGW/PW}}}^{T_{\text{aus}}} c_p dT \right) \quad (2.10)$$

Wobei  $\Delta h_{R/PW}$  die spezifische Enthalpie der chemischen Reaktion oder des Phasenwechsels in kJ/kg ist.

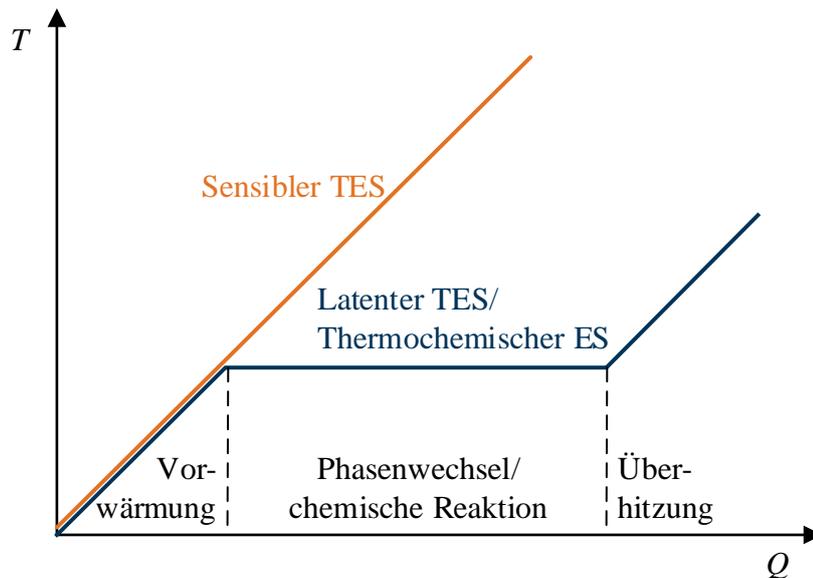


Abbildung 2.3:  $Q$ - $T$ -Diagramm für verschiedene TES-Typen, eigene Darstellung nach [180]

Weitere im Kontext dieser Arbeit sinnvolle Einteilungskriterien für TES sind Speichergöße, Speicherdauer und Temperaturbereich [180]. Die in dieser Arbeit untersuchten Speichersysteme sind großskalige Systeme im Bereich von einigen duzend MWh bis einigen GWh. Die Speicher sollen in Kraftwerkssystemen oder zur Wärmebereitstellung in der Verfahrenstechnik eingesetzt werden. Daraus ergibt sich ein sinnvoller Temperaturbereich von 150 – 600 °C. Als sinnvolle Speicherdauer ergibt sich für die anvisierte Anwendung ein Zeitrahmen von einigen Stunden bis einigen Tagen. Die Anforderungen an die in dieser Arbeit untersuchten Speichersysteme sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst. Vor dem Hintergrund dieser Einschränkungen werden im Folgenden in der Literatur verfügbare Wärmespeichersysteme vorgestellt und diskutiert. Für einen umfassenderen Überblick über alle heute bekannten TES sind die Bücher von Hauer und Hiebler [125] sowie von Dincer und Rosen [69] zu empfehlen. Hier wird nur ein kurzer Überblick über latente und sensible Speichersysteme gegeben, bevor Flüssigsalzspeicher und Sandspeicher, die als Alternativen zum hier untersuchten thermochemischen System identifiziert wurden, näher betrachtet werden. Thermochemische Speicher selbst werden in den Kapiteln 2.1.3 bis 2.1.5 näher vorgestellt.

Tabelle 2.5: Charakterisierung der in dieser Arbeit betrachteten TES

<b>Merkmal</b>	<b>Ausprägung</b>
Speichergröße	MWh bis GWh
Speicherdauer	Stunden bis Tage
Temperaturbereich	150 – 600 °C

TES lassen sich darüber hinaus nach der verfahrenstechnischen Verschaltung von Speichermedium und Wärmeträgermedium (WTM) einteilen. Eine solche Einteilung findet sich beispielsweise für Speicher in solarthermischen Kraftwerken bei Gil et. al. [105, 168]. Dort erfolgt die Einteilung zunächst in passive und aktive Speicher, wobei die aktiven Speicher weiter in direkte und indirekte Speicher unterteilt werden. Aktiv/passiv bezieht sich dabei auf die Förderung des Speichermediums. In direkten Speichern wird das Wärmeträgermedium auch als Speichermedium verwendet, in indirekten erfolgt eine Wärmeübertragung zwischen Wärmeträgermedium und Speichermedium. Grundsätzlich erfasst diese Einteilung die wesentlichen Aspekte, allerdings erscheint es sinnvoller, zunächst in direkte und indirekte Speicher zu gliedern und dann die indirekten Speicher weiter in aktive (also hinsichtlich des Speichermediums kontinuierliche) und passive (hinsichtlich des Speichermediums diskontinuierliche) Speicher. Letztere lassen sich dann nochmals nach dem Kontakt des Wärmeträgermediums zum Speichermedium unterteilen. Die Gliederung ist in Abbildung 2.4 anschaulich dargestellt.

Direkte Speicher stellen die einfachste Speichermöglichkeit dar, allerdings muss dann das Wärmeträgermedium auch als Speichermedium geeignet sein [105]. Bei indirekten Speichern ist grundsätzlich Wärmeübertragung zwischen Wärmeträgermedium und Speichermedium Teil des Speichersystems. Können Speichermedium und Wärmeträgermedium in direkten Kontakt gebracht werden, so können indirekte, passive Speicher ebenfalls sehr einfach gebaut werden. Diese haben dann häufig den Vorteil sehr hoher Kontaktflächen und damit sehr hoher Wärmeübergänge. Muss ein direkter Kontakt zwischen Wärmeträgermedium und Speichermedium vermieden werden, ist bei passiven Speichern der Einbau eines Wärmeübertragers (WÜ) erforderlich. Dieser muss so gestaltet sein, dass Wärme in das gesamte Speichervolumen eingetragen werden kann. Bei großer Speicherkapazität ist damit häufig auch ein großer Wärmeübertrager erforderlich, auch wenn zur Erbringung der angestrebten Speicherleistung nur ein Bruchteil von dessen Fläche gleichzeitig genutzt wird. Dies führt zu erheblichen Mehrkosten. Umgehen lässt sich dies, indem in einem aktiven System neben dem Wärmeträgermedium auch das Speichermedium kontinuierlich durch den Wärmeübertrager geführt wird. Der Wärmeübertrager wird dann auf die gewünschte Leistung ausgelegt, während die Speicherkapazität durch die Größe der Speicherbehälter vorgegeben wird. Speicherleistung und –kapazität können also getrennt ausgewählt werden.

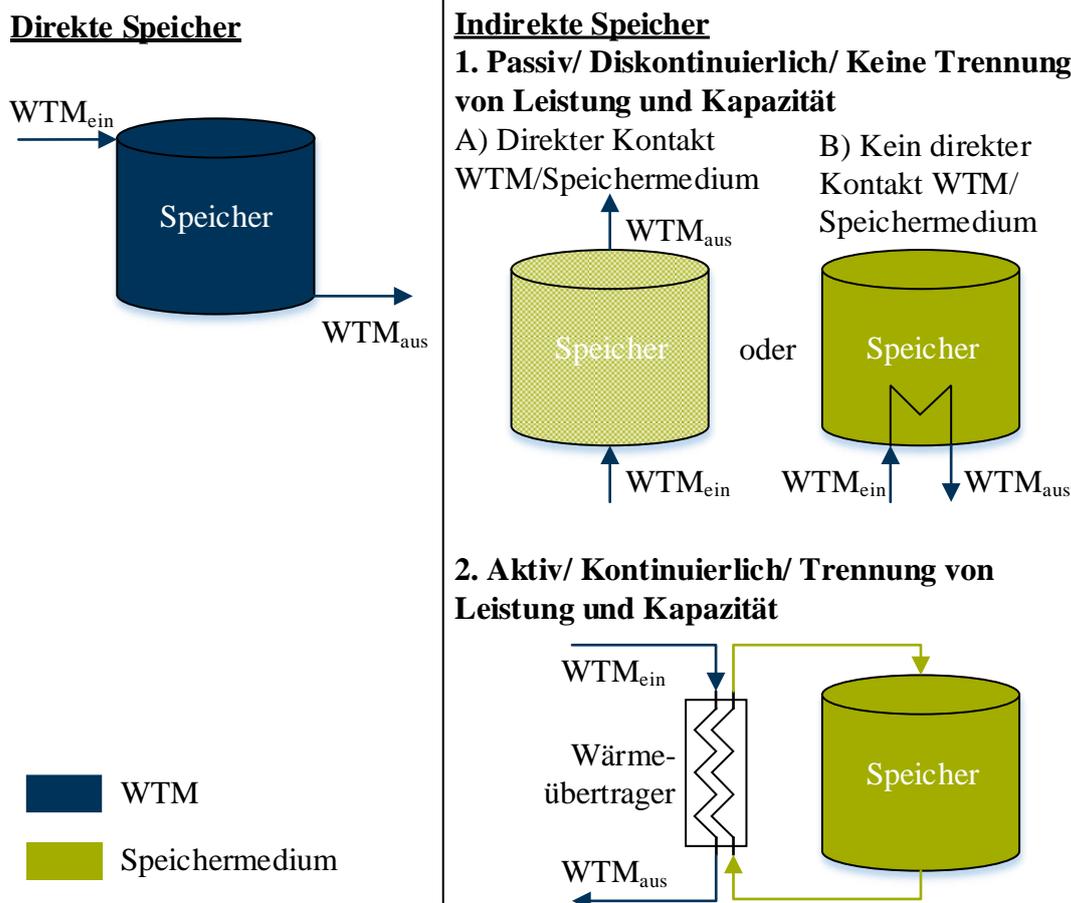


Abbildung 2.4: Möglichkeiten der verfahrenstechnischen Verschaltung von TES in Anlehnung an [105] (Systematik angepasst)

### Latente Speicher

Wie bereits erwähnt, wird bei Latentwärmespeichern die Wärme als Phasenwechselenthalpie gespeichert. Besonders geeignet ist hierbei der Phasenwechsel zwischen fester und flüssiger Phase, da dieser mit einem geringen Dichteunterschied einhergeht und somit apparativ leicht zu beherrschen ist. Zusätzlich versprechen die Dichten der beiden Phasen eine hohe Energiedichte [69].

Es gibt eine Vielzahl an Speichermaterialien für Latentwärmespeicher (Phase Change Materials, PCM) von denen viele auch kommerziell verfügbar sind. Einen guten Überblick bieten [7, 93, 275]. Viele Materialien liegen dabei im Niedrigtemperaturbereich. Dort sind zwei Speichersysteme besonders hervorzuheben: Eisspeicher sind mit die ältesten verwendeten TES und werden bis heute als Pufferspeicher in Molkereien und Brauereien eingesetzt [69]. Im Zuge des Ausbaus von Fernkältesystemen finden sie auch dort in größerem Umfang Anwendung (z.B. [237, 251]). Zum anderen lassen sich PCM auf Paraffinbasis sehr gut zur Gebäudeklimatisierung einsetzen [118]. Unter anderem gibt es zu diesem Zweck verkapseltes PCM, das direkt in Fertigputz beigemischt werden kann und somit die thermische Trägheit von Wänden deutlich erhöht [118].

Zwei wesentliche Herausforderungen stellen sich bei der Auslegung latenter ES [69]:

1. Durch den Phasenwechsel in die feste Phase lassen sich die Speichersysteme in der Regel nicht so auslegen, dass das Speichermaterial kontinuierlich durch einen

Wärmetauscher gefördert werden kann. Somit kann keine Trennung von Speicherleistung und -kapazität erfolgen.

2. Der Wärmetransport durch die feste Phase des Speichermaterials kann nur durch Wärmeleitung erfolgen. Bei schlechter Wärmeleitfähigkeit führt dies zu einer rasch abfallenden Leistung nach Beginn des Entladevorgangs. Kann diese nicht toleriert werden, müssen die Wärmetauscherflächen sehr groß bzw. die Schichtdicke und damit die Speicherkapazität sehr gering gewählt werden.

Betrachtet man die Anforderungen an ein Speichersystem aus Tabelle 2.5, so wird schnell klar, dass der erste Punkt insbesondere in Bezug auf die Wirtschaftlichkeit des Speichersystems kritisch bewertet werden muss. Latente TES sind nach der Systematik aus Abbildung 2.4 den indirekten, passiven Speichern ohne direkten Kontakt zwischen Wärmeträgermedium und Speichermedium zuzuordnen. Hinzu kommt der häufig schlechte Wärmetransport durch die feste Phase. Sollen latente TES also über einen längeren Zeitraum eine konstante Wärmeleistung abgeben, muss die Wärmeübertragerfläche extrem hoch gewählt werden. Dies wird durch Rippenrohre mit teils komplexen Rippengeometrien erreicht (z.B. [60, 141, 259]). Diese sind jedoch in der Fertigung häufig teuer und wirken sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Speichersystems aus. Ähnlich verhält es sich mit Metallmatrizen, die mit PCM gefüllt werden (z.B. [146, 252]) oder feingliedrigen Aluminium-Wärmeübertrager [29]. Eine andere Methode ist die Zumischung von Stoffen mit hoher Wärmeleitfähigkeit, wodurch jedoch die Speicherdichte reduziert wird [195, 230].

Daher wurden bereits eine Vielzahl von Konzepten entwickelt, um anderweitig Abhilfe zu schaffen [250]. Am vielversprechendsten erscheint die Erzeugung eines noch förderbaren Slurries, in dem der Phasenwechsel zur festen Phase nur teilweise abgeschlossen wird, sodass das entstehende Gemisch förderbar bleibt. Diese Technologie ist insbesondere in Eisspeichern Stand der Technik [69, 82, 118]. Der Vorteil ist, dass keine weiteren Hilfsmittel oder Hilfsstoffe nötig sind und die Förderung des Slurries relativ einfach erfolgen kann. Dadurch verbessert sich zum einen der Wärmeübergang, zum anderen wird der Aufbau von aktiven Systemen möglich. Ein anderer Weg ist die Kapselung von PCM, wodurch sich sowohl aktive Systeme [92, 142] als auch passive Systeme mit direktem Kontakt zum Wärmeträgermedium realisieren lassen [156]. Problematisch bleibt hier die Stabilität der Kapselung sowie die Verminderung der Speicherdichte durch das Inertmaterial. Auch einige aus verfahrenstechnischer und ökonomischer Sicht kuriose Vorschläge für aktive Systeme wie Wärmeübertragerschnecken [278] oder die Förderung von PCM in Aluminiumkontainern über Wärmeübertragerflächen [250] wurden unterbreitet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich latente TES im Mittel- und Hochtemperaturbereich zwar sehr gut für Kurzzeitspeicher, z.B. zur Überbrückung der Anfahrzeiten von Heizkesseln [143] geeignet sind. Für längere Speicherdauern und größere Speicherkapazitäten ist jedoch kein wirtschaftlich konkurrenzfähiger Ansatz absehbar, sodass im Rahmen dieser Arbeit von einer weiteren Betrachtung von latenten TES abgesehen wird.

### **Sensible Speicher**

In sensiblen TES wird die Energie als fühlbare Temperaturänderung des Speichermaterials aufgenommen. Die gespeicherte Energiemenge kann folglich nach Gleichung (2.10) berechnet werden, wobei keine Reaktions- oder Phasenwechselenthalpie berücksichtigt werden muss.

Grundsätzlich kann jedes Material als sensibler TES eingesetzt werden. Besonders gut geeignete Materialien müssen daher vorteilhafte Eigenschaften mitbringen. Einige solcher Materialien sind in Tabelle 2.6 aufgeführt.

Das am häufigsten eingesetzte sensible Speichermaterial ist Wasser. Es verfügt über eine hohe spezifische Wärmekapazität, ist einfach in der Handhabung verfügbar und konkurrenzlos günstig. Dies sind die Gründe, warum im Temperaturbereich zwischen 0 und 100 °C in dem Wasser eingesetzt werden kann Warmwasserspeicher in allen Größenordnungen, die dominierenden Speicher sind und Konkurrenzprodukte nur in Nischen Anwendung finden [94]. Je nach Anforderung kann Wasser als direkter Speicher oder in jeglicher Form der indirekten Speicherung eingesetzt werden. Die Speichergröße reicht dabei von einigen Wh bei häuslichen Pufferspeichern bis zu GWh bei Speichern in Fernwärmenetzen. Letztere zählen damit zu den größten technisch realisierten Energiespeichern überhaupt (z.B. [175, 179, 238]). Da wie in Abbildung 1.1 dargestellt ein Großteil der verbrauchten Endenergie Wärme im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C ist, kommt TES auf Wasserbasis auch in Zukunft eine wesentliche Bedeutung bei der Energiewende zu [59, 167]. Der Anwendungsbereich von Wasserspeichern ist jedoch unter der Annahme handhabbarer Drücke <5 bar im Speicher auf Temperaturen unter 150 °C begrenzt, da es oberhalb dieser Temperaturen zu Verdampfung kommt [94]. Die weiteren diskutierten Speicher sind ebenso wie die in dieser Arbeit untersuchten thermochemischen Speicher insbesondere für den Temperaturbereich >150 °C geeignet.

Sand, Kies und Gestein sind überall verfügbare, preisgünstige Schüttgüter, die sich hervorragend als Wärmespeicher eignen. Kies oder Gesteinsschüttungen werden als passive Speicher mit direktem Kontakt zu einem gasförmigen oder flüssigen Wärmeträgermedium verwendet (z.B. [123, 126, 133, 220]). Besonders vielversprechend ist diese Variante, wenn das über den Speicher geleitete Wärmeträgermedium gleichzeitig als Arbeitsmedium eingesetzt wird. Ein Beispiel hierfür sind Winderhitzer in der Stahlindustrie, diese zählen bereits seit über 100 Jahren zu den ersten TES im Hochtemperaturbereich, die in der Industrie flächendeckend eingesetzt werden [126]. Der Vorteil der passiven Bauweise liegt in der hohen Kontaktfläche zwischen Wärmeträgermedium und Speichermaterial, wodurch ein guter Wärmeübergang erreicht wird und sehr kleine Thermoklinen entstehen [123]. Bei flüssigen Wärmeträgermedien besteht die Herausforderung dabei hauptsächlich in der chemischen Verträglichkeit von Speichermaterial und dem verwendeten Wärmeträgermedium (häufig Thermoöle) [123]. Bei gasförmigen Wärmeträgermedien stellt diese weniger ein Problem dar. Diese haben jedoch den Nachteil, dass aufgrund der geringen volumetrischen Wärmekapazität des Wärmeträgermediums sehr hohe Volumenströme nötig sind, um die gewünschten Leistungen zu erzielen. Selbst bei einer Konstruktion mit hohen Durchmessern und folglich geringen Strömungsgeschwindigkeiten ergeben sich dadurch nicht zu vernachlässigende Druckverluste über den Speicher [268]. Durch die hohe benötigte Gebläseleistung liegt der Hilfsenergieanteil für einen solchen Speicher im Bereich von 0,15 – 0,20 [268]. Zum Vergleich: Ein Wirbelschichtspeicher, wie von [227] vorgeschlagen weist einen Hilfsenergieanteil von 0,01 – 0,02 auf [268]. Zusätzlich schlagen sich die Investkosten für die großen Gebläse negativ auf die Wirtschaftlichkeit nieder [268]. Durch eine modulare Speicherbauweise lässt sich das Problem etwas abmildern, jedoch auf Kosten von Effizienz und Wirtschaftlichkeit des Speichers [220].

Insgesamt erscheint es daher als vielversprechend, Sandspeicher aktiv auszuführen, auch wenn dadurch ein Mehraufwand für den Transport des Speichermaterials in Kauf genommen

werden muss [116]. Ein Beispiel dafür liefern Warker et.al. mit einem Wanderbett Sandspeicher für ein Solarkraftwerk mit offenem Turmreceiver und Gasturbine [261]. Häufig kann das Arbeitsmedium jedoch nicht direkt durch den Speicher geleitet werden, dann sind aktive Systeme ohne direkten Kontakt wie das Sand-TES-System [227, 242, 246] eine vielversprechende Alternative. Dieses System wurde für diese Arbeit als Vergleichssystem zum thermochemischen Speicher ausgewählt und wird daher unten nochmals gesondert vorgestellt.

Speicher auf Beton-, Ziegel- oder Formsteinbasis funktionieren prinzipiell ähnlich wie passive Schüttgutspeicher, allerdings können insbesondere bei Betonspeichern höhere volumetrische Energiedichten erreicht werden [166]. Eisen oder Stahl eignen sich aufgrund der hohen volumetrischen Wärmekapazität und guten Verarbeitbarkeit ebenfalls sehr gut als Material für TES. Aufgrund des relativ hohen Preises liegen die bevorzugten Anwendungen jedoch eher im Bereich von kleineren Pufferspeichern, die sich jedoch sehr zielgerichtet auslegen lassen (z.B. [19, 20, 22]).

Speicher mit flüssigen Speichermedien werden meist als aktive Speicher ohne direkten Kontakt ausgeführt. Häufig werden dabei Rohrbündel-Wärmeübertrager verwendet, die als verfahrenstechnisches Standardbauteil relativ geringe Kosten pro Wärmeübertragerfläche aufweisen. Im Hochtemperaturbereich gelten Salzschnmelzespeicher als vielversprechend, da Salzschnmelzen verglichen mit Thermoölen deutlich geringere Kosten aufweisen. Zudem können Salzschnmelzen meist über einen breiteren Temperaturbereich genutzt werden [94]. Eine immer wieder diskutierte Alternative stellt Natrium dar, das wesentlich höhere Temperaturen erlaubt. Allerdings stellt dieser brandgefährliche Stoff hohe Anforderungen an die Betriebssicherheit [94]. Salzschnmelzespeicher stellen insbesondere im solarthermischen Bereich den Stand der Technik dar [105]. Deshalb sollen sie im Folgenden als zweites Vergleichssystem zu thermochemischen Speichern näher analysiert werden.

*Tabelle 2.6: Charakteristische Werte verschiedener Materialien für sensible TES [69, 94, 125]*

<b>Speichermaterial</b>	<b>Temperaturbereich in °C</b>	<b>Spezifische Wärmekapazität in kJ/kgK</b>	<b>Volumetrische Wärmekapazität in kJ/m<sup>3</sup>K</b>
Wasser	0 – 150	4,19	4175
Sand/Kies	0 – 800	0,71	1300 – 1400
Beton	0 – 500	0,88	1650 – 2100
Ziegel	0 – 1000	0,84	1150 – 1600
Eisen	0 – 800	0,47	3655
Wärmeträgeröl	0 – 400	1,6 – 1,8	1350 – 1600
Salzschnmelze (Solar Salt) [77]	220 – 600	1,50	2840
Salzschnmelze (HITEC) [77]	142 – 535	1,56	2560
Natrium	100 – 800	1,3	925 – 750

## Salzschmelzespeicher

Salzschmelzespeicher stellen das derzeit einzige kommerziell verfügbare Speichersystem dar, das die Anforderungen aus Tabelle 2.5 erfüllen kann. In Solarkraftwerken werden Systeme mit einer Speicherdauer von 6 – 12 Stunden und Speicherkapazitäten von bis zu 1 GWh eingesetzt [131]. Stand der Technik sind Zweitanksysteme mit einem heißen und einem kalten Tank und externen Wärmeübertragern. Abbildung 2.5 zeigt das Speichersystem des Andasol Kraftwerks mit einer Speicherkapazität von etwa 1 GWh. Beim Beladen wird durch die Schmelzepumpe im kalten Tank Salzschnmelze aus diesem in die Wärmeübertrager gefördert, dort wird die Schmelze durch das Wärmeträgermedium des übergeordneten Prozesses (im Fall von Andasol Thermoöl) erwärmt und über einen Verteiler in den heißen Tank geleitet. Beim Entladen läuft der Vorgang in umgekehrter Richtung ab; die Schmelzepumpe im heißen Tank fördert das heiße Salz in die Wärmeübertrager, wo die gespeicherte Energie wieder an das Wärmeträgermedium abgegeben wird. Die abgekühlte Salzschnmelze wird zurück in den kalten Tank gespeist. Da bei diesem Speicherprinzip das doppelte Tankvolumen der Salzschnmelze vorgehalten werden muss, wurden eine Reihe von Vorschlägen gemacht, wie diesem Problem begegnet werden kann [168]. Am aussichtsreichsten sind Eintanksysteme mit Temperaturschichtung, wie sie auch im Fernwärme-Bereich üblich sind. Allerdings sinkt bei diesen Systemen die Effizienz und die benötigte Salzmenge erhöht sich [170]. Daher sollen in dieser Arbeit lediglich die etablierten Zweitanksysteme betrachtet werden.

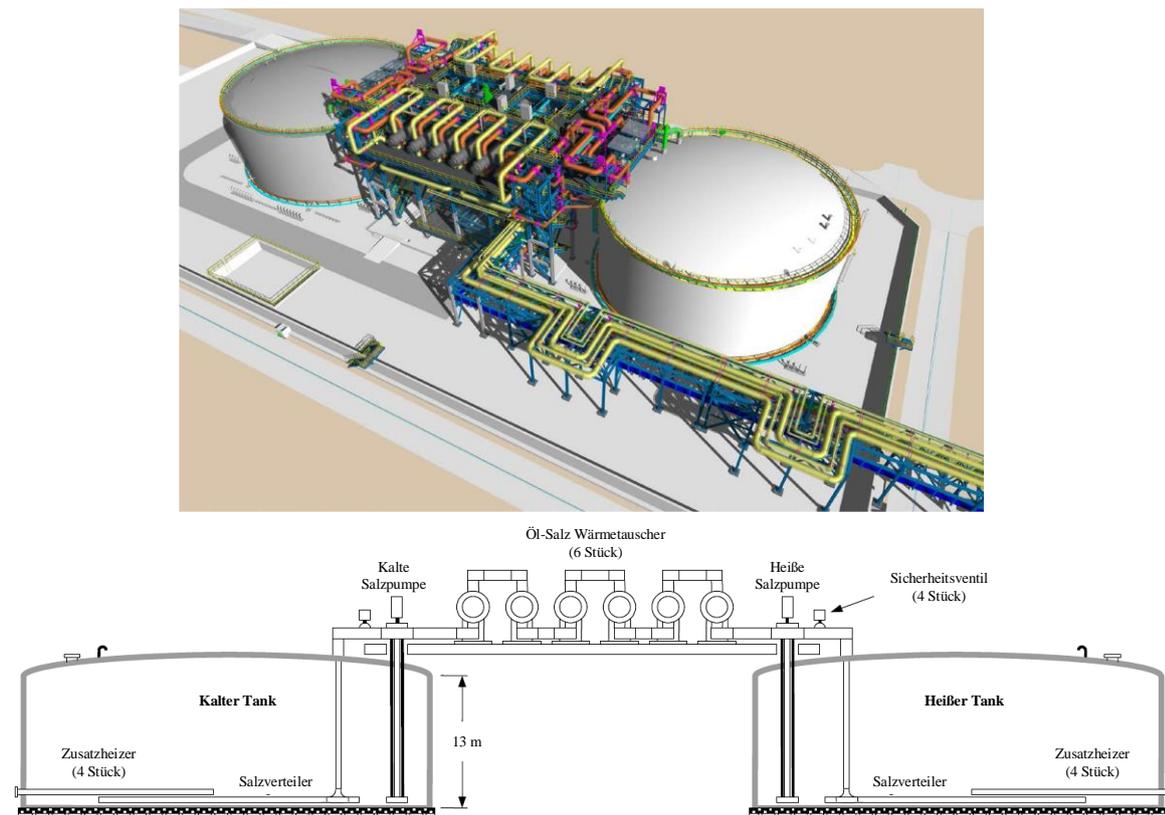


Abbildung 2.5: Zweitank Flüssigsalzspeicher im Solarkraftwerk Andasol 1 [254]

Ein Salzschmelzespeichersystem setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

- Kalter Tank mit Pumpe
- Heißen Tank mit Pumpe
- Wärmeübertrager
- Salzschnmelze

Die Investkosten für gängige Salzschnmelzesysteme liegen im Bereich von 55 -30 €/kWh, wobei Salzschnmelze und Tanks mehr als 70 % der Kosten ausmachen [97, 106, 254, 268]. Potenziell können Werte bis 20 €/kWh erreicht werden [106].

### Wirbelschicht-Sandspeicher

Aktive Sandspeichersysteme wurden zunächst für solarthermische Kraftwerke mit offenen Receivern und Luft als Wärmeträgermedium vorgeschlagen [261]. In diesen Systemen gibt es für den normalen Betrieb einen Luft-Arbeitsmedium-Wärmetauscher, der Speicher wird dann zwischen diesen und den Receiver platziert. Bei Anwendungen in der Energie- und Verfahrenstechnik kann nicht davon ausgegangen werden, dass ein solcher Wärmetauscher unabhängig des Speichers bereits vorliegt, daher ist es empfehlenswert, anstelle des direkten Kontaktes zwischen Sand und Wärmeträgermedium ein System mit indirektem Kontakt zu wählen. Ein solches wurde unter dem Namen sandTES von der TU Wien vorgeschlagen [227, 244, 247]. Wie in Abbildung 2.6 zu sehen, besteht es aus einem Wirbelschicht-Wärmeübertrager, in dem das Wärmeträgermedium in Rohrbündeln Wärme mit dem Sand austauschen kann sowie einem heißen und einem kalten Sandbunker. Die wesentlichen Komponenten sind:

- Wirbelschicht-Wärmeübertrager
- Kalter und heißer Sandbunker /Sandsilo
- Fördereinrichtungen für den Sand

Zudem ist eine Wärmerückgewinnung aus der Fluidisierungsluft vorgesehen, wofür ein konventioneller, regenerativer Luftvorwärmer eingesetzt werden kann. Im Konzept von Steiner wird dafür ein Plattenwärmetauscher verwendet [246]. Zu den Kosten des Systems, von dem eine 280 kW Demoanlage in Wien aufgebaut wurde [242] ist nach derzeitigem Kenntnisstand nichts publiziert.

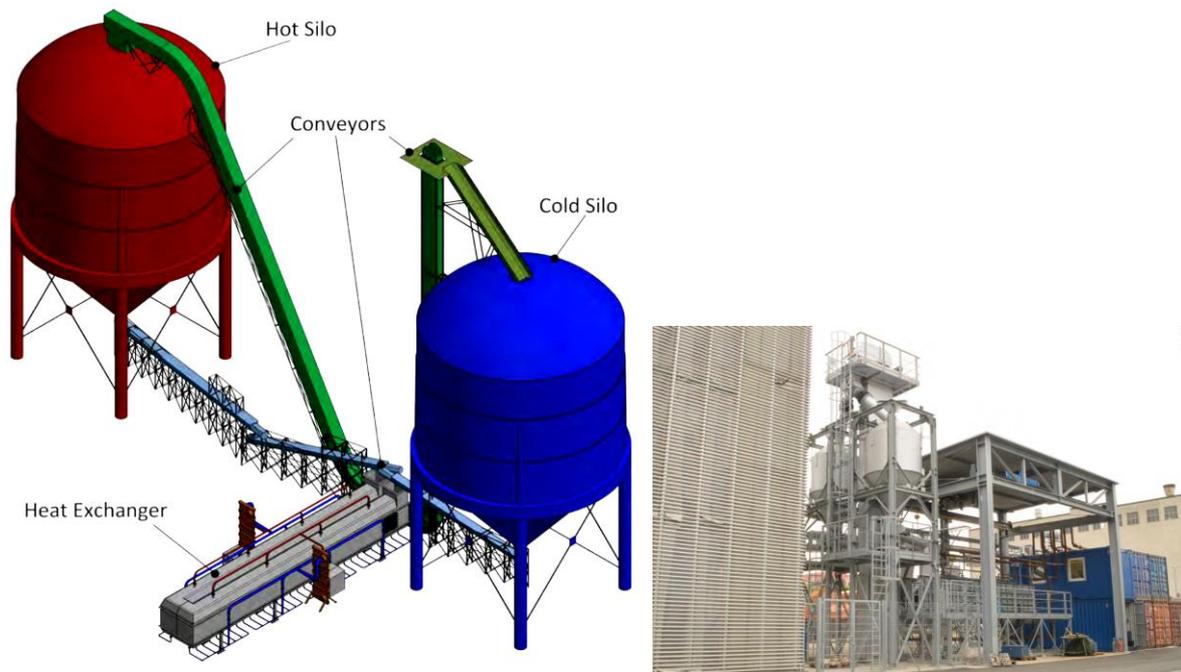


Abbildung 2.6: sandTES Energiespeichersystem; Konzept (links) und 280 kW Demoanlage in Wien (rechts) [242]

### 2.1.3 THERMOCHEMISCHE ENERGIESPEICHER

In thermochemischen ES wird die thermische Energie als chemische Reaktionsenthalpie gespeichert. Häufig wird dazu eine Verbindung A durch eine endotherme Reaktion in die Produkte B und C dissoziiert, wodurch Wärme eingespeichert wird. Die exotherme Rekombination von A aus B und C dient dann der Wärmeausspeicherung:



Verfahrenstechnisch besonders vorteilhaft sind Systeme, bei denen die Reaktionspartner A und B fest und der Reaktionspartner C gasförmig vorliegt, da dann eine schnelle und problemlose Trennung der Reaktionsprodukte möglich ist, welche eine Grundvoraussetzung für hohe Ausbeuten und damit hohe Energiedichten darstellt. Ist C der einzige gasförmige Reaktionspartner, so kann zudem das chemische GGW und damit die Temperatur der Wärmezu- und abfuhr durch den Partialdruck von C nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges (Prinzip von Le-Chatelier) beeinflusst werden [265]. Theoretisch wird so auch der Bau chemischer Wärmepumpen möglich, mit dem sich die Wissenschaft seit den 80er-Jahren befasst (z.B. [24, 61, 147, 149, 150]). Praktisch scheitern diese Wärmepumpen häufig an Nichtidealitäten, da die Gleichgewichtstemperatur aus Gründen von Reaktionsfortschritt und Wärmeübertragung, die beide Grädigkeiten als Triebkraft benötigen, nicht erreicht werden kann.

Häufig werden auch Sorptionsspeicher zu den thermochemischen Speichern gezählt, da die Funktionsweise auf den ersten Blick ähnlich erscheint, allerdings liegt diesen Speichern nicht chemische Reaktionsenthalpie, sondern die physikalische Sorptionswärme zugrunde. Näheres über diese Speicher kann z.B. bei Hauer und Hiebler [125] nachgelesen werden. Die Energiedichten liegen meist unterhalb derer „echter“ thermochemischer Speicher und die eingesetzten Zeolith-Materialien sind relativ kostspielig, dennoch ergeben sich gerade im Bereich von Trocknungsanwendungen vorteilhafte Einsatzfälle (wie z.B. in Spülmaschinen), in denen die Speicher bereits eingesetzt werden [124].

Thermochemischen Speichern wird in den letzten Jahren in der Wissenschaft vor allem in der Anwendung in Solarkraftwerken ein hohes Potenzial zugeschrieben (z.B. [61, 192, 197]), jedoch sind dem Autor keine technischen Lösungen bekannt, die bislang über Labor- und Simulationsstudien hinaus Potenzial bewiesen haben.

Umfangreiche Materialscreenings für thermochemische Speicher wurden beispielsweise von General Atomics im Auftrag des U.S. Department of Energy durchgeführt [100]. Neben Übersichten in der einschlägigen Fachliteratur [94, 125] findet sich eine gute Übersicht in [152], [210] und [192]. Die viel zitierten Übersichtspublikationen jüngerer Datums von Gil et. al. [105, 168] und Prieto et. al. [197] weisen eine eher durchwachsene Datenqualität auf. Gleiches gilt für die Veröffentlichungen von Pan et.al. und Chen et.al. [54, 189]. Eine gute Übersicht für solarthermische Anwendungen (500-1000 °C) wurde jüngst von Carrillo et.al. veröffentlicht [53]. Eine Übersicht zu Materialien im Niedertemperatur- und Kältebereich findet sich bei Cot-Gores et. al. [61].

Verschiedene thermochemische Materialsysteme für den Temperaturbereich >200 °C finden sich in Tabelle 2.7. Ein Blick in diese Liste zeigt schnell, dass es sich mit wenigen Ausnahmen um Gas-Feststoff-Systeme handelt. Für die tatsächliche Umsetzung des Speichers ist dabei die Speicherung des gasförmigen Reaktionspartners von entscheidender Bedeutung. Hier ergeben sich vor allem für Systeme mit Wasser oder Sauerstoff erhebliche Vorteile. Während alle anderen Gase (z.B. Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan und Ammoniak)

gasförmig unter Einsatz großer Volumina bzw. hoher Drücke gespeichert werden müssen, kann Wasserdampf als Reaktionspartner für die Speicherung einfach verflüssigt werden. Noch vorteilhafter sind Systeme mit Sauerstoff, der in der Regel in ausreichender Konzentration in der Luft vorliegt und somit gar nicht gespeichert werden muss. Weitere wichtige Kriterien zur Bewertung der Speichermaterialien sind Reaktivität und Zyklisierbarkeit, sowie der Materialpreis. Legt man all diese Kriterien zugrunde so lassen sich die vielversprechenden Materialien auf die in Tabelle 2.7 fett markierten Reaktionssysteme einschränken. Diese Systeme sind Gegenstand aktueller Forschung, keines davon befindet sich derzeit in technischer Anwendung.

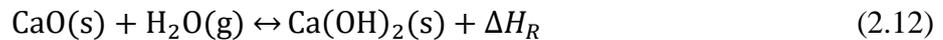
In dem in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich kommen  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Speichersysteme in Frage. Die aussichtsreichen Oxid-Systeme liegen bei höheren Temperaturen und eignen sich potenziell für konzentrierende Solarthermie [100]. Im Rahmen der Forschung zum Carbonate-Looping-Prozess (z.B. [1, 38, 229]) wurde das  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  System intensiv erforscht, jedoch bleibt die Zyklisierbarkeit aufgrund auftretender Versinterung der Partikel bei hohen Temperaturen problematisch [38].

Tabelle 2.7: Verschiedene in der Literatur vorgeschlagene thermochemische Materialsysteme mit zugehörigem Temperaturbereich

Reaktionstyp	Reaktion	Temperaturbereich in °C	Quelle
Dehydrierung von Metallhydraten	$\text{MgH}_2 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$	200 – 400	[152]
	$\text{Mg}_2\text{NiH}_4 \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{Ni} + 2\text{H}_2$	150 – 300	[152]
	$\text{Mg}_2\text{FeH}_6 \leftrightarrow 2\text{Mg} + \text{Fe} + 3\text{H}_2$	400 – 550	[40]
Dehydratisierung von Metalloxiden	<b><math>\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>250 – 350</b>	<b>[152]</b>
	<b><math>\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>450 – 550</b>	<b>[152]</b>
	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	700 – 800	[152]
Decarboxylierung von Metallcarbonaten	$\text{ZnCO}_3 \leftrightarrow \text{ZnO} + \text{CO}_2$	100 – 150	[152]
	$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$	350 – 450	[152]
	$\text{PbCO}_3 \leftrightarrow \text{PbO} + \text{CO}_2$	350 – 450	[149]
	<b><math>\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2</math></b>	<b>850 – 950</b>	<b>[152]</b>
	$\text{BaCO}_3 \leftrightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$	~ 1500	[125]
Ammoniak	$\text{NH}_4\text{HSO}_4 \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	~ 400	[192]
	$2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	400 – 600	[192]
Schwefeloxide	$\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	~ 400	[210]
	$\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{SO}_2 + 0,5\text{O}_2$	600 – 900	[210]
Metalloxide	$2\text{PbO}_2 \leftrightarrow 2\text{PbO} + \text{O}_2$	~ 400	[100]
	$2\text{PtO}_2 \leftrightarrow 2\text{PtO} + \text{O}_2$	~ 420	[100]
	$2\text{Sb}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$	~ 520	[100]
	$4\text{MnO}_2 \leftrightarrow 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	~ 530	[100]
	$6\text{UO}_3 \leftrightarrow 2\text{U}_3\text{O}_8 + \text{O}_2$	~ 670	[100]
	<b><math>2\text{BaO}_2 \leftrightarrow 2\text{BaO} + \text{O}_2</math></b>	<b>~ 800</b>	<b>[100]</b>
	<b><math>2\text{Co}_3\text{O}_4 \leftrightarrow 6\text{CoO} + \text{O}_2</math></b>	<b>~ 900</b>	<b>[100]</b>
	<b><math>6\text{Mn}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2</math></b>	<b>~ 900</b>	<b>[100]</b>
	$4\text{CuO} \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$	~ 1025	[100]
	$6\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	~ 1300	[100]
Organische Systeme	$\text{C}_6\text{H}_{12} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$	300 – 400	[192]
	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	~ 690	[125]
	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	500 – 1000	[192]

### 2.1.4 STOFFSYSTEM CAO/CA(OH)<sub>2</sub>

Das Stoffsystem CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> ist als Teil des technischen Kalkkreislaufs bekannt und ausführlich untersucht [218]. Chemisch gesehen handelt es sich um die reversible Hydratisierung von Kalziumoxid zu Kalziumhydroxid unter Wärmefreisetzung, umgangssprachlich spricht man von „Kalk löschen“:



Das System wurde erstmals von Bauerle, Ervin et.al. 1976 als thermochemischer Speicher vorgeschlagen und entsprechend patentiert [30, 89, 200]. Erstmals umfangreicher als Speicher untersucht wurde das System in den 80er-Jahren von Kanzawa [147], Fujii [96] und Lehmann [158].

#### Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsenthalpie

Um die Hintergründe der Berechnung von chemischem GGW und Reaktionsenthalpie zu verstehen, ist ein kurzer Exkurs in die reaktionsthermodynamischen Grundlagen von Gas-Feststoff-Reaktionen nötig. Die Ausführungen sind so knapp wie möglich gehalten und angelehnt an [86] und [107]. Weitere Hintergründe können in [25] nachgeschlagen werden. Auch sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Härzschel [120] verwiesen, in der die Hintergründe intensiver diskutiert werden.

Reversible chemische Reaktionen laufen in der Regel nicht vollständig ab, vielmehr stellt sich nach mehr oder weniger langer Zeit ein von Zustandsparametern abhängiges chemisches GGW zwischen Edukten und Produkten ein. Betrachtet werden soll eine Dissoziationsreaktion ähnlich der Reaktion (2.12). Allgemein dargestellt:



a Mol des Stoffes A dissoziieren zu b Mol des Stoffes B und c Mol des Stoffes C. Das GGW für diese Reaktion kann über die thermodynamische Gleichgewichtskonstante  $K_p$  angegeben werden:

$$K_p = \prod_{i=1}^n \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\gamma_i} = \frac{p_B^b \cdot p_C^c}{p_0^b \cdot p_0^c} = \frac{p_A^a}{p_0^a} \quad (2.14)$$

Wobei  $p_i$  der Partialdruck der jeweiligen Komponente ist, der mit dem Druck  $p_0$  bei Standardbedingungen ins Verhältnis gesetzt wird.

Ist ein Reaktionspartner inkompressibel, liegt also als Flüssigkeit oder Feststoff vor, so entfällt die Druckabhängigkeit von diesem Reaktionspartner. Im Gleichgewichtszustand wird die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R$  zu null. Damit gilt:

$$\Delta G_R = 0 = \Delta G_R^0 + RT \cdot \ln K_p(298,15 \text{ K}) \quad (2.15)$$

Kennt man die Gibbs'sche Standardenthalpie  $\Delta G_R^0$ , so lässt sich damit das GGW bei Standardbedingungen berechnen. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante lässt sich mit Hilfe der van't Hoff'schen Gleichung berechnen:

$$\ln K_p = \ln K_p(298,15 \text{ K}) - \frac{\Delta H_R^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298,15 \text{ K}} \right) \quad (2.16)$$

Dabei wird die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R^0$  als temperaturunabhängig angenommen. Tatsächlich hängt die Reaktionsenthalpie nach dem Kirchhoff'schen Satz von der Temperatur ab:

$$\Delta H_R^0 = \sum_{i=1}^n \int_{298,15 \text{ K}}^T \gamma_i c_{p,i}(T) dT + \gamma_i H_{B,i}^0(298,15 \text{ K}) \quad (2.17)$$

Unter Verwendung von Tabellenwerken wie Barin [28] lässt sich aus Gleichungen (2.14) bis (2.16) das Reaktionsgleichgewicht in Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnen. Es ergibt sich eine Gleichung der Form:

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{10^5 \text{ Pa}}\right) = \frac{A}{T[\text{K}]} + B \quad (2.18)$$

Neben dem aus theoretischen Werten berechneten GGW haben auch mehrere Autoren Messungen zur Gleichgewichtslage durchgeführt. Einen Überblick über die ermittelten Parameter liefert Tabelle 2.8.

*Tabelle 2.8: Parameter zur Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts von Reaktion (2.12) gemäß Gleichung (2.18) nach verschiedenen Quellen*

Bezeichnung	A	B	Quelle
<b>Barin</b>	-12871	16,455	[28]
<b>Halstead&amp;Moore</b>	-11940	15,249	[117]
<b>NIST JANAF</b>	-13072	16,697	[8]
<b>Schaube</b>	-12845	16,508	[212]
<b>Criado</b>	-11607	14,648	[62]
<b>Samms&amp;Evans</b>	-11375	14,575	[209]
<b>Härzschel, Hyd.</b>	-10566	13,796	[122]
<b>Härzschel, Dehyd.</b>	-12581	15,804	[122]

Im Rahmen des Projektes TcET wurden von Härzschel eigene Thermowaagen- und Differenzkalorimetrie-Messungen (TGA/DSC) zur Bestimmung der Gleichgewichtslage durchgeführt [122]. Diese Messungen zeigen eine relativ deutliche Hysterese zwischen Hydratation und Dehydratation, die bislang in der Literatur so nicht diskutiert wurde. Unter Hysterese versteht man in diesem Zusammenhang, dass die Temperaturen, bei denen die Reaktion einsetzt, bei der Dehydratation deutlich über denen der Hydratation bei gleichem Druck liegen. Ein genauer Blick auf die veröffentlichten Messdaten von Schaube et. al. [212] zeigen auch dort eine mögliche Hysterese, diese wurde jedoch mit Hinweis auf mögliche Ungenauigkeiten nicht in die abgeleitete Gleichgewichtsbeschreibung übernommen. Auch die älteren Messungen [117, 209] lassen sich dahingehend interpretieren, allerdings liegen deren Messpunkte weit entfernt vom für die thermochemische Speicherung relevanten Druck- und Temperaturbereich. Eine Übersicht über die von den verschiedenen Autoren bestimmten Gleichgewichtskurven liefert Abbildung 2.7.

In dieser Arbeit wird die von Härzschel et.al. [122] ermittelte Formulierung verwendet. Wie in Abbildung 2.7 erkennbar ist, umschließen die Kurven von Härzschel die anderen weitestgehend. Die ermittelte Hysterese sinkt mit steigenden Reaktionsparametern und liegt

zwischen 30 und 10 °C. Der von Härzschel gewählte Ansatz ist in Verbindung mit der ebenfalls ermittelten Reaktionskinetik zu verstehen. Die festgestellte Hysterese ist weniger ein Bereich, in dem absolut keine Reaktion mehr auftritt als vielmehr ein Bereich in dem keine technisch relevante/messbare Reaktion mehr auftritt und dient als Grundlinie für die formulierte Kinetik. Härzschel stellte ebenfalls fest, dass die Präparation der CaO-Partikel und insbesondere die Bedingungen, unter denen das CaO aus CaCO<sub>3</sub> gebrannt wird, einen signifikanten Einfluss auf die Gleichgewichtslage haben, der problemlos geeignet ist, die Abweichungen innerhalb der Literaturwerte zu erklären. Die beschriebene technische Hysterese trat jedoch bei allen getesteten Materialien mehr oder weniger ausgeprägt zutage.

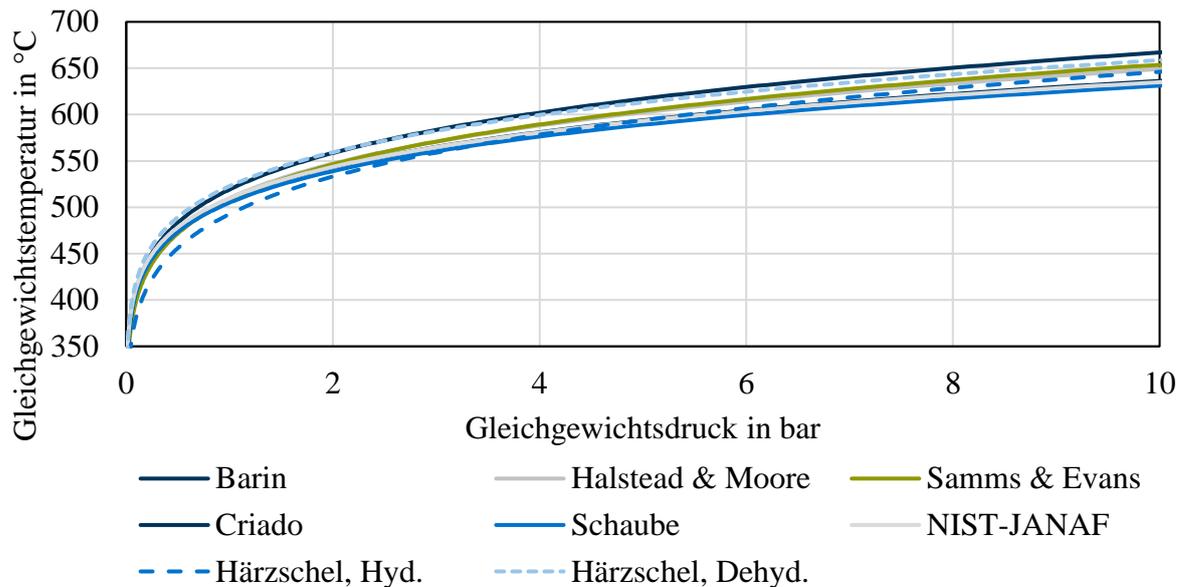


Abbildung 2.7: Gleichgewichtskurven nach verschiedenen Autoren (vgl. Tabelle 2.7)

Die Reaktionsenthalpie wird im Rahmen dieser Arbeit temperaturabhängig mithilfe von Daten aus dem NIST chemistry webbook [178] berechnet. Der Verlauf der Reaktionsenthalpie als Funktion der Reaktionstemperatur ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die technisch realisierbaren Werte liegen um 100 kJ/mol. Diese Werte gelten explizit für die Reaktion mit gasförmigem Wasser (Dampf). Bei der Reaktion von flüssigem Wasser muss zunächst die Verdampfungsenthalpie von 40 kJ/mol aufgewendet werden, sodass sich eine reduzierte Exothermie von ~60 kJ/mol ergibt.

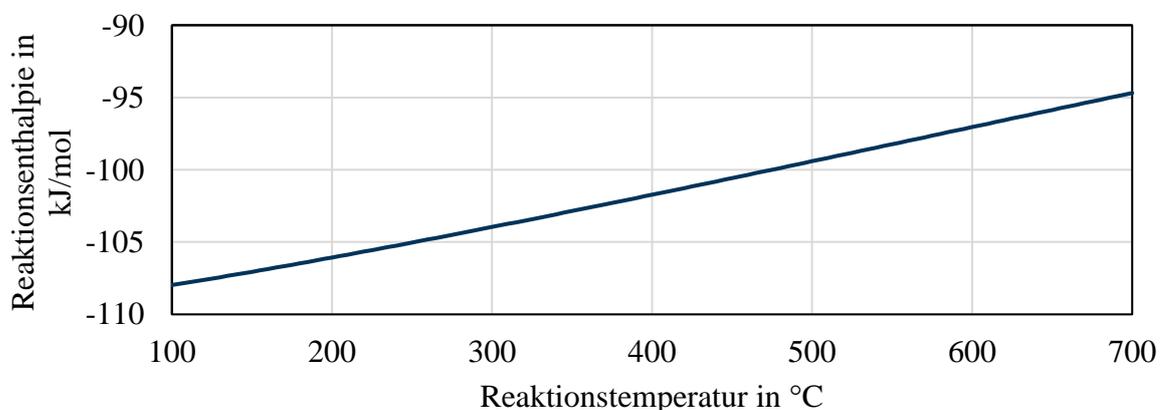


Abbildung 2.8: Reaktionsenthalpie von Reaktion (2.12) als Funktion der Reaktionstemperatur, Daten von [178]

## Reaktionskinetik

Jüngere Untersuchungen zur Kinetik von Reaktion (2.12) wurden von Schaubé et.al. [212] und Criado et.al. vorgelegt [62]. Beide Untersuchungen basieren auf isothermen TGA/DSC Messungen. Schaubé verwendet für ihre Messungen technischen Feinkalk der Firma Heidelberg Cement AG. Criado verwendet  $\text{CaCO}_3$  aus Compostilla als Ausgangsmaterial, das im ersten Schritt bei  $800\text{ °C}$  kalziniert wird. Die Reaktionsbedingungen wählt sie möglichst nahe an den aus ihrer Sicht in Wirbelschichten vorherrschenden Bedingungen. Sowohl Schaubé als auch Criado führen ihre Messungen unter Stickstoffatmosphäre durch, d.h. es ist immer nur ein Wasserdampfpartialdruck wirksam. Dies stellt an und für sich kein Problem dar, da der Absolutdruck keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Allerdings zeigte sich im Rahmen der von Härzschel durchgeführten Messungen, dass die Einstellung konstanter Dampfpartialdrücke aufgrund von Verdampferschwingungen eine erhebliche technische Herausforderung darstellt. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da die Reaktionsgeschwindigkeit extrem sensitiv gegenüber Druckschwankungen ist.

Die von Schaubé aufgestellten Kinetiken sind jeweils zweigeteilt, d.h. für Temperaturen nahe am GGW wird eine andere Gleichung angegeben als für Temperaturen weiter entfernt vom GGW. Bedauerlicherweise führt die von Schaubé aufgestellte Formulierung dabei zu Unstetigkeiten in der Höhe mehrerer Zehnerpotenzen, wodurch bei Simulationen massive Konvergenzprobleme auftreten. Dies wurde auch von Projektkollegen von Schaubé bemerkt, die eine geglättete Version der Kinetik veröffentlicht haben [176]. Auch die Kinetik von Criado zeigt im Praxistest deutliche Schwächen und musste für die Anwendung in [65] mit einem Korrekturfaktor versehen werden. Criado begründet diesen mit der veränderten Morphologie der eingesetzten Partikel. Ebenso möglich erscheinen jedoch Unschärfen im von Criado verwendeten Reaktormodell, das keine Wärmeübergänge berücksichtigt oder Unzulänglichkeiten in der Kinetik selbst.

In Anbetracht der noch erheblichen Unsicherheit hinsichtlich der Kinetikformulierung wurden im Projekt TcET eigene Messungen zur Ermittlung einer praktikablen Reaktionskinetik als Grundlage für Simulationsstudien durchgeführt. Die Ergebnisse wurden von Härzschel et.al. publiziert [122]. Dabei wurde darauf geachtet, die Betriebsparameter der TGA möglichst an die in der Wirbelschicht vorherrschenden Bedingungen anzupassen. Die Messungen wurden in reiner Dampf-atmosphäre bei Drücken zwischen 0,5 und 5 bar durchgeführt. Neben isothermen Messungen (wie sie von Schaubé und Criado verwendet wurden) wurden vor allem Versuche mit Temperaturrampen durchgeführt, die wesentlich besser geeignet sind, um die Reaktionsgeschwindigkeit im relevanten Bereich nahe am GGW aufzulösen. Die Messungen wurden durch Druckwechsel (isotherme Messungen) oder Durchfahren der Gleichgewichtstemperatur (Temperaturrampen) gestartet, sodass undefinierte Zustände beim Atmosphärenwechsel entfallen.

Anstelle der klassischen Auswertung, die aus jeder Messung nur einen Datenpunkt generiert, wird in [122] ein datenbasierter Ansatz gewählt. Die Massenabnahme über das TGA-Signal wird zusammen mit Druck und Temperatur an der Probe aufgezeichnet. Anschließend wird in Matlab ein Differenzialgleichungsmodell der Probe erstellt. In dieses gehen die gemessenen Drücke und Temperaturen direkt ein und die Massenabnahme über der Zeit wird mit einer vorgegebenen Kinetik berechnet. Anschließend wird die Abweichung der errechneten von der gemessenen Massenabnahme in jedem Zeitpunkt berechnet und ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die angenommene Kinetik gebildet. Dieser Vorgang wird für mehrere Messungen mit unterschiedlichen Drücken und Heizraten wiederholt und das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  für die

gesamte Messreihe gebildet. Mit Hilfe eines genetischen Algorithmus werden anschließend die eingesetzten Kinetikparameter so variiert, dass der  $R^2$ -Wert maximiert wird. Die Kinetik wird so an die Messungen gefittet. Die Qualität des Fits wird durch Kontrollmessungen, die nicht für den Fit herangezogen werden, überprüft. Es zeigen sich sehr gute  $R^2$ -Werte  $>0,95$ . Der wesentliche Vorteil der Methode ist neben ihrer Unempfindlichkeit gegen Druck- und Temperaturschwankungen während der Messung die Tatsache, dass die Information der Messung nicht auf einen einzelnen Datenpunkt reduziert wird, sondern in tausenden Datenpunkten erhalten bleibt. Gute Fits waren mit dieser Methode bereits ab vier Messungen mit Temperaturgradienten möglich.

Die ermittelte Kinetik zeigt eine Abhängigkeit von der Qualität und Aufbereitung des Ausgangsmaterials, welche in aller Ausführlichkeit in der Dissertation von Härzschel [120] diskutiert wird. Die Kinetik beschleunigt sich über mehrere Zyklen, da sich die Morphologie der Partikel verändert. Besonders signifikant ist dies zwischen dem ersten und zweiten Zyklus, weswegen für die Auswertung stets der zweite Zyklus herangezogen wurde. Die Kalzinierungsbedingungen haben ebenfalls Einfluss, grob lässt sich hier sagen, je milder die Kalzinierung, desto schneller die Kinetik. Dieser Effekt gleicht sich über die Zyklen jedoch ein Stück weit an.

In dieser Arbeit wird die Kinetik von Härzschel et.al. [122] verwendet. Sie ist in Verbindung mit der Gleichgewichtsformulierung nach Härzschel zu sehen. Die Gleichungen lauten:

$$\frac{dX}{dt} = 21374 \cdot \exp\left(-\frac{76949}{8.3145 \cdot T[K]}\right) \cdot \left(1 - \min\left\{\frac{1}{p_{GGW,Dehyd}}\right\}\right)^{3.965} \cdot (X)^{0.60} \quad (2.19)$$

für die Dehydratation und

$$\frac{dX}{dt} = 43312 \cdot \exp\left(-\frac{86657}{8.3145 \cdot T[K]}\right) \cdot \left(\max\left\{\frac{1}{p_{GGW,Hyd}}\right\} - 1\right)^{3.30} \cdot (1 - X)^{0.777} \quad (2.20)$$

für die Hydratation.  $X$  bezeichnet dabei jeweils den Molanteil von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### Partikelgrößen und Zyklenstabilität

Eine der wichtigsten Eigenschaften eines Speichermaterials ist dessen Zyklenfestigkeit. Ist diese nicht oder nur eingeschränkt gegeben, so muss das zyklisierte Material periodisch oder kontinuierlich gegen frisches ausgetauscht werden, was zu Mehraufwand und Kosten führt und auch die  $\text{CO}_2$ -Bilanz des Speichers negativ beeinflussen kann. Die Zyklenfestigkeit muss dabei stets im Rahmen des eingesetzten Verfahrens bewertet werden. Für das hier vorgestellte Wirbelschichtverfahren ist neben dem chemischen Umsatz vor allem die mechanische Stabilität der Partikel und die daraus resultierende Entwicklung der Korngrößenverteilung von Bedeutung.

$\text{CaCO}_3$  wird bergmännisch aus Steinbrüchen gewonnen und kann durch anschließendes Mahlen in beliebigen Korngrößen zur Verfügung gestellt werden. Diese Korngrößenverteilung kann auch beim Brennen von  $\text{CaO}$  aus dem  $\text{CaCO}_3$  weitgehend erhalten werden. Je nach Temperatur und Dauer des Brennvorgangs kommt es dabei zu mehr oder weniger starker Versinterung und damit Reduktion der aktiven Oberflächen und Reaktivität [218]. In kommerziellen Verfahren wird das  $\text{CaO}$  anschließend mit mehr oder weniger großem Überschuss an flüssigem Wasser gelöscht (Nass- und Trockenverfahren). Dabei wird die Korngröße durch die explosionsartig auftretende Reaktion und Verdampfung überschüssigen Wassers erheblich reduziert, es entstehen vorwiegend Partikelgrößen im Bereich weniger  $\mu\text{m}$

[215]. Erfolgt das Löschen mit Wasserdampf, ist die Stabilität der Partikel wesentlich verbessert.

Die chemische Zyklenfestigkeit des  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Systems wurde von Schaubé et.al. [212] über große Zyklenzahlen bewiesen. Diese Ergebnisse konnten von Härzschel [120] bestätigt werden. Werden von außen keine weiteren Stoffe in das System eingetragen, so bleibt die Reaktivität über beliebige Zyklenzahlen unverändert.

Ein anderes Bild zeigt sich hinsichtlich der für den Wirbelschichtprozess wichtigen physikalischen Partikeleigenschaften des Speichermaterials. Ausführliche Untersuchungen im Projekt TcET hierzu können in den Promotionsschriften von Becker [32] und Härzschel [120] nachgelesen werden. Vor diesen Arbeiten lag in der Literatur wenig Eindeutiges zum Thema mechanische Zyklenstabilität vor. Verschiedene Autoren (z.B. [207, 212, 215]) stellen eine Verfeinerung des Speichermaterials über die Zyklen fest, während Pardo et.al. eine solche in der Wirbelschicht nicht messen konnten [191, 193]. Lin et.al. [159] stellten einen Rückgang der Druckfestigkeit der Partikel über die Zyklenzahl fest. In Festbettreaktoren wird zudem häufig über Agglomeration und Verblocken des Reaktors berichtet (z.B. [32, 200, 223, 224]).

Durch die Untersuchungen von Becker [32] wird erstmals klar nachgewiesen, dass das Zyklenverhalten des Kalkgefüges wesentlich von der Brenntemperatur abhängt, bei der das  $\text{CaO}$  erstmals aus  $\text{CaCO}_3$  gebrannt wurde. Becker gelang es dabei durch schonende Kalzinierung bei  $<800\text{ °C}$   $\text{CaO}$ -Partikel mit Korngrößen von  $\sim 400\text{ }\mu\text{m}$  aus gleich groß gemahlenem  $\text{CaCO}_3$  herzustellen. Unter diesen Bedingungen bleibt während der Kalzinierung die Struktur des  $\text{CaCO}_3$  weitestgehend erhalten und es entsteht ein sehr poröses  $\text{CaO}$ . Die Ausdehnung bei der Hydrierung zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  kann dann weitestgehend in diesen Poren erfolgen, sodass die Makrostruktur der Partikel zumindest dann intakt bleibt, wenn die Reaktionsbedingungen in der Nähe des Reaktionsgleichgewichtes liegen. Diese Partikel zeigen folglich unter reaktiven Bedingungen in der Wirbelschicht eine sehr geringe Verfeinerung. Auch nach 20 Zyklen war eine Fluidisierung noch problemlos möglich. Ein geringfügiges Makeup bzw. eine Ausschleusung von feinen Partikeln wird möglicherweise bei der großtechnischen Umsetzung unumgänglich, jedoch sind zu deren Quantifizierung weitere Untersuchungen nötig.

In der Literatur zum verwandten Carbonate-Looping Prozess wird auch der in Wirbelschichten auftretende Abrieb als kritisch für die Zyklenstabilität genannt [55, 157]. Untersuchungen von Becker [32] zeigen jedoch, dass dieser für die angestrebten geringen Fluidisierungsgeschwindigkeiten vernachlässigbar ist, solange die Partikel nicht durch zu harsche Reaktionsbedingungen geschwächt werden.

### **Stand der Forschung – experimentelle Untersuchungen**

Nach der Entdeckung des Speichersystems und ersten Untersuchungen vor dem Hintergrund des Einsatzes als Wärmepumpe in der Kerntechnik [158] sowie Solarthermie [30, 96, 200, 263] in den 80er-Jahren sind aus den 90er-Jahren keine Untersuchungen zum Speichersystem bekannt. Erst mit der Intensivierung der Forschung zur solarthermischen Energieerzeugung in den 00er-Jahren wurde auch die Forschung zu thermischen Speichersystemen wieder intensiviert und  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  als vielversprechendes System wiederentdeckt.

Die überwiegende Mehrzahl der Arbeiten verwenden Wasserdampf/Stickstoff-Gemische als gasförmige Reaktionspartner. In einigen Fällen wird auch reiner Wasserdampf eingesetzt. In [27] wird die Verwendung von Luft zur Dehydrierung untersucht. Durch die bei den im

Speicher vorherrschenden Temperaturen irreversible Einbindung von  $\text{CO}_2$  aus der Luft kam es bereits nach 20 Zyklen zu einer starken Deaktivierung des Speichermaterials, sodass eine Prozessführung mit Luft in einem offenen Kreislauf wenig erfolgversprechend erscheint und in der Forschung nicht weiterverfolgt wird.

Aktuelle Forschung findet vorrangig an drei Instituten statt. Eine kompakte Zusammenfassung bietet Tabelle 2.9.

Wohl am etabliertesten ist das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Köln und Stuttgart. Dort wurden und werden im Rahmen der Projekte TCS-Power [71, 269] und BERTI [109] Untersuchungen zum  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  System durchgeführt (z.B. [160, 201, 212–214, 216, 221–225]). Untersucht wurde zunächst ein Prozess in einem Festbettreaktor [213, 215, 216]. In diesem kommt es jedoch zu starken Verbackungen, die nach einigen Zyklen den Stofftransport herabsetzen und die Speicherkapazität verringern [32]. Ein weiterer wesentlicher Nachteil sind geringe Wärmeübergangskoeffizienten in der Schüttung, die in der Größenordnung von  $\sim 1 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$  liegen, was sehr große Wärmetauscherflächen und damit hohe Apparatelkosten bedingt [32].

Im Projekt BERTI wird daher ein Fließbett anstelle des Festbettes vorgeschlagen und eine entsprechende Versuchsanlage aufgebaut. Wie der Festbettreaktor wird die Anlage gasseitig geschlossen ausgeführt, d.h. direkt mit dem Reaktionsraum wird eine Verdampfer-/Kondensatoreinheit verbunden, in welcher durch Wärmezu- bzw. abfuhr der gewünschte Betriebsdruck im Reaktor eingestellt wird. Eine Gasströmung ergibt sich damit nur durch die Reaktion. Das System wird immer in reinem Wasserdampf betrieben.

Die Fließfähigkeit feiner, unbehandelter  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  Partikel ist jedoch für Fließbetten zu gering [202]. Eine Verbesserung wurde zunächst durch Beimischung von Nanosilika untersucht [201]. Wie einfache Experimente von Härzschel zeigen, werden diese jedoch bereits im ersten Zyklus weitestgehend in der  $\text{CaO}$ -Matrix chemisch gebunden, sodass sich nicht nur der gewünschte Effekt auf die Fließfähigkeit verflüchtigt, sondern durch die Deaktivierung von  $\text{CaO}$  auch Reaktionspotenzial und damit Energiedichte verloren geht [108]. Im Projekt BERTI wurde daneben auch der Ansatz der Makroverkapselung von Speichermaterial in Blähton verfolgt [5, 109]. Dokumentiert sind eine mäßige, nicht genau quantifizierte Zyklenstabilität und eine deutliche Herabsetzung der Reaktivität, ebenso interessante Fragen nach der Energiedichte und vor allem nach dem Einfluss der Verkapselung auf die Wärmeübertragung im Wanderbett bleiben im Projektabschlussbericht unbeantwortet [109]. Einen Anhaltspunkt liefert [155]. Für unverkapseltes Speichermaterial können Wärmeübergänge  $< 100 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$  erwartet werden, für das verkapselte Speichermaterial müssen wohl noch geringere Werte angesetzt werden. In Wanderbett-Versuchen im Projekt BERTI wurde demnach auch nur ein Umsatz von 13 % erreicht [109].

Ein vielversprechenderes System wurde im Rahmen des EU-Projektes StoRRe am französischen Kommissariat für Atomenergie und alternative Energien (CEA) mit Unterstützung des spanischen Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) entwickelt [91]. Die vorgeschlagene Reaktortechnologie ist ein Wirbelschichtreaktor mit einer Mischung aus Wasserdampf und Stickstoff als gasförmigem Reaktionspartner. Das Problem der schwierigen Fluidisierung des feinen  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pulvers wurde auf drei Arten gelöst. Zum einen durch Beimischung von größeren Inertpartikeln, wodurch eine fluidisierbare Mischung erreicht werden konnte [191, 193]. Nachteilig an diesem Konzept ist die verringerte thermochemische Energiedichte sowie mögliche Entmischungseffekte. Zum Zweiten wurde auch im Rahmen des Projektes StoRRe von Sakellariou et.al. [207, 208] eine

Makroverkapselung bzw. Stabilisierung größerer Partikel mithilfe von Kaolin untersucht. Die in der TGA erreichten Umsätze lagen dabei im Bereich von 40-50 %, zudem zeigten die Partikel ab 20 Zyklen eine deutlich reduzierte Druckfestigkeit [206].

Tabelle 2.9: Übersicht über aktuelle Forschungsfelder und experimentelle Ansätze

Themengebiet	CEA/ StoRRe	LES/ TcET	DLR/ TCSPower & BERTI
<b>Quellen</b>	[62–65, 91, 191–193, 203, 206–208]	[13–16, 18, 21, 23, 31, 32, 108, 120, 122, 182–187, 236, 270]	[5, 89, 109, 160, 176, 201, 202, 212–214, 216, 221–225]
<b>Fluidisierung/ Fließfähigkeit</b>	Gesinterte Partikel gröberer Körnung;  Zumischung Fremdpartikel	Erste erfolgreiche Versuche mit Partikeln feiner und gröberer Körnung mit speziellem Düsenboden	Zugabe von Nanosilica (keine Zyklenstabilität)  Keramische Verkapselung des Speichermaterials (Zyklenstabilität nicht bewiesen)
<b>Wärmeein- und austrag</b>	Elektrisch über Reaktorwand und zwei Tauchrohre	Elektrisch über Reaktorwand und ein einzelnes Tauchrohr	Mittels Wärmeträger in Reaktorwand
<b>Materialförderungs- und -austrag</b>	Über Trägergas (Luft), Filter im kalten Anlagenbereich	Über Schleusensystem, Filtersystem im heißen Reaktorkopf	Über Schleusensystem (kein Filter nötig)

Der dritte Ansatz von Criado et.al. arbeitet mit stark gesinterten, gröberen Partikeln aus reinem CaO [65], erzeugt durch längere Kalzinierung bei  $>1000$  °C. Diese zeigen eine gute Fluidisierbarkeit, auch wenn der erreichte Umsatz mit 20-40 % und die Reaktivität hinter weniger gesintertem Material zurückbleiben [65]. Criado führt dies auf Stofftransportprobleme in der Wirbelschicht zurück. Da ihre Betrachtung jedoch keinen Wärmetransport berücksichtigt, der die Umsätze ebenso bedingen könnte, ist diese Aussage nicht nachprüfbar. Eine Zyklisierung des Materials wurde nicht durchgeführt, sodass auch keine Aussage zur Zyklenstabilität möglich ist.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des dritten großen CaO-Forschungsvorhabens, des Projektes TcET [108] an der TU München. Dort wird, wie am CEA ein Wirbelschichtreaktor aufgebaut. Da feine, trockengelöschte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel schwer fluidisierbar sind [32], wurden von Becker und Härzschel, wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert, gröbere Partikel eingesetzt. Mit diesen konnte in einer Laborwirbelschicht eine hohe Zyklenfestigkeit bei Erreichen von technischem Vollumsatz nachgewiesen werden [32]. In einem Fluidisierungsteststand wurden für diese Partikel Wärmeübergangskoeffizienten bis zu  $350 \text{ W/m}^2\text{K}$  bei Fluidisierungsgeschwindigkeiten zwischen 0,2 und 0,4 m/s erreicht. Der 50-Liter Pilotreaktor Fluidized Bed Energy Storage Reactor (FluBESToR) war zum Abschluss dieser Arbeit noch in der Inbetriebnahmephase. Dort werden neben der grundsätzlichen Demonstration der Technologie auch die Materialein- und ausschleußung, sowie Wärmeübergänge und Dauertests möglich sein. Auch das für die in dieser Arbeit diskutierten Anwendungen wichtige Filtersystem mit kontinuierlicher Abreinigung wird im FluBESToR getestet [108].

### Stand der Forschung – Simulation und Systemintegration

Während auf der experimentellen Seite, wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert, eine Reihe von Forschungsarbeiten zum  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -System vorliegen, zeigt sich die Literatur auf der Modellbildungs- und vor allem Systemintegrationsseite deutlich weniger ergiebig.

Am DLR wurden zur Festbett-Thematik einige Simulationsstudien in Zusammenarbeit mit dem Helmholtzzentrum Leipzig durchgeführt [176]. Dabei wurde insbesondere die von Schaub [212] aufgestellte Kinetik angepasst und verstetigt. Rouge et.al. [203] und Criado et.al. [65] stellen ein vereinfachtes K-L-Wirbelschichtmodell für blasenbildende Wirbelschichten auf. Dieser Ansatz der Wirbelschichtmodellierung wurde erstmals von Kunii [155] vorgeschlagen. Dieses beinhaltet den Stofftransport zwischen Bulk und Blasen als Fittingparameter gegen experimentelle Ergebnisse. Leider enthält das Modell keinen Wärmetransport, sodass seine Aussagekraft angezweifelt werden darf. Eine eigene Untersuchung mit einem K-L-Modell nach Kunii, die in Zusammenarbeit mit Gernt [154] durchgeführt wurde, zeigt deutlich, dass der Einfluss des Wärmetransports den des Stofftransports um zumindest eine Größenordnung übersteigt. Ein erwähnenswertes Wirbelschichtmodell wurde für das  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ -System von Flegkas et.al. [95] aufgestellt. Es beinhaltet neben dem klassischen Stoff- und Wärmetransport nach Kunii auch umfangreiche Gleichungen zur Beschreibung des Wärmeübergangs an getauchten Rohrregistern. Eine Validierung ist schon allein deshalb nicht möglich, weil die vorhandenen Kinetiken für das  $\text{MgO}$ -System bestenfalls eine grobe Abschätzung der Vorgänge ermöglichen. Der Modellierungsansatz ist dennoch weit fortgeschritten und kann auch für  $\text{CaO}$  adaptiert werden.

Im Rahmen des Projektes TcET wurde die Hydrodynamik der eingesetzten Wirbelschicht ausführlich mithilfe von Computational Fluid Dynamics (CFD) durch Ostermeier untersucht [184–187]. Durch Messungen des Wärmeübergangs an einem horizontalen Rohr konnte ein entsprechendes CFD-Modell validiert und mit dessen Hilfe auf Wärmeübergänge in Rohrregistern geschlossen werden [183, 185]. Zudem wurde die Düsenanordnung im Fluidisierungsteststand und die daraus abgeleitete Anordnung im FluBESToR mit Hilfe von CFD optimiert und die Ergebnisse qualitativ validiert [186]. Die CFD-Ergebnisse bilden das reale Verhalten der Wirbelschicht qualitativ bereits sehr gut ab und können zur Designoptimierung des Wirbelbettes eingesetzt werden. Die Berechnung quantitativer Größen wie Wärmeübergangskoeffizienten muss aber durch weitere experimentelle Validierung verfeinert werden.

Hinsichtlich der Systemintegration gibt es für das  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -System einige vorgeschlagene Anwendungen in der Literatur. Die Palette reicht dabei von einer Wärmepumpe mit Pufferspeicher für Kernkraftwerke [158] über die Flexibilisierung konventioneller [12, 224] sowie solarthermischer Kraftwerke [191, 200, 216] bis hin zur Beheizung von Ein- und Mehrfamilienhäusern [221]. Die Vorschläge sind jedoch meist wenig konkret ausgearbeitet, sodass nur zwei Arbeiten vorliegen, welche sich tatsächlich eingehend mit der Systemintegration des Speichers befassen.

Zum einen die Masterarbeit des Autors [12, 13] zur Integration des Speichersystems zur Mindestlastabsenkung in Kohlekraftwerke. In dieser Arbeit wird zum einen erstmals klar festgehalten, dass für eine effiziente Systemintegration die Nutzung des Reaktionsdampfes beim Einspeichervorgang essenziell ist und diese zum anderen nur gelingen kann, wenn dieser als reiner Dampf nicht durch Stickstoff verdünnt vorliegt. Die Integration des Speichers in bestehende Kohlekraftwerke ist aufgrund der hohen Temperaturen des  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Systems schwierig. So sind zur Beladung des Speichers Temperaturen von  $>450$  °C nötig, dieser

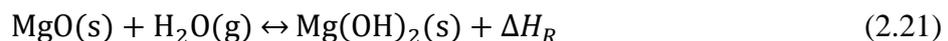
Temperaturbereich macht jedoch nur einen kleinen Teil der im Wasser-Dampf-Kreis zur Verfügung stehenden Wärme aus. Ähnlich sieht es bei  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus. Hier sind Temperaturen von  $300\text{ °C}$  erforderlich, welche über der Kondensationstemperatur von Dampf bei gängigen Zwischenüberhitzer (ZÜ)-Drücken liegen. Bei einem Neubau ließen sich die Druckschienen anpassen, sodass eine zielgerichtete Integration mit einem Wirkungsgrad von  $>60\%$  bei Absenkung der Turbinenlast von  $40$  auf  $0\%$  möglich wäre. Die benötigten Speichergrößen wären aber derart groß, dass eine Wirtschaftlichkeit unrealistisch erscheint, zumal andere Maßnahmen eine effizientere Absenkung der Mindestlast versprechen.

Zum anderen eine Studie zur Integration des Speichers in ein Dampfkraftwerk (fossil oder solarthermisch) von Schmidt und Linder [224]. Auch dieses System wird in reinem Dampf betrieben. Eine hohe Effizienz von  $87\%$  soll dabei durch die Nutzung des Turbinenabdampfes am kalten Ende als Reaktionsdampf beim Ausspeichern erreicht werden. Es ist jedoch fragwürdig, ob ein solches System technisch realisierbar wäre. Belastbare Kinetikdaten gibt es in diesem geringen Druckbereich für die Hydratisierung nicht. Zudem sind Druckverluste in den Apparaten am kalten Ende der Turbine, welche eine entscheidende Rolle für die Effizienz der Dampfturbine [234] und damit des Speichersystems spielen, nicht explizit analysiert. Der Druck am Turbinenaustritt ist in der Publikation mit  $40\text{ mbar}$  angegeben, was in thermischen Kraftwerken nur mit Frischwasserkühlung und Kondesatoranordnung direkt am Turbinenaustritt erreicht werden kann [266]. Diesen Wert technisch im Speicherreaktor zu realisieren, stellt sicher eine erhebliche Herausforderung dar. Das System ist auch nur mit Fest- oder Wanderbetten realisierbar, was entsprechende Nachteile im Wärmeausstrag bedingt und daher bei den erforderlichen Leistungen große und teure Apparate erfordert.

Von dieser Publikation abgesehen wurde die Anwendung in solarthermischen Kraftwerken in der Literatur noch nicht ausführlich erörtert. Sie ist jedoch die am häufigsten genannte Motivation für die Erforschung des Speichers. Ein schlüssiges verfahrenstechnisches Konzept, das prinzipiell in der Lage ist, hohe Wirkungsgrade zu erreichen, fehlt in der Literatur bislang. Die Erkenntnisse aus [12] und dieser Arbeit legen nahe, dass sich insbesondere die Integration der Energie, die beim Einspeichervorgang in Form von Dampf anfällt, schwer realisieren lässt. Man muss davon ausgehen, dass hier Salzschnmelze oder Sandspeicher in jeder Hinsicht besser geeignet sind. Auch die Anwendung in Haushalten [221] erscheint aufgrund der vergleichsweise geringen Energiedichte und des hohen apparativen Aufwandes aus ökonomischer Sicht eher kurz gedacht.

### 2.1.5 STOFFSYSTEM $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$

Ebenso wie  $\text{CaO}$  ist  $\text{MgO}$  ein aus der Bauindustrie bekannter Stoff [165], der üblicherweise durch Brennen natürlich vorkommender Magnesia ( $\text{MgCO}_3$ ) bei ca.  $850\text{ °C}$  hergestellt wird. Das  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ -System ist seit geraumer Zeit als Wärmespeicher bekannt [89, 263], die Reaktion kann analog zu (2.12) formuliert werden:



Die Erforschung des Speichersystems wurde bislang hauptsächlich von der Forschungsgruppe von Kato am Tokio Institute of Technology vorangetrieben [140, 149, 150].

#### **Chemisches Gleichgewicht und Reaktionskinetik**

Das chemische Gleichgewicht von Reaktion (2.21) kann ebenfalls mithilfe von Gleichung (2.18) beschrieben werden. Es liegen jedoch wesentlich weniger Ergebnisse vor als für das  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -System. Aus dem Tabellenwerk von Barin [28] können die erforderlichen Daten

entnommen werden, Messungen wurden in jüngerer Zeit von Kato et.al. [150] und Hartman et.al. [119] publiziert. Eine Übersicht der errechneten Parameter zeigt Tabelle 2.10. Die resultierenden Gleichgewichtskurven sind in Abbildung 2.9 dargestellt. In dieser Arbeit wird die Kurve nach Barin [28] verwendet.

Tabelle 2.10: Parameter zur Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts von Reaktion (2.21) gemäß Gleichung (2.18) nach verschiedenen Quellen

Bezeichnung	A	B	Quelle
Barin	-9813,8	18,361	[28]
Hartman et.al.	-9500	19,673	[119]
Kato et.al.	-9376,5	17,369	[150]

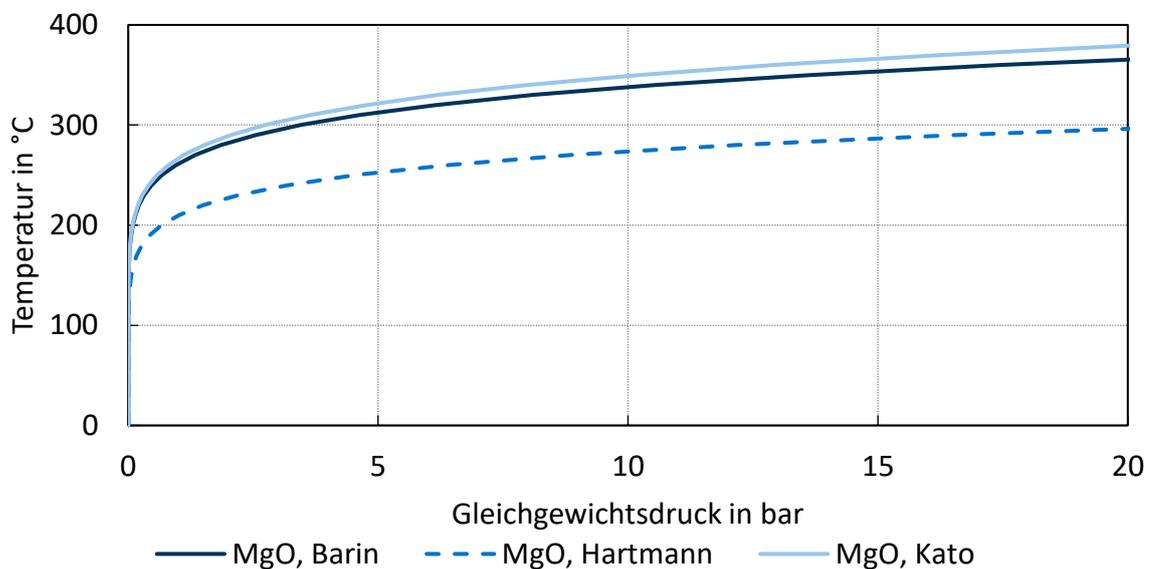


Abbildung 2.9: Gleichgewichtslinien von Reaktion (2.21) nach Barin [28], Hartman [119] und Kato [150]

Eine Untersuchung der Kinetik des Systems wurde von Kato et.al. [150] vorgenommen. Für die Hydratation wurde ein maximal möglicher Umsatz und eine Reaktionskinetik für geringe Wasserdampfpartialdrücke  $<0,5$  bar ermittelt. Im gleichen Druckbereich wurden von Pan und Zhao [190] Messungen durchgeführt, die Ergebnisse sind eher qualitativer denn quantitativer Natur. Für die Dehydratisierung wurde durch Hartmann et.al. [119] sowie jüngeren Datums von Nahdi et.al. [177] eine Untersuchung vorgenommen. Alle bekannten Messungen der Dehydratisierung wurden jedoch in reiner Stickstoff- oder Luftatmosphäre oder Vakuum durchgeführt. Eine Kinetik, welche den Einfluss von Wasserdampf in der Reaktionsatmosphäre widerspiegelt, fehlt daher völlig. Diese wäre jedoch für anwendungsorientierte Betrachtungen unerlässlich, da eine Systemintegration, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, nur in Wasserdampf-atmosphäre sinnvoll umgesetzt werden kann.

Ishitobi et.al. [140] konnten eine deutliche Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit einhergehend eine Möglichkeit zur Verringerung der Hysterese zwischen Ein- und Ausspeichertemperatur durch Dotierung des Speichermaterials mit LiCl und anderen Metallsalzen nachweisen. Untersuchungen von Härzschel im Rahmen des Projektes TcET

bestätigen dies [121]. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich um eine Größenordnung verbessern, allerdings muss auch in diesem Fall mit einer rein chemisch bedingten Hysterese von ca. 100 K um die Gleichgewichtstemperatur von Barin gerechnet werden. Mit den am LES verfügbaren Anlagen zur thermogravimetrischen Analyse ließen sich aufgrund von Kondensationsvorgängen an nicht begleitbeheizten Apparateilen leider kein ausreichender Messbereich abbilden, um eine fundierte eigene Kinetik zu erstellen.

### **Zyklusstabilität**

Die chemische Zyklusstabilität des Materials wurde von Pan und Zhao [190] nachgewiesen. Oberhalb von 500 °C Dehydratisierungstemperatur kam es zu deutlicher Versinterung des Materials, welche eine deutliche Umsatzreduktion nach sich zog. Hinsichtlich der mechanischen Zyklusstabilität ist in der Literatur nichts bekannt, ebenso wenig zur Stabilität des dotierten Speichermaterials.

### **Stand der Forschung**

Ein Festbett-Reaktorsystem wurde von Kato et.al. [148] vorgeschlagen. Zufriedenstellende Betriebsergebnisse liegen jedoch nicht vor. Flegkas et.al. [95] entwickelten an der TU Wien ein sehr ausgefeiltes numerisches Modell für einen MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>-Wirbelschichtreaktor, der dem in dieser Arbeit vorgestellten Reaktor für das CaO-System ähnlich ist. Die Forschungen an der TU Wien beinhalten auch eine praktische Komponente, in der ein Wirbelschichtreaktor aufgebaut werden soll [264]. Ergebnisse aus diesem Forschungsprojekt sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht veröffentlicht, das Konzept erscheint jedoch vielversprechend. Zur Systemintegration von MgO-Systemen liegen zum jetzigen Zeitpunkt abgesehen von eigenen Publikationen keine dem Autor bekannten Arbeiten vor.

## **2.2 REAKTOREN FÜR GAS/FESTSTOFF SYSTEME**

Bei beiden in dieser Arbeit untersuchten Speichersystemen handelt es sich um nichtkatalytische heterogene Gas-Feststoff-Reaktionen. Aus reaktionstechnischer Sicht ergeben sich daraus eine Reihe von Anforderungen [132, 174]. Insbesondere von Bedeutung für die Wärmespeichersysteme ist der Wärme- und Stofftransport auf Mikro- und Makroebene. Hinzu kommen Herausforderungen im Feststoffhandling, insbesondere wenn das Speichersystem aktiv (sprich kontinuierlich) betrieben werden soll. In diesem Kapitel wird eine kurze Übersicht über generell zur Verfügung stehende Reaktorsysteme gegeben. Anschließend werden die nötigen Grundlagen zum verwendeten Wirbelschichtreaktor und dessen Modellierung aufgezeigt. Als weiterführende Literatur zum eingesetzten Wirbelschichtreaktorsystem sei die ebenfalls im Projekt TcET entstandene Dissertation von Becker [32] empfohlen, die sich diesem Thema in höherer Tiefe widmet.

### **2.2.1 ÜBERSICHT**

Eine gute Übersicht gängiger Gas-Feststoffreaktoren findet sich z.B. bei Hertwig et.al. [132]. Die wichtigsten Reaktortypen sind in Tabelle 2.11 aufgeführt.

Die einfachste und gängigste Bauweise ist ein Festbettreaktor. Hierbei wird eine Schüttung von Feststoffpartikeln einer Atmosphäre von Reaktionsgas ausgesetzt. Um den Stoffübergang zu verbessern, kann das Gas die Feststoffschüttung durchströmen, zwingend erforderlich ist dies jedoch nicht. Wärme kann entweder mit der Gasströmung transportiert oder über ins Festbett eingebrachte Oberflächen übertragen werden. Für den Wärmetransport zu diesen ist dabei die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung maßgeblich. Diese liegt immer unter der

Wärmeleitfähigkeit des Reinstoffes und erreicht daher häufig sehr niedrige Werte. Für großskalige Wärmespeicher erscheint die Ausführung als Festbett daher nur in Ausnahmefällen sinnvoll.

Eine Abwandlung des Festbettreaktors ist der Wanderbettreaktor. Bei diesem wird das Festbett kontinuierlich weiterbewegt. Diese Bewegung kann durch die Schwerkraft oder Hilfsmittel wie Roste, Schnecken oder Drehrohre erfolgen. Der Wärmeein- bzw. austrag erfolgt wie beim Festbettreaktor über die Gasphase oder ins Bett integrierte Wärmeübertragerflächen. Da die Partikel an diesen Flächen vorbeibewegt werden, kommt es zu einer Partikelkonvektion und es können Wärmeübergangskoeffizienten von 10-100 W/m<sup>2</sup>K erreicht werden [155]. Der eingesetzte Feststoff muss förderfähig sein. Erfolgt die Förderung durch die Schwerkraft, so muss der Feststoff rieselfähig sein. Schwerkraftgetriebene Bauweisen zeichnen sich durch eine einfache Bauweise und gute Skalierbarkeit aus, für komplexe Rost- Schnecken oder Drehrohr-Reaktoren gilt dies nur eingeschränkt.

Die in dieser Arbeit favorisierte Bauform eines Gas-Feststoffreaktors ist der Wirbelschichtreaktor. Bei diesem wird ein Bett des Feststoffs mit einem so hohen Gasstrom von unten durchströmt, dass die Partikel angehoben und in der Schwebe gehalten werden. In diesem Zustand verhält sich das Bett des Feststoffs wie eine kochende Flüssigkeit. Wärmeübertragung kann sowohl durch den Gasstrom als auch durch eingetauchte Wärmeübertragerflächen erfolgen. Durch die hohe Turbulenz und den direkten Kontakt der Partikel mit den Oberflächen werden sehr hohe Wärmeübergangskoeffizienten von 100 - >1000 W/m<sup>2</sup>K erreicht [155]. Durch die intensive Durchmischung ergibt sich im Bett häufig ein nahezu isothermes Temperaturprofil sowie exzellente Stoffübergänge zwischen Gas und Feststoff [155]. Die eingesetzten Partikel müssen fluidisierbar sein, was auf eine Vielzahl von Partikeln im Größenbereich von einigen µm bis einigen cm zutrifft.

*Tabelle 2.11: Wichtige Bauweisen von Gas-Feststoff-Reaktoren sowie deren Vor- und Nachteile*

	<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
<b>Festbettreaktor</b>	Einfache Bauweise	Kein Kontibetrieb möglich Sehr schlechter Wärmetransport
<b>Wanderbettreaktor</b>	Einfache Bauweise Kontibetrieb möglich	Nur für rieselfähige Feststoffe geeignet Schlechter Wärmetransport
<b>Wirbelschichtreaktor</b>	Kontibetrieb möglich Sehr guter Wärme- und Stofftransport	Gasdurchsatz für Fluidisierung Nur für fluidisierbare Feststoffe
<b>Flugwolkenreaktor</b>	Kontibetrieb möglich Guter Wärme- und Stofftransport	Sehr hoher Gasdurchsatz

Steigert man die Gasgeschwindigkeit im Wirbelschichtreaktor weiter, sodass die Feststoffpartikel im Gasstrom mitgerissen werden, so erreicht man den Betriebsbereich des Flugwolken- oder Staubsprühreaktors, der häufiger als Flugstromreaktor bezeichnet wird. Bei diesem wird der Feststoff im Gleichstrom in einem hohen Gasstrom mitgetragen. Die

Wärmeübergangskoeffizienten auf Oberflächen in diesem Strom liegen etwa bei 50 % derer von Oberflächen in der Wirbelschicht, da der Wärmeübergang hauptsächlich durch Gaskonvektion erfolgt [155]. Der nötige Gasdurchsatz für diese Reaktorbauform liegt abhängig von den Partikeleigenschaften grob beim 10-fachen des Wirbelschichtreaktors.

Betrachtet man die Vor- und Nachteile der verschiedenen Reaktorbauformen, so wird schnell klar, dass die für thermochemische Speicher essenziellen guten Wärme- und Stoffübergänge am vorteilhaftesten mit einem Wirbelschichtreaktor erreicht werden können, die technischen Grundlagen dieses Reaktortyps sollen daher im Folgenden näher ausgeführt werden.

### 2.2.2 WIRBELSCHICHTREAKTOREN

Das Wirbelschichtverfahren wurde zuerst von Fritz Winkler [267] für die Kohlevergasung entwickelt. Heute ist es ein in Chemie-, Energie- und Lebensmitteltechnologie gängiges Verfahren. Umfassende Übersichtsliteratur zum Thema wurde beispielsweise von Kunii und Levenspiel [155] sowie von Wirth und Martin in [102] vorgelegt. Die Ausführungen in diesem Kapitel sind weitestgehend an diese Werke angelehnt.

Wie in Abbildung 2.10 A) zu sehen ist, wird bei einer Wirbelschicht eine Schüttung von Feststoffpartikeln so von unten durchströmt, sodass diese in einen Schwebезustand angehoben, jedoch nicht mitgerissen werden. Der im Wirbelbett herrschende Zustand entspricht dem einer kochenden Flüssigkeit. Über Ein- und Überläufe kann Feststoff kontinuierlich wie eine Flüssigkeit zu- oder abgeführt werden.

Das Gas – häufig auch als Fluidisierungsmedium bezeichnet – wird über eine Gasverteilerplatte über den gesamten Bettquerschnitt verteilt eingebracht. Die Gasverteilerplatte kann als Lochplatte, poröses Gewebe oder Düsenboden ausgeführt werden und hat großen Einfluss auf die erreichbare Fluidisierungsqualität. Den Gasraum über der Wirbelschicht, in dem nur geringe Partikelkonzentrationen vorliegen, bezeichnet man als Freeboard. Der Querschnitt des Freeboard wird häufig gegenüber der Wirbelschicht aufgeweitet, um die Strömungsgeschwindigkeit zu reduzieren und den Partikelmitriss zu minimieren.

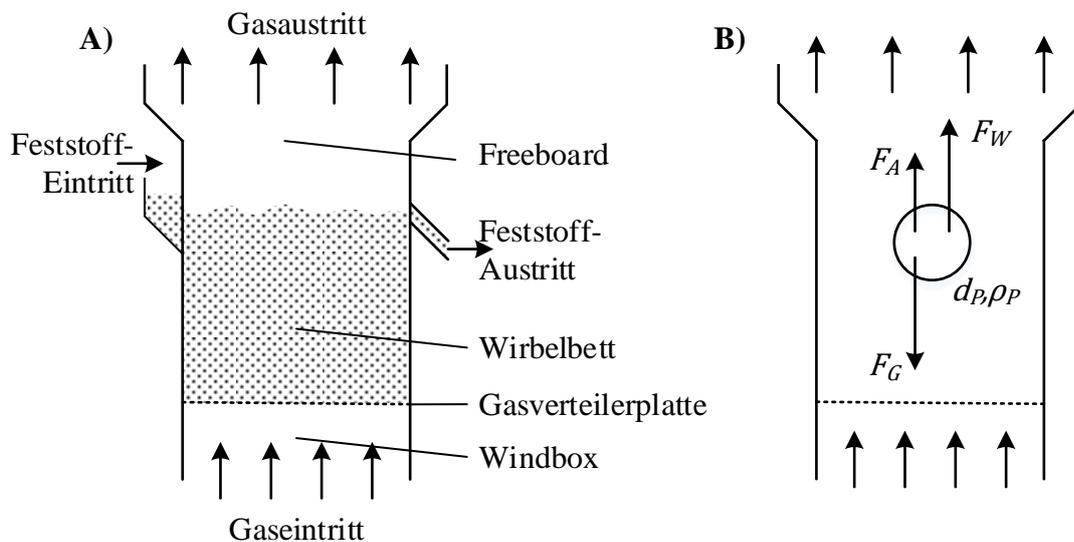


Abbildung 2.10: A) Prinzipskizze einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht und B) Kräftebilanz am Einzelpartikel

### Fluidmechanische Grundlagen und Klassifizierung von Wirbelschichten

Abbildung 2.10 B) zeigt die Kräftebilanz am Einzelpartikel, anhand derer sich der Wirbelschichtzustand charakterisieren lässt. Schwebt der Partikel, so muss folgendes Kräftegleichgewicht gelten:

$$F_W = F_G - F_A \quad (2.22)$$

Wobei  $F_G$  die Gewichtskraft des Partikels und  $F_A$  die dazu korrespondierende Auftriebskraft durch die Verdrängung des Fluidisierungsmediums darstellt:

$$F_G - F_A = \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_{FM}) \quad (2.23)$$

Dem gegenüber steht die durch Reibungseffekte bei der Umströmung des Partikels entstehende Widerstandskraft  $F_W$ , die aus der Anströmfläche  $A_p$  und dem Widerstandsbeiwert  $c_{w,p}$  berechnet werden kann:

$$F_W = \frac{1}{2} \cdot A_p \cdot c_{w,p} \cdot \rho_{FM} \cdot u^2 = \frac{1}{8} \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot c_{w,p} \cdot \rho_{FM} \cdot u^2 \quad (2.24)$$

Der Widerstandsbeiwert hängt von der Strömung und damit von der Reynolds-Zahl ab:

$$Re = \frac{d_p \cdot u \cdot \rho_{FM}}{\eta_{FM}} \quad (2.25)$$

Es gilt [136]:

$$c_w = \frac{24}{Re} \text{ für } Re < 1$$

$$c_w = 0,43 \text{ für } 1 < Re < 1000 \quad (2.26)$$

$$c_w = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0,4 \text{ für } Re > 1000$$

Durch Auflösen von Gleichung (2.22) nach der Geschwindigkeit lässt sich die Strömungsgeschwindigkeit  $u_0$  berechnen, bei der das Partikel exakt in der Schwebelage gehalten wird. Diese wird als Sink- oder Schwebegeschwindigkeit bezeichnet:

$$u_0 = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_{FM}}{\rho_{FM}} \cdot \frac{d_p \cdot g}{c_w}} \quad (2.27)$$

Die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit in der Wirbelschicht ist schwer zugänglich, da sie von der Porosität des Bettes abhängt, deshalb wird häufig die Leerrohrgeschwindigkeit als Maß verwendet. Diese ist durch den Volumenstrom  $\dot{V}_{FM}$  und den Durchmesser des Wirbelbettes  $d_i$  definiert:

$$u_L = \frac{\dot{V}_{FM}}{A_i} = \frac{\dot{V}_{FM}}{\frac{\pi}{4} \cdot d_i^2} \quad (2.28)$$

Die Schwebegeschwindigkeit begrenzt den Arbeitsbereich der Wirbelschicht nach oben. Liegt die Leerrohrgeschwindigkeit über der Schwebegeschwindigkeit, so werden die Partikel ausgetragen und es liegt pneumatische Förderung vor.

Nach unten ist der Arbeitsbereich der Wirbelschicht durch den Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht begrenzt, der durch die Lockerungs- oder Minimalfluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{MF}$  definiert wird. Anders als die Schwebegeschwindigkeit lässt sich die

Lockerungsgeschwindigkeit nicht direkt berechnen. In der Praxis ist es daher am sinnvollsten, diese experimentell zu bestimmen. Ein rechnerischer Ansatz ist über das Gleichsetzen des Druckverlustes in der Wirbelschicht (der durch das in der Schwebelage zu haltende Partikelgewicht definiert ist) und den Druckverlust im Festbett nach der Ergun-Gleichung möglich.

Der Druckverlust im Festbett lässt sich nach Ergun [88] folgendermaßen berechnen:

$$\frac{\Delta p}{H} = 50 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\eta \cdot u^2}{d_p^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u^2}{d_p} \quad (2.29)$$

Wobei  $\varepsilon$  die Porosität der Feststoffschüttung darstellt. Der Druckverlust in der Wirbelschicht ergibt sich aus der Masse des in den Schwebelage versetzten Feststoffs und ist von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig:

$$\frac{\Delta p}{H} = \frac{m_{p,WS} \cdot g}{H} \quad (2.30)$$

Im Lockerungspunkt sind diese Druckverluste von Wirbelschicht und Festbett gleich groß:

$$150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{MF})^2}{\varepsilon_{MF}^3} \cdot \frac{\eta_{FM} \cdot u_{MF}^2}{d_p^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon_{MF}}{\varepsilon_{MF}^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot u_{MF}^2}{d_p} = \frac{m_{p,WS} \cdot g}{H_{WS}} \quad (2.31)$$

Wobei  $\varepsilon_{MF}$  die Porosität am Lockerungspunkt ist, welche wiederum experimentell bestimmt werden muss. Eine empirische Gleichung, die als Anhaltspunkt für viele Korngrößen verwendet werden kann, ist [136]:

$$u_L = \frac{\eta_{FM}}{\rho_{FM} \cdot d_p} \left( \sqrt{33,7^2 + 0,0408 Ar} - 33,7 \right) \quad (2.32)$$

Wobei die Archimedes-Zahl, die das Verhältnis von Auftrieb zu Reibung charakterisiert, folgendermaßen definiert ist:

$$Ar = \frac{\rho_{FM} \cdot d_p^3 (\rho_p - \rho_{FM}) \cdot g}{\eta_{FM}^2} \quad (2.33)$$

In Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit des Fluidisierungsmediums und charakteristischer Feststoffeigenschaften ergeben sich verschiedene Betriebszustände in der Wirbelschicht, die in Abbildung 2.11 dargestellt sind.

Unterhalb der Lockerungsgeschwindigkeit werden die Partikel nicht angehoben und es liegt ein Festbett vor. Steigt die Gasgeschwindigkeit über den Lockerungspunkt, so beginnt sich eine Wirbelschicht auszubilden. Dabei kommt es in der Regel zunächst zu einer homogenen Expansion des Bettes. Bei sehr leichten Pulvern und bei Flüssig-Feststoff-Wirbelschichten wird auch über den Lockerungspunkt hinaus eine homogene Wirbelschicht beobachtet. Die Bettexpansion verhält sich dabei direkt proportional zur Gasgeschwindigkeit.

Häufig tritt jedoch bei steigender Gasgeschwindigkeit eine blasenbildende Wirbelschicht auf. Es bilden sich dabei nahezu feststofffreie Gasblasen, die in der Regel schneller als das umgebende Gas aufsteigen. Die Bettexpansion ist damit von der Strömungsgeschwindigkeit entkoppelt. Bei noch höheren oder sehr schmalen Wirbelschichten können koalierende Blasen den gesamten Querschnitt ausfüllen, der Feststoff wird dann eruptionsartig nach oben geschleudert. Man spricht dann von stoßenden Wirbelschichten. Wird die Schwebegeschwindigkeit nicht nur lokal, sondern im gesamten Querschnitt überschritten, so liegt pneumatische Förderung vor und die Partikel werden ausgetragen.

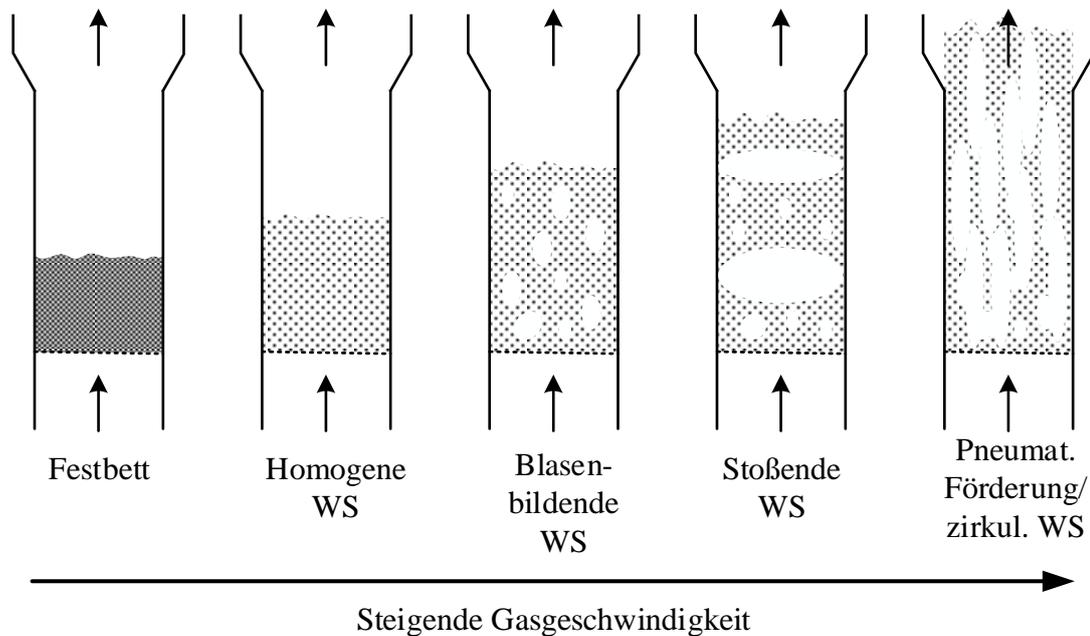


Abbildung 2.11: Wirbelschichtzustände; eigene Darstellung nach [102, 155]

### Fluidisierbarkeit und Einteilung von Schüttgütern

Ob eine Feststoffschüttung fluidisiert werden kann und wie die zu erwartende Wirbelschicht ausgeprägt ist, hängt zu wesentlichen Teilen von den Partikeln selbst ab. Die in der Literatur etablierteste Systematisierung von Schüttgütern stammt von Geldart [99] und ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Geldart teilt Schüttgüter nach Dichte und Partikelgröße in vier Kategorien:

**A (Aeratable):** In diese Kategorie fallen relative kleine und leichte Partikel mit Durchmessern von 20-200  $\mu\text{m}$ . Sie lassen sich leicht fluidisieren und bilden homogene und stark expandierende Wirbelschichten. Interpartikuläre Kräfte sind spürbar, jedoch nicht dominierend. Bei höheren Leerrohrgeschwindigkeiten kann es zur Bildung kleiner Blasen kommen. Durchmischung und Wärmeübergang sind sehr gut. Viele technische Wirbelschichten fallen in diese Kategorie. Insbesondere Katalysatorpartikel für den Einsatz in Wirbelschichten werden meist als Geldart-A-Partikel ausgeführt.

**B (Bubbling):** Partikel mittlerer Größe und/oder Dichte fallen in diesen Bereich. Sie sind typischerweise gekennzeichnet durch gute Fluidisierbarkeit, wobei die entstehende Wirbelschicht zur Blasenbildung neigt. Diese setzt meist direkt am Lockerungspunkt ein und die Bettexpansion fällt dementsprechend geringer aus. Bei hohen Gasgeschwindigkeiten können sich die Blasen zu Pfropfen vergrößern. In diese Kategorie fallen viele sandartige Schüttgüter.

**D (Spoutable):** Große und/oder schwere Partikel lassen sich nur unter Einsatz sehr großer Leerrohrgeschwindigkeiten fluidisieren. Auch hier ist die Wirbelschicht durch Blasenbildung geprägt, allerdings steigen die Blasen hier meist langsamer als das Fluid in den Zwischenräumen. Folglich kommt es zu starkem Blasenwachstum und zu einer dementsprechend stoßenden und ungleichmäßigen Fluidisierung. Allgemein werden für Geldart-D-Schüttgüter niedrige Betthöhen empfohlen.

**C (Cohesive):** Sehr kleine ( $<20 \mu\text{m}$ ) und sehr leichte Partikel werden dieser Gruppe gezählt. Hier überwiegen die interpartikulären Kräfte gegenüber den Fluidkräften. Es kommt zu Adhäsion zwischen den Partikeln, wodurch die Fluidisierung erschwert wird. Der Übergang

der Klassen A und C ist fließend und stark von der Kohäsivität der Partikel abhängig. Die Fluidisierung kohäsiver Partikel ist oft schwer bis unmöglich. Es tritt Agglomeration und Kanalbildung auf. Kommerzielles  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist in die Klasse C einzuordnen. Einen Überblick über die Fluidisierbarkeit bieten [32] und [12].

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, die Fluidisierbarkeit von Geldart-C-Schüttgütern zu verbessern. Eine Übersichtspublikation dazu wurde von Shabaniyan et al. vorgelegt [228]. Die wesentlichen Möglichkeiten zur Verbesserung der Fluidisierung sind:

- Fluidisierung von Agglomeraten (Ohne Hilfsmittel)
- Akustisch unterstützte Fluidisierung
- Vibrationsfluidisierung
- Magnetisch unterstützte Fluidisierung
- Elektrisch unterstützte Fluidisierung
- Zentrifugalwirbelschicht
- Konische Wirbelschicht
- Zumischen von Fremdpartikeln
- Einsatz von zusätzlichen Sekundäreindüisungen
- Einsatz von mechanischen Hilfseinrichtungen

Wie Becker zeigt, hat zudem die Gasverteilerplatte einen wesentlichen Einfluss auf die Fluidisierbarkeit [32]. Insbesondere kann durch deren Design Kanalbildung wirksam vermieden und damit die Fluidisierungsqualität erheblich verbessert werden.

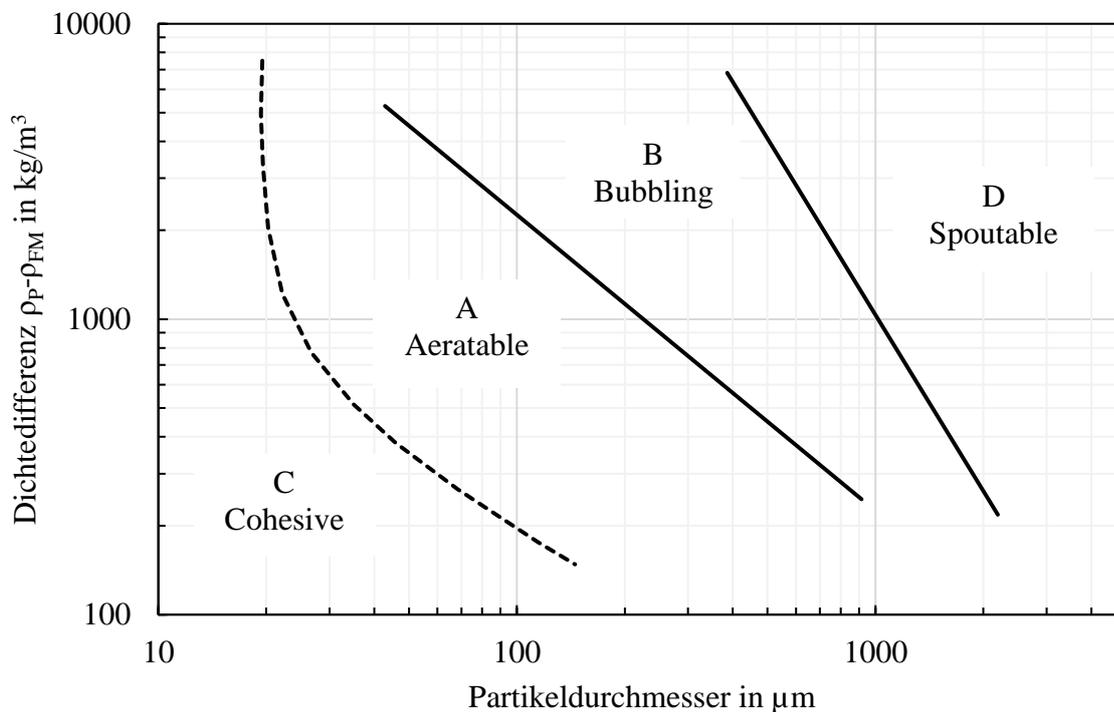


Abbildung 2.12: Klassifizierung von Schüttgütern nach Geldart [99]

### Wärmeübertragung in der Wirbelschicht

Grundsätzlich können zwei Arten der Wärmeübertragung in Wirbelschichten unterschieden werden:

- Wärmeübertragung zwischen Fluidisierungsmedium und Partikeln
- Wärmeübertragung zwischen Wirbelbett und Wänden/Einbauten

Für beide Wärmeübertragungsarten gilt der allgemeine Zusammenhang für Wärmeübertragung an eine Oberfläche:

$$\dot{Q} = \alpha \cdot A \cdot \Delta T \quad (2.34)$$

Wobei  $\alpha$  den Wärmeübergangskoeffizienten,  $A$  die Kontaktfläche für den Wärmeübertrag und  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und kontinuierlicher Phase darstellt.

Im Fall der Wärmeübertragung zwischen Fluidisierungsmedium und Partikeln in der Wirbelschicht ist zwar der Wärmeübergangskoeffizient mit 1-100 W/m<sup>2</sup>K relativ gering, gerade für kleine Partikel wird die wirksame Fläche (sprich die Partikeloberfläche) jedoch extrem groß, sodass sich ein exzellenter Wärmeübergang und ein rascher Temperaturangleich ergibt, weshalb man oft von isothermen Bedingungen spricht [271].

Die Wärmeübertragung zwischen Wirbelbett und Oberflächen wird von Martin im VDI-Wärmeatlas [102] ausführlich beschrieben. Es sind verschiedene Wärmeübergangsmechanismen wirksam:

- Wärmestrahlung
- Gaskonvektion
- Partikelkonvektion

Grundsätzlich gilt, dass die Wärmeübergangskoeffizienten der einzelnen Mechanismen sich aufsummieren:

$$\alpha_{ges} = \alpha_{Strahlung} + \alpha_{Gaskonvention} + \alpha_{Partikelkonvektion} \quad (2.35)$$

Die Wärmestrahlung kann nochmals in Gas- und Partikelstrahlung geteilt werden, spielt jedoch erst für Temperaturen über 500 °C eine Rolle. Dominierender Mechanismus des Wärmeübergangs in den meisten Wirbelschichten mit Korngrößen von 20-400 µm ist die Partikelkonvektion. Durch die Turbulenz in der Wirbelschicht kommen Partikel in direkten Kontakt mit Oberflächen und tauschen dabei während der Kontaktzeit über Wärmeleitung Wärme mit diesen aus. Anschließend werden sie wieder ins Wirbelbett transportiert und durch andere Partikel ersetzt. Das gleiche Prinzip gilt auch für Gasvolumenelemente im Rahmen der Gaskonvektion, allerdings transportieren die Feststoffpartikel mehr Wärme, sodass die Partikelkonvektion in den meisten Fluidisierungszuständen der dominante Wärmeübergangsmechanismus ist.

Quantitativ lässt sich der maximal zu erwartende Wärmeübergang nach einer Formel von Zabrodsky [272] abschätzen:

$$\alpha_{max} \left[ \frac{W}{m^2K} \right] = 35,8 \cdot \rho_p^{0,2} \cdot \lambda_{FM}^{0,6} \cdot d_p^{-0,36} \quad (2.36)$$

Diese Formel berücksichtigt überschlägig alle Formen des Wärmeübergangs, der Gültigkeitsbereich ist von 100-800 µm angegeben, für kleinere Partikel ergeben sich zu hohe Werte. Komplexere Berechnungsverfahren, auf die hier nicht eingegangen werden soll, wurden beispielsweise von Martin [102] und Dietz [68] (auf Basis des Ansatzes von Molerus [171])

vorgeschlagen. Becker [32] hat diese Modelle im Rahmen seiner Dissertation auf das  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -System angewendet und mit Experimenten bei Raumtemperatur verglichen. Die höchste Übereinstimmung liefert dennoch die einfache Gleichung nach Zabrodsky, wobei der gemessene Wert bei  $311 \text{ W/m}^2\text{K}$  liegt. Für Reaktionsbedingungen ist nach den Modellen ein Anstieg auf  $500 \text{ W/m}^2\text{K}$  zu erwarten. Die Ergebnisse von Becker kamen zu spät, um noch Eingang in diese Arbeit zu finden. Nach Zwischenergebnissen aus dem Projekt TcET wurde der Wärmedurchgangskoeffizient für diese Arbeit mit  $300 \text{ W/m}^2\text{K}$  angenommen, wie sich anhand der Endergebnisse des Projektes zeigt, eine etwas konservative, aber nicht unrealistische Annahme.

### 2.2.3 MODELLIERUNG VON WIRBELSCHICHTREAKTOREN

Wirbelschichtreaktoren können in verschiedensten Komplexitäten und Auflösungen modelliert und simuliert werden. Die Auswahl reicht von Bilanzgleichungsmodellen über semiempirische Modelle, die Wärme- und Stoffübertragung mit der Hydrodynamik in Verbindung bringen bis hin zu komplett dreidimensionalen Strömungssimulationen. 3-D-CFD-Simulationen der Wirbelschichthydrodynamik wurden im Rahmen des Projektes TcET von Ostermeier durchgeführt [183, 185–187].

Das gängigste semiempirische Modell, um die Hydrodynamik blasenbildender Wirbelschichten abzubilden, ist das K-L-Modell von Kunii und Levenspiel [155]. Es findet auch in der Literatur zu wirbelschichtbasierten Energiespeichern in verschiedener Form rege Anwendung (z.B. [65, 95]). Da das K-L-Modell in dieser Arbeit keine Anwendung findet, soll nur die Grundidee erläutert werden. Das in Kapitel 4 vorgestellte, in dieser Arbeit verwendete, vereinfachte Modell wurde in Zusammenarbeit mit Gernt [154] zu einem K-L-Modell erweitert, ohne dass relevante Abweichungen zum vereinfachten Modell gefunden wurden.

Das K-L-Modell von Kunii und Levenspiel [155] ist vereinfachend in Abbildung 2.13 dargestellt. Das Originalmodell von Kunii enthält neben den Blasen und der Emulsionsphase noch sog. „Wakes“ und „Clouds“. Als Wakes bezeichnet Kunii Feststoff, der im Nachlauf der Blasen mit der Blasengeschwindigkeit  $u_B$  nach oben gefördert wird. Durch die Verdrängung der Blasen wird gleichzeitig Feststoff nach unten gefördert (sog. Clouds). Diese Einteilung ist jedoch nur interessant, wenn das Modell in Gasströmungsrichtung diskretisiert wird, was z.B. für zirkulierende Wirbelschichten relevant ist. Auch eine radiale Diskretisierung zur Modellierung von Feststoffaustrag kann ergänzt werden [155].

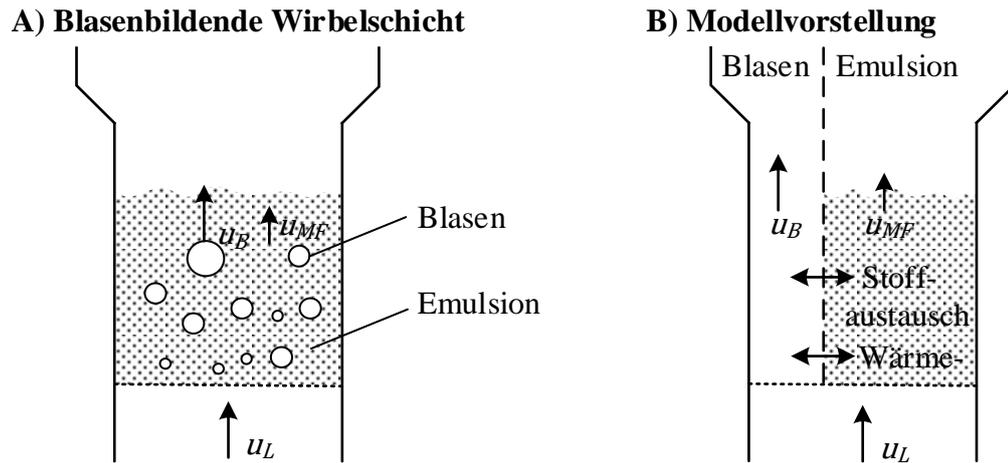


Abbildung 2.13: Blasenbildende Wirbelschicht und K-L-Modellvorstellung; eigene Darstellung nach [155]

Das hier vorgestellte vereinfachte Modell richtet sich an stationäre blasenbildende Wirbelschichten und wird folglich weder in vertikaler noch in horizontaler Richtung diskretisiert. Der Grundgedanke des K-L-Modells ist die gedankliche Einteilung der Wirbelschicht in feststofffreie Gasblasen, die mit der Blasenauftiegs geschwindigkeit  $u_B$  aufsteigen und einer kontinuierlichen Emulsionsphase, in der das Gas mit Mindestfluidisierungsgeschwindigkeit  $u_{MF}$  aufsteigt. Der Volumenanteil der Blasenphase  $\delta$  am gesamten Wirbelbett kann dann folgendermaßen berechnet werden [155]:

$$\delta = \frac{u_L - u_{MF}}{u_B - u_{MF}} \quad (2.37)$$

Für das Verhalten des Bettes und damit für die Modellierung ist darüber hinaus der Wärme- und Stoffaustausch zwischen der Gas- und der Blasenphase von entscheidender Bedeutung. Um diesen darzustellen, wird eine Gas-Austauschrates  $X_{BE}$  definiert, die angibt, wie oft das Blasenvolumen während des Blasenauftiegs durch das Bett erneuert wird:

$$X_{BE} = \frac{K_{BE}}{u_B/H_B} \quad (2.38)$$

Wobei  $H_B$  die Betthöhe und  $K_{BE}$  den experimentell ermittelten Austauschkoefizienten in 1/s darstellt. Typische Werte für  $K_{BE}$  liegen zwischen 0,5 und 10  $s^{-1}$  [155]. Tatsächliche Werte, sowohl für  $u_B$ , als auch für  $K_{BE}$  müssen experimentell ermittelt werden. Der Stofftransport geschieht stets symmetrisch, d.h. für jede Volumeneinheit Gas, die von den Blasen in die Emulsionsphase übergeht, geht eine Volumeneinheit Gas von der Emulsionsphase in die Blasen über.

Der Wärmetransport zwischen Blasen- und Emulsionsphase geschieht zum einen über den Gasaustausch zwischen den Phasen, da in beiden Phasen eine homogene Temperaturverteilung angenommen wird. Zum anderen ist auch ein zusätzlicher konvektiver Wärmeaustausch zwischen den Phasen möglich. Dieser geschieht hauptsächlich über Wakes und Clouds, also durch Feststoffpartikel im Randbereich der Blase, die durch diese bewegt werden und mit der Blase in Kontakt kommen. Die Erfassung dieses Wärmeübergangs erfordert als weiteren experimentellen Parameter eine mittlere Blasengröße, da er stark von der Kontaktfläche zwischen Emulsion und Blasen abhängt.

Dieses einfache Modell lässt sich noch beliebig erweitern. Beispielsweise können Blasenbildung, Koaleszenz und Fragmentierung an Einbauten abgebildet werden (z.B. in [95]). In weiten Teilen ist es jedoch von experimentell zu bestimmenden Parametern abhängig, allen voran von Blasengrößen und Aufstiegsgeschwindigkeiten. Diese lassen sich auch in Glasapparaturen nur mit begrenzter Genauigkeit vorhersagen, da sie über den Querschnitt der Wirbelschicht variieren. Zudem können sie stark von Betriebsparametern oder Eigenschaften des Fluidisierungsmediums abhängen, die unter Umständen in Kaltmodellen nicht nachgestellt werden können. Da all diese Werte im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglich sind, wird wie in Kapitel 4 erläutert, hier im Sinne der Annahmentransparenz ein vereinfachtes Modell verwendet.

## 2.3 KRAFTWERKSSYSTEME

Konventionelle Kraftwerke, in denen fossile Brennstoffe zur Erzeugung von Strom- und Wärme verbrannt werden, bilden auch heute das Rückgrat der deutschen Stromversorgung. Solange keine großskaligen Speichertechnologien zur Verfügung stehen, wird auch in Zukunft der Erfolg und die Kosten der Integration von EE in den deutschen Strommarkt wesentlich von der Flexibilität konventioneller Kraftwerke abhängen [50]. Die Flexibilität dieser Kraftwerkssysteme wurde in den letzten Jahren bereits deutlich erhöht, Wärmespeicher können darüber hinaus dazu beitragen, weitere Verbesserungen zu erreichen.

### 2.3.1 KOHLEKRAFTWERKE

Kohlekraftwerke nach dem Stand der Technik sind direkt gefeuerte Dampfkraftwerke. Der Stand der Technik zu diesen komplexen Anlagen kann in aller Tiefe bei Effenberger [81], Spliethoff [234] oder Strauß [249] nachgeschlagen werden. Da Kohlekraftwerke in dieser Arbeit keine zentrale Rolle spielen, sind die Ausführungen kurzgehalten. Neben den genannten Büchern sind sie auch der vom Autor betreuten Vorlesung „Prozesstechnik und Umweltschutz in modernen Kraftwerken“ [235] entlehnt.

Direkt gefeuertes Dampfkraftwerk bedeutet, dass die Kohle zunächst zu einem feinen Staub gemahlen und der Kohlestaub anschließend in einer Brennkammer bei Temperaturen zwischen 1100 und 1600 °C verbrannt wird (Staubfeuerung). Die freigesetzte Wärme wird in einem Wasserrohrkessel, der die Brennkammer umschließt, auf einen Wasserdampfkreis übertragen. Dieser ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Das Wasser wird in modernen Anlagen durch die Speisewasserpumpe (SWP) auf über 300 bar (überkritischer Bereich) verdichtet und durch die regenerative Speisewasservorwärmung auf 300 °C erwärmt, bevor es in den Kessel eintritt. Dort wird es mithilfe der Verbrennungswärme verdampft und auf 600-620 °C überhitzt. Anschließend erfolgt die erste Entspannung über der Hochdruckturbine (HDT) mit einem Druck von 50-60 bar und einer Temperatur von 300-400 °C tritt der Abdampf der HDT nochmals in Wärmeübertrager im Kessel ein und wird nochmals auf 620 °C überhitzt, man spricht von der sogenannten Zwischenüberhitzung (ZÜ). Der heiße ZÜ-Dampf wird anschließend über der Mittel- und Niederdruckturbine (MDT und NDT) bis auf einen Druck von 50-70 mbar entspannt, das dabei auf der Turbine erzeugte Drehmoment wird über einen Generator in elektrische Energie umgesetzt.

Der Abdampf am Ende der Niederdruckturbine kann teils bereits kleine Mengen (bis zu 10 %) Kondensat erhalten und wird im Kondensator gegen die Umgebung (entweder über einen Kühlturm oder mittels Frischwasserkühlung) kondensiert. Mit einer Kondensatpumpe wird das Kondensat zurück in den Speisewasserbehälter (SWB) gefördert. Dabei wird es ebenfalls durch

regenerative Vorwärmung mithilfe von angezapftem Dampf aus der Turbine in Heizkondensatoren vorgewärmt, sodass es im SWB bei 10-15 bar in flüssig gesättigtem Zustand vorliegt.

Thermodynamisch liegt der Energieerzeugung der Clausius-Rankine-Prozess zugrunde. Er besteht aus folgenden Schritten:

- Isentrope Kompression in der Speisewasserpumpe
- Isobare Wärmezufuhr (Verdampfung + Überhitzung) im Kessel
- Isentrope Entspannung in der Dampfturbine
- Isobare Wärmeabfuhr (Kondensation) im Kondensator

Das Verbrennungsabgas tritt mit ca. 300 °C aus dem Kessel aus und durchläuft anschließend mehrere Reinigungsschritte. In der Regel werden zunächst mit Hilfe eines Katalysators Stickoxide entfernt, anschließend wird das Rauchgas im Luftvorwärmer abgekühlt, wobei Verbrennungsluft vorgewärmt wird. Anschließend wird im Elektrofilter Staub und in einem Wäscher Schwefeloxid abgeschieden, ehe das Rauchgas an die Umgebung abgegeben wird.

Je nach Art und Feuchte der Kohle kann es zweckmäßig sein, diese vor der Verbrennung vorzutrocknen. Dies wird insbesondere bei Braunkohlen praktiziert. Stand der Technik ist eine Mahltrocknung, bei der 1100 °C heiße Rauchgase in die Mühle gesaugt werden, um die Kohle zu trocknen. Ein alternatives Verfahren ist die Trocknung in einer Wirbelschicht mithilfe von ND-Dampf. Dieses Verfahren wurde von RWE entwickelt [205] und am Standort Niederaußem pilotiert. Der Wirkungsgrad von Braunkohlekraftwerken lässt sich damit um ca. 4 %-Punkte von 43 % auf 47 % anheben und entspricht damit dem moderner Steinkohlekraftwerke.

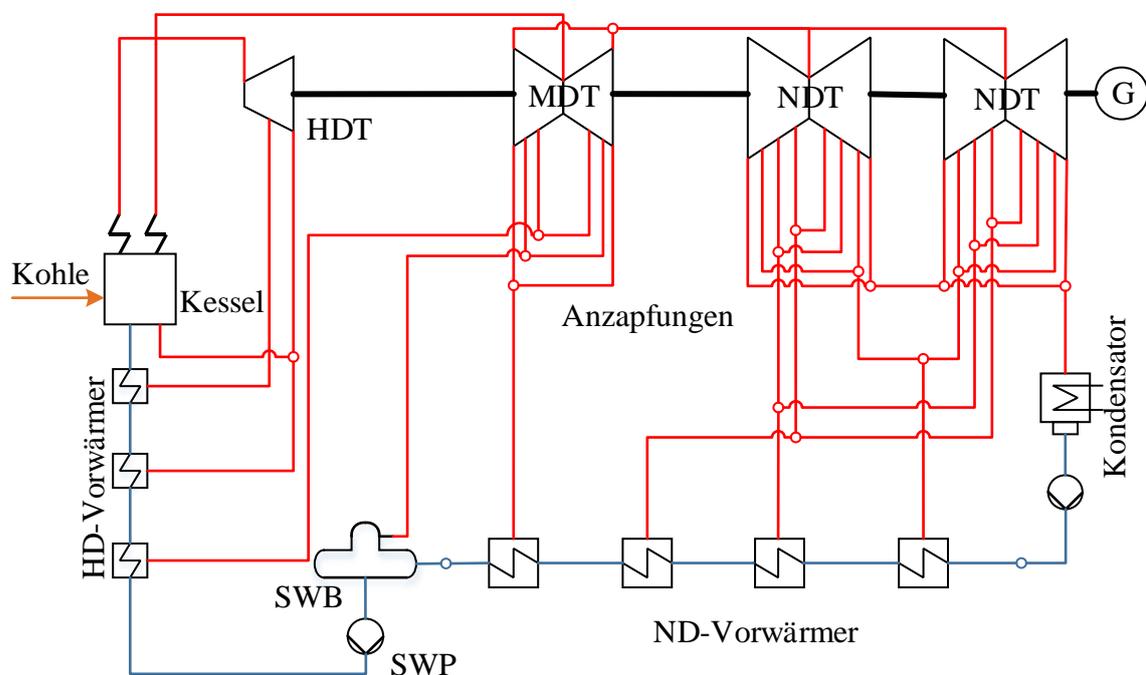


Abbildung 2.14: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Wasserdampfkreislaufes eines Kohlekraftwerks (Eigene Darstellung in Anlehnung an [234])

### 2.3.2 GUD-KRAFTWERKE

Im Gegensatz zu Kohlekraftwerken spricht man bei Gaskraftwerken von Gas- und ungefeuerten Dampfkraftwerken (GuD-Kraftwerken), weil der Dampfkraftprozess nicht durch direkte Feuerung, sondern mit der Abwärme einer Gasturbine betrieben wird. Als Standardliteratur zu diesen Kraftwerkssystemen seien die Bücher von Dolezal [72] und Kehlhofer [151] empfohlen, an die die folgenden Ausführungen angelehnt sind.

Das Verfahrensfließbild eines GuD-Kraftwerks ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Im Gasturbinenprozess wird Luft aus der Umgebung angesaugt und auf einen Druck von 10-15 bar verdichtet. In dieser verdichteten Luft wird in einer Brennkammer Erdgas verbrannt, sodass sich Rauchgastemperaturen von 1200-1500 °C ergeben. Dieses heiße Rauchgas wird dann über einer Turbine entspannt. Das dadurch erzeugte Drehmoment wird zum einen genutzt, um den auf der gleichen Welle platzierten Verdichter anzutreiben, zum anderen wird überschüssige Energie mittels eines Generators in Strom umgewandelt.

Das Abgas hat am Austritt aus der Gasturbine immer noch eine Temperatur von 500-600 °C, die in einem Wasserdampfprozess genutzt werden kann. Dazu wird die Wärme aus dem Rauchgas in einem Abhitzedampferzeuger (AHDE) auf einen Wasserdampfkreis übertragen. Im Vergleich zu Kohlekraftwerken sind die Drücke und Temperaturen moderater, bei Eindruckprozessen liegen die Frischdampfparameter meist bei <100 bar und 500 °C. Der Dampf wird über der Dampfturbine entspannt und zusätzlicher Strom erzeugt. Die elektrischen Leistungen von Gas- und Dampfturbine verhalten sich i.d.R. wie 2/3 zu 1/3.

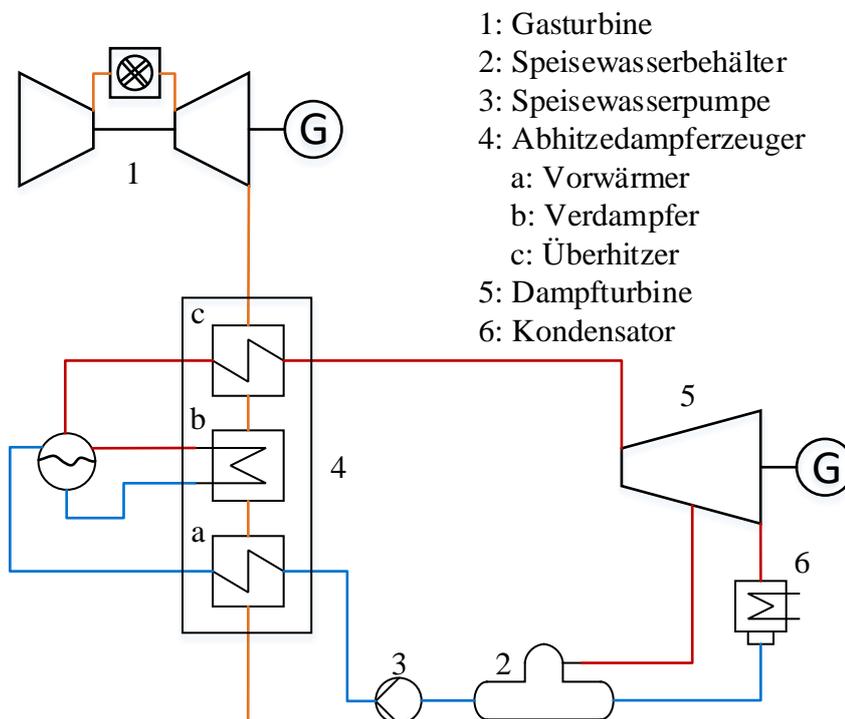


Abbildung 2.15: Vereinfachtes Verfahrensfließbild eines GuD-Kraftwerks (Eigene Darstellung in Anlehnung an [72])

Prozesse mit einer Druckstufe kommen meist bei kleineren Industriekraftwerken in Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) zum Einsatz. Bei größeren Anlagen werden Verdampfer auf zwei- oder drei Druckniveaus eingesetzt und man spricht von Zwei- oder Dreidruck-AHDEs. Die Begründung für dieses Vorgehen liegt im Q-T-Diagramm des AHDE. Das Rauchgas wird als

fühlbarer Wärmeträger konstant abgekühlt, Verdampfungsprozesse laufen jedoch bei konstanter Temperatur ab, somit ergibt sich für Verdampfer ein Pinchpunkt auf der Wassereintrittsseite, der für größere Massenströme zu größerer Exergiezerstörung führt. Dies lässt sich abmildern, indem die Verdampfung auf verschiedene Druckniveaus und damit auf verschiedene Temperaturen verteilt wird. Damit kann die Exergie im Rauchgas optimal genutzt werden. Moderne 3-Druck-GuD-Kraftwerke arbeiten z.T. mit nah- oder überkritischen Hochdruckdampfparametern und erreichen Wirkungsgrade von >60 %.

Im Gegensatz zu direkt gefeuerten Dampfkraftwerken wird in GuDs keine regenerative Speisewasservorwärmung eingesetzt. Diese dient in Dampfkraftwerken zur Erhöhung des Temperaturniveaus der mittleren Wärmezufuhr und damit des Wirkungsgrades. In GuD-Kraftwerken hätte dies aber zur Folge, dass das Rauchgas weniger weit abgekühlt werden kann, wodurch sich eine direkte Verschlechterung der Wärmenutzung und des Wirkungsgrades ergeben würde. Die Abgastemperatur im Kamin moderner GuD-Kraftwerke liegt zwischen 80 und 130 °C.

Um die Dampferzeugung und Flexibilität gegenüber dem reinen GuD-Betrieb zu erhöhen, kommen in vielen Industriekraftwerken Zusatzfeuerungen (ZF) zum Einsatz. Diese bestehen aus Gasbrennern, die im Rauchgaskanal zwischen Gasturbine und AHDE platziert werden können. Mit ihrer Hilfe kann zusätzliche Wärmeenergie ins Turbinenabgas eingebracht und dessen Temperatur angehoben werden. Da das Abgas der Gasturbine sehr sauerstoffreich ist ( $\lambda_{GT} > 2$ ), muss für die Zusatzfeuerung keine zusätzliche Verbrennungsluft eingesetzt werden. Die direkte Folge davon ist eine erhöhte Dampfproduktion im AHDE. Der Wirkungsgrad der Anlage geht durch den Einsatz von Zusatzfeuerung zurück, da die Nutzung der Wärmeenergie nur über der Dampfturbine verglichen mit der kombinierten Nutzung in Gasturbine und Dampfturbine wesentlich weniger effizient ist.

### 2.3.3 WÄRMEVERSORGUNG UND KRAFT-WÄRME-KOPPLUNG

Unter KWK versteht man die gleichzeitige Erzeugung von Strom und Wärme mit einer Erzeugungsanlage. Es gibt eine Vielzahl von möglichen Anlagenkonzeptionen zur Realisierung von KWK, einen guten Überblick bietet das Buch von Schaumann [217]. In dieser Arbeit ist nur die KWK in Dampfkraftwerken von Relevanz, daher soll sich die Betrachtung hier auf dieses Teilgebiet beschränken.

In Dampfkraftwerken erfolgt Wärmeauskopplung i.d.R. durch Abzweigen eines Dampfmassenstroms von der Turbine. Dabei ergeben sich drei Varianten, von denen jedoch nur die letzteren beiden praktiziert werden. Der Dampf kann entnommen werden:

- vor der Turbine: Eher unüblich
- durch Anzapfung zwischen Turbinenstufen: Entnahmeturbine
- nach Ende der Turbine: Gegendruckturbine

Die Entnahme-Variante hat dabei gegenüber der Gegendruckturbine den Vorteil, dass über einen weiten Bereich Wärmeleistung und elektrische Leistung relativ unabhängig voneinander eingestellt werden können. Dies ist möglich, da der Massenstrom der Entnahme z.B. über ein Regelventil eingestellt werden kann. Bei der Gegendruckturbine muss stets der komplette Dampfmassenstrom abgenommen werden. Trotz dieser geringeren Flexibilität sind gerade in der industriellen Praxis häufig Gegendruckturbinen im Einsatz. Dies ist mit den hohen Kosten für den zusätzlichen Turbinenteil nach der Entnahme sowie den zusätzlich nötigen Kondensator zu begründen. Wird die meiste Zeit ein Großteil des Dampfes entnommen, so kann es

ökonomischer sein, auf dieses Equipment zu verzichten und den im Gegendruckbetrieb manchmal überschüssigen Dampf mit Hilfskondensatoren zu behandeln oder zur Not über Dach zu entspannen.

Zur Nutzung des Dampfes ergeben sich ebenfalls zwei Varianten:

- Übertragung der Wärme auf ein anderes Wärmeträgermedium durch Heizkondensatoren
- Direkte Nutzung des Dampfes als Wärmeträgermedium

Erstere Variante wird häufig in der kommunalen Versorgung in Fernwärmenetzen verwendet. Über einen Heizkondensator wird das abgekühlte Wasser aus dem Netzzrücklauf wieder auf Vorlauftemperatur gebracht. Bei KWK-Anlagen zur Versorgung von Industriebetrieben ist zweite Variante häufiger anzutreffen. Der von der Turbine übernommene Dampf wird in ein Dampfnetz gespeist und erst am Wärmeverbraucher kondensiert. Dies hat zum einen den Vorteil, dass über die Verdampfungsenthalpie von  $>2000$  kJ/kg mit kleinen Massenströmen hohe Energiemengen transportiert werden können, zum anderen profitieren die Verbraucher von sehr guten Wärmeübergangskoeffizienten bei der Kondensation des Dampfes. Je nach Dampfdruck lassen sich verschiedene Beheizungstemperaturen realisieren und diese durch Drosselung auch einfach regeln. Um die Effizienz zu erhöhen, verfügen große Industriebetriebe über Dampfschienen auf mehreren Druckniveaus.

#### 2.3.4 SPEICHER UND FLEXIBILISIERUNG VON KRAFTWERKSSYSTEMEN

Solange nicht im großen Stil Speicher für elektrische Energie zur Verfügung stehen, obliegt es thermischen Kraftwerken, die schwankende Erzeugung aus EE und den gleichzeitig fluktuierenden Verbrauch elektrischer Energie in Einklang zu bringen. Dazu müssen die Kraftwerke ihre Leistung flexibel an die Anforderungen des Marktes anpassen. Man unterscheidet grundsätzlich folgende drei Aspekte der Kraftwerksflexibilität [50]:

- Laständerungsgeschwindigkeit in %-Nennleistung pro Min [%/min]
- Mindestlast (Geringste dauerhaft fahrbare Teillast)
- An-/Abfahrverhalten (beinhaltet Anfahr-, Abfahr- und Mindeststillstandszeiten)

Einen Überblick über die Flexibilität verschiedener Kraftwerkstypen bietet Tabelle 2.12. Hentschel et.al. [128] haben den ökonomischen Einfluss von Verbesserungen der Flexibilität in den verschiedenen Kategorien für verschiedene Kraftwerkstypen im deutschen Strommarkt untersucht. Für Kohlekraftwerke haben demzufolge die Mindestlast und die An- und Abfahrzeiten einen großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Betriebs, für GuD-Kraftwerke ist der Einfluss geringer, weil sie nur in begrenzten Zeiträumen überhaupt wirtschaftlich betrieben werden können. Allgemein ist der Einfluss der Laständerungsgeschwindigkeit im stündlich aufgelösten Strommarkt sehr gering, da fast alle Kraftwerke binnen Stundenfrist beliebige Lastpunkte anfahren können. Hier ist ein Blick auf Regenergie und Intraday-Märkte von Nöten, um die Ökonomie von Flexibilisierungsmaßnahmen bewerten zu können.

*Tabelle 2.12: Übersicht über die Flexibilität verschiedener Kraftwerkstypen nach dem Stand der Technik; Daten aus [50], einige Werte angepasst*

	<b>Steinkohle</b>	<b>Braunkohle</b>	<b>GuD</b>	<b>Gasturbine</b>
<b>Wirkungsgrade</b>	42 – 47 %	38 – 43 %	55 – 61 %	34 – 40 %
<b>Anfahrdauer nach Stillstand in h</b>				
<b>Heißstart (&lt;8h)</b>	1 – 3	2 – 6	0,5 – 1	<0,1
<b>Warmstart(8-48 h)</b>	3 – 10	4 – 10	1 – 2	<0,1
<b>Kaltstart (&gt;48h)</b>	4 – 10	6 – 10	2 – 4	<0,1
<b>Mindestlast (ein Block)</b>				
<b>In % der Nennlast</b>	20 – 40	40 – 60	30 – 50	20 – 50
<b>Laständerungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Lastbereichs</b>				
<b>Laständerungsrate in %/min</b>	1,5 – 6	1 – 4	2 – 8	8 – 15
<b>Lastbereich in %</b>	40 – 100	50 – 100	40 – 100	40 – 100

### **Laständerungsgeschwindigkeit**

Unter der Laständerungsgeschwindigkeit versteht man die im Hauptbetriebsbereich dauerhaft erreichbaren Laständerungsraten der Anlage. Sie sind zum einen durch Druck- und Temperaturwechselbeanspruchung von Bauteilen limitiert, zum anderen auch durch die Regelgüte der Anlage, da diese durch zu schnelle Laständerung in einen instabilen Zustand kommen kann. Beiden Limitierungen lässt sich mit softwaregestützten Methoden beikommen. So können Temperaturraten an Bauteilen erfasst und deren tatsächlicher Lebensdauerverbrauch online berechnet werden. Dies ermöglicht ein Ausreizen der Potenziale gegenüber den mit großen Sicherheiten berechneten zulässigen Rampen aus Normen. Die Regelstabilität lässt sich mittels fortschrittlicher Regelungsmethoden erheblich verbessern, wie Hentschel eindrucksvoll zeigt [127, 129].

Speicher können ebenfalls eingesetzt werden, um die Laständerungsgeschwindigkeit von Kraftwerken zu verbessern. Sie entkoppeln dabei für begrenzte Zeit trägere Kraftwerkskomponenten von weniger trägen. In Dampfkraftwerken ist der Dampferzeuger in der Regel träger als die Dampfturbine, wodurch sich Ansatzpunkte für Speicher an den Schnittstellen zwischen beiden Komponenten ergeben. Vielversprechend ist dabei weniger der Frischdampfgebiet, da Speicher dort sehr hohen Anforderungen genügen müssten, als vielmehr die Anzapfungen. Durch Schließen dieser lässt sich die Turbinenlast kurzfristig um ca. 10 % erhöhen. Damit die Speisewassertemperatur konstant gehalten werden kann, muss die Wärme zur Speisewasservorwärmung dann durch Speicher bereitgestellt werden. Mit dem Speisewasser- und dem Kondensatbehälter sind in jedem Kraftwerk bereits zwei Speicher vorhanden, die im „Peak-Power“-Konzept von Alstom Boiler Deutschland um zusätzliche Kapazitäten erweitert werden. So können die ND-Vorwärmer für einige Minuten außer Betrieb genommen werden um Lastwechsel zu unterstützen. Ein Konzept von Richter schlägt das Gleiche für die HD-Vorwärmer vor. Hier kommt ein Ruths-Speicher zum Einsatz [199].

### **Mindestlast**

Die Mindestlast ist definiert als die geringste Last, in der eine Anlage über längere Zeit stabil betrieben werden kann. Sie wird bei Kraftwerken häufig durch die Feuerung vorgegeben. Stationäre Gasturbinen können in der Regel bei 40-50 % ihrer Nennleistung betrieben werden, kleinere Aeroderivate auch darunter. Problem ist hier meist die Einhaltung von Abgasgrenzwerten. Bei Kohlestaufierungen wird die Flammenstabilität ab ca. 40 % der Nennleistung problematisch. Da sich in den letzten Jahren große ökonomische Triebkräfte ergeben haben, die Mindestlasten in Zeiten niedriger oder gar negativer Strompreise abzusenken, wurden hier beträchtliche Fortschritte erzielt. Durch Anpassungen in der Brennerkonfiguration und im Brennerdesign sind heute in den meisten Steinkohlekraftwerken Werte von 10-20 % möglich. Bei Braunkohlekraftwerken bleibt das Thema aufgrund der ungünstigeren Konfiguration der Mahltrocknung weiter problematisch.

Entsprechend der wirtschaftlichen Tragweite wurden einige Ansätze vorgestellt, Wärmeenergie auf Frischdampfniveau während Phasen niedriger Strompreise zwischen zu speichern und später wieder in den Kraftwerksprozess zurück zu speisen (z.B. [12, 194, 243, 257]). All diesen Ansätzen gemein ist die Problematik, dass, um die Kraftwerksmindestlast wirksam abzusenken, hohe Leistungen von teils mehreren hundert MW über längere Zeiträume gespeichert werden müssen, was zu enormen Speichergrößen führt. Auf der anderen Seite stehen relativ überschaubare Gegenwerte an vermiedenen negativen Deckungsbeiträgen bzw. an Brennstoffersparnis.

### **An-/Abfahrverhalten**

Der dritte relevante Flexibilitätsaspekt sind An- und Abfahrzeiten sowie Mindeststillstandzeiten zum nächsten Anfahrvorgang. Meist hängen die Kosten dieser Vorgänge ebenfalls eng mit den Zeiten zusammen, da lange Haltezeiten in Anfahrpunkten auch zu hohen (Hilfs-)Brennstoffverbräuchen führen [73, 262]. Definiert sind Anfahrzeiten häufig durch Temperaturgradienten in dickwandigen Bauteilen, etwa im Hochdruckteil des Wasserdampfkreislaufs.

Potenziell besteht eine direkte Konkurrenz zwischen der Flexibilität durch schnelle An- und Abfahrvorgänge und der durch niedrige Mindestlasten. Beide Maßnahmen sind geeignet, die Auswirkungen niedriger oder negativer Deckungsbeiträge in Phasen geringer Strompreise (etwa Starkwindphasen oder Wochenenden) ökonomisch abzufangen.

Durch den hohen ökonomischen Druck wurden auch hier in den letzten Jahren drastische Verbesserungen erreicht. Insbesondere bietet sich auch hier der intelligente Einsatz von Speichern an, um entweder besonders beanspruchte Bauteile zu entlasten oder von unzulässigen Gradienten zu entkoppeln oder um Warmhaltungen kritischer Bauteile zu erreichen und damit schnelles Wiederanfahren zu ermöglichen. Eine Besonderheit stellen GuD-Kraftwerke dar, da bei diesem Kraftwerkstyp ein sehr dynamischer Teil (Gasturbine) mit einem hinsichtlich Anfahrten trägen Teil, nämlich dem Wasserdampfkreis kombiniert wird. Eine zeitweilige Entkopplung kann entweder über einen Bypasskamin [72] oder über einen vom Autor vorgeschlagenen, innovativen Speicher [20, 22] erfolgen.

### **Flexibilität von KWK-Anlagen**

Eine Besonderheit hinsichtlich der flexiblen Betriebsweise stellen KWK-Anlagen dar. Sie stehen nicht nur vor der Herausforderung, möglichst ökonomisch am Strommarkt zu agieren, sondern müssen zusätzlich meist vertraglich garantierte Wärmemengen liefern. Dass dies eine

flexible Fahrweise nicht zwangsläufig ausschließen muss, zeigt Kahlert in seiner Dissertation [144]. Dabei arbeitet er insbesondere Potenziale im Bereich der Intraday- und Regelleistungsmärkte heraus. In Bezug auf den normalen Spotmarkt bleiben KWK-Anlagen alleingestellt jedoch relativ unflexibel, da Stillstände aufgrund von Wärme-Lieferverpflichtungen nicht möglich sind. Abhilfe kann die aktive Zuhilfenahme von Heizkesseln, die in der Regel als Besicherungssystem vorhanden sind, schaffen. Auch der Einsatz von großskaligen Speichern an der Schnittstelle zum Wärmeverbraucher kann hier Abhilfe schaffen. Zu diesem Thema liegen zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen vor. Besonders erwähnenswert sind die Arbeiten an der TU Berlin, z.B. [11, 57, 58, 153]. In der Praxis wurden insbesondere in kommunalen Fernwärmenetzen bereits zahlreiche Speicher mit diesem Hintergrund installiert, z.B. [175, 179, 238].

Abbildung 2.16 gibt einen Überblick über die Betriebsbereiche, die in einer KWK-Anlage mit und ohne zusätzliches Equipment erreicht werden können. Das orange KWK-Kennfeld ist typisch für eine KWK-GuD-Anlage mit Entnahmekondensationsturbine. Für jeden Feuerungslastpunkt ergibt sich eine Kurve, auf der elektrische und thermische Leistung zueinander eingestellt werden können. Wird ein Heizkessel mit in die Fahrweise einbezogen, so kann durch gleichzeitigen Betrieb das Kennfeld bei gleichbleibender elektrischer Last zu höheren thermischen Lasten erweitert werden. Gleichzeitig können durch alleinigen Betrieb des Heizkessels Betriebspunkte auf der x-Achse angefahren werden.

Ein Wärmespeicher im Bereich der Schnittstelle mit dem Wärmeverbraucher, also hinter der Dampfturbine wirkt im Ausspeichermodus wie ein Heizkessel, kann also den gleichen Betriebsbereich abdecken. Zusätzlich kann durch Einspeichern das Kennfeld nach links hin zu geringeren Wärmelasten erweitert werden. Anders wirkt ein Speicher vor der Dampfturbine. Dieser ermöglicht im Einspeicherbetrieb eine Reduktion sowohl der elektrischen als auch der thermischen Last, im Ausspeicherbetrieb kann die elektrische Leistung durch Überlast der Dampfturbine sogar in begrenztem Rahmen erhöht werden. Genaue Kennfelder hängen von Typ und Positionierung des Speichers sowie vom fahrbaren Lastband der Dampfturbine ab.

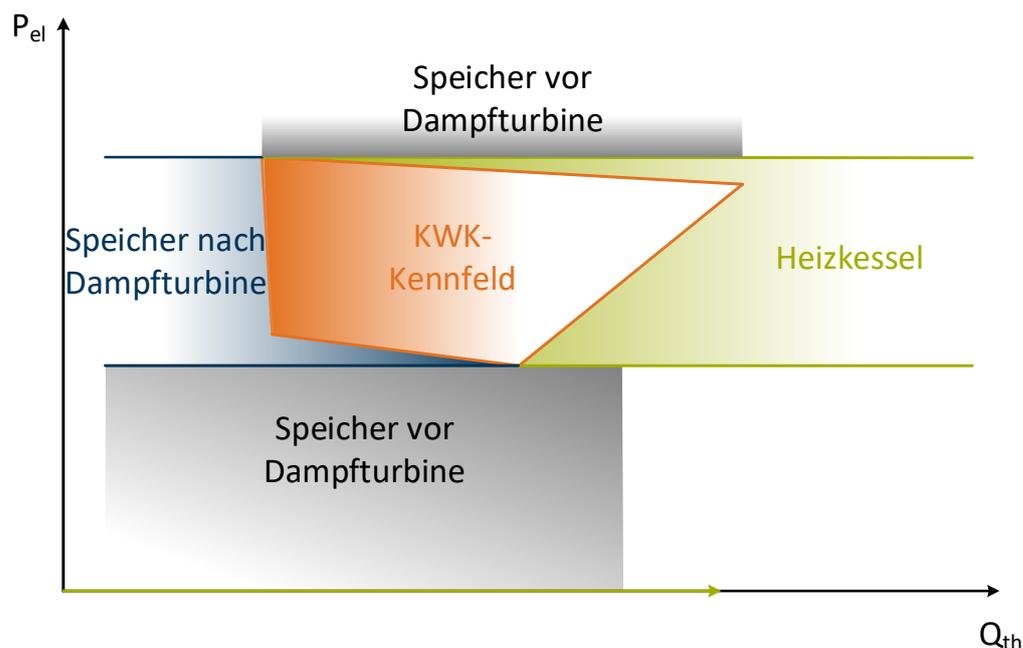


Abbildung 2.16: Betriebsfelder eines KWK-Systems mit Heizkesselbetrieb und Speichereinsatz; eigene Darstellung aus [23]

## 2.4 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG

Um das Potenzial einer Technologie abschätzen zu können, ist es unerlässlich, deren Wirtschaftlichkeit zu analysieren. Da sich die in dieser Arbeit untersuchten Speicher in einem Stadium der Konzeptionierung befinden, sind wirtschaftliche Analysen naturgemäß mit Unsicherheiten behaftet.

### 2.4.1 METHODEN

Die in dieser Arbeit angewendeten Methoden zur Bewertung der Wirtschaftlichkeit des Speichereinsatzes sind im Wesentlichen der VDI-Richtlinie 6025 [34] entnommen. Die zugrunde liegenden Berechnungsmethoden werden dort im Detail erläutert. Hier sollen nur Aspekte, die für das Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind, wiedergegeben werden.

Auf der Kostenseite werden vier Zahlungsarten unterschieden:

- Kapitalgebundene Zahlungen für Investitionen und Instandsetzung
- Verbrauchsgebundene Zahlungen für alle verbrauchten Güter wie Brennstoff oder elektrische Energie
- Betriebsgebundene Zahlungen für Betrieb und Wartung (können auch prozentual aus Investkosten abgeschätzt werden)
- Sonstige Zahlungen z.B. für Steuern und Versicherungen

Auf der Erlösseite werden Zahlungen für den Verkauf der produzierten Güter (z.B. Strom und Wärme) angesetzt. Zusätzlich können Liquidierungserlöse am Ende der Berechnungsperiode anfallen. Darüber hinaus können die Erlöse auch in eingesparten verbrauchs- oder betriebsgebundenen Zahlungen bestehen. Die Erlöse werden dann durch Vergleich dieser mit und ohne Investition errechnet.

Je nach Länge des Betrachtungszeitraumes ist es zweckmäßig, Inflation oder Kostensteigerungen durch einen Zahlungsänderungssatz  $j$  abzubilden. Zahlungen in der nachfolgenden Periode (üblicherweise im nachfolgenden Jahr) sind damit um den Prozentsatz  $j$  höher als Zahlungen in der aktuellen Periode:

$$Z_{t+1} = Z_t \cdot (1 + j) \quad (2.39)$$

Zu unterscheiden ist dieser Zahlungsänderungssatz vom Kalkulationszinsfuß  $i$ . Dieser kann als Vergleichszins interpretiert werden und repräsentiert den entgangenen Zins, der durch die Bindung des Kapitals durch die Investition entsteht. Wird das Projekt statt mit Eigen- mit Fremdkapital finanziert, so entspricht der Kalkulationszinsfuß dem Zinssatz des Fremdkapitals.

Um Ein- und Auszahlungen zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$  miteinander verrechnen zu können, kommt die Kapitalwertmethode zum Einsatz. Dabei werden alle Zahlungen auf einen Referenzzeitpunkt  $t_0$  auf- oder abgezinst. Der Kapitalwert  $K$  einer Zahlung  $Z$  kann folgendermaßen berechnet werden:

$$K_t = \frac{Z_t}{(1 + i)^{t-t_0}} \quad (2.40)$$

Der Kapitalwert der gesamten Investition ergibt sich aus der Summe der Kapitalwerte aller mit der Investition in Zusammenhang stehenden Zahlungen:

$$K = \sum_{t=0}^N K_t \quad (2.41)$$

Eine Möglichkeit zur Bewertung von Investitionen ist der Vergleich ihrer Kapitalwerte nach einem festgelegten Zeitraum, wobei ein festgelegter Kalkulationszinsfuß  $i$  zugrunde gelegt wird. Die „beste“ Investition ist in diesem Fall die mit dem höchsten Kapitalwert.

Falls in der Hauptsache eine große Investition am Anfang des Betrachtungszeitraums bewertet wird, kann auch die Kapitalrücklaufzeit berechnet werden. Dies ist die Anzahl der Betrachtungsperioden (meist Jahre), bei der der Kapitalwert gleich null wird, d.h. bei der die Auszahlungen durch die Einkünfte gedeckt sind. Auch hier wird der Kalkulationszinsfuß als fest angenommen. Je kürzer die Rücklaufzeit, desto wirtschaftlicher ist die Investition. Zusätzlich bildet die Rücklaufzeit ein gutes Maß für das Risiko einer Investition. Da sich Marktbedingungen in der Zukunft verändern können, steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Annahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nicht uneingeschränkt gültig sind mit der Laufzeit der Investition.

In Unternehmen sind Investitionsbudgets in aller Regel begrenzt. Es stellt sich folglich die Frage, wie das verfügbare Kapital am besten eingesetzt werden kann. Sowohl die Kapitalwertmethode als auch die Kapitalrücklaufzeit liefern darauf nur bedingt zufriedenstellende Antworten, da das eingesetzte Kapital nur indirekt in die Berechnung eingeht. Abhilfe schafft die interne Zinsfußmethode. Hierbei wird der durch die Investition erreichte Kalkulationszinsfuß  $i$  nicht vorgegeben, sondern berechnet, indem er so variiert wird, dass der Kapitalwert am Ende des vorgegebenen Betrachtungszeitraums zu Null wird. Damit lässt sich die Rentabilität kleiner und großer Investitionen direkt vergleichen. Diese Methode wird daher auch in dieser Arbeit angewendet.

Alle Methoden haben individuelle Vor- und Nachteile. In der Praxis werden stets mindestens zwei der genannten Methoden angewendet.

Die VDI-Norm 6025 [34] enthält auch eine Formel zur Berechnung der Wärmegestehungskosten. Dies sind die Kosten, für die das Produkt Wärme über den gesamten betrachteten Zeitraum mindestens verkauft werden muss, um die Wirtschaftlichkeitsziele der Investition zu erreichen. Zur Berechnung wird der Betrachtungszeitraum ebenso wie der Kalkulationszinsfuß festgelegt. Vereinfachend wird der Zahlungsänderungssatz  $j=0$  gesetzt, d.h. Inflation und andere Preissteigerungen werden nicht berücksichtigt. Für den Wärmepreis ergibt sich damit:

$$C_{W\ddot{a}rme} = \left( \sum_{t=0}^N \frac{Z_t}{(1+i)^{t-t_0}} \right) \cdot \frac{i}{Q_a \cdot (1 - (1+i)^{-N})} \quad (2.42)$$

Wobei  $Q_a$  den jährlichen Wärmeverbrauch in kWh darstellt.

## 2.4.2 STROM- UND WÄRMEMARKT IN DEUTSCHLAND

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Betrachtungen zur bisherigen und zukünftigen Entwicklung des Strommarktes in Deutschland im Zuge der Energiewende. Eine am Lehrstuhl angefertigte Analyse zum Ist-Stand (2014) unter besonderer Beachtung der für Kraftwerksflexibilität relevanten Aspekte findet sich in [50]. Der Blumenstrauß der in die Zukunft blickenden Studien ist ebenso breit und bunt wie deren Ergebnisse. Der geneigte Leser möge an dieser Stelle selbst auswählen, welcher „Wahrheit“ er gerne glauben schenken will.

Fakt ist, dass der freie Markt in der Stromerzeugung durch die EEG-Subventionen weitestgehend ausgehebelt ist, gleichzeitig aber die CO<sub>2</sub>-Emission kaum wirkungsvoll gesenkt wurden, ganz wie von Sinn et.al. vor gut zehn Jahren prognostiziert [233].

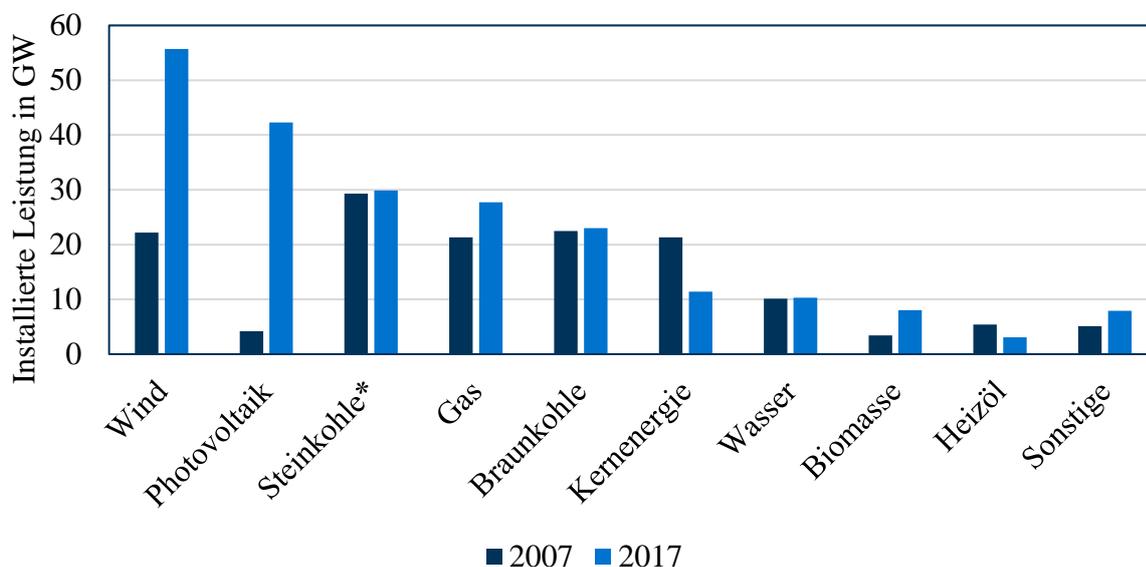


Abbildung 2.17: Installierte Kraftwerksleistung in Deutschland im 10-Jahres-Vergleich. Die installierte EE-Kapazität hat sich von knapp 40 auf 100 GW fast verdreifacht und hat damit die leicht rückläufige konventionelle Kapazität von 95 GW in 2017 überholt, Datenquelle: [6, 239]

In Folge der EEG-Förderung [48] kam es in den vergangenen Jahren zu einem starken Zubau von Wind, Solar und Biomasse basierten Stromerzeugungskapazitäten (vgl. Abbildung 2.17). Dies führte zu massiven Überkapazitäten im Strommarkt und damit in direkter Folge zu fallenden Börsenstrompreisen in den Jahren bis einschließlich 2016. Diese wirtschaftliche Lage zwang Kraftwerksbetreiber insbesondere Gas- und Steinkohlekraftwerke stillzulegen oder zur Stilllegung anzumelden, wodurch es zu einer Ausdünnung des Marktes und seit 2017 wieder zu steigenden Strompreisen kommt (vgl. Abbildung 2.18 und Abbildung 2.19).

Neben der absoluten Höhe der Strompreise ist auch deren Schwankungsbreite relevant. Vor der Energiewende war diese vor allem durch einen Tag/Nacht-Zyklus gekennzeichnet. Mittlerweile fällt der Zeitpunkt der höchsten PV-Erzeugung um die Mittagszeit mit dem höchsten Verbrauch zusammen, sodass kein ausgeprägter Tageszyklus mehr vorliegt. Dadurch und durch steigende Flexibilität des Kraftwerksparks erklären sich die sinkenden Standardabweichungen der Preise in 2013-2016 (vgl. Abbildung 2.19). In den letzten Jahren wird der Preis zunehmend von den Wetterverhältnissen bestimmt. Mit steigender Windenergie-Kapazität treten in Phasen mit kräftigem Wind durchaus länger andauernde Tiefpreisphasen insbesondere an Wochenenden auf [50]. Die regional verteilte Windenergieerzeugung weist dabei beträchtliche Gleichzeitigkeiten auf [51]. Dieses Bild spiegelt sich auch in den geordneten Jahresdauerlinien in Abbildung 2.18 wieder, die Linie von 2017 weist eine höhere Steigung auf als die Linien der Jahre zuvor. Es kann erwartet werden, dass dieser Trend sich in Zukunft fortsetzt und verschärft.

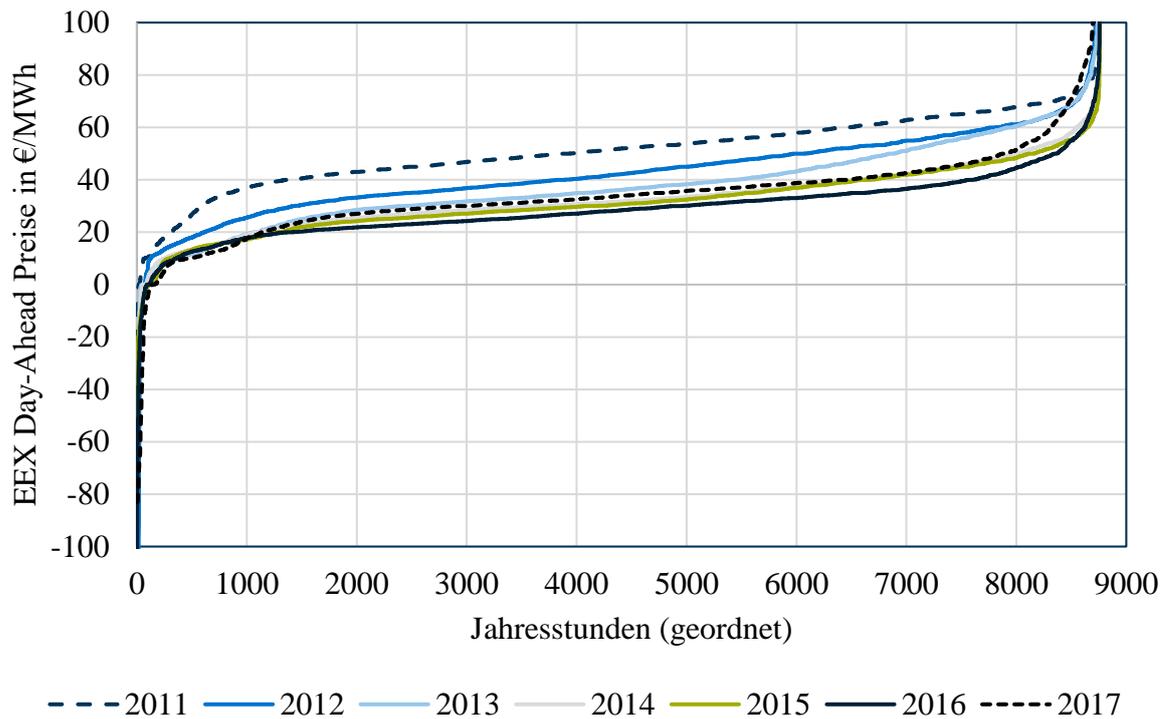


Abbildung 2.18: Geordnete Jahredauerlinien der EEX-Börsenstrompreise in Deutschland. Datenquelle SMARD [45], eigene Darstellung

Auf der Kundenseite fallen neben dem Börsenpreis noch Transport- und Netzkosten sowie Steuern und Abgaben an. Mittlere Industriestrompreise sind in Abbildung 2.20 dargestellt und lagen im Jahr 2017 zwischen 60 und 70 €/MWh. Energieintensive Industrien können von zusätzlichen Vorteilen profitieren und durchaus Preise unter 60 €/MWh realisieren.

Mit gut 1300 TWh ist der Wärmemarkt in Deutschland mehr als doppelt so groß wie der Strommarkt [39], etwa 130 TWh davon stammen aus KWK-Anlagen [43]. Von diesen werden wiederum gut 80 % aus Erdgas bereitgestellt [43]. Erdgas kann somit als wichtigster Primärenergieträger zur Wärmebereitstellung in KWK angesehen werden. Industriegaspreise finden sich ebenfalls in Abbildung 2.20. Sie liegen mit 25-35 €/MWh bei rund 1/3 der Strompreise. Der Wirkungsgrad der Umwandlung von Gas in Wärme kann mit 90 – 95 % angesetzt werden [81].

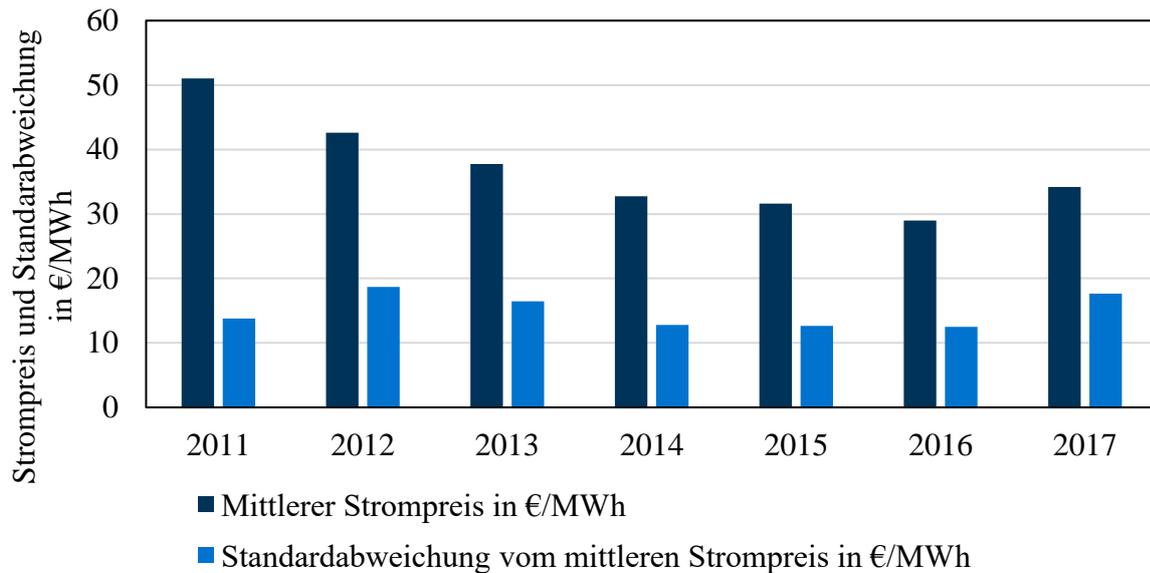


Abbildung 2.19: Mittlere Börsenstrompreise und Standardabweichung von diesem. Datenquelle SMARD [45], eigene Darstellung

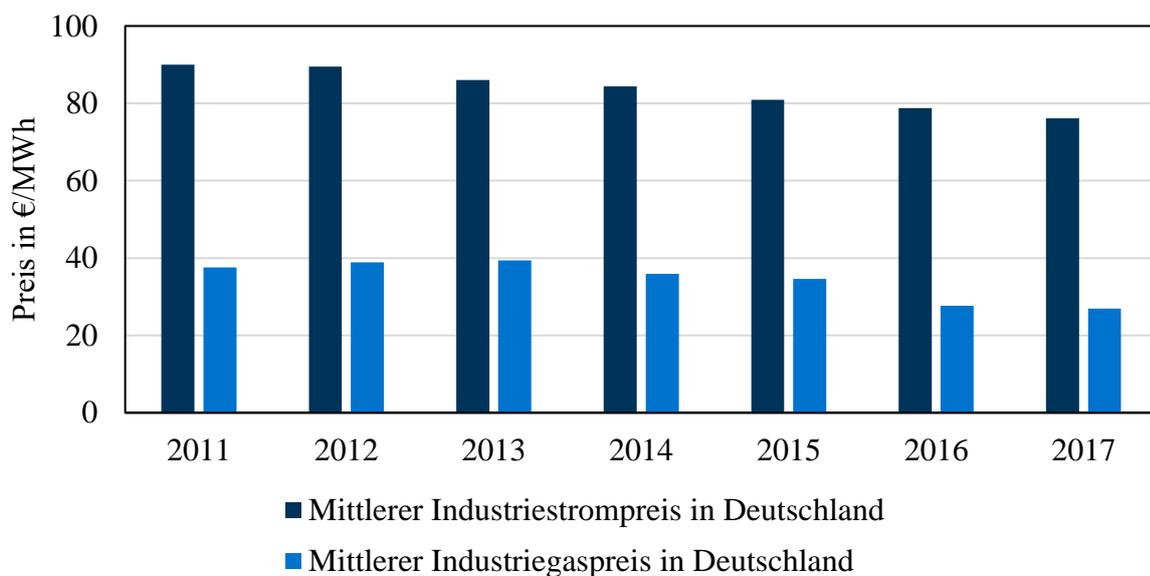


Abbildung 2.20: Mittlere Industriepreise für Strom (Datenquelle: [90]) und Gas (Datenquelle: [46]) in Deutschland. Die Preise sind ohne Steuern und Abgaben angegeben. Da energieintensive Verbraucher diese jedoch meist nur in geringem Umfang zahlen und zusätzlich oft von Rabatten bei den Netzentgelten profitieren, können die Daten als reale Preise angesehen werden.

Erdgas wird ähnlich wie Strom in verschiedenen Produkten börslich an der EEX gehandelt [80]. Die mittleren Grenzübergangpreise werden monatlich vom Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle veröffentlicht [44]. Die Jahresmittelwerte der letzten Jahre sind in Abbildung 2.21 dargestellt.

Für das bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe freigesetzte CO<sub>2</sub> müssen Emissionszertifikate nachgewiesen werden. Diese werden ebenfalls über die EEX börslich gehandelt [78]. Die historische Entwicklung der mittleren Preise ist in Abbildung 2.22

dargestellt. Nachdem die Preise lange Zeit mit 3-7 €/t fast unerheblich waren, haben sie in 2018 kräftig angezogen.

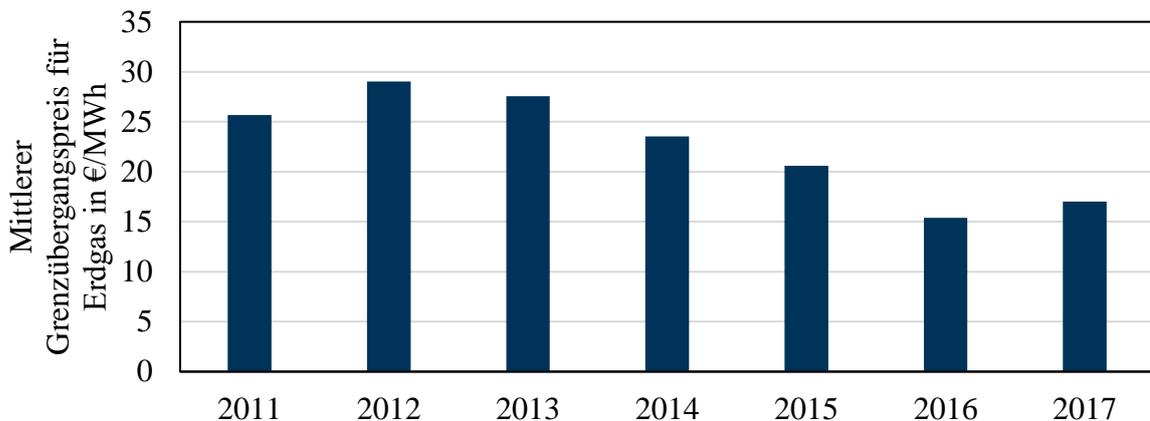


Abbildung 2.21: Mittlere Erdgas Grenzübergangspreise, Datenquelle [44]

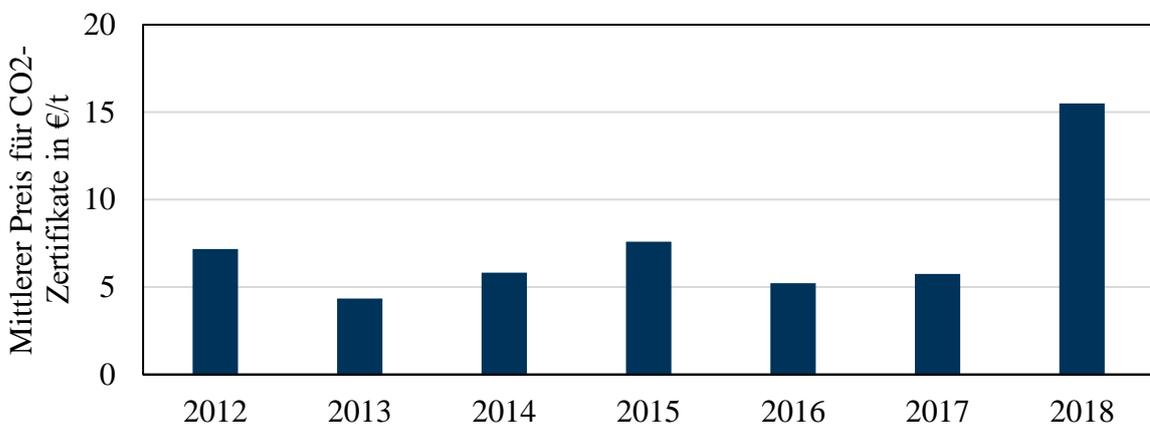


Abbildung 2.22: Historische Entwicklung der Jahresmittelwerte der CO<sub>2</sub>-Zertifikatspreise in der dritten Handelsperiode (2012-2020). Eigene Darstellung, Datenquelle [79]

Für diese Arbeit werden Preise aus dem Jahr 2017 verwendet. Erdgas- und CO<sub>2</sub>-Preis werden als Jahresmittelwert (17,02 €/MWh und 5,75 €/t) angesetzt, der Strompreis wird als Börsenstrompreis in stündlicher Auflösung verwendet. Steuern und Abgaben werden im Rahmen dieser Arbeit ausgeblendet, da sie wenig transparent sind und je nach individuellen Regelungen Baujahr der Anlagen und Abnahmemengen variieren. Für die tatsächliche Wirtschaftlichkeit einer Anlage sind sie freilich einer der entscheidenden Faktoren, für den hier angestrebten grundsätzlichen technoökonomischen Vergleich verschiedener Systeme erscheint der Verzicht auf den regulatorischen Rahmen jedoch sinnvoll.

### 2.4.3 EINSATZPLANUNG UND ERLÖSERMITTLUNG

Können mehrere Erzeuger oder externe Quellen zur Deckung eines Strom- oder Wärmebedarfs herangezogen werden, so ergibt sich automatisch ein Optimierungsproblem, dessen Zielfunktion in der Minimierung der Kosten bzw. der Maximierung der Erlöse liegt. Für die Lösung dieses Economic-Dispatch-Problems gibt es eine Vielzahl von Ansätzen [145]. In der Vergangenheit oder für einfache Problemstellungen werden häufig heuristische Verfahren angewendet (z.B. [33, 128, 145]). In der industriellen Praxis sind solche einfachen Methoden vor allem in der Wärmeversorgung auch heute noch weit verbreitet.

Relativ neu sind statistische oder stochastische Methoden wie neuronale Netze oder genetische Algorithmen, häufig in Kombination mit Fuzzy-Logic (z.B. [3, 52, 76, 164]). Hauptsächlich im wissenschaftlichen Bereich kommt auch nichtlineare Optimierung zum Einsatz. Die Lösung nichtlinearer Probleme ist jedoch mathematisch anspruchsvoll, weswegen die maximale Anzahl von Variablen und Nebenbedingungen auf einige tausend beschränkt bleibt. [49, 58, 145] Wichtigstes kommerzielles Softwarepaket zur Lösung nichtlinearer Probleme ist GAMS [98].

Effizienter lassen sich lineare Probleme lösen. Dabei wird das Optimierungsproblem in Form mehrerer linearer Gleichungen dargestellt (Lineare Programmierung (LP)). Dazu müssen in der Praxis häufig nichtlineare Probleme vereinfacht (linearisiert) werden, was i.d.R. mit einem Verlust an Modellgenauigkeit einhergeht. Die entstehenden linearen Gleichungen haben den Vorteil, nur ein globales Optimum zu besitzen, was die Komplexität der Lösung gegenüber nichtlinearen Modellen drastisch verringert [145]. Einer der leistungsfähigsten Algorithmen zur Lösung von LP-Problemen ist der Simplex-Algorithmus, der sich an den Kanten des vom LP-Problem aufgespannten Polyeders zur optimalen Lösung entlang arbeitet. Eine alternative Methode ist die sog. Innere-Punkte-Methode. Heute ist es mit diesen Methoden und weiteren, teils vorgeschalteten Verfahren möglich, Optimierungsprobleme mit mehr als einer Milliarde Variablen und Nebenbedingungen zu lösen [36].

Der wesentliche Nachteil der LP liegt darin, dass alle Variablen kontinuierlich vorliegen müssen. Das Beschreiben diskreter Anlagenzustände (wie z.B. Abschalten, Anfahren, etc.) oder die abschnittsweise Linearisierung stark nichtlinearer Zusammenhänge ist mit reinen LP-Verfahren nicht möglich [145]. Abhilfe schafft das Einfügen diskreter, ganzzahliger Variablen. Aus der LP wird somit die Gemischt-Ganzzahlig-Lineare-Programmierung (GGLP). Die folgenden Ausführungen zur GGLP sind an Kallrath [145] angelehnt und können dort detaillierter nachgeschlagen werden.

### Gemischt-Ganzzahlig-Lineare-Optimierung

Allgemein kann ein GGLP-Optimierungsproblem folgendermaßen definiert werden:

$$\min \left\{ \begin{array}{l} f(x, y) \\ g(x, y) \end{array} \middle| \begin{array}{l} h: X \times V \rightarrow \mathbb{R}^{n_e} \quad x \in X \subseteq \mathbb{R}^{n_c} \\ g: X \times V \rightarrow \mathbb{Z}^{n_i} \quad y \in V \subseteq \mathbb{Z}^{n_d} \end{array} \right\} \quad (2.43)$$

Wobei  $x = (x_1, \dots, x_{n_c})$  und  $y = (y_1, \dots, y_{n_d})$  gegebene Vektoren mit  $n_c$  kontinuierlichen und  $n_d$  ganzzahligen Variablen sind. Diese bilden die Teilmengen  $X$  und  $V$ . Die Zielfunktion  $f(x, y)$  sowie die  $n_e$  Gleichungsbedingungen  $h(x, y)$  und  $n_i$  Ungleichungsbedingungen  $g(x, y)$  müssen dabei linear sein. Bei einem GGLP sind zudem  $n_c$  und  $n_d$  jeweils  $> 0$ .

Das Optimierungsproblem besteht damit immer aus einer (beliebig komplexen) Zielfunktion sowie weiteren Gleichungen oder Ungleichungen, welche als Nebenbedingungen den zulässigen Wertebereich der Zielfunktion einschränken. Bei der Lösung von Economic-Dispatch Problemen, wie sie in dieser Arbeit thematisiert werden, beschreibt die Zielfunktion in der Regel die Kosten und Erlöse der Erzeugung von Strom- und Wärme [240]:

$$f(x, y) = \sum a_i \cdot x_i + \sum b_i \cdot y_i \quad (2.44)$$

z.B.:  $f(x, y) = C_{\text{brennstoff}} \cdot x + C_{\text{Hilfsenergie}} \cdot x - C_{\text{Strom}} \cdot x + C_{\text{Start}} \cdot y + \dots$

Eine typische Ungleichheitsnebenbedingung ist z.B. die Anforderung der Deckung des Wärmebedarfs:

$$Q_{\text{Bedarf}} \leq \sum a_{\text{Erzeuger},i} \cdot x_i + \sum b_{\text{Erzeuger},i} \cdot y_i \quad (2.45)$$

Wenn keine frei verwendbare Wärmesenke (Hilfskondensator/Kühler/über Dach) zur Verfügung steht, muss die Nebenbedingung als Gleichung formuliert werden. Die linearisierte Charakteristik einzelner Komponenten wird ebenfalls in Nebenbedingungen abgebildet.

Die Optimierung über Zeiträume wird erreicht, indem alle Variablen  $x_i, y_i$  an jedem diskretisierten Zeitpunkt  $t$  als eigene Optimierungsvariable aufgelöst werden. Die Gesamtzahl der Variablen ergibt sich folglich zu:

$$n_{c,ges} = n_c \cdot n_{t_p} \text{ und } n_{d,ges} = n_d \cdot n_{t_p} \quad (2.46)$$

Die Optimierung über Zeiträume wird in der Regel rollierend ausgeführt, d.h. es wird eine optimale Lösung für eine Prognosezeit  $t_p$  berechnet, diese wird jedoch nicht in vollem Umfang übernommen, sondern lediglich die Zeitschritte  $t_{\bar{t}}$ . Üblich ist z.B. die Übernahme der Lösung nur der ersten Stunde. Anschließend wird ab dem folgenden Zeitschritt  $t_{\bar{t}} + 1$  wiederum die optimale Lösung für  $t_p$  berechnet, für  $t_{\bar{t}}$  übernommen usw..

Um das in Gleichung (2.43) formulierte GGLP-Optimierungsproblem zu lösen, stehen verschiedene kommerzielle Solver zur Verfügung. Die bekanntesten und am weitesten entwickelten sind Gurobi [115] und CPLEX von IBM [138]. Beide Softwarepakete werden dabei in der Regel als reine Solver genutzt, denen das Optimierungsproblem in strukturierter Form übergeben wird. Für beide Pakete existieren daher eine Vielzahl von Schnittstellen in verschiedenen Programmiersprachen (z.B. Matlab, Python, C++, usw.). Die eigentliche Modellierung bzw. Formulierung des Optimierungsproblems findet dann in vorgefertigter oder selbst gestrickter Software statt, aus der das Problem dann zur Berechnung an den Solver übergeben wird.

Die eingesetzten Lösungsalgorithmen sowohl von CPLEX als auch von Gurobi sind geheim und für diese Arbeit von untergeordneter Bedeutung. Ihre Grundlagen können in aller Ausführlichkeit bei Kallrath [145] nachgelesen werden. Eine anschauliche Erläuterung zum standardmäßig verwendeten Branch-and-Cut-Verfahren liefert von Oehsen [181] im Rahmen seiner Promotionsschrift:

Im Grunde genommen wird zunächst das LP-Problem mittels eines Simplex- oder Innere-Punkte-Algorithmus (vgl. [145]) gelöst, ohne auf ganzzahlige Randbedingungen Rücksicht zu nehmen. Die gefundene Lösung stellt die beste Lösung für das Optimierungsproblem dar, verletzt aber aller Wahrscheinlichkeit nach eine oder mehrere ganzzahlige Bedingungen. Daher muss nach der nächstbesten Lösung gesucht werden, die die ganzzahligen Bedingungen erfüllt. Dies geschieht mittels einer Verzweigungstechnik (Branching), bei der ausgehend von einzelnen Variablen immer mehr Optionen berechnet werden, bis ein Parametersatz gefunden ist, der alle ganzzahligen Nebenbedingungen erfüllt. Man unterscheidet dabei Tiefensuche (Erfüllung aller Nebenbedingungen entlang eines Zweiges) und Breitensuche (weitere Verzweigung, um global optimale Lösungen zu finden). Die Konvergenz des Verfahrens kann durch das Ausschließen offensichtlich nicht optimaler Zweige (Cutting) beschleunigt werden. Um die Rechenzeit zu begrenzen, wird zudem meist ein sog. optimality gap von ca. 1 % zugelassen, um den die gefundene Lösung, die alle Nebenbedingungen erfüllt, von der optimalen Lösung am Fuß des Zweiges abweicht. Führt man sich dieses Verfahren vor Augen, wird schnell klar, dass der Rechenaufwand zur Lösung von GGLP-Problemen im schlimmsten Fall exponentiell mit der Anzahl der ganzzahligen Variablen steigt, in der Praxis zeigt das Branch-and-Cut-Verfahren jedoch häufig ein gutartigeres Verhalten [145].

### **Einsatz von Optimierung und GGLP in der Energietechnik**

Heute kann GGLP als Stand der Technik im Bereich der energietechnischen Einsatzplanung bewertet werden. Eine exzellente Übersicht zur historischen Entwicklung der GGLP-Optimierung im Energiebereich bietet Christidis in seiner jüngst erschienen Dissertation [58]. Hier sollen nur einige wesentliche Arbeiten herausgegriffen werden.

Bereits in den 70er-Jahren wurde erkannt, dass sich die Wirtschaftlichkeit von KWK-Anlagen selbst im nicht liberalisierten Strommarkt durch rechnergestützte Einsatzplanung verbessern lässt, insbesondere, wenn Speicher involviert sind. Herrmann, Hüning und Schuricht legten dazu 1978 eine gemeinsame Dissertation vor [130], in der der Betrieb des Fernwärmenetzes von Karl-Marx-Stadt (Chemnitz) optimiert wird. Die dort vorhandenen Dampfspeicher werden noch heute von der eins energie in sachsen GmbH & Co. KG betrieben. Das entwickelte Tool wird dabei nicht nur zur Optimierung, sondern auch zur Dimensionierung und Auslegung des Speichers verwendet. Aus den 80er-Jahren liegen verschiedene Forschungsberichte zu großskaligen Wärmespeichern in Fernwärmenetzen in der BRD vor, jedoch kamen die Projekte wegen mangelnder Wirtschaftlichkeit nicht über das Konzeptstadium hinaus [58]. In diesen Jahren wurden jedoch verschiedene Optimierungsalgorithmen eingesetzt und deren Eignung zur Auslegung und Betriebsoptimierung von Wärmespeichern im Zusammenspiel mit KWK-Anlagen nachgewiesen (z.B. [75, 277]). Aus der Arbeit von Dubois [75] stammt auch die wichtige Aussage, dass eine Beurteilung des Einsatzes von Wärmespeichern nur durch den Vergleich optimierter Fahrweisen mit und ohne Speicher möglich ist.

In den 90er-Jahren wurden in Deutschland erste großskalige Warmwasserspeicher in Fernwärmenetzen realisiert, z.B. in Offenbach [161, 162] und Köln [226]. Die veröffentlichten Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen basieren dabei teils auf optimierter Einsatzplanung. Die berechneten Amortisationszeiten lagen zwischen 5 und 10 Jahren.

Mit der Energiewende ab 2008 und der nun verfügbaren, stark verbesserten Leistungsfähigkeit von Großrechnern hat die rechnergestützte Einsatzoptimierung in den letzten 10 Jahren flächendeckend in der Energietechnik Einzug gehalten. In der Wissenschaft sind hier eine Vielzahl an Akteuren beteiligt. Der Fokus liegt dabei häufig auf der Optimierung des gesamten Energiesystems durch Einsatzoptimierung und günstige Zubauplanung (z.B. [181, 219]) oder Analyse von Flexibilitätsszenarien (z.B. [153]). Aber auch optimale Fahrweisen von Einzelanlagen wurden untersucht. So optimiert Böttger z.B. PtH Anlagen in Wärmespeichern unter Einbeziehung von Regelenergiebereitstellung [41, 42]. Christidis, Mollenhauer u.a. beschäftigen sich an der TU Berlin mit dem optimierten Betrieb von KWK-Anlagen mit Wärmespeichern an der Schnittstelle zum Fernwärmenetz [11, 56, 58, 172, 173].

Neben wissenschaftlichen Arbeiten stehen heute für Kraftwerksbetreiber auch zahlreiche kommerzielle Werkzeuge zur Einsatzplanung zur Verfügung, die auf GGLP-basierte Optimierung aufgebaut sind. Diese Tools nutzen im Wesentlichen die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten kommerziellen Solver CPLEX und Gurobi. Dabei fungieren sie als eine Zwischenebene zwischen dem Anwender und Solver. Dadurch wird es dem Anwender ermöglicht, ohne oder mit geringeren Programmierkenntnissen GGLP Modelle seines Anlagenparks zu erstellen und zu parametrieren. Häufig erfolgt die Modellerstellung in einer grafischen Benutzeroberfläche, die Eingaben werden dann von der Software in ein GGLP-Modell umgesetzt, welches dann mittels CPLEX oder Gurobi gelöst wird.

Bei deutschen Energieversorgern weit verbreitet ist die Software BoFiT Optimierung der Firma ProCom [198]. Sie ist besonders für die Anforderungen der Kraftwerkstechnik zugeschnitten und ermöglicht die optimierte Erstellung von Kraftwerksfahrplänen unter Einbeziehung verschiedenster interner und externer Faktoren. Einen ähnlichen Ansatz verfolgt die vor allem in Nordeuropa populäre Software ernity-PRO der dänischen Firma EMD International A/S [84]. Für die Kraftwerkstechnik gibt es darüber hinaus eine Reihe von Lösungen großer Hersteller. So bieten Kraftwerks(-leittechnik)hersteller wie Siemens [231, 232] oder ABB [2] eigene Werkzeuge zur Dispatch-Optimierung an, die häufig eng in die Leittechnik eingewoben und weitgehend automatisiert werden können.

Einen etwas breiteren Ansatz verfolgt die Software TOP-Energy der Firma gfai tech GmbH [104], deren Modellierungsansatz neben Energieflüssen auch Zustandsgrößen wie Temperaturen und Drücke erlaubt. Die Zielgruppe sind hierbei eher Industrie- und Quartiersverbände als reine Kraftwerksanlagen. TOP-Energy wurde ursprünglich an der RWTH Aachen entwickelt. Heute noch an Universitäten weiterentwickelt werden PROMETHEUS [260] und das kostenlose Tool FreeOpt [112]. Eine weiterführende Übersicht bietet Groß in seiner Dissertation [111].

Allen kommerziellen Tools ist gemein, dass sie zwar die Modellierung erleichtern, jedoch in aller Regel nur eingeschränkte Möglichkeiten zur Implementierung neuartiger Komponenten wie den in dieser Arbeit untersuchten Speichern bieten. Da sich diese Arbeit im Kern um die Untersuchung des neuartigen Speichersystems dreht, wird daher auf ein kommerzielles Tool verzichtet und das Optimierungsproblem „von Hand“ mithilfe der Programmiersprache Matlab aufgesetzt.

#### 2.4.4 ABSCHÄTZUNG VON INVEST- UND BETRIEBSKOSTEN

Da die untersuchten Speichieranlagen technisch eher der Verfahrens- als der Energietechnik zuzuordnen sind, erscheint es zweckmäßig für die Kostenschätzung auf Literatur aus diesem Bereich zurückzugreifen. Die im folgenden erläuterten Methoden werden aus den Übersichtswerken von Hirschberg [134] und Turton [253] entnommen.

##### **Investkosten**

Da die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Speichersysteme im Wesentlichen ohne Betriebsstoffe oder Makeup-Ströme auskommen, sind die Investkosten  $C_{inv}$  der wesentliche Kostentreiber. In dem frühen Projektstadium, in dem sich die Entwicklung thermochemischer Speicher befindet, ist die Abschätzung der Kosten noch mit großer Unsicherheit behaftet. Einen Überblick zur Genauigkeit von Kostenschätzungen in Abhängigkeit der Projektphase liefert Turton [253]. Für die hier vorliegende Konzeptionsphase kann eine Genauigkeit von +/- 50 % auf Basis einer Kostenabschätzung für die einzelnen Komponenten erwartet werden.

Eine einfache und zugleich präzise Methode zur Abschätzung der Investkosten ergibt sich, wenn bereits Kosten  $C_{inv,B}$  für einen funktionsgleichen Apparat oder Prozess mit anderer Kapazität  $K_B$  vorhanden sind:

$$\frac{C_{inv,A}}{C_{inv,B}} = \left(\frac{K_A}{K_B}\right)^n \quad (2.47)$$

$n$  stellt dabei den Kostenexponenten dar und hat üblicherweise Werte  $<1$ , sprich größere Baugrößen führen zu geringeren spezifischen Kosten (Economy of Scale) [253]. Bei Unkenntnis des Kostenexponenten empfiehlt Turton [253] einen Wert von 0,6 (six-tenths rule).

Häufig sind Kosten nicht aktuell für den betrachteten Zeitraum verfügbar. Historische Kosten zum Zeitpunkt 1 können mithilfe von jährlich oder sogar monatlich erhobenen Indizes  $I$  auf Kosten zum Zeitpunkt 2 korrigiert werden:

$$C_2 = C_1 \cdot \left(\frac{I_2}{I_1}\right) \quad (2.48)$$

Es gibt diverse Indizes, beispielsweise den Marshall and Swift Process Industry Index [253] oder den Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) [258], die die historische Entwicklung der Investkosten für montierte Anlagen abbilden.

Stehen keine Daten für funktionsgleiche Apparate zur Verfügung, so kann für eine erste Abschätzung der Modulkosten auf Tabellenwerke zurückgegriffen werden. Turton [253] listet beispielsweise Koeffizienten  $k_{1-3}$  für verschiedenste Komponenten, die in folgende Kostenfunktion eingesetzt werden können:

$$\log(C_p^0) = k_1 + k_2 \cdot \log(K) + k_3 \cdot (\log(K))^2 \quad (2.49)$$

Die ermittelten Basiskosten  $C_p^0$  beziehen sich dabei auf die Verwendung von C-Stahl bei Umgebungsdruck. Basierend auf den gültigen Druckbehälterrichtlinien lässt sich ein Druckkorrekturfaktor  $F_p$  für Behälter auf Basis eines Vergleichs der Wandstärken ermitteln:

$$F_p = \frac{\frac{d \cdot p}{2 \cdot R_m \cdot z + p} + c_{korr}}{s_{min,0}} \quad (2.50)$$

Dabei ist  $R_m$  die maximale zulässige Spannung des Behältermaterials bei Betriebstemperatur,  $z$  der Schweißnahtfaktor und  $c_{korr}$  sind verschiedene Korrekturwerte, beispielsweise für Korrosion. Die Berechnung der einzelnen Werte kann z.B. in [114] nachgeschlagen werden. Turton [253] empfiehlt für die minimale Wandstärke druckloser Behälter  $s_{min,0}$  einen Wert von 6,3 mm. Für Apparate, die keine reinen Behälter sind, kann der Druckkorrekturfaktor nicht direkt über die Wandstärke berechnet werden. Analog zu Gleichung (2.49) finden sich daher in [253] Koeffizienten, mit deren Hilfe der Druckkorrekturfaktor für die einzelnen Komponenten berechnet werden kann:

$$\log(F_p) = k_1 + k_2 \cdot \log(p) + k_3 \cdot (\log(p))^2 \quad (2.51)$$

Häufig kann aus verschiedenen Gründen kein C-Stahl eingesetzt werden. Die Basiskosten müssen daher auch um die Materialkosten korrigiert werden. Dazu wird der Materialfaktor  $F_M$  verwendet. Materialfaktoren für verschiedene Apparate und Materialien sind ebenfalls in [253] zu finden. Die Investkosten  $C_{inv}$  für Wärmetauscher, Behälter und Pumpen können mit diesen Faktoren wie folgt aus den Basiskosten berechnet werden:

$$C_{inv} = C_p^0 \cdot (B_1 + F_M \cdot F_p \cdot B_2) \quad (2.52)$$

Für weiteres Equipment gelten andere Zusammenhänge, die in [253] aufgeführt sind. Die Konstanten  $B_1$  und  $B_2$  beinhalten dabei Montage und Einbindung der Komponente.

### Betriebskosten

Die Betriebskosten für die Speichersysteme beinhalten alle für den Betrieb des Speichers nötigen Aufwendungen. Nicht berücksichtigt werden die Kosten für die Energie zum Beladen des Speichers, da diese bereits bei der Erlösermittlung verrechnet werden. Die Betriebskosten beinhalten folglich im Wesentlichen [134]:

- Hilfs- und Betriebsstoffe (Wasser, Dampf, Druckluft, etc.)
- Hilfsenergie
- Entsorgung
- Betriebspersonal
- Wartung- und Instandhaltung

Hirschberg [134] erläutert eine Methode zur direkten Abschätzung der Personalkosten  $C_P$  aus den Investitionskosten:

$$C_P = k \cdot C_{inv}^{0,88} \text{ mit } 0,14 < k < 0,2 \text{ für Industrieländer} \quad (2.53)$$

Die jährlichen Kosten für Wartung und Instandhaltung  $C_W$  während der Lebensdauer  $t_{LD}$  können ebenfalls aus den Investitionskosten abgeschätzt werden:

$$C_W = C_{inv} \cdot k \cdot (1 + e^{\frac{t}{t_{LD}} - 1}) \approx C_{inv} \cdot k \cdot 1,65 \text{ (im Mittel)} \quad (2.54)$$

Der Faktor  $k$  nimmt je nach Anlagenkomplexität unterschiedliche Werte an, die in Tabelle 2.13 aufgeführt sind.

*Tabelle 2.13: Konstanten für die Abschätzung der Wartungskosten aus den Investitionskosten nach [134]*

<b>Prozesscharakterisierung</b>	<b>k-Wert</b>
Einfacher (Feststoff-)Prozess ohne Korrosions- und Verschleißprobleme	0,015 - 0,03
Durchschnittsprozess	0,03 – 0,04
Komplexer Prozess mit korrosiven Medien	0,05 – 0,065



### 3 FORSCHUNGSBEDARF, ZIELE UND METHODEN

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, gibt es auf dem Gebiet der thermochemischen Energiespeicherung im Mittel- und Hochtemperaturbereich bislang zwar eine Reihe von Forschungsansätzen, jedoch keine kommerziell eingesetzten oder demonstrierten Lösungen. Folglich besteht hinsichtlich diverser Punkte noch erheblicher Forschungsbedarf. Dieser erstreckt sich beginnend bei Stoffsystemen und deren chemischer und physikalischer Charakterisierung über verfahrenstechnische Fragen der technischen Umsetzung der Speichersysteme bis hin zu übergeordneten Herausforderungen der Integration der Speicher in bestehende oder neu zu entwickelnde Energie- und Produktionssysteme.

Im Fall der beiden in dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  gibt es einige Untersuchungen hinsichtlich verschiedener Aspekte des Speichermaterials als solches. Auch einige Ansätze, ein technisch geeignetes Reaktordesign zu entwickeln, wurden von verschiedenen Forschungsgruppen vorgebracht. Die Untersuchungen beschränken sich dabei jedoch stets auf den Labor- bzw. Technikumsmaßstab im W bis kW Bereich. Ein Scale-Up oder ein Design für einen Reaktor im MW-Maßstab, das den Anforderungen einer großtechnischen Umsetzung Rechnung trägt, wurde bislang nicht vorgestellt.

Ebenso wurden bislang nur einige wenige Ansätze zur Integration von  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Speichern in übergeordnete Systeme untersucht und eine Diskussion der resultierenden Betriebsweise und daraus resultierenden Vor- und Nachteile fehlt völlig. Ebenso fehlt eine wirtschaftliche Bewertung der Speichersysteme und der Vergleich mit anderen Technologien wie Salzschnmelze- oder Feststoffspeichern.

Diese Arbeit setzt sich zum Ziel, diese Wissenslücken so gut als möglich zu füllen und Ansatz- und Anknüpfungspunkte für weitergehende Forschung zu bieten. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Untersuchung von Konzepten zur Systemintegration der Speicher und der Bewertung von Einsatzperspektiven thermochemischer Speicher auch im Vergleich mit Konkurrenztechnologien wie Salzschnmelze- oder Sandspeicher.

Dabei ist es für die weiteren Betrachtungen zunächst unerlässlich, ein Reaktorkonzept für einen Speicher im MW-Maßstab zu entwickeln. Dieses basiert auf den Erkenntnissen und der Arbeit aller Kollegen im Forschungsprojekt TcET am Lehrstuhl für Energiesysteme sowie auf in der Literatur dokumentierten Arbeiten und wurde bereits in einer Veröffentlichung diskutiert [15]. Da das Reaktordesign und die korrespondierenden Modelle einen wesentlichen Bestandteil der weiteren Arbeiten darstellen, werden diese im folgenden Kapitel nochmals ausführlich dargelegt und diskutiert.

Anschließend wird die Integration des Speichers in drei übergeordnete Systeme diskutiert. Diese sind ein Kohlekraftwerk, ein GuD-Kraftwerk, welches in Kraft-Wärme-Kopplung betrieben wird, und in Verbindung mit einer PtH Anlage als Standortwärmeversorgung in der Prozessindustrie. Dabei wird jeweils zunächst mithilfe thermodynamischer Berechnungen und Prozesssimulation ein Integrationskonzept für den Speicher erarbeitet. Basierend auf diesen Konzepten werden wichtige Kennzahlen wie beispielsweise Speicherleistungen, Dimensionierung und Wirkungsgrade berechnet.

Die Prozesssimulation dient auch als Grundlage für die anschließende wirtschaftliche Bewertung des Speichers. Für diese ist es zum einen nötig, die für den Speicher anfallenden Investkosten abzuschätzen, zum anderen die Erlöse des Speichers durch vorteilhaften Betrieb

im Vergleich zu einem System ohne Speicher zu bestimmen. Dies geschieht in dieser Arbeit durch eine Abbildung der Systeme als gemischt-ganzzahlig-lineares Optimierungsproblem. In der Betriebsoptimierung stellt der Speicher dabei eine zusätzliche Betriebsoption dar, welche der Optimierer wählen kann, um somit geringere Betriebskosten zu erreichen. Das Delta der Betriebskosten mit und ohne Speicher stellt die Erlöse des Speichereinsatzes dar, welche dann mit den Investitionskosten gegengerechnet werden können.

Das Ziel der Arbeit ist dabei nicht zu identifizieren, ob oder wie sehr ein solcher Speicher sich in einer bestimmten Anwendung lohnt. Eine solche Aussage wäre in Anbetracht sich ständig verschiebender regulatorischer Rahmenbedingungen, welche großen Einfluss auf wirtschaftliche Überlegungen haben, wahrscheinlich schon beim Druck der Arbeit überholt. Vielmehr geht es darum, Methoden zur Bewertung eines Speichersystems aufzuzeigen und wesentliche Einflüsse auf die Wirtschaftlichkeit des Speichersystems zu identifizieren. Dabei sollen sowohl technische Einflüsse, die aus dem Speicherdesign resultieren, identifiziert werden, als auch die Wechselwirkung zwischen Speicher und System bzw. externen Rahmenbedingungen analysiert werden.

Insgesamt ist es das übergeordnete Ziel der Arbeit durch eine systematische Analyse der Einflussfaktoren auf Effizienz und vor allem Wirtschaftlichkeit des Speichersystems kritische Parameter für die Markteinführung des Speichersystems zu identifizieren. Nur durch die umfassende Kenntnis aller Flaschenhälse lässt sich das Speichersystem durch weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeit in den nächsten Jahren zur Marktreife hin entwickeln. Hier will diese Arbeit sowohl methodisch als auch in Ergebnissen Anhaltspunkte liefern, um zukünftige Forschung effektiv zu steuern.

Im folgenden Kapitel 4 wird dazu zunächst auf Basis der in der Literatur vorhandenen und von Projektkollegen erarbeiteten experimentellen Ergebnisse ein großtechnisch realisierbares Reaktordesign für das Speichersystem entworfen. Der Reaktor wird mittels eines Rührkesselkaskadenmodells modelliert und charakterisiert.

Im Kapitel 5 wird dann die Integration des Speichers in drei übergeordnete Systeme untersucht. Diese sind: Ein Kohlekraftwerk, ein GuD-Kraftwerk mit KWK und ein Power-to-Heat-System zur Wärmeversorgung einer Industrieanlage. Dazu wird zunächst jeweils die Integration des Speichers mittels thermodynamischer Kreislaufsimulation für den Ein- und Ausspeicherfall analysiert, die Basis bildet dabei jeweils das in Kapitel 4 entwickelte Speichermodell. Die thermodynamischen Simulationen bilden dann jeweils die Basis für eine ökonomische Analyse des Speichereinsatzes. Dazu werden aus den thermodynamischen Modellen vereinfachte gemischt ganzzahlig lineare Systemmodelle generiert, mit deren Hilfe der ökonomisch optimale Einsatz des Gesamtsystems berechnet wird. Damit lässt sich der unmittelbare operative Vorteil durch den Speicher ermitteln, der den Invest- und Betriebskosten des Speichers gegenübergestellt werden kann. Zusätzlich werden in Kapitel 5 Vergleichssysteme vorgestellt, um die Performance des Speichers einordnen zu können.

Die Ergebnisse sowohl der Charakterisierung des Reaktors als auch der Systemintegration und ökonomischen Bewertung werden in Kapitel 6 vorgestellt. Um Potenziale der Speichersysteme zu ermitteln, werden mithilfe der entwickelten Modelle umfangreiche Sensitivitätsanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 7 schließlich nochmals eingeordnet und Rückschlüsse für den zukünftigen Forschungsfokus abgeleitet.

## 4 REAKTORDESIGN

Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, gibt es für das  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -System zwar eine Reihe von Reaktoren und Reaktorkonzepten im Labor- und Technikumsmaßstab, bislang fehlt jedoch ein tragfähiges Konzept, um die Vorteile des Speichersystems im MW-Maßstab zu realisieren. Deshalb soll im folgenden Kapitel das im Rahmen dieser Arbeit erarbeitete Reaktordesign für den MW-Maßstab vorgestellt werden. Die konzeptionelle Arbeit ist ein Ergebnis der Zusammenarbeit des gesamten Projektteams am Lehrstuhl für Energiesysteme und wurde in [15] publiziert. Die Ausführungen in diesem Kapitel sind dieser Publikation entlehnt, gehen jedoch an verschiedenen Punkten über die dortigen Erläuterungen hinaus. Das Reaktorkonzept und die entsprechenden Modelle bilden die Grundlage für die Untersuchung der Systemintegration im folgenden Kapitel.

Wie in 2.1.4 erläutert, besteht der wesentliche Vorteil des  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Systems in den extrem niedrigen Kosten für das Speichermaterial. Um diesen im Hinblick auf das Gesamtsystem des Speichers nutzen zu können, sollte das Speichersystem folgende Anforderungen erfüllen:

- Trennung von Speicherleistung und -kapazität, um Systeme mit hohen Speicherkapazitäten und geringen kapazitätsbezogenen Investkosten zu ermöglichen
- Leistungsspektrum vom MW- bis in den GW-Bereich durch Skalierbarkeit und Modularität
- Wärmeeinkopplung sowohl über Wärmeträger (z.B. aus Abwärme) als auch durch elektrische Heizer
- Wärmeauskopplung zur Erzeugung von Frischdampf

### 4.1 REAKTORTYP

Von den in Kapitel 2.2 vorgestellten Reaktortypen kommen nur Wanderbett-, Wirbelschicht- und Flugstromreaktoren infrage, da nur in diesen Reaktoren eine kontinuierliche Förderung des Speichermaterials durch den Reaktor – und damit eine Trennung von Leistung und Kapazität – möglich ist. Tabelle 4.1 liefert einen Überblick über die Stärken und Schwächen der einzelnen Reaktorkonzepte. Setzt man voraus, dass das Speichermaterial sowohl fluidisierbar als auch fließfähig ist, kristallisieren sich Wirbelschicht- und Wanderbettreaktor als Favoriten für die Anwendung heraus.

Der Wirbelschichtreaktor bietet insbesondere bezüglich Wärme- und Stofftransport entscheidende Vorteile gegenüber dem Wanderbett. Berücksichtigt man diese, so wird klar, dass der Wirbelschichtreaktor auch einen geringeren Bedarf an Wärmeübertragerfläche aufweist und somit kompakter gebaut werden kann als ein Wanderbettreaktor. Dieser besitzt nur den Vorteil der Ausführung als gasseitig geschlossenes System, wenn er direkt mit einem Kondensator/Verdampfer verbunden wird. Dies kann für kleinskalige Anwendungen einen Vorteil darstellen, für großskalige Anwendungen darf die technische Realisierbarkeit eines geschlossenen Systems jedoch bezweifelt werden, sodass ein Wirbelschichtreaktor letzten Endes das schlüssige Reaktorkonzept für den untersuchten thermochemischen Speicher darstellt.

Tabelle 4.1: Vor- und Nachteile in Frage kommender Gas-Feststoff-Reaktoren für den thermochemischen Speicher

Reaktortyp	Vorteile	Nachteile
Wanderbett	+ Kein Trägergas nötig + Einfache Konstruktion	- Vergleichsweise geringe Wärmeübergangskoeffizienten - Ausreichende Fließfähigkeit nötig - Schlechter Stoffaustausch zwischen Gas und Feststoff
Wirbelschicht	+ Hohe Wärmeübergangskoeffizienten an Tauchheizflächen + Vergleichsweise geringer Trägergasstrom + Intensiver Stoffaustausch zwischen Gas und Feststoff	- Apparativ aufwändig - Mehraufwand für scharfe Verweilzeitverteilung - Fluidisierbarkeit der Partikel muss gegeben sein - Höhere mechanische Belastung der Partikel
Flugstrom	+ Intensiver Stoffaustausch zwischen Gas und Feststoff	- Hoher Trägergasstrom nötig - Apparativ sehr aufwändig - Vergleichsweise geringe Wärmeübergangskoeffizienten

## 4.2 REAKTOR- UND WÄRMEÜBERTRAGERDESIGN

Der angestrebte Reaktor für den großtechnischen Maßstab soll folgende Anforderungen erfüllen:

- Kontinuierliche Feststoffzu- und abfuhr
- Einfache, skalierbare und modulare Konstruktion
- Größtmögliche Wärmeübertragerfläche
- Gerichtete, scharfe Verweilzeitverteilung

Wie in Kapitel 2.1.4 ausgeführt, haben Experimente ergeben, dass sich hausintern kalziniertes, grobkörniges CaO gut als blasenbildende Wirbelschicht fluidisieren lässt. Folglich wird der Reaktor wie in Abbildung 4.1 dargestellt als stationäre, blasenbildende Wirbelschicht ausgeführt.

In einem einfachen Wirbelschichtreaktor herrscht eine hohe Durchmischung. Eine enge Verweilzeitverteilung, die Grundvoraussetzung für einen hohen Umsatz der chemischen Reaktion, ist nicht zu erreichen. Daher werden in den Reaktor Umlenkleche eingebracht, durch die der Reaktor im Prinzip in mehrere Fluidisierungszonen geteilt wird, welche durch Über- oder Unterläufe miteinander verbunden sind. Da sich das Material in der Wirbelschicht ähnlich einer Flüssigkeit verhält, fließt es gerichtet und kontinuierlich vom Feststoffeintritt, der beispielsweise über eine Förderschnecke mit Schleusensystem realisiert werden kann, zum Austritt, der als einfacher Überlauf ausgeführt ist. Die Betthöhe nimmt dabei vom Feststoffeintritt zum Austritt hin kontinuierlich ab, sodass ein Druckgradient entsteht, durch den das Material gefördert wird.

Bei drucklosen oder mit moderatem Druck beaufschlagten Reaktoren ist eine rechteckige Bauweise zu empfehlen, bei höheren Drücken muss eine Druckentlastung über eine zylindrische Druckhülle um den Reaktor erfolgen oder der Reaktor selbst als mehrere Zylinder mit Überläufen ausgeführt werden.

Oberhalb des Bettes wird der Reaktor zum Freebord aufgeweitet. Zum einen, um die Gasgeschwindigkeit zu reduzieren und so ein Zurückfallen ausgetragener Partikel ins Bett zu ermöglichen, zum anderen, um ausreichend Platz für ein Filtersystem aus Sintermetallkerzen zu schaffen. Dieses verhindert den Austrag feiner Feststoffpartikel aus dem Reaktor. Im Betrieb können die Filterkerzen periodisch durch Druckstöße abgereinigt werden, wie dies auch in der Pilotanlage FluBESToR geplant ist (vgl. Kapitel 2.1.4).

Um die Wärmeübertragerfläche zu maximieren, werden Tauchrohrbündel in die Wirbelschicht eingebracht. Aufgrund der niedrigen Fluidisierungsgeschwindigkeit und der relativ kleinen mittleren Partikelgröße ist dabei nicht mit Abrasion zu rechnen. Ein vergleichbares Design wird beispielsweise bei der Wirbelschichttrocknung von Braunkohle verwendet [135]. Wärmeübertragerflächen, die in die Wirbelschicht eingetaucht sind, erreichen in der Regel etwa den vierfachen Wärmeübergang im Vergleich zu Wärmeübertragerflächen im Freeboard [155]. Da im vorliegenden Fall meist Wärme mit einem Arbeitsmedium ausgetauscht werden soll, wird ein Rohrbündelwärmetauscher als Tauchheizfläche verwendet. Wie dicht die Rohrbündel gepackt werden können, muss in weiteren experimentellen Arbeiten geklärt werden. Ein Erfahrungswert des Projektpartners Schwing Technologies aus der thermischen Reinigung ist, dass etwa 40 % der Querschnittsfläche besetzt werden dürfen, ohne dass die Fluidisierung negativ beeinträchtigt wird. Dieser Wert wird daher auch in dieser Arbeit verwendet. Abbildung 4.1 zeigt ein Rohrbündel mit mehreren Umlenkungen in der Wirbelschicht. Es ist auch denkbar, die Rohrbündel als U-Bögen von oben auszuführen, um eine leichtere Demontierbarkeit zu gewährleisten. Diese konstruktiven Fragen stehen jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit.

Im Fall der elektrischen Beheizung werden anstelle der Rohrbündel runde Tauchheizkörper verwendet. Diese werden über Heizpatronen im Inneren beheizt und entsprechen weitestgehend dem Stand der Technik. Dabei können Oberflächentemperaturen von bis zu 850 °C erreicht werden, jedoch sollte eine Flächenbelastung von 2 W/cm<sup>2</sup> nicht überschritten werden [83]. Die elektrische Beheizung stellt insbesondere bei zeitlich oder örtlich inhomogenem Wärmeübergang eine Herausforderung dar, da die Heizkörper bei zu geringer Wärmeabfuhr leicht überhitzen können.

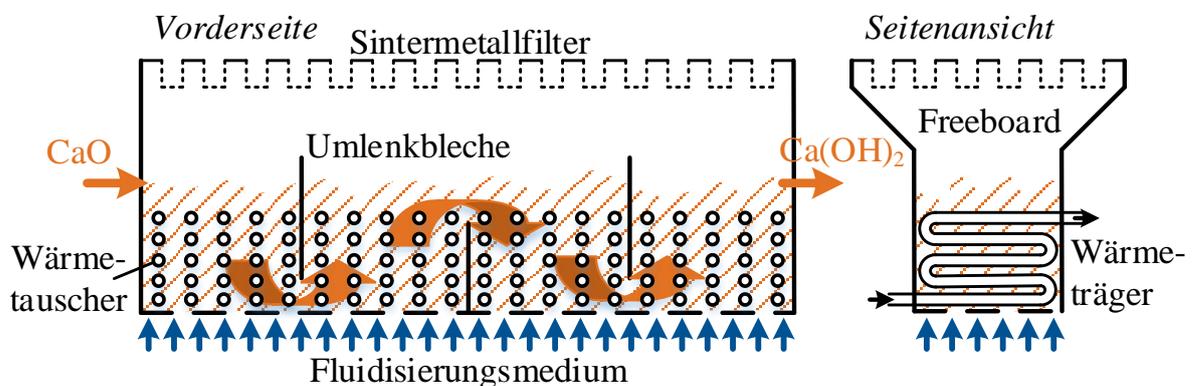


Abbildung 4.1: Konzeptuelles Reaktordesign mit kontinuierlicher Material Zu- und Abfuhr und Tauchheizflächen

### 4.3 MODELLIERUNG

Die grundlegende Anforderung an die Modellierung des im vorangegangenen Kapitel entwickelten Reaktorsystems ist es, die Performance des Reaktors unter Einbeziehung aller bekannten Einflussparameter abzubilden. Für das  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -System sind dies die Reaktionskinetik der Hin- und Rückreaktion, Fluidisierungsgeschwindigkeiten und Wärmeübergänge. In Ermangelung belastbarer Kinetiken für das  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ -System (vgl. Kapitel 2.1.5) muss für dieses ein vereinfachtes Modell auf Bilanzgleichungsbasis verwendet werden.

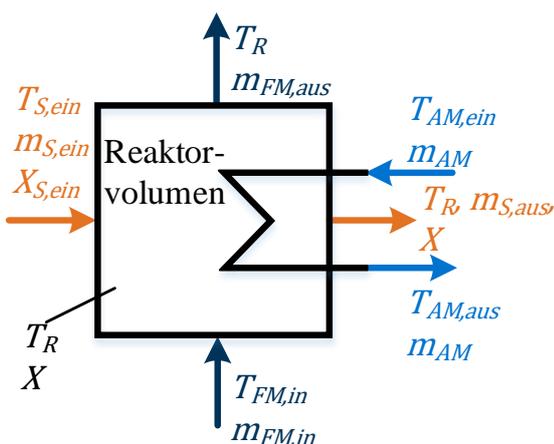
Für den Umfang dieser Arbeit sind stationäre Modelle ausreichend. Ein transientes Modell für das  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -System auf Basis der hier vorgestellten Gleichungen und Annahmen wurde in Zusammenarbeit mit Gernt entwickelt und wird in dessen Semesterarbeit vorgestellt [154]. Dieses Modell kann zur Validierung gegen Batch-Experimente im FluBESToR verwendet werden. Da derzeit jedoch noch keine experimentellen Ergebnisse vorliegen, soll hier nur das stationäre Modell diskutiert werden.

#### CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-System

In Kapitel 2.2.3 wurden verschiedene Möglichkeiten zur Modellierung von Wirbelschichtreaktoren vorgestellt und deren Vor- und Nachteile diskutiert. Bei dem hier vorgestellten Modell handelt es sich um ein Rührkesselmodell. Es umfasst die chemische Kinetik, die Stoffströme von Fluidisierungsmedium und Speichermaterial sowie das Wärmeträgermedium und Wärme- und Stoffübergänge zwischen den Strömen. Der Reaktor wird dabei als ideal durchmischt mit homogener Stoff- und Temperaturverteilung angenommen. Der Bilanzraum des Reaktors sowie alle ein- und austretenden Ströme sind in Abbildung 4.2 dargestellt.

Es werden zwei Fälle unterschieden; Fall A) mit Tauchheizflächen im Wirbelbett, die von einem Wärmeträgermedium durchströmt werden und Fall B) mit elektrischen Heizstäben mit fester Oberflächentemperatur ebenfalls im Wirbelbett eingetaucht.

A) Mit Arbeitsmedium



B) Mit elektrischer Beheizung

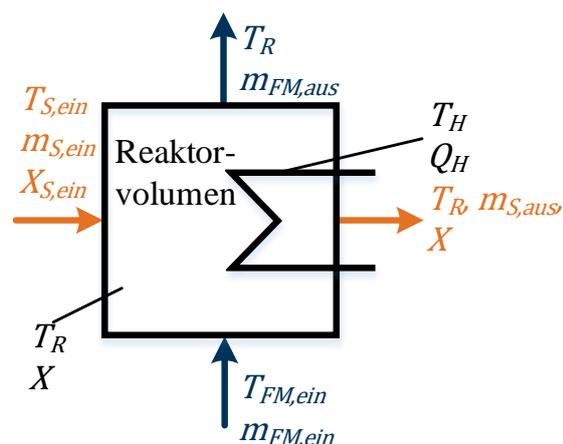


Abbildung 4.2: Rührkesselmodell des Reaktors

Die Massenerhaltung im Reaktor kann in beiden Fällen folgendermaßen formuliert werden:

$$\dot{m}_{S,in} + \dot{m}_{FM,in} = \dot{m}_{S,out} + \dot{m}_{FM,out} \quad (4.1)$$

Wobei  $\dot{m}_{FM}$  der Massenstrom des Fluidisierungsmediums und  $\dot{m}_S$  der Massenstrom des Speichermaterials ist. Dieser setzt sich auch CaO und Ca(OH)<sub>2</sub> zusammen:

$$\dot{m}_S = \dot{m}_{CaO} + \dot{m}_{Ca(OH)_2} \quad (4.2)$$

Der Umsatz  $X$  ist definiert als der Stoffmengenanteil von Ca(OH)<sub>2</sub> im Reaktor:

$$X = n_{Ca(OH)_2} / n_{S,R} \quad (4.3)$$

Folglich ist der Massenanteil von Ca(OH)<sub>2</sub> definiert als:

$$X_g = m_{Ca(OH)_2} / m_{S,R} \quad (4.4)$$

Die Reaktionsrate lässt sich aus den in Kapitel 2.1.4 vorgestellten Kinetikgleichungen berechnen:

$$r = \frac{dX}{dt} \cdot n_{S,R} \quad (4.5)$$

Dabei ist  $n_{S,R}$  die Molmenge an Feststoff im Reaktor und  $dX/dt$  die experimentell ermittelte Kinetik. Die Molmenge im Reaktor wird aus dem Bettvolumen und der Bettdichte im fluidisierten Zustand berechnet, der Reaktor ist quadratisch mit der Kantenlänge  $l_R$ .

$$n_{S,R} = V_B \cdot \frac{\rho_R}{M_{S,R}} = H_B \cdot l_R^2 \cdot \frac{\rho_R}{M_{S,R}} \quad (4.6)$$

$H_B$  ist dabei die Betthöhe in fluidisiertem Zustand und  $M_{S,R}$  die mittlere molare Masse des Feststoffs im Reaktor. Die Dichte des Bettes im fluidisierten Zustand  $\rho_R$  wird aus den Schüttdichten  $\rho_{Bu,i}$  von CaO und Ca(OH)<sub>2</sub> sowie der experimentell ermittelten Bettexpansion  $H_B/H_{Bu}$  berechnet. Dabei wird angenommen, dass die Bettexpansion von CaO und Ca(OH)<sub>2</sub> ähnlich ausfällt, was sich durch Experimente am Fluidisierungsteststand bestätigen lässt.

$$\rho_R = \frac{(\rho_{Bu,Ca(OH)_2} \cdot X_w + \rho_{Bu,CaO} \cdot (1 - X_w))}{H_B/H_{Bu}} \quad (4.7)$$

Wie in Kapitel 2.1.4 erläutert, hängt die chemische Kinetik von diversen Parametern ab, die experimentell ermittelten Gleichungen für Hydratation und Dehydratation (Gleichungen (2.19) und (2.20)) werden für die Berechnung der Reaktionskinetik einfach voneinander abgezogen:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = & 21374 \cdot \exp\left(-\frac{76949}{8.3145 \cdot T[K]}\right) \cdot \left(1 - \min\left\{\frac{1}{p_{GGW,Dehyd}}\right\}\right)^{3.965} \cdot (X)^{0.60} \\ & - 43312 \cdot \exp\left(-\frac{86657}{8.3145 \cdot T[K]}\right) \cdot \left(\max\left\{\frac{1}{p_{GGW,Hyd}}\right\} - 1\right)^{3.30} \\ & \cdot (1 - X)^{0.777} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Da der Reaktor in reinem Wasserdampf betrieben wird, entspricht der Wasserdampfpartialdruck dem Reaktordruck. Als Druck im Reaktor wird der Druck am oberen Ende des Bettes angesetzt, dieser wird aus dem Eintrittsdruck  $p_{FM,ein}$  berechnet, indem die Druckverluste für das Bett und die Gasverteilerplatte (GVP) abgezogen werden:

$$p_{H_2O} = p_R = p_{FM,ein} - \Delta p_{GVP} - \rho_R \cdot g \cdot H_B \quad (4.9)$$

Der Druck am Austritt des Reaktors wird im Vergleich zum Reaktordruck nochmals durch den Druckverlust über die Sintermetallfilter verringert:

$$p_{FM,aus} = p_R - \Delta p_F \quad (4.10)$$

Die Druckverluste im Freebord oberhalb des Bettes sind sehr gering und können deshalb vernachlässigt werden.

Die Massenbilanz für CaO kann folgendermaßen aufgestellt werden:

$$\dot{m}_{S,ein} \cdot \frac{X_{S,ein}}{M_{S,ein}} + r = \dot{m}_{S,aus} \cdot \frac{X}{M_{S,R}} \quad (4.11)$$

Die Energiebilanz um das Kontrollvolumen des Reaktors lautet:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{S,ein} \cdot h_{S,ein} + \dot{m}_{FM,ein} \cdot h_{FM,ein} + k \cdot A \cdot \Delta T_{log} \\ = \dot{m}_{S,aus} \cdot h_{S,aus} + \dot{m}_{FM,aus} \cdot h_{FM,aus} + r \cdot \Delta H_r \end{aligned} \quad (4.12)$$

Die Enthalpien der eintretenden Massenströme hängen von den Eintrittstemperaturen ab:

$$h_{S,ein} = f(T_{S,ein}) \text{ und } h_{FM,ein} = f(T_{FM,ein}) \quad (4.13)$$

Am Austritt haben alle Massenströme Reaktortemperatur, womit sich die Enthalpien am Austritt folgendermaßen bestimmen lassen:

$$h_{S,aus} = f(T_R) \text{ und } h_{FM,aus} = f(T_R) \quad (4.14)$$

Alle Enthalpien und Wärmekapazitäten werden mithilfe von Daten aus dem NIST chemistry webbook [178] berechnet. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_r$  wird mithilfe des Kirchhoffschen Gesetzes (Gleichung (2.17)) aus dem gleichen Datensatz berechnet. So wird sichergestellt, dass die Energieerhaltung in der Simulation sehr genau erfüllt wird.

Der Massenstrom am Eintritt in den Reaktor wird nicht vorgegeben, sondern aus der vorgegebenen Fluidisierungsgeschwindigkeit berechnet:

$$\dot{m}_{FM,in} = v_{FM,in} \cdot \rho_{FM,in} \text{ mit } \rho_{FM,in} = f(p_R, T_{FM,in}) \quad (4.15)$$

Die logarithmische Temperaturdifferenz zwischen Reaktor und Wärmeübertrager wird folgendermaßen berechnet:

$$\Delta T_{log} = \frac{T_{AM,ein} - T_{AM,aus}}{\log\left(\frac{T_R - T_{AM,ein}}{T_R - T_{AM,aus}}\right)} \quad (4.16)$$

Wird der Reaktor elektrisch beheizt, so haben die Heizstäbe die einheitliche Temperatur  $T_H$  und die Berechnung vereinfacht sich:

$$\Delta T_{log} = T_H - T_R \quad (4.17)$$

Die Energiebilanz für das Arbeitsmedium (AM) im Wärmeübertrager lautet:

$$\dot{m}_{AM} \cdot h_{AM,ein} = \dot{m}_{AM} \cdot h_{AM,aus} + k \cdot A \cdot \Delta T_{log} \quad (4.18)$$

Im Fall der elektrischen Beheizung lässt sich die zugeführte Heizleistung direkt berechnen:

$$\dot{Q}_H = k \cdot A \cdot \Delta T_{log} \quad (4.19)$$

Insgesamt bilden die Gleichungen (4.11), (4.12) und (4.18) ein nichtlineares Gleichungssystem zur Beschreibung der drei unabhängigen Variablen  $X$ ,  $T_R$  und  $T_{AM,aus}$ . Im Fall der elektrischen Beheizung fällt die Austrittstemperatur des Arbeitsmediums logischerweise weg, sodass nur die zwei Gleichungen (4.11) und (4.12) zur Beschreibung von  $X$  und  $T_R$  übrigbleiben. Das entstehende nichtlineare Gleichungssystem wird durch den in Matlab vorhandenen lsqnonlin-Solver gelöst.

Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, wird der Reaktor durch Umlenkleche in mehrere Fluidisierungszone geteilt. Modellierungsseitig wird dabei jede Fluidisierungszone durch ein eigenes Rührkesselmodell abgebildet, sodass der Gesamtreaktor als Rührkesselskaskade modelliert wird. Abbildung 4.3 zeigt die Modellvorstellung eines Reaktors, der aus zwei der in Abbildung 4.1 dargestellten Reaktorstufen besteht. Jede Reaktorstufe verfügt dabei über drei Umlenkleche, wodurch je vier Fluidisierungszone entstehen. Das Fluidisierungsmedium am Austritt der ersten Reaktorstufe wird dabei in der nächsten Stufe wiederverwendet. Dadurch kann der Bedarf an Fluidisierungsmedium gegenüber einer einstufigen Anordnung deutlich reduziert und die dafür nötige Gebläse- oder Verdichterleistung reduziert werden. Allerdings ist der Druck des Fluidisierungsmediums am Eintritt der zweiten Stufe logischerweise gegenüber dem Eintrittsdruck der ersten Stufe um die Druckverluste dieser Stufe verringert.

Grundsätzlich sind auch Anordnungen mit drei oder mehr Stufen oder einer höheren oder geringeren Zahl an Umlenklechen denkbar. Parametervariationen zur Ermittlung des optimalen Reaktordesigns finden sich in Kapitel 6.1.

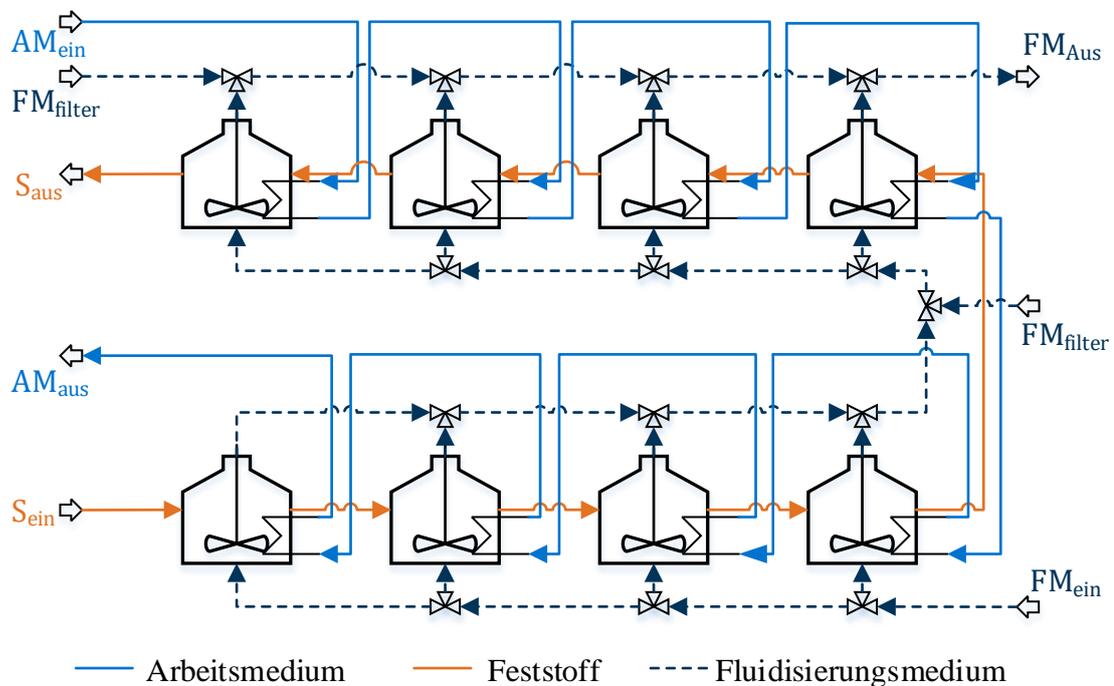


Abbildung 4.3: Modellvorstellung eines zweistufigen Reaktors mit jeweils drei Umlenklechen (vier Fluidisierungszone) je Reaktor

Bezüglich der Stromführung der drei Stoffströme Speichermaterial, Arbeitsmedium und Fluidisierungsdampf ergeben sich im wesentlichen drei Anordnungsmöglichkeiten:

- Gleichstrom von Speichermaterial und Arbeitsmedium sowie Kreuzgleichstrom des Fluidisierungsmediums und des Speichermaterials. Diese Variante wird verkürzt als „Gleichstrom“ bezeichnet.
- Gegenstrom von Speichermaterial und Arbeitsmedium sowie Kreuzgleichstrom von Fluidisierungsmedium und Speichermaterial. Diese Variante wird als „Gegenstrom“ bezeichnet.
- Gegenstrom von Speichermaterial und Arbeitsmedium sowie Kreuzgegenstrom von Fluidisierungsmedium und Speichermaterial. Diese Variante wird als „doppelter Gegenstrom“ bezeichnet.

Die Stromführung für die drei Varianten ist in Abbildung 4.4 beispielhaft für eine 2x2-Anordnung gezeigt.

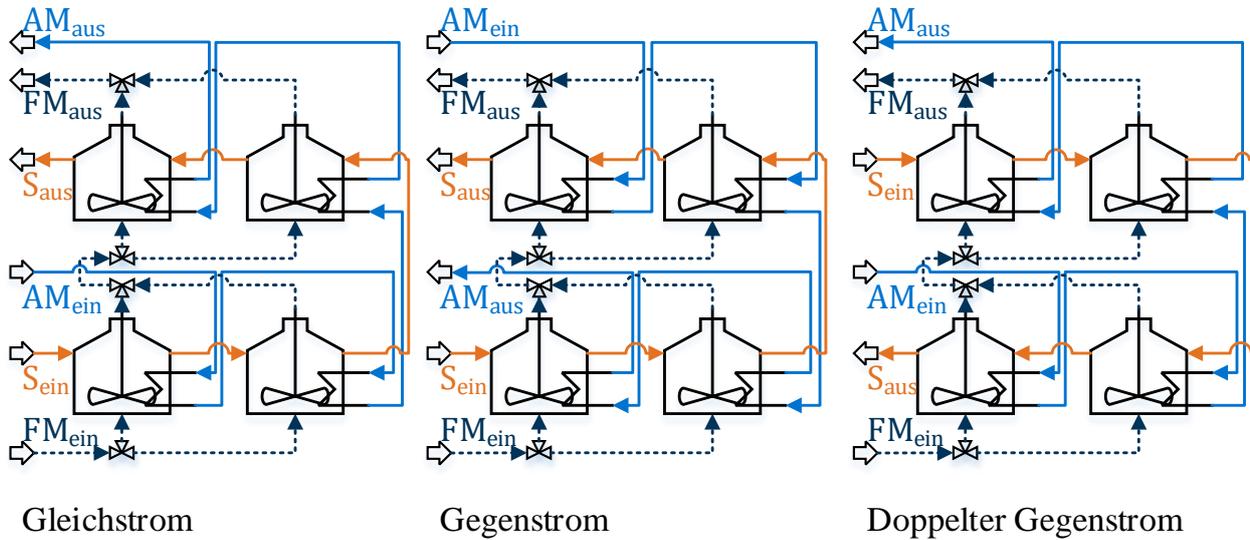


Abbildung 4.4: Strömungstechnische Verschaltungsvarianten

Oberhalb der modellmäßig erfassten Kontrollvolumina der Reaktoren wird jeweils ein weiterer Massenstrom an Fluidisierungsmedium zur Abreinigung der Sintermetallfilter zugeführt, der die Reaktorstufe zusammen mit dem Fluidisierungsmedium aus den  $n$  Fluidisierungszone verlässt. Der Massenstrom am Stufenaustritt berechnet sich somit zu:

$$\dot{m}_{FM,aus,Stufe} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_{FM,aus,i} + \dot{m}_{FM,Filter} \quad (4.20)$$

Es wird angenommen, dass das Fluidisierungsmedium zur Filterabreinigung mit der globalen Eintrittstemperatur des Fluidisierungsmediums  $T_{FM,ein}$  eintritt. Folglich berechnet sich die spezifische Enthalpie des Gases am Austritt aus der Reaktorstufe zu:

$$h_{FM,aus,Stufe} = \frac{\sum_{i=1}^n (\dot{m}_{FM,aus,i} \cdot h_{FM,aus,i}) + \dot{m}_{FM,Filter} \cdot h_{FM,ein}}{\dot{m}_{FM,aus,Stufe}} \quad (4.21)$$

Der zur Filterabreinigung nötige Volumenstrom muss im Testbetrieb an der Pilotanlage FluBESToR näher bestimmt werden. Einstweilen wird abgeschätzt, dass der nötige Volumenstrom einem Volumenstrom am Reaktorboden mit einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,1 m/s entspricht.

Alle weiteren Annahmen und in Experimenten ermittelte Eingangswerte für die Berechnung des Speichers sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Referenz-Parametersatz

Experimentell bestimmte Parameter		Ausspeichern	Einspeichern (el.)	Einspeichern (therm.)
Fluidisierungsgeschwindigkeit am Einlass $v_{FM, ein}$	m/s	0,4	0,15	0,2
Druckverlust der Gasverteilerplatte $\Delta p_{GVp}$	bar	0,2	0,075	0,1
Druckverlust des Filtersystems $\Delta p_F$	bar	0,1	0,1	0,1
Wärmeübergangskoeffizient $k$	W/m <sup>2</sup> K	300	300	300
Schüttdichte des Produkts $\rho_{Bu,i}$	kg/m <sup>3</sup>	0,72	0,82	0,82
Bettexpansion $H_B/H_{Bu}$	-	1,25	1,25	1,25
<b>Weitere Parameter (Annahmen)</b>				
Gesamtes Bettvolumen (alle Reaktorstufen)	m <sup>3</sup>	50	50	50
Höhe des Reaktorbettes $H_B$	m	1,5	1,5	1,5
Wärmeübertragerfläche (alle Reaktorstufen)	m <sup>2</sup>	514,6	514,6	514,6
Umsatz am Eintritt $X_{ein}$	-	0,1	0,9	0,9
Massenstrom Feststoff $\dot{m}_{S, ein}$ am Eintritt	kg/s	10	9	2,5
Massenstrom Arbeitsmedium $\dot{m}_{AM}$	kg/s	9	-	20
$T_{S, ein}$	°C	600	350	350
$T_{FM, ein}$	°C	350	350	350
$p_{FM, ein}$	bar	1,4	1,4	1,4
$T_{AM, ein}$	°C	150	-	620
$p_{AM, ein}$	bar	100	-	270
Oberflächentemperatur der el. Heizer $T_H$	°C	-	650	-
Anteil des Fluidisierungsmediums für Filterreinigung	-	0,25	0,66	0,5

### Vereinfachtes Modell

Das vorangestellte Modell liefert zwar detaillierte Aussagen über die Performance und Dimensionierung des Reaktors, allerdings müssen diese Informationen mit hohen Rechenzeiten erkauft werden. Über eine Matlab Schnittstelle kann es auch direkt in die EBSILON Berechnung eingebunden werden. Allerdings ist dann eine iterative Berechnung im Wechselspiel zwischen EBSILON und Matlab nötig, was für komplizierte Prozessmodelle die Rechenzeiten stark erhöht. Zudem sollte in der Designphase die Reaktordimensionierung nicht konstant gehalten werden. Vielmehr ist es sinnvoll, den Reaktor stets so zu dimensionieren, dass annähernd Vollumsatz erreicht wird, um eine optimale und vergleichbare Reaktorperformance in allen betrachteten Fällen zu gewährleisten. Dies erfordert jedoch eine beständige Anpassung der Reaktordimensionen, was die Rechenzeit für das detaillierte Modell weiter in die Höhe treibt.

Es ist daher sinnvoll, auf ein vereinfachtes Modell zurückzugreifen, das die optimale Performance bei variablen Reaktordimensionen wiedergibt. Das Modell wird dann in einer programmierbaren Komponente direkt in EBSILON hinterlegt, wodurch Rechenzeiten erreicht werden, die im Bereich einer EBSILON Berechnung ohne benutzerdefinierte Komponenten liegen. Beide Modellierungsansätze wurden in einem Beitrag an der EBSILON-Anwenderkonferenz 2015 detailliert gegenübergestellt [13]. Das vereinfachte Modell wird durch Parametervariation aus dem detaillierten Modell erzeugt. Grundsätzlich muss das Modell in der Prozesssimulation einen Zusammenhang zwischen Ein- und Ausgangsgrößen herstellen. Die wichtigsten sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Das vereinfachte Modell umfasst eine Massen- und Energiebilanz (Gleichungen (4.1) und (4.12)). Dabei wird angenommen, dass der Umsatz der chemischen Reaktion im Reaktor vollständig ist. Diese Annahme ist bei entsprechender Reaktorauslegung eine gute Näherung. Die Austrittstemperaturen können nicht berechnet werden, sondern müssen im Modell vorgegeben werden.

Es zeigt sich, dass für die Dehydratation bei entsprechender Anpassung der Reaktordimensionierung die Austrittstemperaturen des Arbeitsmediums unter Zuhilfenahme des druckabhängigen chemischen Gleichgewichts weitestgehend unabhängig von den Eintrittsgrößen gehalten werden können:

$$T_{AM,aus,dehyd} = T_{GGW,dehyd} + 10K \quad (4.22)$$

Aufgrund des Gegenstrombetriebs des Reaktors ist die Austrittstemperatur des Feststoffs abhängig von der Eintrittstemperatur des Arbeitsmediums. Durch Parametervariation wird der folgende Zusammenhang ermittelt:

$$T_{S,aus,dehyd} = T_{GGW,dehyd} + 0,5 \cdot (T_{AM,ein} - T_{GGW,dehyd}) \quad (4.23)$$

Die Formulierung über die Gleichgewichtstemperatur ermöglicht dabei eine vom Betriebsdruck des Reaktors unabhängige Gültigkeit. Die Austrittstemperatur des Fluidisierungsdampfes zeigt eine Abhängigkeit von dessen Eintrittstemperatur, die mit folgendem linearen Zusammenhang beschrieben werden kann:

$$T_{FM,aus,dehyd} = T_{GGW,dehyd} + 0,37 \cdot (T_{FM,ein} - T_{GGW,dehyd}) + 16K \quad (4.24)$$

Dieselben Betrachtungen werden für die Ausspeicherung/Hydrierung durchgeführt.

Die Energiebilanz des vereinfachten Modells lässt sich analog zu Gleichungen (4.12) und (4.18) aufstellen. Die Enthalpien der Teilströme werden dabei ebenfalls auf Basis von Daten von [178] berechnet. Die Energiebilanz wird über den Massenstrom an Speichermaterial ausgeglichen. Der berechnete Massenstrom an Speichermaterial wird dazu in EBSILON auf die Eintrittsleitung zurückgeschrieben und über mehrere Iterationen innerhalb der EBSILON Berechnung wird eine schnelle Konvergenz erreicht.

Tabelle 4.3: Relevante Ein- und Ausgangsgrößen im vereinfachten Modell

	<b>Eingangsgrößen</b>	<b>Ausgangsgrößen</b>
Feststoff	Temperatur	Temperatur, Massenstrom
Fluidisierungsdampf	Temperatur, Druck	Temperatur, Druck, Massenstrom
Arbeitsmedium	Temperatur, Druck, Massenstrom	Temperatur, Druck

### MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>-System

Grundsätzlich lässt sich das MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>-System mit den gleichen Modellen beschreiben wie das CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-System. Wie in Kapitel 2.1.5 erläutert, wurde für dieses System auch von Flegkas et.al. [95] bereits ein noch weitergehendes Wirbelschichtmodell vorgestellt. Allerdings fehlt, wie ebenfalls in 2.1.5 bereits erläutert, für die Dehydratation von Mg(OH)<sub>2</sub> eine belastbare Reaktionskinetik. Somit sind Modellierungsansätze für dieses System derzeit von theoretischem Interesse, das praktische Verhalten oder die Dimensionierung eines Reaktors lassen sich damit aber, anders als beim CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-System, nicht belastbar vorhersagen.

Da diese Arbeit nicht das Ziel verfolgt, Modellierungsansätze weiterzuentwickeln, sondern die Modelle hier nur ein Mittel zum Zweck der Systemmodellierung sind, wird für das MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>-System in Ermangelung besserer Alternativen ein vereinfachtes Bilanzgleichungsmodell verwendet. Dieses Modell wurde in Grundzügen bereits in der Masterarbeit des Autors [12] entwickelt und im Verlauf dieser Arbeit weiter verfeinert. Es ist in [16] publiziert. Der Reaktor wird dabei als Black-Box betrachtet, die eintretenden Ströme werden über Massen- und Energiebilanzen mit den austretenden Strömen verknüpft. Dabei werden folgende Annahmen getroffen:

1. Die Reaktion erreicht im vorliegenden Reaktor Vollumsatz
2. Die Reaktortemperatur (und damit die Austrittstemperatur von Fluidisierungsmedium und Feststoff) liegt um einen festen Wert unter (Hydratation) bzw. über (Dehydratation) der GGW-Temperatur
3. Die Austrittstemperatur des Arbeitsmediums liegt um eine feste Grädigkeit unter (Hydratation) bzw. über (Dehydratation) der Gleichgewichtstemperatur.

Die erste Annahme ist im technischen Betrieb nicht zu erreichen, vielmehr wird es das Ziel einer wirtschaftlichen Reaktorauslegung sein, das Wechselspiel zwischen Reaktorgröße (größer bei höherem Umsatz) und Speichergöße (größer bei geringerem Umsatz) auf ein Optimum einzustellen. Die beiden weiteren Annahmen werden auf Basis von Kinetikuntersuchungen von Ishitobi et. al. [140] und Kato et.al. [149, 150] und Thermowaagemessungen von Härzschel im Rahmen des TcET-Projektes am Lehrstuhl für Energiesysteme [121] gewählt und auf je 50 K für Hydratation und Dehydratation festgelegt. Bei gleichen Drücken während des Ein- bzw. Ausspeichervorgangs ergibt sich somit eine Hysterese von 100 K. Die Grädigkeit für die Wärmeübertragung wird pauschal mit weiteren 20 K angenommen, sodass sich für die Wärmeträgermedien beim Ein- und Ausspeichern ein Temperaturunterschied von 140 K ergibt.



## 5 SYSTEMINTEGRATION

Ein Speichersystem für sich gesehen birgt in erster Instanz keinen Nutzen, vielmehr ist es immer mit Energiewandlungen und entsprechenden Verlusten behaftet. Im Zusammenspiel mit anderen Komponenten des Energiesystems muss der Speicher daher einen übergeordneten Nutzen generieren, der idealerweise größer ist als die durch den Speicher induzierten Verluste. Der Nutzen kann dabei sowohl energetischer als auch monetärer Natur sein. Sprich das Gesamtsystem operiert mit Speicher effizienter und/oder wirtschaftlicher als ohne Speicher.

In diesem Kapitel wird die Integration des in Kapitel 4 beschriebenen Speichersystems in verschiedene übergeordnete Systeme untersucht. Dazu werden zunächst Modelle der übergeordneten Systeme erstellt und validiert. In diese wird dann der Speicher in möglichst günstiger Weise integriert und die Integration anhand energetischer und ökonomischer Analysen bewertet.

### 5.1 KRAFTWERKSMODELLE

Zunächst wird die Integration des Speichers in verschiedene thermische Kraftwerke untersucht. Die grundsätzliche Funktionsweise thermischer Kraftwerke wurde bereits in Kapitel 2.3 erläutert.

#### 5.1.1 STEINKOHLE – „SCHLANKES KRAFTWERK“

Als erste Referenzanlage für die Speicherintegration wird ein Steinkohlekraftwerk untersucht. Einziges Produkt dieses Kraftwerks ist Strom, eine Wärmeauskopplung findet nicht statt. Es handelt sich dabei um ein Kraftwerkskonzept der neuesten Generation. Die benötigten Datensätze wurden vom Projektpartner GE Boiler Deutschland bereitgestellt. Das Kraftwerkskonzept wurde am Lehrstuhl bereits von Zehntner [276] untersucht und ähnelt den realisierten Kraftwerken in Karlsruhe [85] und Mannheim [113]. Einige charakteristische Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben. Das Kraftwerk ist als Turmkraftwerk mit vier Brennebenen mit je vier Tangentialbrennern in den Ecken der Brennkammer konzipiert. Die Brenner sind als Schwenkbrenner ausgeführt, sodass die Flammenrichtung jeweils um einige Grad gegenüber der Horizontalen verändert werden kann. Ein Kesselriss ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

*Tabelle 5.1: Parameter des Referenz-Steinkohlekraftwerks*

<b>Bruttoleistung</b>	MW	550
<b>Nettoleistung</b>	MW	515
<b>Netto-Wirkungsgrad</b>	%	46,8
<b>Frischdampfmenge</b>	kg/s	392,5
<b>Dampftemperatur (HD/ZÜ)</b>	°C	600/620
<b>Dampfdruck (HD/ZÜ)</b>	bar	271/56
<b>Anzahl VW-Stufen</b>	-	8

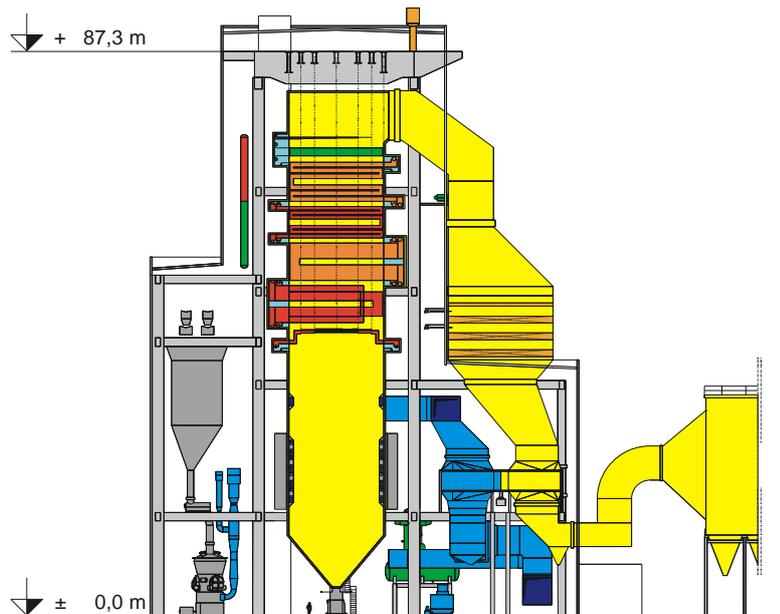


Abbildung 5.1: Kesselriss des „schlanken Kraftwerks“ [9]

Um ein möglichst realistisches Teillastverhalten des Kraftwerksmodells zu erreichen, wird der Kessel mithilfe des EBSBoiler-Werkzeugs in EBSILON Professional unter Berücksichtigung geometrischer Daten abgebildet. Die entsprechenden Ausschnitte des Modells sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Der Feuerungsbereich wird dabei in acht Rauchgaszonen unterteilt, um der geometrischen Verteilung der Wärmefreisetzung Rechnung zu tragen. Aus diesen Rauchgaszonen wird Wärme über Strahlung an die korrespondierenden Membranwandheizflächen übertragen. Die Berechnung der übertragenen Wärmemengen ist in EBSBoiler mit Gleichungen aus dem VDI-Wärmeatlas [102] hinterlegt. Die Wärmeübertragung durch Strahlung erfolgt zusätzlich zur lokal direkt angeschlossenen Membranwand auch an die darüber- und darunterliegenden Membranwandbereiche, sodass ein realistisches Modell der Wärmeübertragung entsteht. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da im Teillastbetrieb die unteren Brennebenen außer Betrieb genommen werden und die Wärmefreisetzung somit lokal im Kessel nach oben verschoben wird. Von besonderer Bedeutung ist die detaillierte Modellierung, da durch den Speicherbetrieb Änderungen an Speisewassermenge und -temperatur auftreten, welche sich auf den Verdampfungsendpunkt auswirken. Das detaillierte Modell ist in diesem Zusammenhang also nötig, um zu beurteilen, ob die eingestellten Betriebspunkte in dieser Hinsicht sicher angefahren werden können.

Eine ähnlich detaillierte Modellierung wird auch für den Konvektivteil gewählt. Auch dort werden alle Bündelheizflächen inklusive ihrer Tragrohre und der umgebenden Membranwand geometrisch abgebildet. Dies hat insbesondere den Vorteil, dass detaillierte Ergebnisse für Zwischenüberhitzer-, Frischdampf- und Rauchgastemperaturen erwartet werden können.

Die Modellierung des Wasser-Dampf-Kreises ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Das Kraftwerk verfügt über 8 Vorwärmstufen, eine einflutige Hochdruckturbine, eine zweiflutige Mitteldruckturbine und eine vierflutige Niederdruckturbine. Ebenfalls im Modellumfang enthalten sind der Frischlüfter sowie das Saugzuggebläse als große kraftwerksinterne Energieverbraucher. Weitere Verbraucher wie z.B. Mühlen werden über einen pauschalen Faktor berücksichtigt.

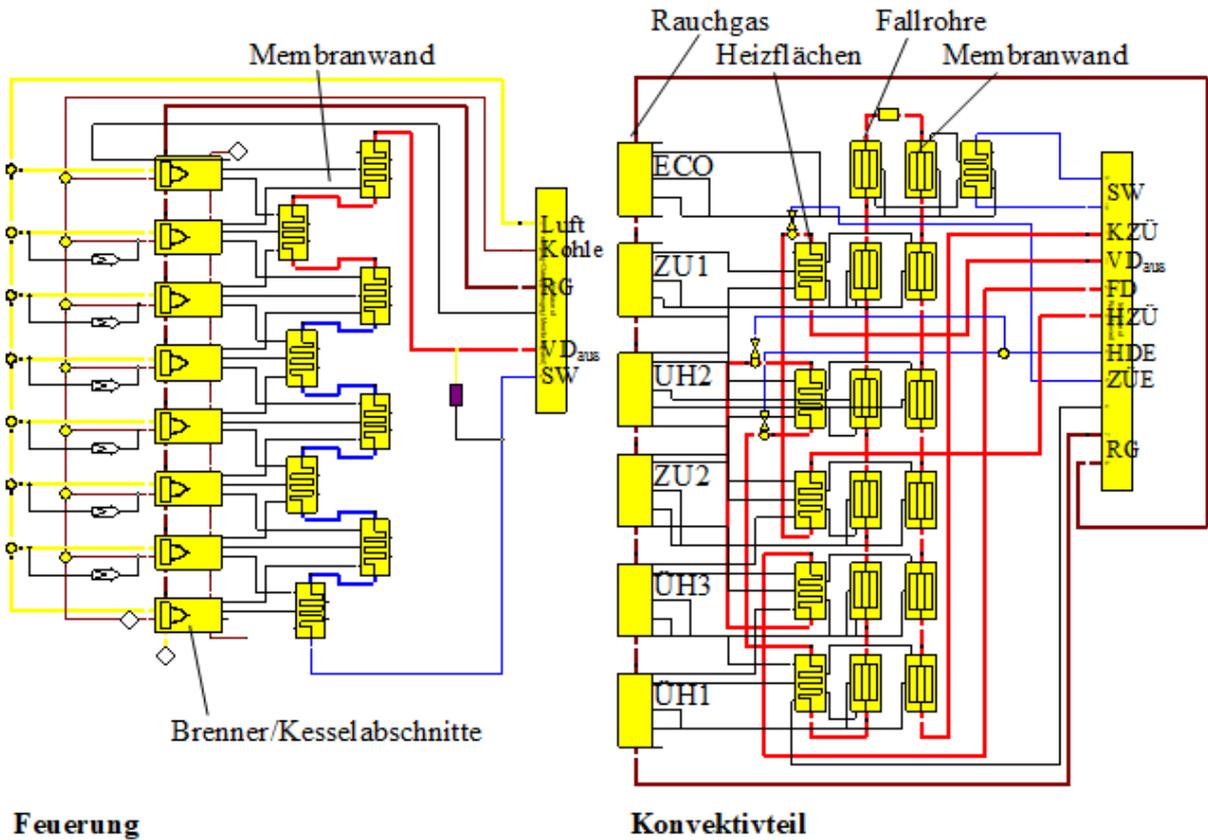


Abbildung 5.2: Modellierung des Rauchgaszugs in EBSILON Professional

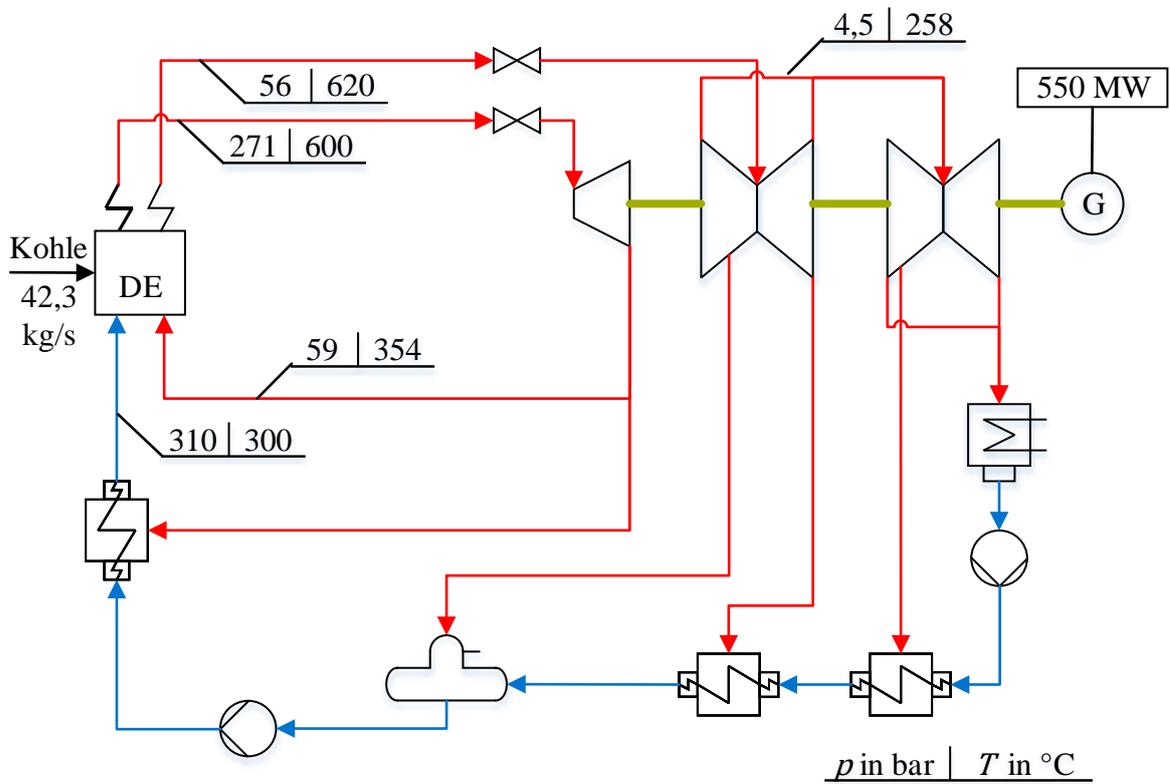


Abbildung 5.3: Vereinfachtes Flussdiagramm des „Schlanken Kraftwerks“ mit für den Speicherbetrieb relevanten Temperaturen und Drücken im Vollastfall

Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 zeigen die Modellvalidierung des Kraftwerksmodelles für Wasserdampfkreislauf und Feuerung. Die auftretenden Abweichungen sind durchweg gering, sodass von einer hohen Modellgüte ausgegangen werden kann. Höhere prozentuale Abweichungen zeigen sich lediglich in einigen Drücken, was der nicht immer exakt möglichen Druckverlustmodellierung geschuldet ist, für die Ergebnisse jedoch von geringer Relevanz ist.

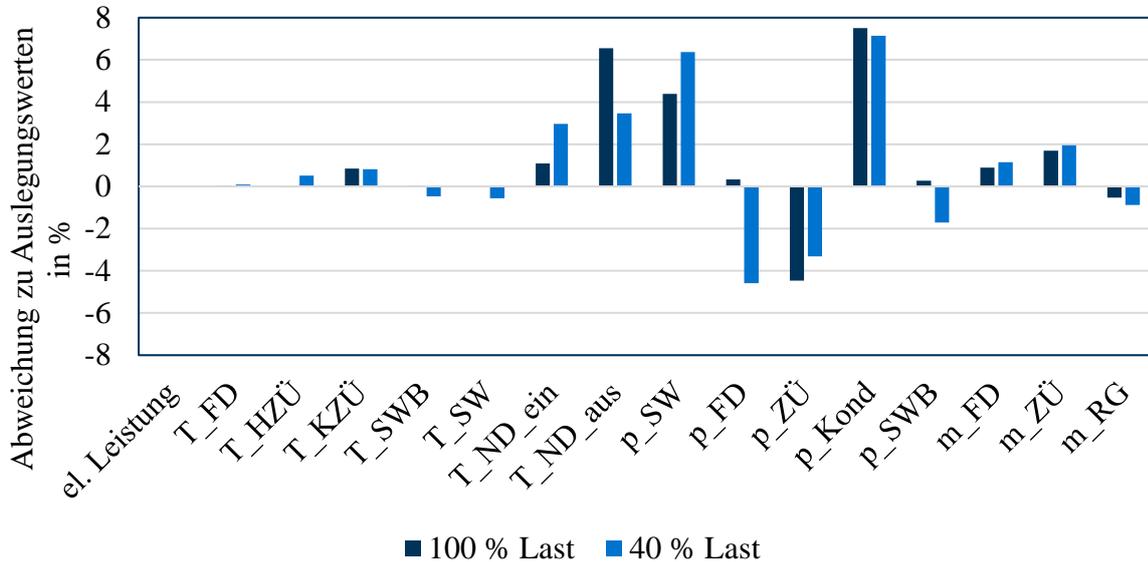


Abbildung 5.4: Modellvalidierung für den WD-Kreislauf durch Vergleich der Ergebnisse der EBSILON Simulation mit Auslegungswerten der Firma Alstom Boiler Deutschland GmbH (Legende: FD: Frischdampf, HZÜ: Heiße Zwischenüberhitzung, KZÜ: Kalte Zwischenüberhitzung, SWB: Speiswasserbehälter, ND: Niederdruck, SW: Speiswasser, ZÜ: Zwischenüberhitzung, Kond: Kondensator, RG: Rauchgas)

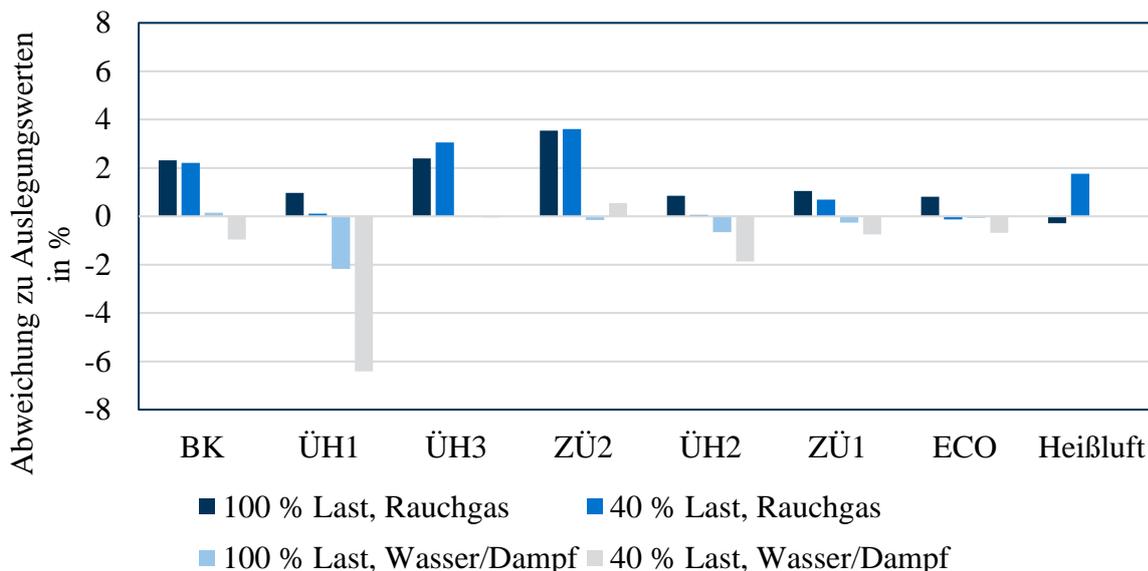


Abbildung 5.5: Modellvalidierung für den Kessel durch Vergleich der in der Simulation berechneten Temperaturen auf Rauchgas- und WD-Seite mit den Temperaturen aus der Auslegung der Firma Alstom Boiler Deutschland GmbH (Legende: BK: Brennkammer, ÜH: Überhitzer, ZÜ: Zwischenüberhitzer, ECO: Economizer)

### 5.1.2 GuD – KRAFTWERK PLATTLING

Die zweite betrachtete Referenzanlage ist das GuD-KWK-Kraftwerk Plattling. Die verwendeten Daten wurden vom Projektpartner E.ON Energy Projects bereitgestellt, der das Kraftwerk betreibt. Wie in Abbildung 5.6 dargestellt, handelt es sich um einen Eindruck-GuD-Prozess mit Zusatzfeuerung. Die Gasturbine ist eine GE 6FA mit einer elektrischen Nennleistung von 73 MW und einer Abgastemperatur von 590 °C. Das Abgas geht zunächst über eine Zusatzfeuerung mit einer Spitzenlast von 60 MW, dann über den Abhitzedampferzeuger. Dort wird auf einem Druckniveau Frischdampf bei 88 bar erzeugt, welcher über der Turbine abgearbeitet wird. Die Turbine verfügt über zwei Anzapfungen bei 10 und 5 bar Dampfdruck. Die 10 bar Anzapfung dient lediglich der Warmhaltung der Heizkessel. Der größte Teil des Dampfmassenstroms wird bei einem Druck von 5 bar entnommen und dient der Bereitstellung von Prozessdampf für die Papierfabrik, zu der die Anlage gehört. Die Eckdaten der Anlage sind nochmals in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

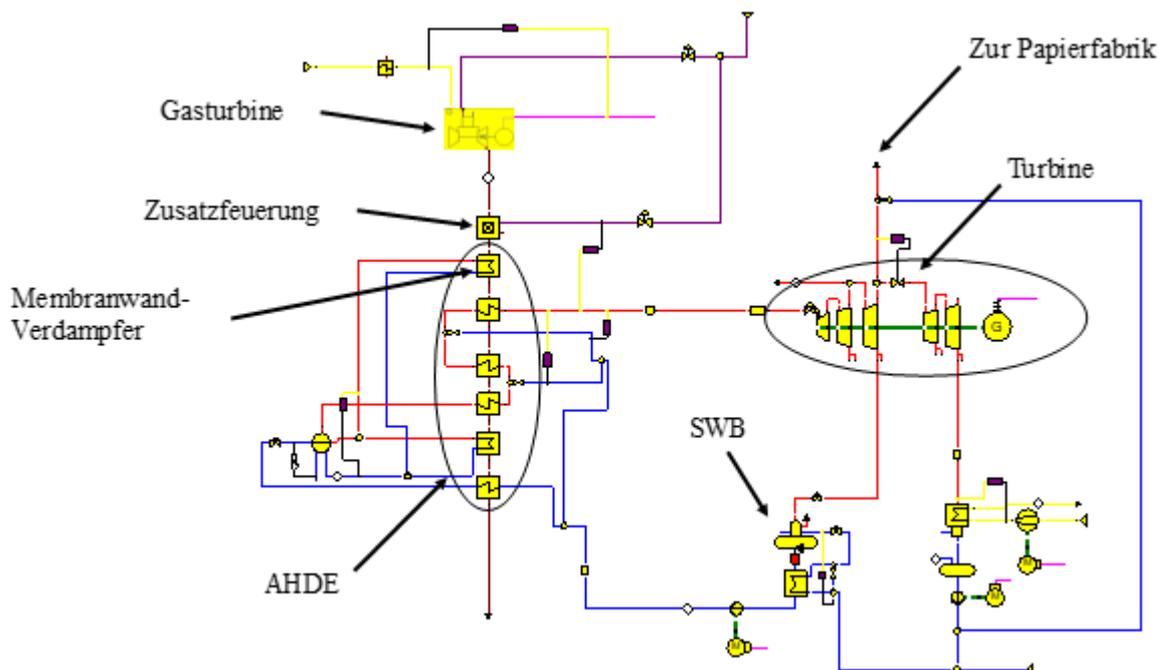


Abbildung 5.6: EBSILON Modell des Kraftwerks Plattling

Tabelle 5.2: Eckdaten der GuD-KWK-Anlage Plattling

<b>Bruttoleistung (elektrisch)</b>	MW	120
<b>Wärmeleistung (max)</b>	MW	120
<b>Wirkungsgrad (elektrisch)</b>	%	43,5
<b>Nutzungsgrad</b>	%	81,4
<b>Frischdampf Temperatur</b>	°C	525
<b>Frischdampfdruck</b>	bar	88
<b>Frischdampfmenge</b>	kg/s	55
<b>Drücke Dampfschienen</b>	bar	5/10
<b>Massenströme Dampfschienen</b>	kg/s	40/1

Die Anlage wird meist wärmegeführt betrieben, was bedeutet, dass Lasten ständig an den schwankenden Wärmeverbrauch angepasst werden. Im Betrieb fallen dennoch Lastzustände auf, die regelmäßig angefahren werden. Abbildung 5.7 zeigt die Modellvalidierung für häufig angefahrne stationäre Betriebspunkte. Im Normalbetrieb laufen alle Wärmeabnehmer in ihrer normalen Last. Im Betriebspunkt „PM11 aus“ ist eine der Papiermaschinen außer Betrieb und die Wärmelast entsprechend abgesenkt. Im Betriebspunkt „Sekundärregelleistung“ stellt das Kraftwerk positive Regelleistung zur Verfügung und die elektrische Last ist entsprechend abgesenkt. Alle Modellfehler bleiben unterhalb von 5 %, das Modell kann also für die vorliegenden Betrachtungen als hinreichend genau erachtet werden.

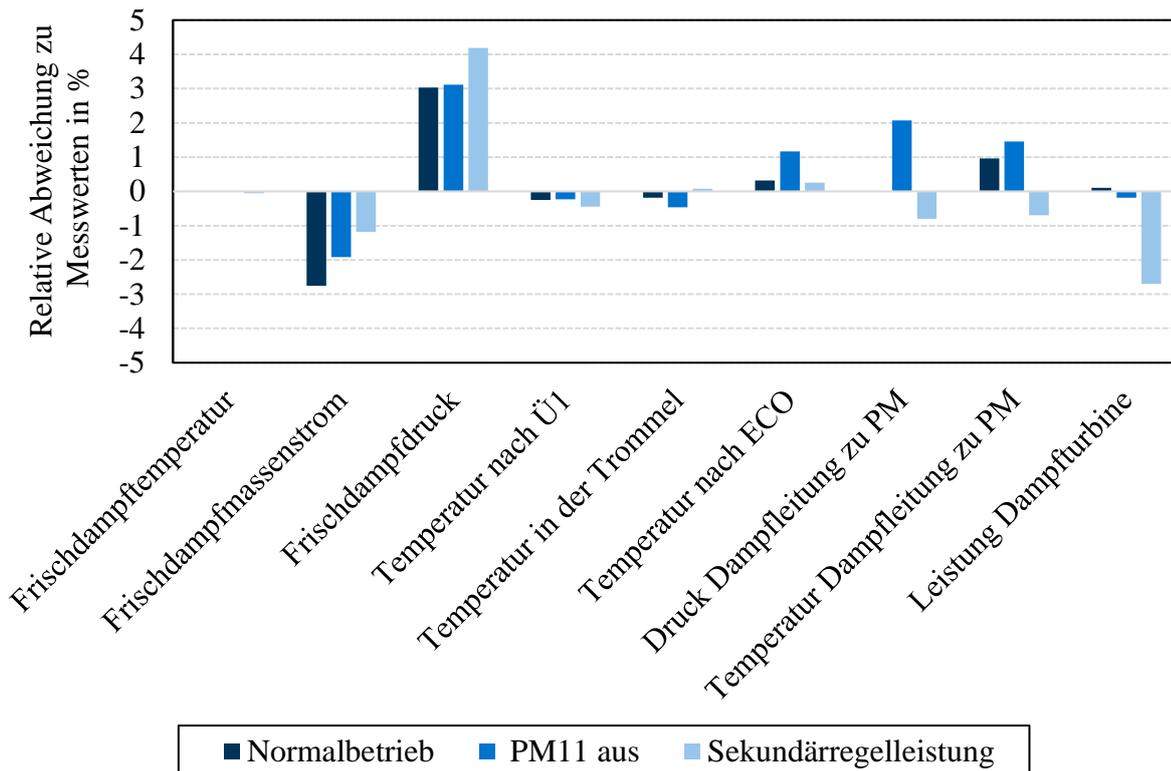


Abbildung 5.7: Validierung des Modells des Kraftwerks Plattling in drei stationären Lastpunkten (Legende: Ü: Überhitzer, ECO: Economizer, PM: Papiermaschine)

## 5.2 GRUNDSÄTZLICHE ÜBERLEGUNGEN ZUR SYSTEMINTEGRATION

Bei der Integration der Speicher in die übergeordneten Systeme ergeben sich einige generelle Herausforderungen, die den detaillierten Integrationskonzepten in den nächsten Unterkapiteln vorangestellt werden sollen. Der wichtigste Aspekt der Speicherintegration ist die Einpassung des Speichers in die in der Anlage vorhandenen bzw. geforderten Temperaturniveaus. Das wichtigste Werkzeug hierbei ist das Q-T-Diagramm.

Einen Überblick über Q-T-Linien, der Speicher und der Wasserdampfsysteme, in die die Speicher integriert werden, gibt Abbildung 5.8. Dort ist das erforderliche Temperaturniveau der Wärmezufuhr für  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  je bei 1 bar und Wasserdampf bei verschiedenen Drücken für je 1 kg Material aufgetragen. Bei thermochemischen Speichermedien wird ein Großteil der Wärme in der chemischen Reaktion gespeichert. Im Q-T-Diagramm zeigen diese daher eine ausgeprägte Isotherme. Dies gilt ebenso für Wasserdampf,

da dort gerade bei niedrigen Drücken die Verdampfungsenthalpie einen wesentlichen Anteil der aufgenommenen Energie ausmacht.

Da sich ähnliche Charakteristiken besser kombinieren lassen als unterschiedliche, passen thermochemische – und Wasserdampf-Systeme auf den ersten Blick gut zusammen. Betrachtet man das CaO-System, so gilt dies jedoch nur für eine Richtung - die Übertragung von Wärme vom CaO-System auf Wasserdampf – denn die Siedetemperaturen von Wasser liegen sämtlich deutlich unter den zur Beladung des CaO-Systems benötigten gut 500 °C. Das CaO-System lässt sich also nicht mit der Kondensationswärme von Wasserdampf laden, vielmehr kann dieser mit diesem System nur entwärmt werden. Umgekehrt lässt sich mit einem kg CaO jedoch ein kg Dampf bei fast beliebigem Druck erzeugen.

Beim MgO System stellt sich die Situation anders dar. Die GGW-Temperatur bei 1 bar Wasserdampf Atmosphäre liegt bei 261 °C und damit knapp unter der Verdampfungstemperatur von Wasser bei 50 bar. Theoretisch ist MgO damit der ideale Speicherpartner für Wasserdampf-Systeme. Der Hemmschuh ist hier die bereits erwähnte große Hysterese, die für die Dehydrierung Temperaturen weit über dem GGW erfordert und die Freisetzung der Hydrationswärme nur weit unter der GGW ermöglicht. Immerhin ist für dieses System aber eine thermische Ladung z.B. mit 150 bar Dampf unter Ausnutzung der Verdampfungsenthalpie denkbar.

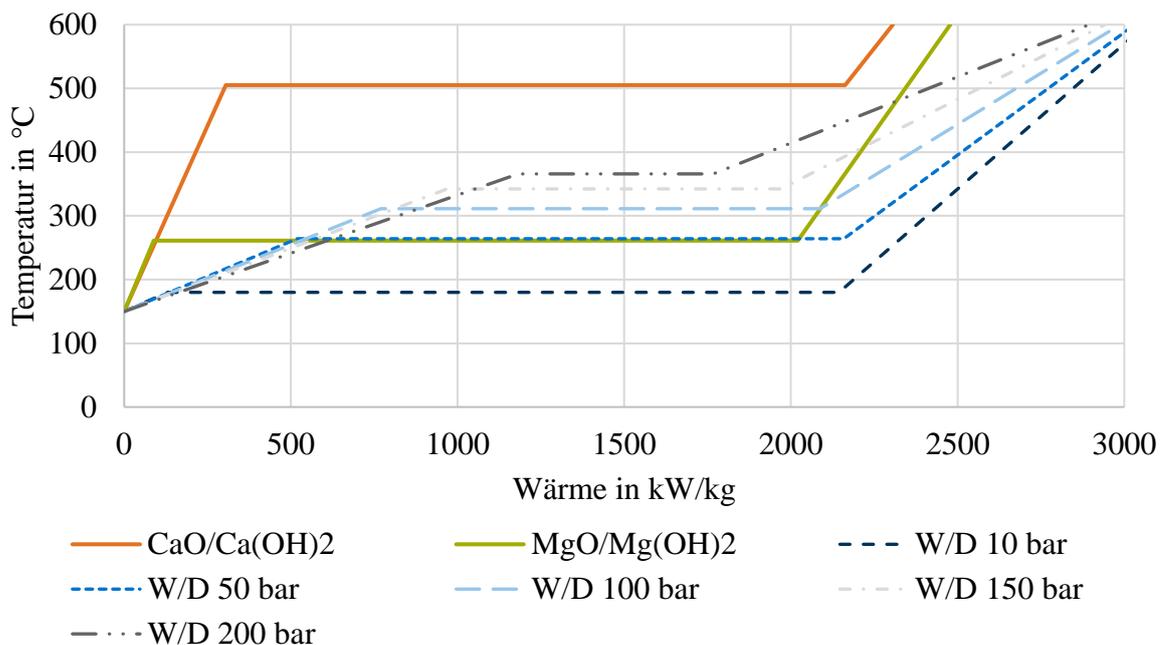


Abbildung 5.8:  $Q$ - $T$ -Diagramm für  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  und Wasser/Dampf (W/D) bei verschiedenen Drücken. Eigene Berechnungen mit Daten von [178]

Wie in Kapiteln 2.1.4 und 2.1.5 gezeigt, lässt sich die GGW-Temperatur für beide thermochemische Speichersysteme durch Änderung des Wasserdampf-Partialdrucks in der Reaktionsatmosphäre verschieben. In der Systemintegration hat dieser Trick vor allem bei der Dehydrierung jedoch einen Preis, wie aus Abbildung 5.9 ersichtlich wird. Von der für die Dehydrierung aufgewendeten Energie landen beim CaO nur knapp 60 % und beim MgO sogar unter 50 % im Speichermedium, der Rest steckt in der Verdampfungsenthalpie des dehydrierten Wasserdampfes. Zudem verringert sich gemäß 2. Hauptsatz der Thermodynamik die Reaktionsenthalpie mit steigendem Druck (vgl. Abbildung 2.8).

Da dieser nicht dampfförmig gespeichert werden kann, ist die Einbindung dieser Enthalpie für die Speichereffizienz spielentscheidend, da diese sonst auf maximal 60 bzw. 50 % begrenzt bleibt. Das Temperaturniveau, bei dem diese Wärme zur Verfügung steht, hängt direkt vom Wasserdampfpartialdruck des Dehydrierungsvorgangs ab. Niedrige Dehydrierungsdrücke führen daher zwar zu niedrigen GGW-Temperaturen und damit zu Vorteilen bei der Wärmeeinbindung. Auf der anderen Seite muss dies aber mit niedrigen Temperaturen bei der Kondensation des dehydrierten Wassers bezahlt werden. Wird die Dehydrierung wie in der Literatur häufig vorgeschlagen in Stickstoffatmosphäre nur unter Wasserdampfpartialdruck durchgeführt, so muss anschließend eine Partialkondensation durchgeführt werden, bei der stets ein Teil der Energie nicht mehr genutzt werden kann. Dies ist der Grund, weswegen in Abweichung zur Literatur in dieser Arbeit nur reiner Wasserdampf als Fluidisierungsmedium verwendet wird.

Die Systemintegration muss daher stets von zwei Seiten gedacht werden: Zum einen müssen die Drücke beim Ein- und Ausspeichern jeweils so gewählt werden, dass die gewünschten Wärmemengen transferiert werden können. Zum anderen muss auch auf die Energie bei der Kondensation oder Verdampfung des für die Reaktion nötigen Dampfes geachtet werden, deren Temperaturniveau steigt ebenso mit den Reaktordrücken. In diesem Spannungsfeld gilt es in den nachfolgenden Kapiteln die jeweils optimale Integrationslösung für verschiedene komplexe Systeme zu ermitteln.

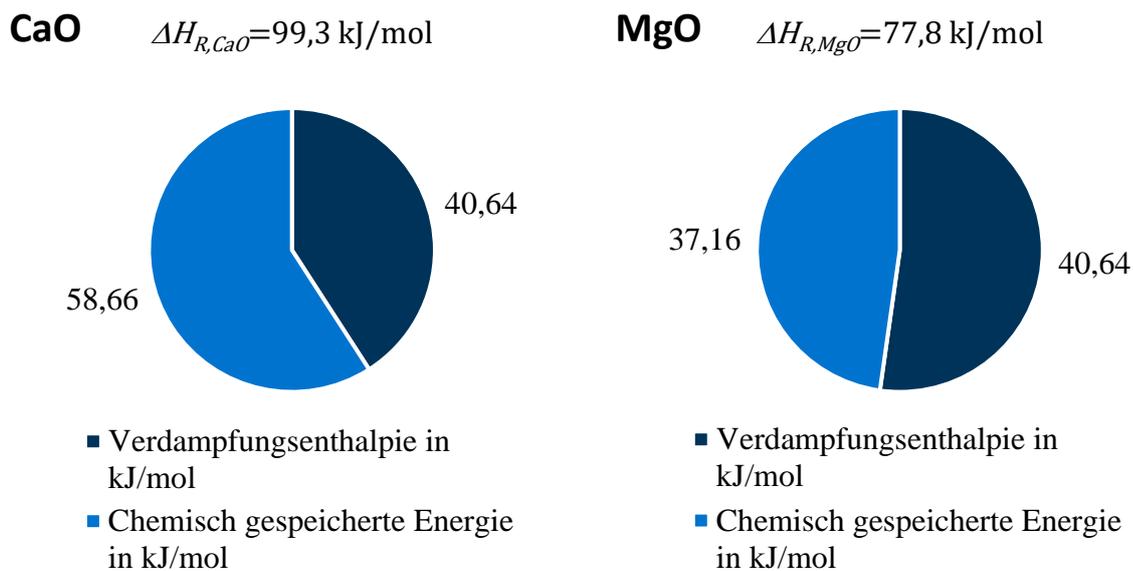


Abbildung 5.9: Reaktionsenthalpie und Verteilung auf chemisch gespeicherte Energie und Verdampfungsenthalpie des gasförmigen Reaktionspartners bei Reaktion in atmosphärischer Wasserdampf Atmosphäre (1 bar Wasserdampfdruck). Eigene Berechnung mit Daten von [178]. Betrachtung enthält keine fühlbare Wärme.

## 5.3 FLEXIBILISIERUNG VON KOHLE-DAMPFKRAFTWERKEN

Im Allgemeinen bilden Kohle-Dampfkraftwerke im Jahr 2018 das flexible Rückgrat der Stromversorgung in Deutschland [50]. Sie verfügen in der Regel über völlig ausreichende Lastgradienten im Bereich von 2 bis 5 % ihrer Nennleistung pro Minute sowie über Mindestlasten von 20 bis 50 % [50]. Mit den immer weiter steigenden Anteilen von EE im Strommix werden sich die Flexibilitätsanforderungen in der Zukunft jedoch weiter verschärfen.

### 5.3.1 ZIELSETZUNG

Aus der Literatur (z.B. [128]) ist bekannt, dass die Absenkung der Mindestlast für Kohlekraftwerke derzeit das größte wirtschaftliche Flexibilisierungspotenzial bietet. Fallen Zeiten geringen Strombedarfs (z.B. Wochenende, Feiertage oder Nächte) mit Zeiten hoher Stromproduktion durch EE zusammen (z.B. wind- oder sonnenreiche Stunden), so können die Strompreise unter die Grenzkosten der Kohlekraftwerke fallen. Das Kraftwerk erzielt dann einen Verlust mit jeder kWh, die es erzeugt. Folglich müsste das Kraftwerk eigentlich heruntergefahren werden, um diese Verluste zu vermeiden. Häufig sind diese Perioden jedoch zu kurz, um die hohen Kosten für das Abstellen und Wiederanfahren des Kraftwerks zu rechtfertigen, sodass die Verluste im Mindestlastbetrieb in Kauf genommen werden. Je tiefer dabei die erreichbare Mindestlast ist, desto geringer fallen diese Verluste aus. Ein typischer optimaler Dispatch für ein 500 MW Steinkohlekraftwerk mit einer Mindestlast von 100 MW ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

Technisch ist die Mindestlast in Kohlekraftwerken durch kraftwerksindividuelle Faktoren limitiert, häufig ist der entscheidende Faktor jedoch die Flammenstabilität im Kessel [50]. Grundlegende Idee des Projektes TcET war es, die Mindestlast über die technischen Limitierungen der Feuerung hinaus zu reduzieren, indem in der Feuerung bereits freigesetzte Wärme nicht sofort verstromt wird, sondern in einen Speicher eingebracht wird, um zu einem späteren Zeitpunkt in den Kraftwerksprozess zurückgespeist zu werden. Das Kraftwerk kann somit nach außen hin mit einer geringeren Mindestlast betrieben werden, was die Verluste in Zeiten negativer Deckungsbeiträge verringert und über den verringerten Kohleeinsatz bei der Rückspeisung der Energie auch die CO<sub>2</sub>-Emissionen insgesamt senkt.

In Kapitel 2.3.4 wurden in der Literatur vorgeschlagene Flexibilisierungsmaßnahmen durch Speicher diskutiert. Die dort aufgeführten Konzepte zielen zum Teil auch auf andere Flexibilitätsaspekte als die Mindestlastabsenkung, jedoch sind dafür in der Regel schnell agierende, kleinere Speicher nötig. Untersuchungen zur Dynamik des in dieser Arbeit untersuchten Speichersystems fehlen bisher, es erscheint jedoch aus heutiger Sicht unrealistisch, An- bzw. Abfahrzeiten für das Speichersystem im Minutenbereich zu erwarten, welche für einen Einsatz des Systems in anderen Flexibilitätsaspekten nötig wären. Daher sollen sich die Untersuchungen hier auf die Mindestlastabsenkung beschränken, die keine besonders hohe Dynamik seitens des Speichersystems erfordert.

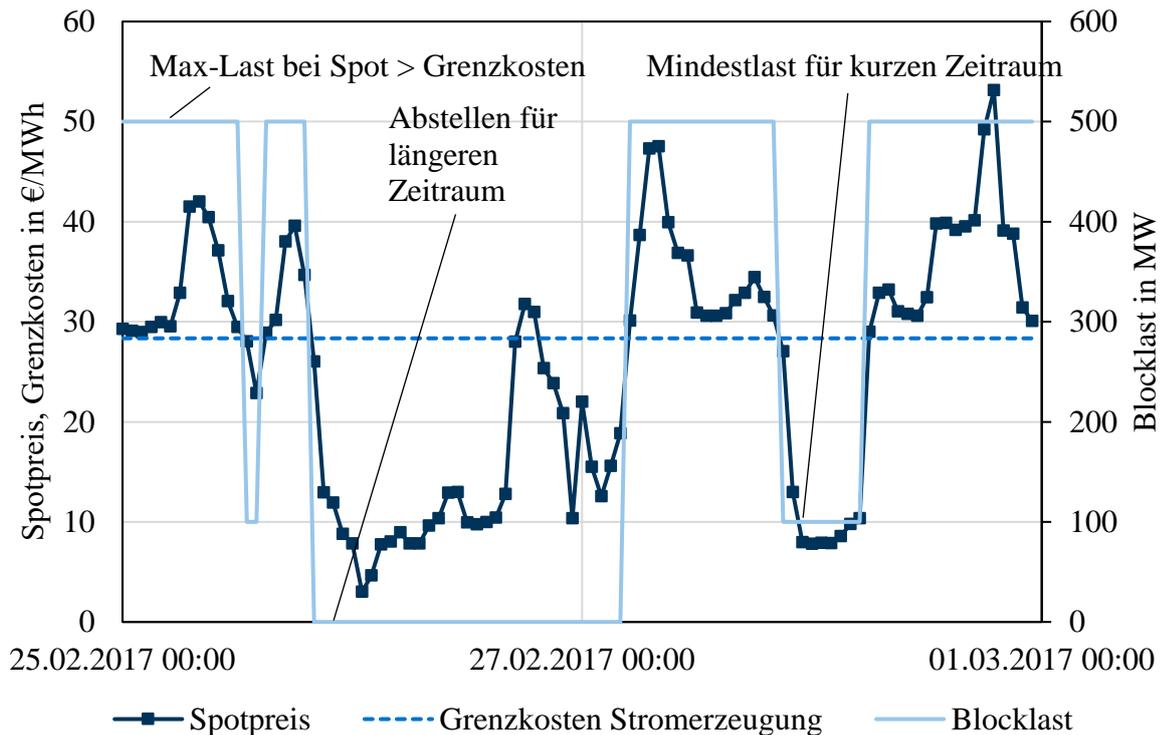


Abbildung 5.10: Optimaler Dispatch (Blocklast) eines Steinkohlekraftwerks in einem beispielhaften Zeitraum im Februar 2017. Eigene Berechnung mit dem Power Plant Valuation Tool [128], basierend auf Daten von SMARD [45]

### 5.3.2 SPEICHERINTEGRATION

In Kapitel 5.1.1 wurde ein Steinkohlekraftwerk vorgestellt, das als Referenz für die Speicherintegration in Kohlekraftwerke dienen soll. Dabei sind verschiedene technische Randbedingungen zu beachten, die in Abbildung 5.11 zusammengefasst sind.

Im Bereich der Feuerung wurde beim Entwurf der Speicherintegrationskonzepte darauf geachtet, dass die Rauchgastemperatur am Kesselende nicht unter 300 °C absinkt. Dies ist im Fall des Steinkohlekraftwerks von großer Bedeutung, da unterhalb dieser Temperatur der nach Kesselaustritt angeordnete SCR-Katalysator an Wirkung verliert und es damit zu erhöhten Stickoxidemissionen kommen kann [234]. Darüber hinaus wurde darauf geachtet, dass der Verdampfungsendpunkt im Brennkammerbereich etwa im selben Bereich wie bei Normalbetrieb bleibt, um einer Schädigung der Membranwand durch unzureichende Kühlung entgegenzuwirken.

Im Bereich des Überhitzers muss ebenfalls auf ausreichende Kühlung Wert gelegt werden, insbesondere, wenn Teilströme abgezweigt und extern überhitzt oder Eintrittstemperaturen erhöht werden. Da die Temperaturhaltung über Einspritzkühler im Modell implementiert ist, wird bei der Speicherintegration darauf geachtet, dass die Einspritzmengen nicht signifikant ansteigen.

Eine Reihe weiterer Limitierungen ergibt sich im Bereich der Dampfturbine, so muss darauf geachtet werden, dass an den Austritten von Hoch- und Mitteldruckturbine keine Dampfnässe auftritt und am Austritt der Niederdruckturbine die erlaubte Dampfnässe von etwa 11 % nicht überschritten wird, um Schäden durch Tropfenschlag zu vermeiden. Zusätzlich ist die minimale Teillast des Turbosatzes auf ca. 10 % des Nennmassenstroms begrenzt, da es unterhalb dieser

Last zum Ventilieren der letzten Stufen der Niederdruckturbine und damit auf Dauer zu einer Beschädigung des Turbosatzes kommt.

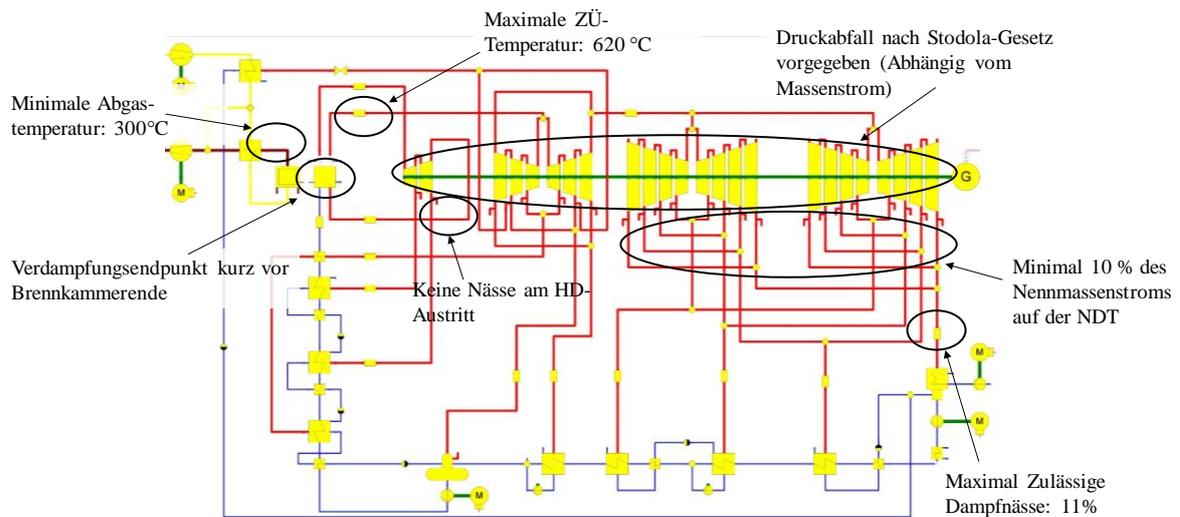


Abbildung 5.11: Randbedingungen bei der Speicherintegration in Kohlekraftwerke

Betrachtet man die grundsätzlichen Integrationspunkte für Wärmespeicher in Dampfkraftwerken, so ergeben sich im wesentlichen drei Integrationsmöglichkeiten:

- Im Rauchgasstrang vor den Heizflächen (Temperaturbereich  $>1000\text{ °C}$ )
- Vor der Turbine, also im Bereich von Frischdampf und heißer Zwischenüberhitzung (Temperaturbereich  $500 - 620\text{ °C}$ )
- Im Bereich der Speisewasservorwärmung (Temperaturbereich  $100-300\text{ °C}$ )

Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, finden sich in der Literatur zahlreiche Varianten für jeden dieser Anknüpfungspunkte. Grundsätzlich ist bei gefeuerten Dampferzeugern eine Speichereinbindung im Rauchgasbereich vor den Heizflächen als schwierig anzusehen und es sind auch in der Literatur keine als realistisch zu betrachtende Variante bekannt. Ein direkter Kontakt zwischen Speichermedium und dem giftigen und korrosiven Rauchgas erfordert ein extrem robustes Speichermaterial und selbst wenn ein solches vorliegt, ist die Umleitung der Rauchgase über den Speicher konstruktiv eine schwierige Aufgabe, die in Bestandsanlagen unmöglich erscheint.

Für den hier untersuchten Speicher ergeben sich also im wesentlichen zwei Anknüpfungspunkte: Der CaO-Speicher kann im Bereich vor der Turbine zum Einsatz kommen, während sich MgO vom Temperaturniveau eher im Bereich der Vorwärmung einsetzen lässt. Allerdings kann MgO basierend auf den in Kapitel 2.1.5 diskutierten Grädigkeiten nicht mit Wärme aus der Vorwärmung beladen werden, lediglich die Entladung erfolgt in diesem Bereich.

Während der Projektlaufzeit des Projektes TcET wurden zahlreiche Varianten des Speichereinsatzes untersucht. In [12] wurden mehrere Varianten zur Reduktion der Mindestlast im betrachteten Steinkohlekraftwerk auf Eigenbedarf untersucht. Dabei werden die Speicher zur Beladung im Frischdampf- bzw. Zwischenüberhitzer-Bereich des Kraftwerks platziert und 90 % des Frischdampf- bzw. Zwischenüberhitzer-Massenstroms über den CaO-Speicher entwärmt und über einen nachgeschalteten MgO-Speicher kondensiert. Der Rest des Frischdampf- bzw. des zwischenüberhitzten Dampfes wird über der Turbine abgearbeitet, um Strom für den Kraftwerkseigenbedarf zu erzeugen und die Turbine in Betrieb zu halten. Diese

Betriebsweise ist nur möglich, wenn die Zwischenüberhitzung eine Druckfestigkeit von über 100 bar aufweist, da nur dann die Kondensationstemperatur des zwischenüberhitzten Dampfes hoch genug für eine Verwendung im MgO-Speicher ist. Dies ist mit den untersuchten Bestandskraftwerken nicht erreichbar. Daher kann dort durch den Einsatz des Speichers nur eine höhere Mindestlast erreicht werden und gleichzeitig müssen niedrigere Wirkungsgrade in Kauf genommen werden.

Pili [194] untersuchte die gleichen Integrationskonzepte für ein Braunkohlekraftwerk mit ähnlichen Ergebnissen. Durch die ebenfalls untersuchte Integration der Braunkohletrocknung in die Speicherintegration lässt sich der Wirkungsgrad geringfügig verbessern, technisch realistische Integrationskonzepte blieben jedoch stets unter 50 % Wirkungsgrad. Darüber hinaus erfordern die bei der Absenkung der Mindestlast auf Eigenbedarf anfallenden enormen Energiemengen extreme Speichergrößen.

Um beide Probleme zu adressieren, wurde von Poblitzki eine weitere Arbeit zu diesem Thema durchgeführt [196]. Die Speicher werden nur noch so groß ausgelegt, dass eine Integration der Verdampfungsenthalpie des Reaktionsdampfes im Bereich der Speisewasservorwärmung des Kraftwerks erfolgen kann. Somit wird Verlusten durch die Verdampfungsenthalpie vorgebeugt. Damit lässt sich die Mindestlast des Kraftwerks von 40 auf 30 % reduzieren, wodurch auch die erforderlichen Speicherbaugrößen reduziert werden. Auch konnten die Wirkungsgrade auf etwa 60 % gesteigert werden. Um herauszufinden, woher die Verluste rühren, wurde in der Arbeit von Poblitzki eine Exergieanalyse durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass Verluste hauptsächlich durch Exergiezerstörung im MgO-Speicher sowie absinkende Teillastwirkungsgrade der Turbine bedingt sind.

Als Resultat dieser Vorarbeiten, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in diese Ausarbeitung Eingang finden sollen, wurde das im Folgenden präsentierte, optimierte Integrationskonzept entwickelt. Dabei wird auf den Einsatz des stark verlustbehafteten MgO-Speichers verzichtet, wodurch eine geringere Absenkung der Mindestlast erreicht wird, jedoch kann dadurch ein effizienter Speicherbetrieb gewährleistet werden.

### **Einspeichern**

Die Integration des Speichers im Einspeicherfall erfolgt, wenn das Kraftwerk im Teillastbetrieb arbeitet. Das untersuchte Kraftwerkskonzept wird im Teillastbetrieb im Gleitdruck betrieben, d.h. es wird weiter als Zwangsdurchlaufkessel betrieben, allerdings sinkt der Druck im Kessel stark ab. Die Anlage verfügt zusätzlich auch über einen Umlaufbetrieb in Teillast, bei diesem sinken jedoch Frischdampf- und ZÜ-Temperatur auf knapp über 500 °C ab, sodass der CaO-Speicher nicht mehr sinnvoll beladen werden kann. Daher wird der Beladevorgang aus dem 40 % Zwangsumlauf Betriebspunkt heraus implementiert. Ein vereinfachtes Flussdiagramm des Kraftwerks in diesem Betriebspunkt ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Durch den Gleitdruckbetrieb und die Abschaltung der unteren Brennebenen sowie das Hochklappen der Schwenkbrenner können die Frischdampf- und ZÜ-Temperatur auf 600 °C und die ZÜ-Temperatur immerhin auf 590 °C gehalten werden.

Die Einspeicherung muss aus dem Frisch- bzw. ZÜ-Dampf erfolgen. Dazu wird, wie in Abbildung 5.13 dargestellt, jeweils ein Teil von Frisch- und ZÜ-Dampf abgezweigt und über den Speicher geführt. Dort wird der Dampf entwärmt und die enthaltene Energie zur Beladung des Speichers genutzt. Der entwärmt Dampf wird im Fall des Frischdampfes in die kalte Zwischenüberhitzung und im Fall des ZÜ-Dampfes direkt in die Mitteldruckturbine eingebunden. Die Einbindung direkt auf die MDT ist möglich, ohne die zulässige Dampfmasse

am Turbinenaustritt zu überschreiten. Der durch die Reaktion erzeugte Dampf wird nach Enthitzung zur Vorwärmung des Fluidisierungsmediums, in der Niederdruckvorwärmung eingebunden und ersetzt dort die ersten beiden Turbinen-Anzapfungen vollständig.

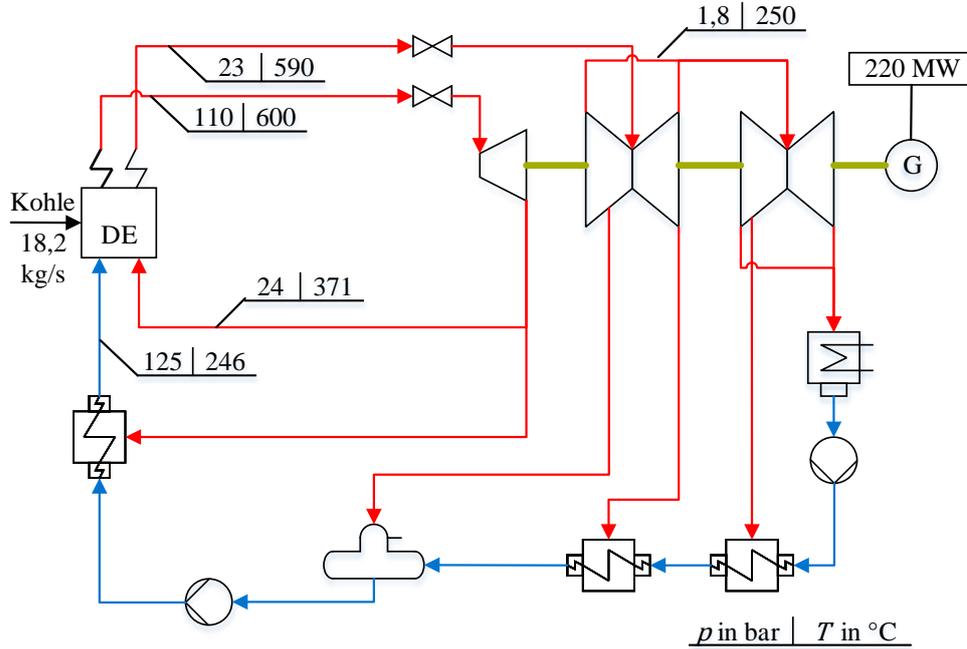


Abbildung 5.12: Vereinfachtes Flussdiagramm des Steinkohleblocks mit relevanten Drücken und Temperaturen im Teillastfall 40% als Basis für das Einspeichern

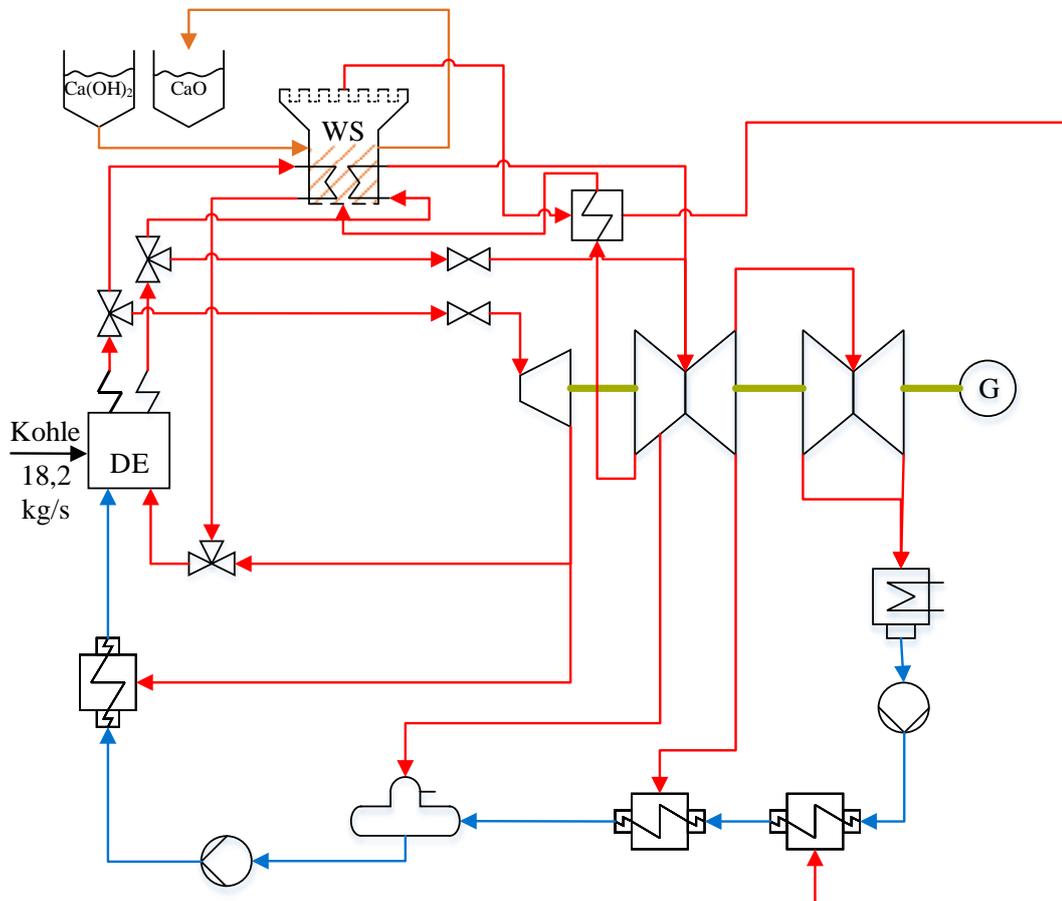


Abbildung 5.13: Flussdiagramm des Steinkohlekraftwerks im Einspeicherfall

### Ausspeichern

Der Kraftwerksbetrieb im Ausspeicherfall ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Das Ausspeichern erfolgt im Volllastbetrieb des Kraftwerks. Der Speicher wird parallel zum Dampferzeuger des Kraftwerks betrieben. Ein Teil des Speisewassermassenstroms wird nach der Vorwärmung jedoch vor dem Eintritt in den Kessel abgezweigt und über dem Speicher verdampft. Der erzeugte Dampf wird im Bereich der Abscheideflaschen nach dem Kesselverdampfer wieder in den Kraftwerkskreislauf zurückgeführt und in den Überhitzerheizflächen des Kessels überhitzt.

Die Feuerung wird dabei in Volllast betrieben. Da durch den Speicher zusätzliche Energie in das System eingebracht wird, ergibt sich an der Turbine eine leichte, aber tolerierbare Überlast. Bei unverändertem Kraftwerksbetrieb hat die Einbindung eines zusätzlichen Massenstroms nach dem Verdampfer die Folge, dass die HD-Einspritzmengen etwas zurückgehen. Da die ZÜ-Einspritzung im Normalbetrieb nahe null gehalten wird, wäre eine weitere Folge ein leichtes Absinken der ZÜ-Temperatur. Dem kann gegengesteuert werden, indem die Schwenkbrenner des Kraftwerks etwas nach oben geneigt werden und somit mehr Wärme in den Konvektivteil verlagert wird. Diese Effekte können am Kraftwerksmodell nachgestellt werden. Der für die Fluidisierung und als Reaktionspartner benötigte Massenstrom wird an einer Anzapfung der MDT entnommen und, nachdem er zur Fluidisierung verwendet wurde, wieder in eine ND-Vorwärmung eingebunden. Um Wärmeverluste zu verringern, wird der Fluidisierungsdampf mit dem Abdampf der Wirbelschicht vorgeheizt.

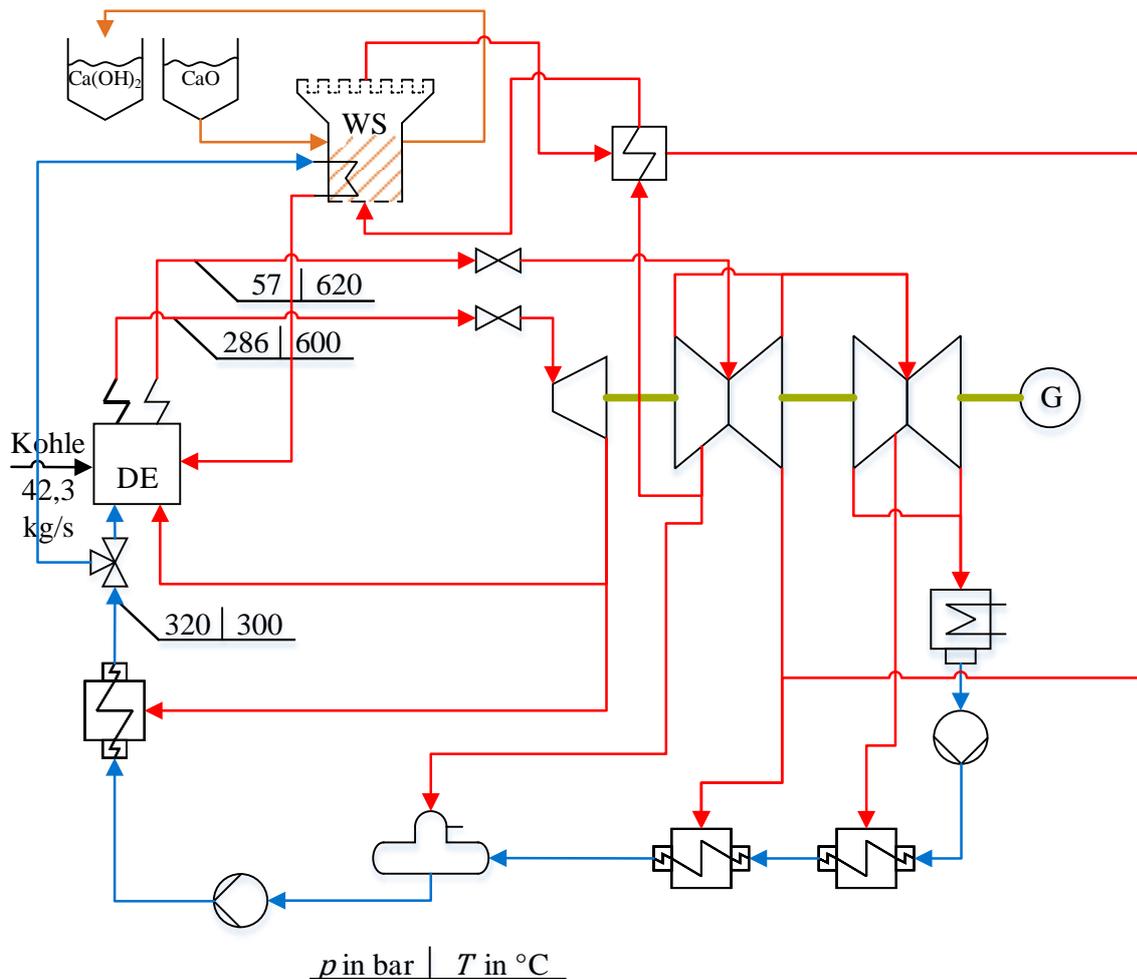


Abbildung 5.14: Flussdiagramm des Steinkohlekraftwerks im Ausspeicherfall

### 5.3.3 VERGLEICHSSYSTEME

Wie bereits in Kapitel 2.3.4 erläutert, wurden zur Mindestlastabsenkung in Kraftwerken in der Literatur auch Salzschnmelzespeicher [97, 257] und Sandspeicher vorgeschlagen. Diese Systeme sollen für die Anwendung PtH detailliert mit dem in dieser Arbeit untersuchten Speichersystem verglichen werden.

Als weitere Vergleichssysteme müssen sämtliche Ertüchtigungen der Feuerung genannt werden, die eine Verringerung der Mindestlast durch erhöhte Flammenstabilität oder andere Maßnahmen ermöglichen. Beispiele hierzu wurden ebenfalls bereits in Kapitel 2.3.4 aufgeführt. Solche Systeme sind aus ökologischer und meist auch aus ökonomischer Sicht Speichersystemen vorzuziehen. In Speichersystemen wird die thermische Energie aus dem Brennstoff zunächst freigesetzt, anschließend gespeichert und später verstromt. Die Speicherung ist dabei stets mit Verlusten verbunden, wodurch der Wirkungsgrad von Brennstoff zu Strom gegenüber der direkten Verstromung verringert wird. Somit ist es hinsichtlich der Effizienz und damit auch der Emissionen stets vorzuziehen, die Mindestlast durch Modifikationen an Feuerungssystem und Kessel auf den minimalen technisch erreichbaren Wert abzusenken, bevor der Einsatz von Speichersystemen erwogen wird. Aufgrund der hohen Investitionskosten für Speicher sind diese Ertüchtigungen in den meisten Fällen auch ökonomisch vorzuziehen.

Ein ökologisch nachteiliges Verfahren zur Absenkung der Mindestlast, das aber als ökonomisches Vergleichsverfahren evaluiert werden muss, ist die Umfahrung der Turbine. Dabei wird über im Kraftwerk bereits vorhandene Umleitstationen der Frischdampf soweit gedrosselt, dass er dem Kondensator zugeführt werden kann. Die Wärmeleistung der Feuerung wird also über den Kondensator „abgeblasen“. Solche Systeme sind zum An- und Abfahren in jedem Kraftwerk verbaut und müssen ggf. mit geringen Kosten für den Dauerlastbetrieb ertüchtigt werden. Damit lässt sich bei konstanter Feuerung jede gewünschte Mindestlast erreichen. Die erzeugte Wärme wird dabei verworfen. Da diese Betriebsweise jedoch nur in wenigen Stunden des Jahres relevant ist, muss diese Variante, wenngleich ökologisch unsinnig als ökonomische Konkurrenz zu Speichern erwogen werden.

### 5.3.4 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG

Um die Erlöse durch den Speichereinsatz abzuschätzen, wird der Dispatch mit und ohne Absenkung der Mindestlast mit Hilfe des Power Plant Valuation Tools [128] berechnet. Dieses Werkzeug zur Kraftwerkseinsatzplanung wurde am LES entwickelt, um die Auswirkungen von Flexibilitätssteigerungen auf die Wirtschaftlichkeit von Kraftwerken zu ermitteln. Bei Verwendung des Tools wird keine Limitierung der Speicherkapazität berücksichtigt. Das Kraftwerk kann also seine Mindestlast zeitlich unbegrenzt reduzieren. Den dabei berechneten operativen Einsparungen müssen die Investitionskosten für das Speichersystem gegengerechnet werden. Diese werden für das PtH-System in Kapitel 5.5 detailliert hergeleitet.

## 5.4 FLEXIBILISIERUNG VON KWK-ANLAGEN

Bei der Flexibilisierung von KWK-Anlagen stellt sich für Speicher ein etwas anderes Anforderungsprofil dar. Vorrangiges Ziel in KWK-Anlagen ist stets die kontinuierliche Wärmeversorgung. Die Stromerzeugung ist dabei häufig nachrangig. Kahlert zeigt in seiner Dissertation [241], dass gerade Anlagen mit Gasturbinen ein hohes Flexibilitätspotenzial im Hinblick auf Lastgradienten und Regelleistung haben. Die theoretische Flexibilität der Anlagen kann also durchaus als hoch eingeschätzt werden. Dem gegenüber steht allerdings die relativ hohe elektrische Mindestlast von Gasturbinenanlagen [50]. Diese lässt sich wiederum durch Speicher beeinflussen.

Die im folgenden Kapitel dazu diskutierten Ansätze wurden bereits in einer Publikation [17] und mehreren Vorträgen [16, 18, 21] vorgestellt.

### 5.4.1 ZIELSETZUNG

Mit dem Preisverfall an der Strombörse ergibt sich für KWK-Anlagen in ähnlicher Form wie für die diskutierten Großkraftwerke das Problem des Handlings negativer Deckungsbeiträge in Stunden mit geringen Börsenstrompreisen. Diese Thematik ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Im Gegensatz zu reinen Stromerzeugungsanlagen können KWK-Anlagen jedoch nicht einfach ihren Betrieb einstellen, um diese zu vermeiden. Durch die als zusätzliche Randbedingung aufgeprägte Verpflichtung zur Wärmeversorgung müssen die Anlagen in aller Regel in Betrieb bleiben, auch wenn sie damit Verluste erwirtschaften.

Wie in Abbildung 5.8 gezeigt, können thermochemische Speicher Dampf auf allen benötigten Druckniveaus erzeugen und sind damit geeignet, die Dampf- oder Wärmeversorgung auf Verbraucherseite zu übernehmen, wenn das Kraftwerk aufgrund der Marktsituation abgestellt werden muss. Das Einsatzprofil der Speicher in KWK-Anlagen unterscheidet sich damit also grundsätzlich von dem in Großkraftwerken. Ziel des Speichereinsatzes ist nicht eine Absenkung der elektrischen Mindestlast, sondern die Versorgung der Wärmeverbraucher bei Kraftwerksstillstand.

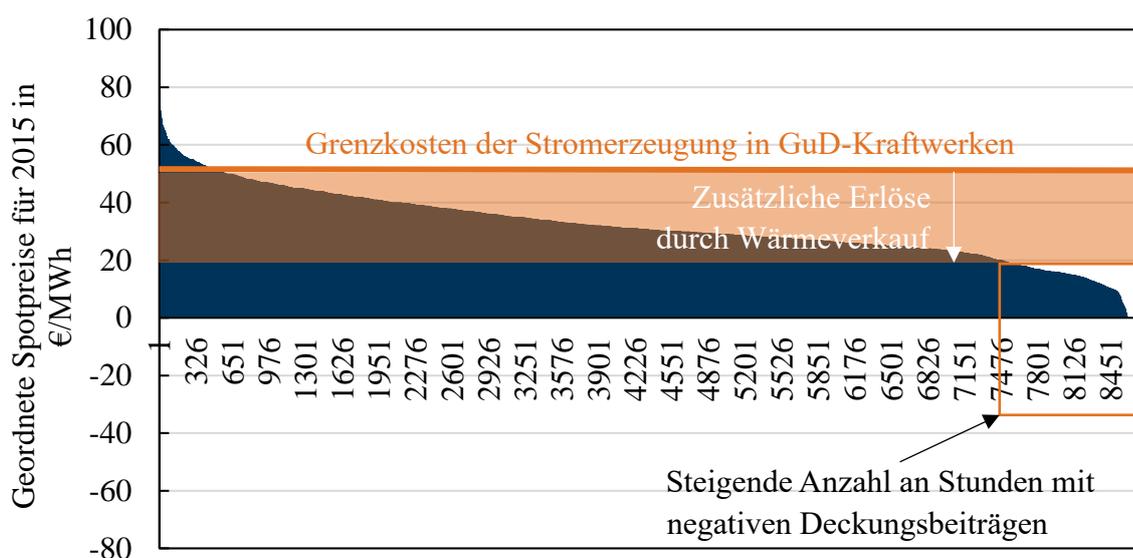


Abbildung 5.15: Geordnete Jahresdauerlinie der Börsenstrompreise 2015 und wirtschaftliche Positionierung von GuD-KWK-Anlagen. In Zeiten geringer Strompreise werden die Deckungsbeiträge für die Anlage negativ.

### 5.4.2 SPEICHERINTEGRATION

Die Speicherintegration, ebenso wie die wirtschaftliche Bewertung des Speichersystems erfolgen hier am Beispiel des Kraftwerks Plattling. Industrielle KWK-Anlagen sind häufig historisch gewachsen und individuell an die jeweiligen Anforderungen der nachgeschalteten Wärmeverbraucher angepasst, sodass sich eine sehr heterogene Anlagenstruktur ergibt. Es wird jedoch versucht, generelle Gemeinsamkeiten hervorzuheben und die Auswirkung von geänderten Anforderungen auf das System zu diskutieren.

#### **Einspeichern**

Für die Beladung des Speichersystems steht wie bei Großkraftwerken Frischdampf zur Verfügung. Die GuD-Anlage Plattling ist als Eindruck-Prozess ausgeführt, sodass kein zusätzlicher ZÜ-Dampf verfügbar ist, dies muss jedoch nicht für alle KWK-Anlagen gelten. In aller Regel werden die Frischdampfzustände zumindest in industriellen KWK-Anlagen jedoch niedriger gewählt als in Großkraftwerken. Im Fall des Kraftwerks Plattling steht FD mit einer Temperatur von 500 °C und einem Druck von 120 bar zur Verfügung. Die Beladung des CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-Systems ist mit dieser Temperatur nicht sinnvoll möglich. Folglich muss auf das MgO/Mg(OH)<sub>2</sub>-System ausgewichen werden. Wie in den Kapiteln 2.1.5 und 4.3 diskutiert wurde, liegen zu diesem System keine belastbaren Daten zum Ablauf der chemischen Reaktion vor. Die vorhandenen Messungen deuten jedoch auf eine deutliche Hysterese der Reaktion hin.

Ein Verfahrensfließbild des Einspeichervorgangs ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Der im AHDE erzeugte Frischdampf wird nicht wie im normalen Kraftwerksbetrieb über der Turbine entspannt, sondern über einen Wärmetauscher im Speicher bis auf 310 °C entwärmt. Die abgegebene Wärme wird für die Dehydrierung des Mg(OH)<sub>2</sub> verwendet. Um eine möglichst hohe Ausnutzung des Frischdampfs zu erreichen, wird die Wirbelschicht bei einem Druck von 0,5 bar betrieben, was einer Gleichgewichtstemperatur von 240 °C entspricht. Der für die Fluidisierung nötige Dampfmassenstrom wird dabei direkt aus dem Frischdampf abgezweigt und auf den benötigten Druck gedrosselt. Der Abdampf der Wirbelschicht, der neben dem Fluidisierungsdampf auch den durch die Reaktion freigesetzten Dampf enthält, wird anschließend über eine Dampfstrahlpumpe wieder auf 5 bar verdichtet und kann so vollständig zur Versorgung der Papierfabrik genutzt werden. Die Dampfstrahlpumpe wird dabei mit dem entwärmt Frischdampf angetrieben, der am Reaktorausstritt immer noch mit 110 bar Druck vorliegt. Das Speichermaterial wird heiß, im vorliegenden Fall mit einer Temperatur von 290 °C, in das Speichersilo eingebracht. So kann neben der chemisch gebundenen Energie auch sensible Wärme mitgespeichert werden.

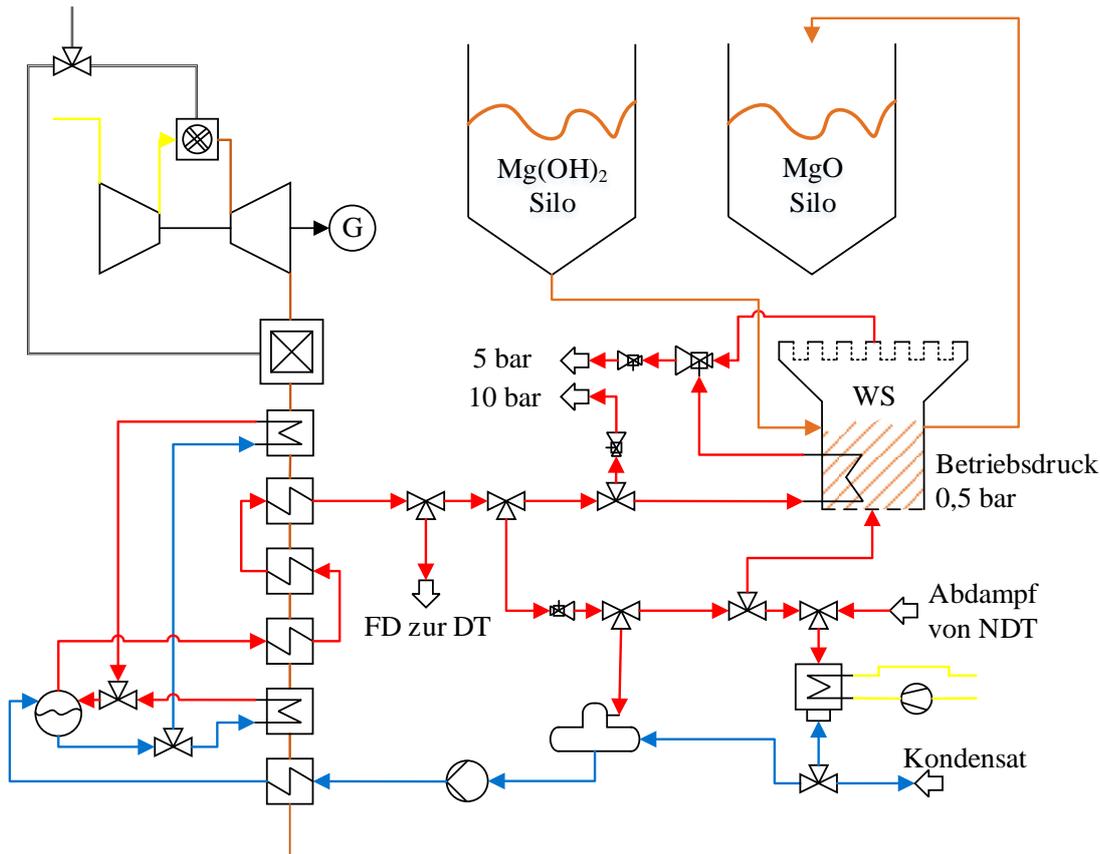


Abbildung 5.16: Flussdiagramm der Speicherintegration in das GuD-Kraftwerk im Einspeicherbetrieb

### Ausspeichern

Der Ausspeicherbetrieb ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Aus dem  $MgO$ -Silo wird Speichermaterial entnommen und im Reaktor unter Verbrauch von Dampf hydriert. Mit der freigesetzten Wärme wird Kondensat verdampft und somit Prozessdampf für die Papierfabrik bereitgestellt. Die Wirbelschicht wird dabei atmosphärisch betrieben, wodurch sich eine Gleichgewichtstemperatur von  $293\text{ °C}$  ergibt. Der erzeugte Dampf hat folglich eine Temperatur von  $223\text{ °C}$ . Etwa 35 % des erzeugten Dampfes müssen dem Fluidisierungsdampf, der über ein Gebläse im Kreis geführt wird, zugeführt werden, um den Dampfverbrauch durch die Hydratationsreaktion auszugleichen. Das  $243\text{ °C}$  heiße Speichermaterial wird gegen das Kondensat weiter abgekühlt, sodass es insgesamt mit einer Temperatur von  $80\text{ °C}$  in das  $Mg(OH)_2$  Silo eingebracht wird.

Das Kraftwerk kann im Ausspeicherbetrieb komplett heruntergefahren werden. Der Speicher arbeitet dann vom Kraftwerk unabhängig.

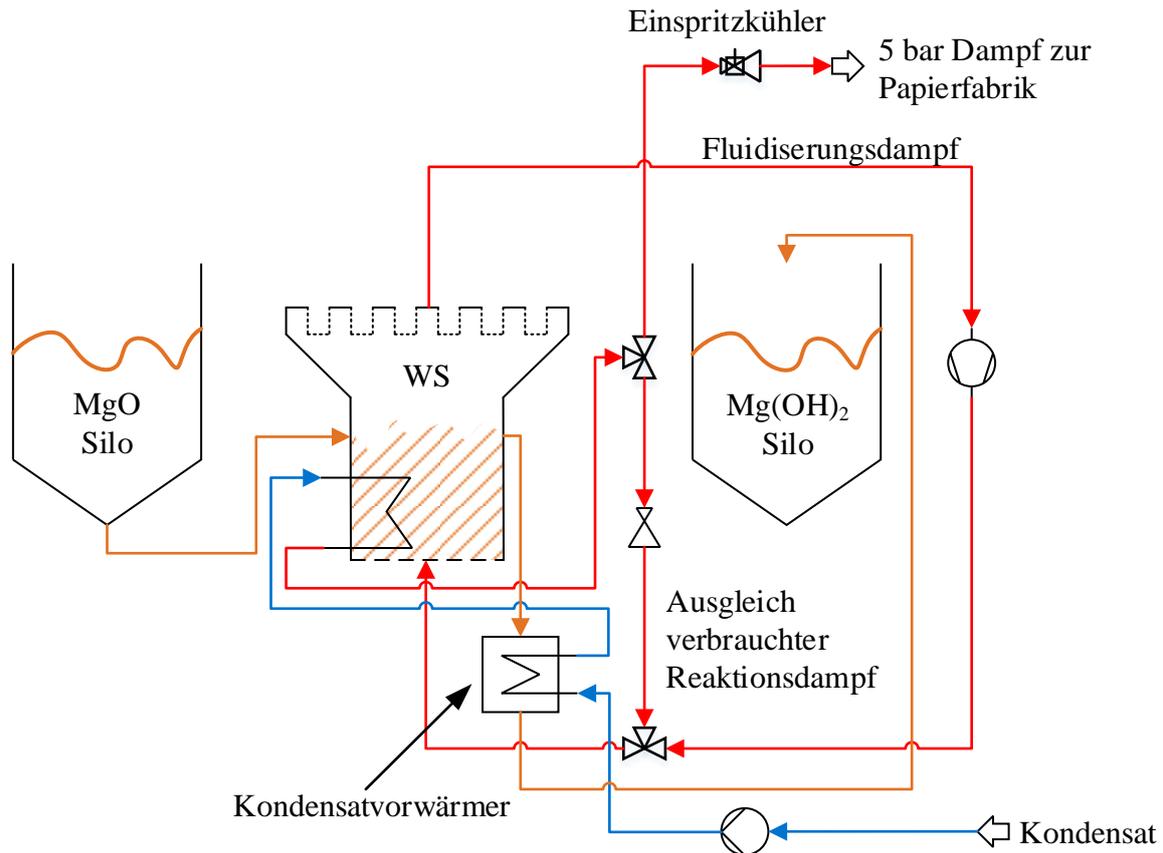


Abbildung 5.17: Flussdiagramm des Ausspeicherbetriebs zur Versorgung der Papierfabrik mit 5 bar Dampf. Das Kraftwerk kann im Ausspeicherbetrieb heruntergefahren werden

### 5.4.3 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG

Für die ökonomische Bewertung des Speichereinsatzes ist neben den Invest- und Betriebskosten die Analyse der aus dem Speicherbetrieb generierten Erlöse entscheidend.

#### Speichereinsatz

Um den Betrieb des Gesamtsystems mit Speicher ökonomisch zu bewerten, muss die optimale Betriebsweise des Speichersystems im Wechselspiel mit dem Kraftwerk berechnet werden. Dazu kommt ein GGLP-Modell zum Einsatz, welches in Zusammenarbeit mit Djukow [16, 18, 70] und Özdin [21, 188] entwickelt wurde. Die Modellparameter werden dabei durch Linearisierung der Zusammenhänge zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen der einzelnen Komponenten erzeugt. Als Grundlage dient dabei die nichtlineare Modellierung in EBSILON Professional, mit deren Hilfe durch Parametervariation Kennlinien erzeugt werden.

Der Modellumfang ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Das Modell besteht aus den Komponenten Gasturbine, AHDE, Dampfturbine, Reaktor (Einspeichern) und Reaktor (Ausspeichern). Wesentliche Einflussgrößen, die ebenfalls im Modell abgebildet sind, sind der gemessene zeitliche Verlauf des Wärmeverbrauchs, der dazugehörige Strompreisverlauf sowie der Gaspreis als fester Wert.

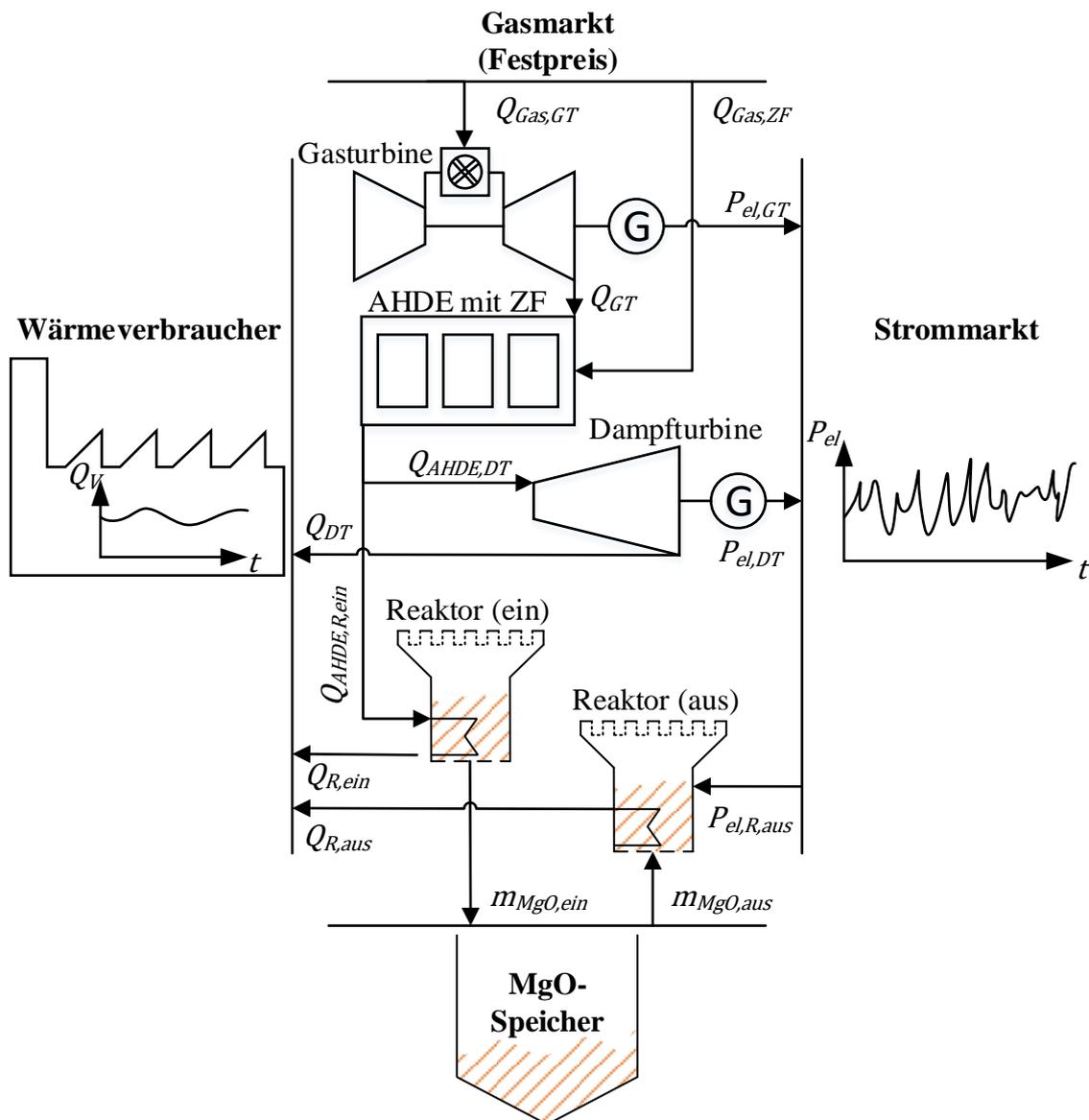


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung des Systems aus Speicher und KWK-Anlage, dessen Betrieb durch das GGLP-Modell optimiert wird.

Oberstes Ziel ist die kontinuierliche Abdeckung des Wärmebedarfs  $\dot{Q}_V$  der Papierfabrik. Dafür stehen, wie in Abbildung 5.18 dargestellt, drei Dampfquellen zur Verfügung. Zum einen die Entnahme aus der Dampfturbine  $\dot{Q}_{DT}$ , zum anderen der Abdampf aus dem Einspeicherprozess  $\dot{Q}_{R,ein}$  sowie der erzeugte Dampf beim Ausspeicherprozess  $\dot{Q}_{R,aus}$ . Für jeden Zeitpunkt muss folglich gelten:

$$\dot{Q}_V = \dot{Q}_{DT} + \dot{Q}_{R,ein} + \dot{Q}_{R,aus} \quad (5.1)$$

Kosten fallen dabei für das verfeuerte Gas und den beim Ausspeichern eingesetzten Strom an. Im Gegenzug werden am Strommarkt Erlöse durch den Verkauf des durch Gas- und Dampfturbine erzeugten Stromes realisiert. Die Zielfunktion des Optimierungsproblems lautet folglich:

$$\max[\text{Erlös}] = \max[(P_{el,GT} + P_{el,DT}) \cdot P_{el}(t) - (\dot{Q}_{Gas,GT} + \dot{Q}_{Gas,ZF}) \cdot P_{Gas} - P_{el,R,aus} \cdot P_{el}] \quad (5.2)$$

Die linearen Zusammenhänge zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen werden je durch eine lineare Gleichung beschrieben:

$$\text{Ausgangsgröße} = b \cdot \text{Eingangsgröße} + a \quad (5.3)$$

Die ermittelten Zusammenhänge sind in Tabelle 5.3 aufgeführt, die Dampfturbine wird dabei vereinfacht dargestellt. Die detaillierte Modellierung der Dampfturbine, bestehend aus Entnahme und Kondensationsteil mit einer entsprechenden Schar lastabhängiger Kennlinien kann [70] und [18] entnommen werden.

Tabelle 5.3: Ermittelte Parameter des GGLP-Modells für die KWK-Anlage mit Speicher nach Gleichung (5.3)

Komponente	Ausgangsgröße [Einheit]	Eingangsgröße [Einheit]	Faktor a	Faktor b
Gasturbine	$\dot{Q}_{GT}$ [MW]	$\dot{Q}_{Gas}$ [MW]	28,768	0,5011
Gasturbine	$\dot{Q}_{GT}$ [MW]	$P_{el,GT}$ [MW]	-36,497	0,5314
AHDE mit ZF	$\dot{Q}_{GT} + \dot{Q}_{ZF}$ [MW]	$\dot{Q}_{AHDE}$ [MW]	17,589	0,6981+1,2448
Dampfturbine	$\dot{Q}_{AHDE,DT}$ [MW]	$\dot{Q}_{DT}$ [MW]	0	0,6529
Dampfturbine	$\dot{Q}_{AHDE,DT}$ [MW]	$P_{el,DT}$ [MW]	-2,022	0,3054
Speicher (ein)	$\dot{Q}_{AHDE,R,ein}$ [MW]	$\dot{Q}_{R,ein}$ [MW]	0	0,7738
Speicher (ein)	$\dot{Q}_{AHDE,R,ein}$ [MW]	$\dot{m}_{MgO,ein}$ [kg/h]	- 1783	224,76
Speicher (aus)	$\dot{m}_{MgO,aus}$ [kg/h]	$\dot{Q}_{R,aus}$ [MW]	0	0,000554143
Speicher (aus)	$\dot{m}_{MgO,aus}$ [kg/h]	$P_{el,R,aus}$ [MW]	0	0,00003583

Neben dem linearisierten Teillastverhalten der Komponenten werden im Modell auch An- und Abfahrvorgänge abgebildet sowie der Betriebsbereich der Komponenten berücksichtigt. Die Betriebsbereiche sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. An- und Abfahrvorgänge werden durch Kosten berücksichtigt. Diese betragen 2178 € [110] für die GuD-Einheit, bestehend aus Gasturbine und AHDE. Für das Starten der Speicher werden jeweils Wärmeverluste in Höhe einer Stunde Minimallastbetrieb bilanziert. Die verfügbare Speichergröße wird mit 1000 t  $Mg(OH)_2$  festgelegt. Als Erdgaspreis wird der mittlere Grenzübergangspreis für das Jahr 2017 von 17,02 €/MWh [44] angesetzt. Der mittlere Preis für  $CO_2$ -Zertifikate lag 2017 bei 5,75 €/t [66].

### Betriebs- und Investitionskosten

Aufgrund der fehlenden Datengrundlage zur Dimensionierung der Reaktoren ist eine Abschätzung der Investitionskosten im Fall des MgO-Speichersystems nicht möglich. Zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung soll daher ein Bottom-Up Ansatz gewählt werden, wobei mögliche Investitionskosten aus der realisierten Ersparnis rückgerechnet werden.

Tabelle 5.4: Betriebsbereiche der Komponenten für das GGLP-Modell der KWK-Anlage mit Speicher

Komponente	Größe	Einheit	Min-Wert	Max-Wert
Gasturbine	El. Leistung $P_{GT,el}$	[MW]	45	80
Zusatzfeuerung	Feuerungsleistung $\dot{Q}_{ZF}$	[MW]	0	48
Dampfturbine	El. Leistung $P_{el,DT}$	[MW]	45,8	23,1
Reaktor (ein)	Eingespeicherter Massenstrom $\dot{m}_{MgO, ein}$	[kg/h]	3500	40000
Reaktor (aus)	Ausgespeicherter Massenstrom $\dot{m}_{MgO, aus}$	[kg/h]	22000	220000

#### 5.4.4 VERGLEICHSSYSTEME

Neben anderen thermischen Speichersystemen muss als wichtigstes Vergleichssystem ein Heizkessel herangezogen werden. Gasbefeuerte Heizkessel sind im Regelfall zur wärmeseitigen Besicherung an jeder KWK-Anlage vorhanden. Werden die Heizkessel aktiv zur Steigerung der Flexibilität eingesetzt, so kann ähnlich wie im Ausspeicherbetrieb, das Kraftwerk abgestellt werden. Eine Übersicht über mögliche Betriebsbereiche der einzelnen Flexibilisierungsoptionen zeigt Abbildung 2.16. Wärmespeicher haben grundsätzlich gegenüber Heizkesseln den Vorteil, das Betriebsfeld für niedrige thermische Lasten zu erweitern sowie elektrische Überlasten im Rahmen der Möglichkeiten der Dampfturbine bereitzustellen. Dies ist jedoch für das hier untersuchte System von eingeschränkter Relevanz, da diese Betriebspunkte nur selten adressiert werden. Folglich muss der flexible Betrieb der vor Ort bereits vorhandenen Heizkessel als ökonomisches Vergleichssystem dienen. Auch bezüglich der Energieeffizienz erweisen sich Heizkessel mit Wirkungsgraden von >95 % [35] als sehr konkurrenzfähig.

Um den Speicherbetrieb mit dem Betrieb der KWK-Anlage mit Heizkessel vergleichen zu können, wird das im vorangegangenen Kapitel vorgestellte GGLP-Modell um einen Heizkessel erweitert. Dieser wandelt Brennstoff mit einem Wirkungsgrad von 95 % in Prozesswärme um. Die Maximallast des aus mehreren Kesseln bestehenden Systems wird mit 120 MW angesetzt, die Minimallast mit 10 MW. Die Anfahrkosten werden mit 200 €/Anfahrvorgang angesetzt.

## 5.5 POWER-TO-HEAT

Bereits bei der Systemintegration in KWK-Anlagen übernimmt der Speicher während des Ausspeichervorgangs zeitweise die alleinige Versorgung des Wärmeverbrauchers. Kombiniert man dies mit einer Beladung des Speichers mit elektrischer Energie, so lässt sich ein Power-to-Heat(PtH)-Konzept mit Speicher und teilweiser Rückverstromung entwickeln, das in diesem Kapitel vorgestellt werden soll.

Die Ausführungen in diesem Kapitel wurden teils im Rahmen der Semesterarbeit von Gesa Backofen erarbeitet [101]. Teile der Ergebnisse wurden auf Konferenzen präsentiert [14, 236].

### 5.5.1 ZIELSETZUNG

Wie in Abbildung 1.1 gezeigt, entfällt ein wesentlicher Teil der in einem Industrieland wie Deutschland verbrauchten Endenergie auf Prozesswärme. Obwohl die energieintensive Industrie ihre Effizienz kontinuierlich verbessert, wird die industrielle Produktion auch in Zukunft auf Prozesswärme angewiesen sein. Umso entscheidender ist es, wirtschaftliche Methoden zu entwickeln, diese nachhaltig aus EE bereitzustellen. Bereits heute wird in diesem Zusammenhang PtH als zusätzliche Wärmequelle in Verbänden eingesetzt und meist als Regel- oder Reserveenergie vermarktet.

Reine PtH Systeme sind jedoch nur dann ökonomisch und ökologisch sinnvoll, wenn sie mit Strom aus EE mit geringen Grenzkosten gespeist werden. Dies kollidiert mit der Anforderung der meisten Industriebetriebe, die Produktion für >8000 h/Jahr aufrecht zu erhalten. Folglich können PtH-Anlagen nur dann für die alleinige Deckung des Wärmebedarfs eingesetzt werden, wenn zusätzlich Speicher zur Verfügung stehen.

Wie in Kapitel 2.3.3 erläutert, wird in Prozesswärmesystemen häufig Dampf als Wärmeträgermedium eingesetzt. Daher soll die hier betrachtete Speicherintegration auch in ein solches Dampfsystem erfolgen. In der Praxis hat die Integration des Speichers in bestehende Dampfsysteme den Vorteil, dass die Infrastruktur abgesehen von der Wärmequelle komplett bestehen bleiben kann, was Kosten und Risiken auf das Speichersystem begrenzt, während die Produktionssysteme unangetastet bleiben.

### 5.5.2 SPEICHERINTEGRATION

Als Beispielsystem wird die bereits im vorangegangenen Kapitel erwähnte Papierfabrik verwendet. Die Dampfschiene, auf die der Prozessdampf eingespeist wird, hat dabei einen Druck von 5 bar. Für das Ein- und Ausspeichern werden zwei unterschiedliche Reaktoren verwendet, da ein Reaktor mit Heizstäben und der andere mit einem Rohrbündel-Wärmeübertrager ausgeführt werden muss. Eine Integration von Heizstäben und Rohrbündel in einen Reaktor hätte zur Folge, dass dieser doppelt so groß ausgeführt werden müsste, wodurch bei Druckbauweise erhebliche Kostennachteile entstehen.

#### **Einspeichern**

Wie bereits in Kapitel 4 erläutert, hat die Verwendung von elektrischer Energie bei der Beladung des Speichers den Vorteil, dass die Temperatur der Heizstäbe weitestgehend frei gewählt werden kann. Dadurch lässt sich eine elegante Verfahrensvariante zur Nutzung des bei der Dehydratation anfallenden Prozessdampfs konzipieren.

Wie in Abbildung 5.19 dargestellt, wird der Speicher bei der Beladung elektrisch beheizt. Der Speicher wird dabei auf dem Druck der Dampfschiene (in diesem Fall 5 bar) betrieben. Dies hat den Vorteil, dass der bei der Dehydratation entstehende Reaktionsdampf direkt auf diese eingespeist werden kann. Dies ist nur möglich, wenn mithilfe von Filtersystemen der im Dampf enthaltene feine Kalkstaub ausreichend gut abgetrennt werden kann, um die spezifizierte Dampfqualität einzuhalten. In den meisten Anwendungen sollte dies kein Problem darstellen, da der Dampf meist in Heizkondensatoren verbraucht wird, die wenig anfällig gegen geringe Beladungen des Dampfes sind. Die Filtersysteme des in Kapitel 4 entworfenen Reaktors sind identisch mit den im FluBESToR verbauten Filterkerzen, sodass aus dem experimentellen Betrieb gute Ergebnisse hinsichtlich der Staubbelastung des Fluidisierungsdampfes erwartet werden können.

Der für die Fluidisierung nötige Dampf wird wie in Abbildung 5.19 dargestellt im Kreis geführt. Ein Verdichter gleicht dabei die über den Reaktor anfallenden Druckverluste aus. Um die Verdichterleistung zu reduzieren und den Verdichter in einem technisch einfach handhabbaren Temperaturbereich betreiben zu können, wird ein Rekuperator eingesetzt. Dieser kann nach dem Vorbild von Luftvorwärmern in Kraftwerken konzipiert werden und entwärmt den nach den Filtern noch über 600 °C heißen Dampf. Ein nachgeschalteter Einspritzkühler reduziert die Dampftemperatur weiter, um die Spezifikation von 5 °C Überhitzung zu erreichen. Anschließend wird der bei der Reaktion entstandene Anteil des Dampfes abgetrennt und der Dampfschiene zugeführt, während der Fluidisierungsdampf verdichtet und über den Rekuperator wieder erwärmt wird, ehe er wieder in den Reaktor eintritt. Für den Rekuperator wird dabei eine obere Grädigkeit von 30 K angenommen.

Zusätzlicher Prozessdampf kann durch Elektrodenkessel bereitgestellt werden. Diese müssen bei der Implementierung des Speichers auch zur Besicherung bei Ausfällen oder Wartungsarbeiten vorgesehen werden. Da Elektrodenkessel mit bis zu 50 bar Druck lieferbar sind, ist auch der Einsatz einer Dampfstrahlpumpe zur weiteren Verdichtung des Prozessdampfes denkbar. Im hier analysierten Beispiel wird der Elektrodenkessel genau wie der Speicher bei 5 bar betrieben.

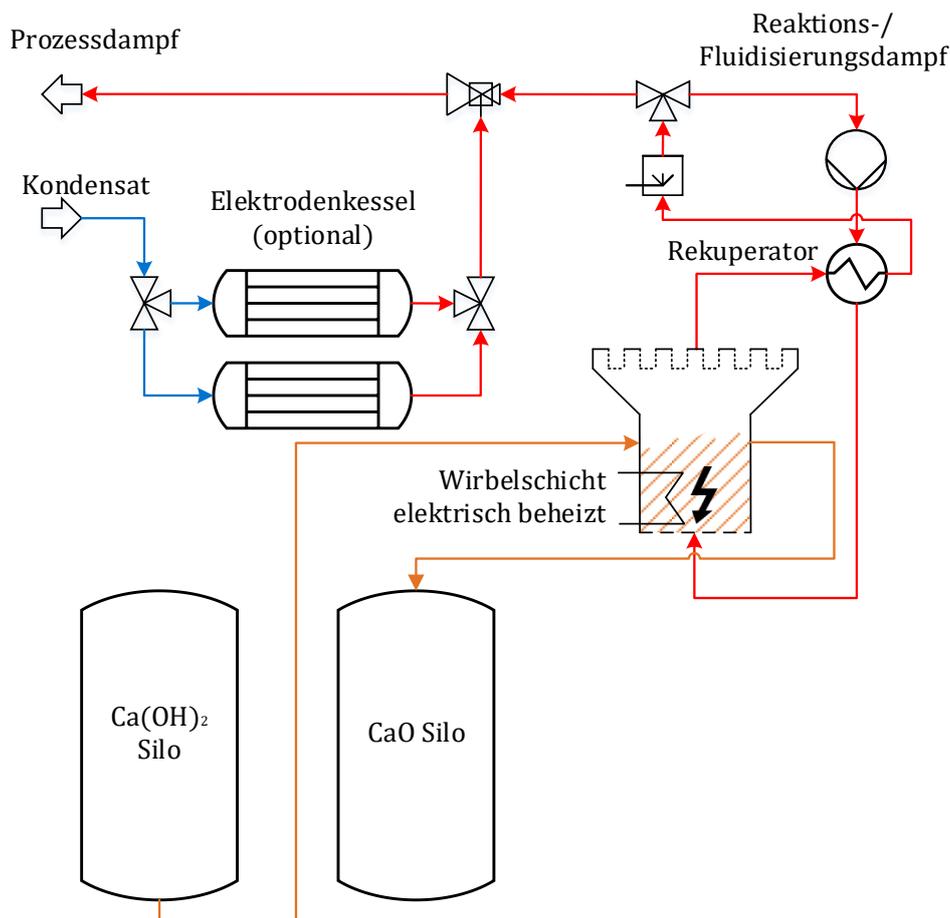


Abbildung 5.19: Prozessintegration des Speichersystems beim Beladen

### Ausspeichern

Das Verfahrenskonzept beim Ausspeichervorgang ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Der Speicher wird verwendet, um aus Kondensat Prozessdampf zu erzeugen. Wie in Kapitel 4 erläutert, wird der Reaktor dabei als Durchlaufverdampfer eingesetzt. Der dabei erzeugte

Dampf kann Temperaturen bis ca. 500 °C erreichen. Durch den Einsatz einer Speisewasserpumpe kann das Kondensat auf 95 bar verdichtet werden, sodass der entstehende Frischdampf vor der Verwendung als Prozessdampf über einer Gegendruckturbine abgearbeitet werden kann und ein Teil der beim Einspeichern eingesetzten elektrischen Energie wieder zurückgewonnen werden kann.

Für die in der Wirbelschicht ablaufende Hydratisierung von CaO ist eine ständige Zufuhr von Wasserdampf nötig. Diese wird durch Abzweigung eines Teils des erzeugten Prozessdampfes gewährleistet. Die Prozessführung hinsichtlich des aus dem Reaktor austretenden Fluidisierungsdampfes ist dabei analog zum Einspeichervorgang. Der Fluidisierungsdampf ist im Ausspeicherfall nach den Filtern etwa 400 °C heiß und wird zunächst entwärmt, ehe er mit einem Einspritzkühler auf 20 K Überhitzung temperiert wird. Anschließend wird der gesamte Massenstrom auf den Reaktoreintrittsdruck verdichtet und der für die Reaktion nötige Dampf zudosiert. Der Reaktor wird im Ausspeicherfall atmosphärisch betrieben. Ein höherer Druck hat zwar den Vorteil höherer Frischdampftemperaturen, wodurch sich ein größerer Anteil der freigesetzten Energie zur Stromerzeugung nutzen lässt, ist jedoch auch mit deutlich höheren Investkosten für die Druckbehälter sowie erhöhtem Aufwand in der Feststoffförderung verbunden.

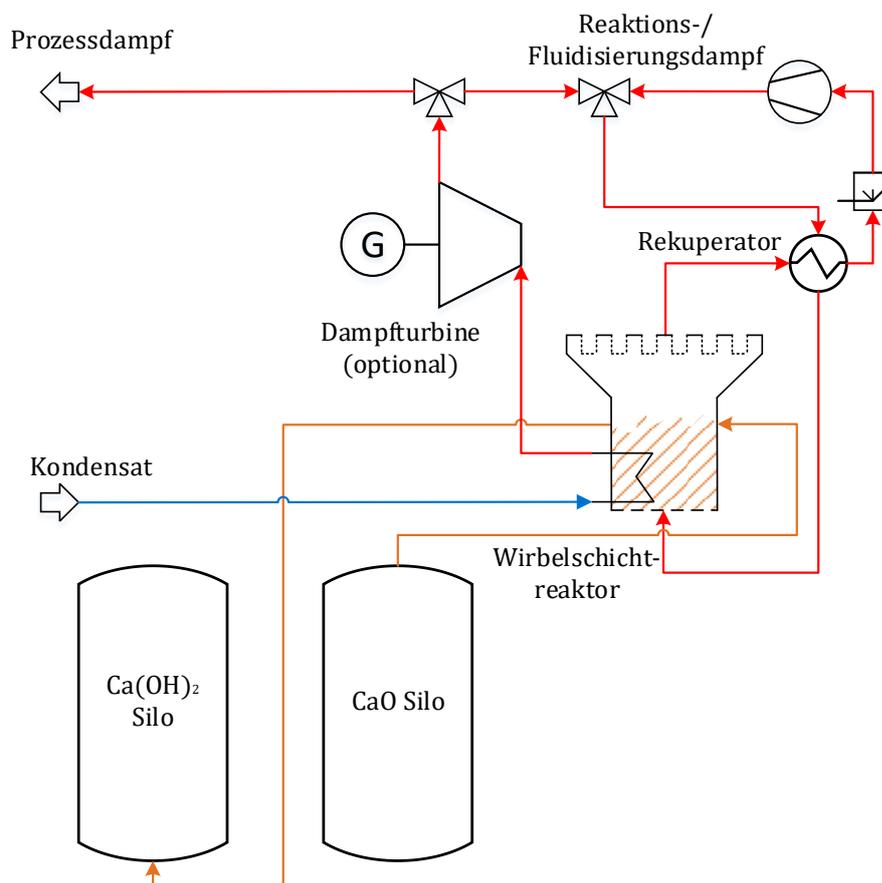


Abbildung 5.20: Prozessintegration des Systems beim Entladen

### Modellierung

Das Reaktorsystem wird, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, mittels eines Rührkesselkaskadenmodells in Matlab abgebildet. Die Systemkomponenten wie Wärmetauscher oder Dampfturbine werden in EBSILON Professional abgebildet.

Anschließend wird die Simulation abwechselnd in Matlab und Epsilon ausgeführt, bis an den Schnittstellen Konvergenz erreicht wird.

### Strommaximierte Ausspeicherung

Um das System mit Stromspeichersystemen vergleichen zu können, ist eine Fahrweise mit maximaler Stromerzeugung von Interesse, auch wenn diese ökonomisch wenig sinnvoll erscheint. Dazu wird die Gegendruckturbine in Abbildung 5.20 gegen eine Kondensationsturbine mit einem Kondensatordruck von 70 mbar ersetzt. Dadurch kann beim Ausspeichervorgang die Stromerzeugung maximiert werden. Um die Reaktion weiter mit Dampf versorgen zu können, muss an der Turbine eine Entnahme vorgesehen werden. Das Fließbild für diese Betriebsvariante ist in Abbildung 5.21 dargestellt. Um die Stromproduktion zu maximieren, lassen sich klassische Wirkungsgradverbesserungen, die in der konventionellen Kraftwerkstechnik zur Optimierung des Clausius-Rankine-Prozesses angewendet werden, verwenden. Diese sind ebenfalls in Abbildung 5.21 dargestellt: Durch eine regenerative Speisewasservorwärmung lässt sich die mittlere Temperatur der Wärmezufuhr anheben. Im Beispiel erfolgt diese in drei Stufen (ND, HD und im Speisewasserbehälter). Den gleichen Zweck erfüllt die ebenfalls dargestellte Zwischenüberhitzung, durch die die Turbine im MDT und HDT geteilt wird. Durch diese lässt sich die maximale Dampfmasse von 10 % am kalten Ende der Dampfturbine auch besser ausnutzen.

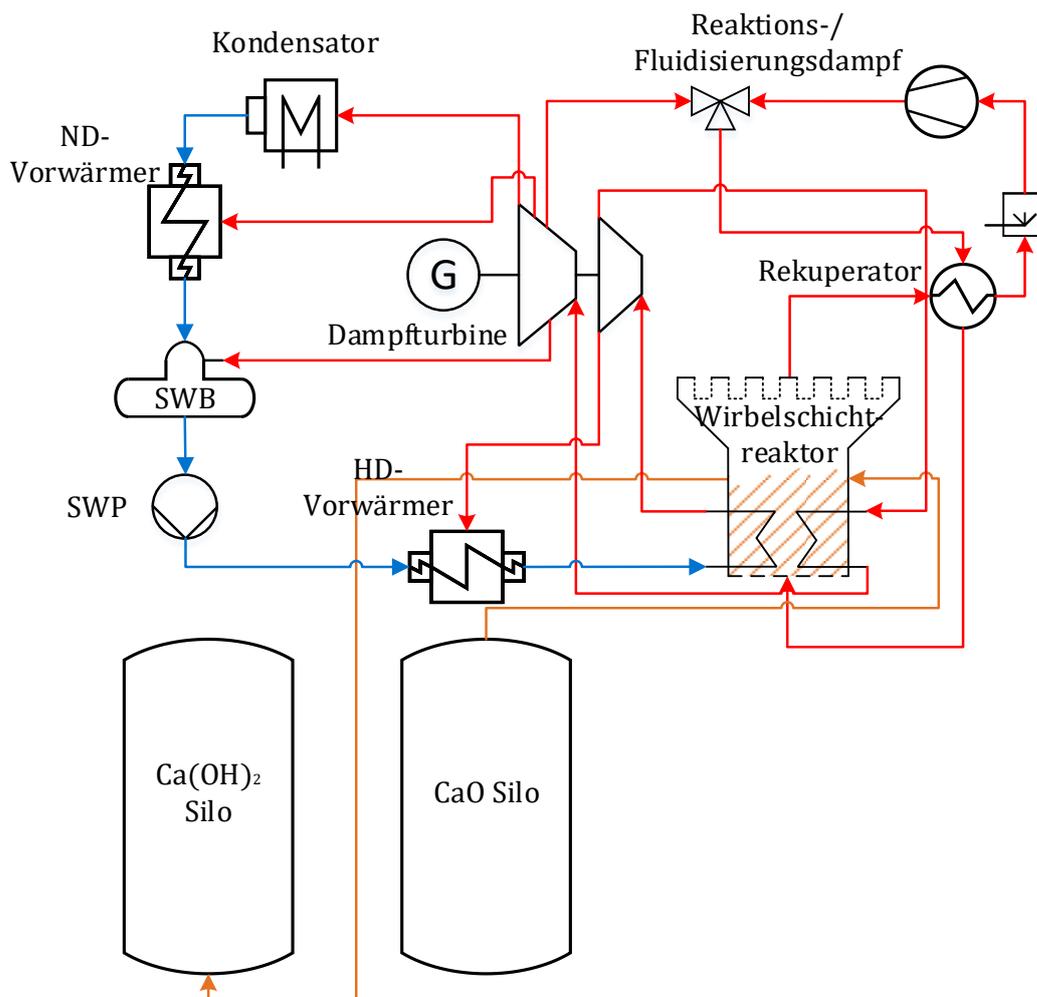


Abbildung 5.21: Verfahrensfließbild der Ausspeicherung mit ausschließlicher Stromerzeugung

5.5.3 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG

Wie auch für die Anwendung des Speichers in KWK-Systemen wird ein GLP-Ansatz zur Ermittlung des optimalen Speichereinsatzes gewählt. Die damit ermittelten Erlöse werden anschließend mit den für den Speicheraufbau- und betrieb nötigen Aufwendungen verglichen.

**Speichereinsatz**

Hauptaufgabe des Speichersystems ist die kontinuierliche Versorgung des Wärmeverbrauchers, dessen Wärmebedarf zu jeder Zeit erfüllt sein muss. Wie in Abbildung 5.22 dargestellt, stehen dafür vier Dampferzeuger zur Verfügung und es muss zu jedem Zeitpunkt gelten:

$$Q_V = Q_{EK} + Q_{DT} + Q_{R,aus,V} + Q_{R,ein} \tag{5.4}$$

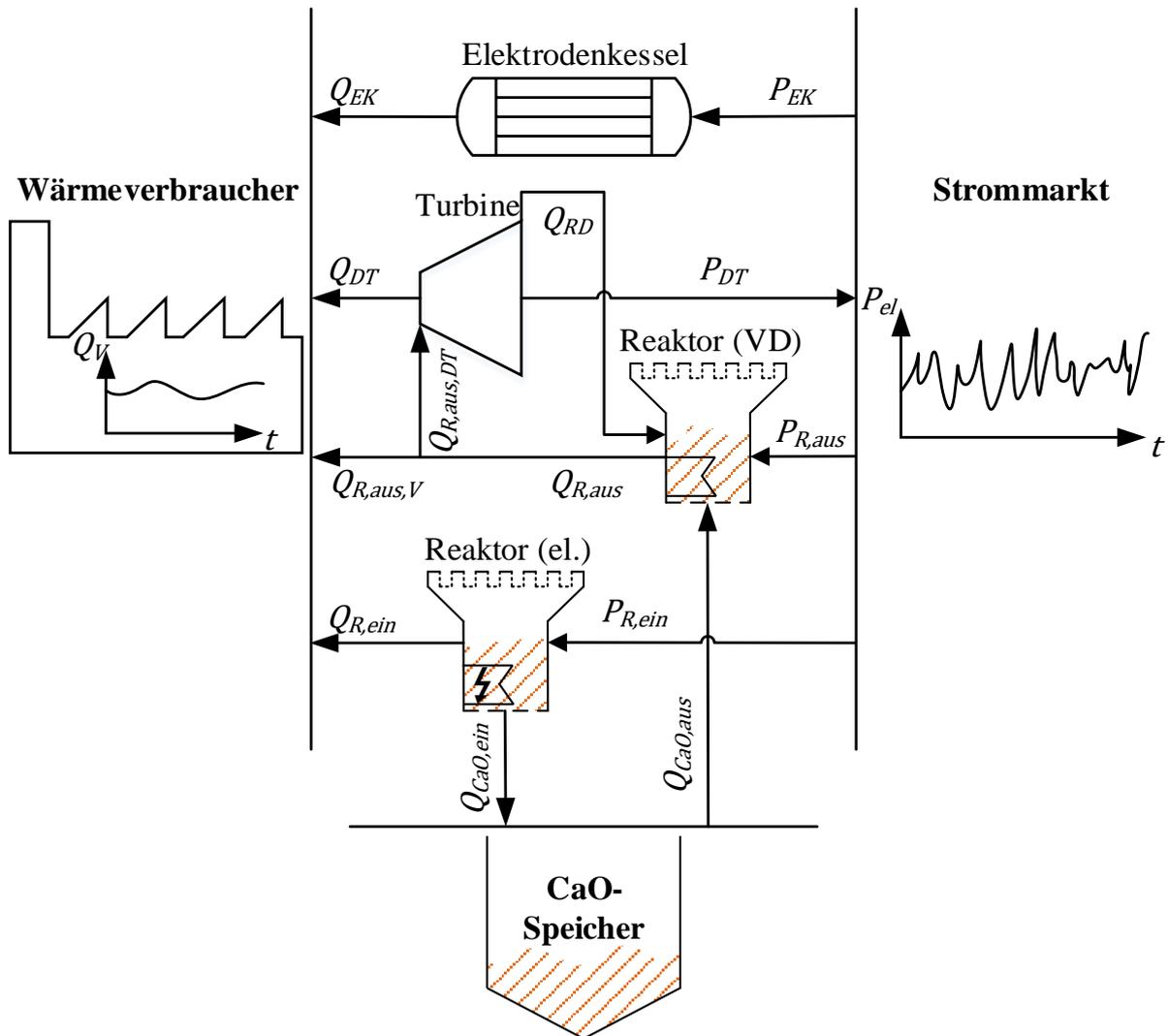


Abbildung 5.22: Schematische Darstellung des speicherbasierten Wärmeversorgungssystems mit allen für das GLP-Modell relevanten Strömen und Subsystemen

Durch Parametervariationen des in Kapitel 5.4.2 beschriebenen Modells werden lineare Zusammenhänge zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen erstellt. Dies ist beispielhaft in Abbildung 5.23 für den elektrisch beheizten Reaktor beim Einspeichervorgang dargestellt. Eine Übersicht aller linearen Zusammenhänge der Eingangs- und Ausgangsgrößen liefert Tabelle

5.5. Die Ausgangsgrößen können dabei mithilfe von Gleichung (5.3) aus den Eingangsgrößen berechnet werden.

Wie in Abbildung 5.22 dargestellt, gibt es neben der Turbine noch die Möglichkeit, die komplette Wärmeenergie in Dampf direkt über einen Bypass in Richtung des Dampfverbrauchers zu schicken. Dazu wird der Wärmestrom vor der Turbine geteilt.

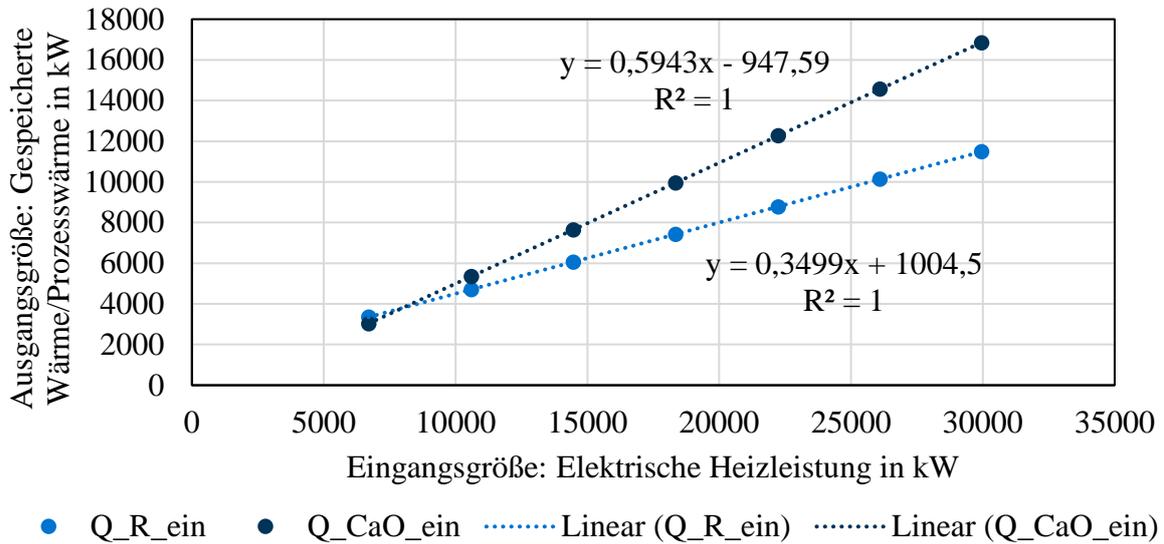


Abbildung 5.23: Linearisierung des Einspeichervorgangs. Abhängigkeit der Prozesswärmeerzeugung  $Q_{R, \text{ein}}$  und der Speicherleistung  $Q_{\text{CaO}, \text{ein}}$  von der elektrischen Heizleistung  $P_{el, \text{ein}}$

Tabelle 5.5: Faktoren für die linearen Zusammenhänge nach Gleichung (5.3) zur Beschreibung des Systems in Abbildung 5.22.

Komponente	Ausgangsgröße [Einheit]	Eingangsgröße [Einheit]	Faktor a	Faktor b
Elektrodenkessel	$\dot{Q}_{EK}$ [MW]	$P_{EK}$ [MW]	0	1,0
Reaktor (el)	$\dot{Q}_{R, \text{ein}}$ [MW]	$P_{el, \text{ein}}$ [MW]	1,0045	0,3499
Reaktor (el)	$\dot{Q}_{\text{CaO}, \text{ein}}$ [MW]	$P_{el, \text{ein}}$ [MW]	-0,9476	0,5943
Reaktor (VD)	$\dot{Q}_{R, \text{aus}}$ [MW]	$\dot{Q}_{\text{CaO}, \text{aus}}$ [MW]	-1,7963	1,6195
Reaktor (VD)	$P_{R, \text{aus}}$ [MW]	$\dot{Q}_{\text{CaO}, \text{ein}}$ [MW]	1,0795	-0,05
Reaktor (VD)	$\dot{Q}_{RD}$ [MW]	$\dot{Q}_{\text{CaO}, \text{ein}}$ [MW]	-2,24416	0,5504
Turbine	$P_{el, \text{ein}}$ [MW]	$\dot{Q}_{R, \text{aus}, DT}$ [MW]	-0,0178	0,2083
Turbine	$\dot{Q}_{DT}$ [MW]	$\dot{Q}_{R, \text{aus}, DT}$ [MW]	0,0109	0,7878

Neben den linearen Zusammenhängen werden den Komponenten auch Betriebsbereiche zugeordnet. Diese sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. Der Optimierer kann auf dieser Basis frei entscheiden, welche Komponenten er betreiben will, um den Wärmebedarf zu decken. Ist

ein Betrieb innerhalb des Betriebsbereichs einer Komponente nicht möglich, so kann diese abgestellt werden. Dazu werden binäre Betriebsvariablen vorgesehen. Zusätzlich werden Kosten für das Anfahren der Komponenten hinterlegt. Diese bilden z.B. Heizkosten für abgekühlte Stahlmäntel und Lebensdauerverbrauch der Komponenten durch Wechselbeanspruchung ab. Für das Anfahren des Elektrodenkessels werden 20 €/Vorgang veranschlagt, für das Anfahren der Wirbelschichtreaktoren je 200 €/Vorgang.

Tabelle 5.6: Betriebsbereiche der Komponenten des Speichersystems

Komponente	Größe	Einheit	Min-Wert	Max-Wert
Elektrodenkessel	El. Leistung $P_{EK}$	[MW]	1,2	12
Reaktor (el.)	Speicherleistung $\dot{Q}_{CaO,ein}$	[MW]	6	17
Reaktor (VD)	Ausspeicherleistung $\dot{Q}_{CaO,aus}$	[MW]	6	12
Dampfturbine	El. Leistung $P_{el,ein}$	[MW]	1	5
Speichersilo	Speicherinhalt $Q_{Speicher}$	[MWh]	0	300

Die Zielfunktion der Optimierung ist die Minimierung der Stromkosten  $K_{el,Jahr}$ , die im Jahresverlauf zur Deckung des Wärmebedarfs anfallen. Diese berechnen sich folgendermaßen:

$$K_{el,t1-t2} = \int_{t1}^{t2} \left( (P_{EK}(t) + P_{R,aus}(t) + P_{R,ein}(t) - P_{DT}(t)) \cdot K_{el,Spot}(t) \right) dt \quad (5.5)$$

Es wird eine rollierende Optimierung eingesetzt. Dabei werden jeweils 24 h betrachtet, die optimale Betriebsstrategie für die erste Stunde übernommen und dann wieder die darauffolgenden 24 Stunden betrachtet. Die Auflösung der Optimierung ist stündlich.

### Invest- und Betriebskosten

Die Investkosten für das Speichersystem werden wie in 2.4.4 beschrieben unter Zuhilfenahme des Standardwerks von Turton [253] abgeschätzt. Das Einspeichersystem besteht aus folgenden Komponenten:

- Wirbelschicht-Reaktor: Der Wirbelschichtreaktor wird auf Basis der Komponente Autoklav berechnet. Um der Druckabhängigkeit mit entsprechenden Druck- und Materialfaktoren Rechnung zu tragen, werden diese Korrekturfaktoren von der Komponente Prozessbehälter übernommen. Es wird davon ausgegangen, dass ein Edelstahlbehälter eingesetzt werden muss. Um dem Aufwand für Gasverteiler und Filter Rechnung zu tragen, wird ein Faktor  $B_1$  von 4,0 angesetzt.
- Elektrische Beheizung: Hier liegt bei Turton kein Wert vor, deshalb wurde bei der Firma Elmess ein Angebot für ein entsprechendes System angefragt [83] und die Kosten über der elektrischen Leistung linearisiert. Für die Montage im Wirbelschichtreaktor wird ein  $B_1$ -Wert von 2,0 angesetzt.
- Rekuperator: Wird als Plattenwärmeübertrager gerechnet. Der Wärmedurchgangskoeffizient Gas/Gas wird mit 200 W/m<sup>2</sup>K angenommen [37].
- Verdichter: Die Berechnung erfolgt nach Turton, wegen der Abkühlung des Dampfes müssen keine besonderen Zuschläge berücksichtigt werden.

Für den Ausspeichervorgang wird ein komplettes zweites Setup benötigt:

- Wirbelschicht-Reaktor: Für den Ausspeichervorgang ist ein zweiter Reaktorbehälter erforderlich, dieser kann aber im Gegensatz zum Einspeichern drucklos ausgeführt werden.
- Dampferzeuger: Der Zwangdurchlauf-Dampferzeuger wird als Rohrwärmetauscher mit der im Matlab-Modell angesetzten Fläche berechnet, um dem höheren Aufwand für den Dampferzeuger Rechnung zu tragen wird der Faktor  $B_1$  auf 4,0 erhöht.
- Speisewasserpumpe: Zur Druckerhöhung des Kondensats auf 95 bar ist eine entsprechende Pumpe nötig.
- Dampfturbine: Die Dampfturbine hat eine Nennleistung von 5,0 MW.
- Rekuperator: Im Vergleich zum Einspeichervorgang kann der Rekuperator wegen des geringeren Massenstroms kleiner ausfallen.
- Verdichter: Der Verdichter muss wegen der größeren relativen Druckerhöhung jedoch größer als beim Einspeichervorgang ausgeführt werden.

Zusätzlich muss noch der Speicher selbst investiert werden:

- Speichermaterial: CaO ist großtechnisch zu einem Preis von 95 €/t (inkl. Lieferung) verfügbar [32].
- Silo: Für die im Kalk/Zementbereich üblichen Betonsilos wird auf Erfahrungswerte der Märker Kalk GmbH zurückgegriffen [4]. Die Gesamtsilokapazität wird mit 110 % der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Silokapazität angenommen, da das Silo modular aufgebaut werden kann und somit eine Doppelung der Kapazität nicht nötig ist.

Eine Übersicht der Annahmen und Berechnung der Investkosten findet sich in Anhang A1.

Die Betriebskosten werden nach Gleichungen (2.53) und (2.54) aus den Investkosten berechnet. Für die Personalkosten wird ein hoher Automatisierungsgrad und damit ein geringer Faktor von 0,1 angenommen. Für die Wartungskosten wird mit einem Faktor von 0,015 (einfacher Feststoffprozess) gerechnet.

#### 5.5.4 VERGLEICHSSYSTEME

Wie in Kapitel 2.1.2 ausgeführt, werden in der Literatur zwei weitere aussichtsreiche Speichersysteme für Wärme im Temperaturbereich zwischen 200 und 600 °C genannt. Diese sind Salzschnmelzespeicher nach dem Stand der Technik sowie Wirbelschicht-Sandspeicher. Um die Performance des  $\text{CaO}/\text{Ca(OH)}_2$ -Systems einordnen zu können, sollen diese Speichersysteme ebenfalls für die Anwendung zur Wärmeversorgung eines Industriebetriebs untersucht werden. Voruntersuchungen dazu wurden in Zusammenarbeit mit Wölz [268] durchgeführt. Neben Wärmespeichersystemen müssen auch reine PtH, sowie Stromspeichersysteme und Power-to-Gas als Alternativen betrachtet werden.

##### **Salzschnmelzespeicher**

Bei Salzschnmelzespeichern handelt es sich um eine gängige Technologie aus dem CSP-Bereich. Entsprechend gut verfügbar sind Hilfsmittel zur Modellierung des Speichersystems. Die thermodynamischen Berechnungen können direkt in EBSILON durchgeführt werden.

Als kostengünstigste Variante wird als Speichermedium Solar Salt (60 %  $\text{Na(NO)}_3$ , 40 %  $\text{Ka(NO)}_3$ ) verwendet. Wie in Tabelle 2.6 angegeben, hat dieses Speichermedium einen Arbeitsbereich von 220-600 °C. Es wird von einem Zweitanksystem nach dem Stand der Technik ausgegangen. Der Einspeichervorgang ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Das Salz wird mittels der Schmelzpumpe vom kalten Tank in einen elektrisch beheizten Wärmetauscher

gepumpt, dort auf 550 °C erwärmt und dann im heißen Tank gespeichert. Die Heizstäbe im Heizer müssen aufgrund der Temperaturbegrenzung des Salzes auf eine Oberflächentemperatur von 600 °C eingestellt werden.

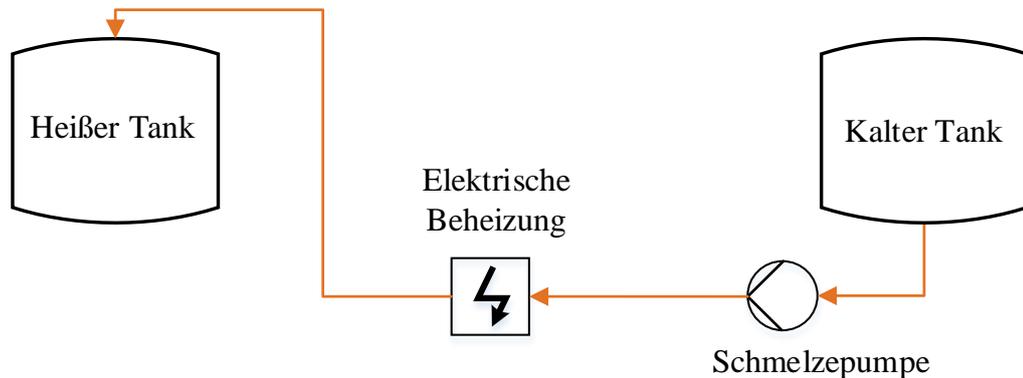


Abbildung 5.24: Fließbild des Einspeichervorgangs im Vergleichssystem Salzschnmelzespeicher

Der Ausspeichervorgang mit kombinierter Dampf- und Stromerzeugung ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Heiße Schmelze wird über die Schmelzepumpe entnommen und über einen Wärmetauscher entwärmt. In diesem findet wasserseitig die Verdampfung und Überhitzung statt. Um ein Erstarren der Schmelze auf den Rohren im Bereich des Speiswassereintritts zu vermeiden, wird das Speiswasser mittels eines Heizkondensators auf 220 °C vorgewärmt. Der Prozess wird so eingestellt, dass Frischdampfparameter von 500 °C/95 bar erreicht werden. Eine Übersicht über alle wesentlichen Annahmen bietet Tabelle 5.7.

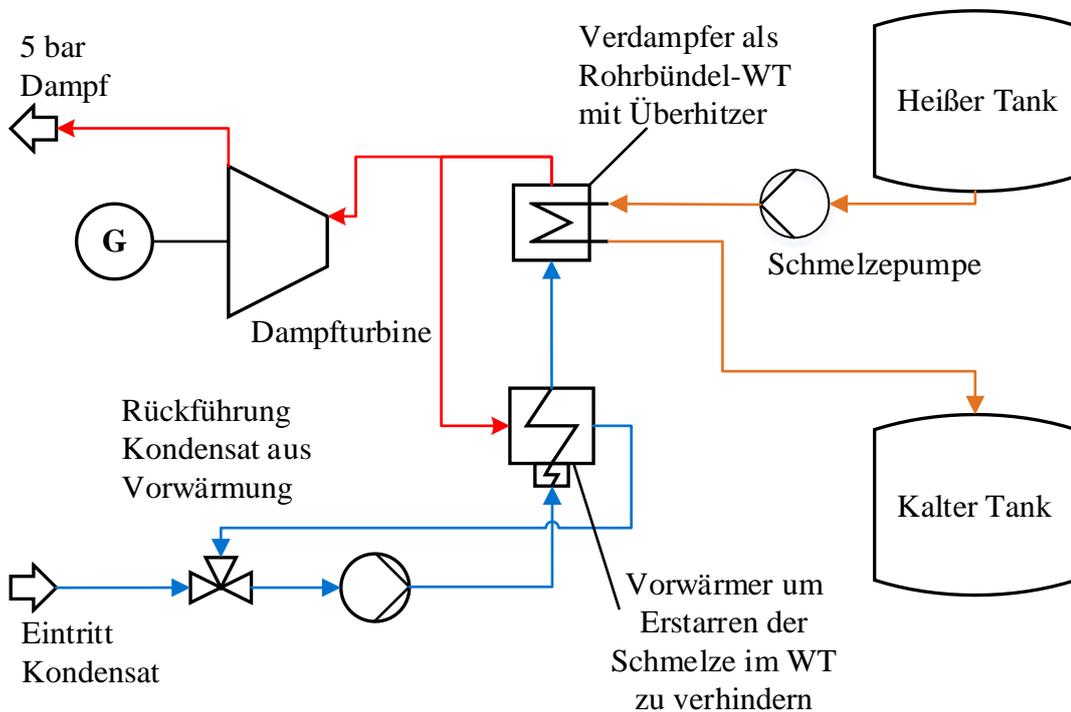


Abbildung 5.25: Fließbild des Ausspeichervorgangs im Vergleichssystem Salzschnmelzespeicher

Tabelle 5.7: Annahmen für die thermodynamische Berechnung des Salzsammelze Vergleichssystems

	Einheit	Annahme	Quelle
Wärmeübergangskoeffizient Elektrische Beheizung	W/m <sup>2</sup> K	800	-
Wärmedurchgangskoeffizient Verdampfer	W/m <sup>2</sup> K	500	[37]
Wärmedurchgangskoeffizient Heizkondensator	W/m <sup>2</sup> K	1000	[37]
Druckverlust el. Heizer	bar	1	-
Druckverlust Heizkondensator Schmelzeseite	bar	1	-
Frischdampf Temperatur	°C	500	-
Temperatur nach Vorwärmer	°C	220	-
Frischdampfdruck	bar	95	-

Wie beim thermochemischen Speicher wird auf Basis der Prozesssimulation ein GGLP Modell des Speichersystems erstellt. Abbildung 5.26 zeigt das entsprechende Schema. Nachdem beim Einspeichervorgang im Unterschied zum thermochemischen Speicher kein Dampf erzeugt wird, bleiben zur Versorgung der Papierfabrik lediglich der Elektrodenkessel sowie der Speicher im Ausspeicherbetrieb. Wie beim thermochemischen Speicher ist der Dampfturbinenbetrieb beim Ausspeichern optional vorgesehen. Die linearisierten Kennlinien aller Subsysteme sind in Tabelle 5.8, die Betriebsbereiche in Tabelle 5.9 aufgeführt.

Tabelle 5.8: Faktoren für die linearen Zusammenhänge nach Gleichung (5.3) zur Beschreibung des Systems in Abbildung 5.26.

Komponente	Ausgangsgröße [Einheit]	Eingangsgröße [Einheit]	Faktor a	Faktor b
Elektrodenkessel	$\dot{Q}_{EK}$ [MW]	$P_{EK}$ [MW]	0	1,0
El. Heizung	$\dot{Q}_{SS, ein}$ [MW]	$P_{ein}$ [MW]	0	1,0
Wärmetauscher	$\dot{Q}_{aus}$ [MW]	$\dot{Q}_{SS, aus}$ [MW]	0,0025	0,9235
Pumpe	$P_{aus}$ [MW]	$\dot{Q}_{SS, aus}$ [MW]	0,0059	0
Turbine	$P_{DT}$ [MW]	$\dot{Q}_{R, aus, DT}$ [MW]	0,0047	0,2139

Tabelle 5.9: Betriebsbereiche der Komponenten des Salzsammelze-Speichersystems

Komponente	Größe	Einheit	Min-Wert	Max-Wert
Elektrodenkessel	El. Leistung $P_{EK}$	[MW]	1,2	12
El. Heizung	Speicherleistung $\dot{Q}_{SS, ein}$	[MW]	3	15
Wärmetauscher	Ausspeicherleistung $\dot{Q}_{SS, aus}$	[MW]	4	12
Dampfturbine	El. Leistung $P_{el, ein}$	[MW]	1	5
Speichersilo	Speicherinhalt $Q_{Speicher}$	[MWh]	0	300

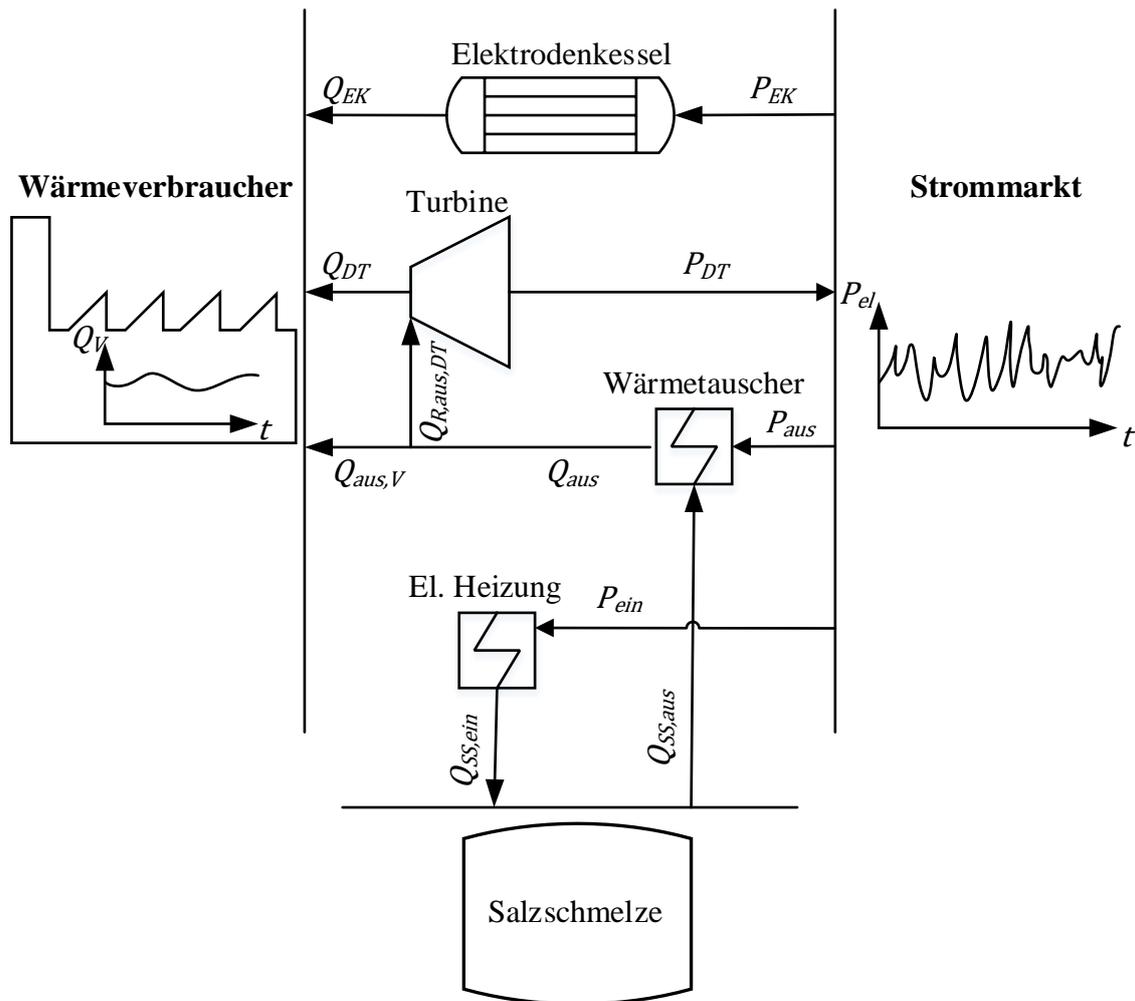


Abbildung 5.26: Schematische Darstellung des Schmelze-Speichersystems mit allen für das GGLP-Modell relevanten Strömen und Subsystemen.

Die Investitionskosten für das Salzschmelze System werden wie beim CaO-System nach Turton [253] abgeschätzt, eine Übersicht findet sich in Anhang A2. Das System besteht aus folgenden Komponenten:

- Behälter für elektrische Beheizung: Beim Einspeichervorgang wird nicht mit einem Rohrbündelwärmeübertrager gerechnet, sondern Behälter und Heizelemente müssen getrennt voneinander beschafft werden
- Elektrische Beheizung: Für die Heizstäbe wird die gleiche Kostenfunktion nach Elmess [83] wie in den Wirbelschichtsspeichern verwendet.
- Schmelzepumpen: Die Schmelzepumpen im heißen und kalten Tank werden nach Turton berechnet. Die Werte zeigen eine hohe Übereinstimmung mit Werten, die von Gamm aus einer Herstelleranfrage ermittelt [97].
- Dampferzeuger: Der Dampferzeuger beim Ausspeichern wird als Rohrbündelwärmeübertrager gerechnet, um dem höheren Aufwand der Dampferzeugung Rechnung zu tragen wird ein Faktor  $B_1$  von 4,0 verwendet.
- Heizkondensator: Um ein Einfrieren des Salzes im Dampferzeuger zu verhindern, muss das Kondensat über einen Heizkondensator vorgewärmt werden. Dieser wird als einfacher Rohrbündelwärmetauscher gerechnet.
- Dampfturbine: Die Dampfturbine wird mit einer Nennleistung von 3,5 MW ausgelegt.

Für die Betriebskosten werden ebenfalls Gleichungen (2.53) und (2.54) und damit die Investkosten als Basis herangezogen. Für die Personalkosten wird ein hoher Automatisierungsgrad und damit ein geringer Faktor von 0,1 angenommen. Für die Wartungskosten wird mit einem Faktor von 0,03 (Durchschnittsprozess) gerechnet, da der Prozess zwar einfach, die Salzschmelze aber korrosiv ist.

### Wirbelschicht Sandspeicher

Das zweite vielversprechende Vergleichssystem ist dem in dieser Arbeit vorgestellten Speichersystem sehr ähnlich, da es sich ebenfalls um ein Wirbelschichtsystem handelt. Die Verfahrens- und Systemkonzeption wurde von Steiner [242] an der TU Wien durchgeführt und in Kapitel 2.1.2 vorgestellt. Der Wirbelschicht-Wärmetauscher ähnelt dem in dieser Arbeit vorgestellten Reaktor, weswegen das in Kapitel 4.3 vorgestellte detaillierte Reaktormodell auch zur Berechnung des Sandspeichers verwendet werden kann. Dazu wird aus dem Modell lediglich die chemische Reaktion entfernt, die Stoffdaten des CaO gegen die von Quarzsand ersetzt und als Fluidisierungsmedium Luft verwendet. Eine Übersicht über die veränderten Parameter im Modell gibt Tabelle 5.10. Steiner [242] schlägt mehrere Feststoffe als Speichermaterial vor, in dieser Arbeit wird wegen der mit Abstand geringsten spezifischen Kosten Quarzsand (SiO) verwendet.

Das SandTES-System von Steiner [242, 245] wird mit thermischer Energie geladen. Um das System hier vergleichen zu können, wird ein Konzept zur elektrischen Beladung mit Heizstäben analog zum thermochemischen Speicher erstellt. Das Verfahrensfließbild ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Bei Steiner [245] wird vom Gebläse Frischluft angesaugt und diese über den Rekuperator vorgewärmt und als Fluidisierungsmedium verwendet.

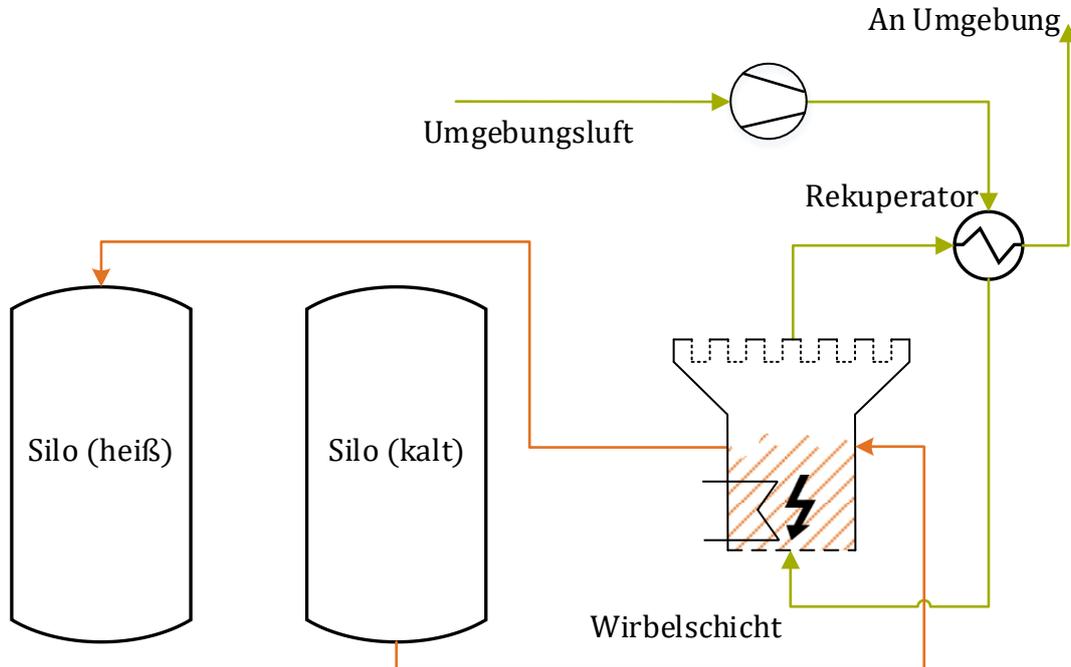


Abbildung 5.27: Verfahrensfliessbild des Einspeichervorgangs für das Wirbelschicht Sandspeicher Verfahren

Das Ausspeicherverfahren ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Für die Fluidisierungsluft kommt ein geschlossener Kreislauf zum Einsatz. Durch diesen können zum einen Staubemissionen ausgeschlossen werden, zum anderen erhöht sich die Energieeffizienz, da weniger Energie in die Umgebung abgegeben wird. Um thermischen Kurzschluss zu

vermeiden, ist im geschlossenen System eine Rückkühlung der Luft nach dem Rekuperator nötig. Diese erfolgt dabei über einen Kondensatvorwärmer, sodass an dieser Stelle keine Verluste auftreten. Der erzeugte Dampf wird über einer Dampfturbine abgearbeitet, ehe er als Prozessdampf verwendet wird.

Tabelle 5.10: Für die Simulation des SandTES-Systems gewählte Parameter (abweichend von Tabelle 4.2) für Quarzsand nach [242]

Parameter	Einheit	Wert
Fluidisierungsgeschwindigkeit	m/s	0,4
Bethöhe Ausspeichern	m	2
Wärmekapazität Quarzsand	kJ/kg-K	1,073
Schüttdichte Quarzsand	kg/m <sup>3</sup>	1265
Bettvolumen Einspeichern	m <sup>3</sup>	25
Bettvolumen Ausspeichern	m <sup>3</sup>	40

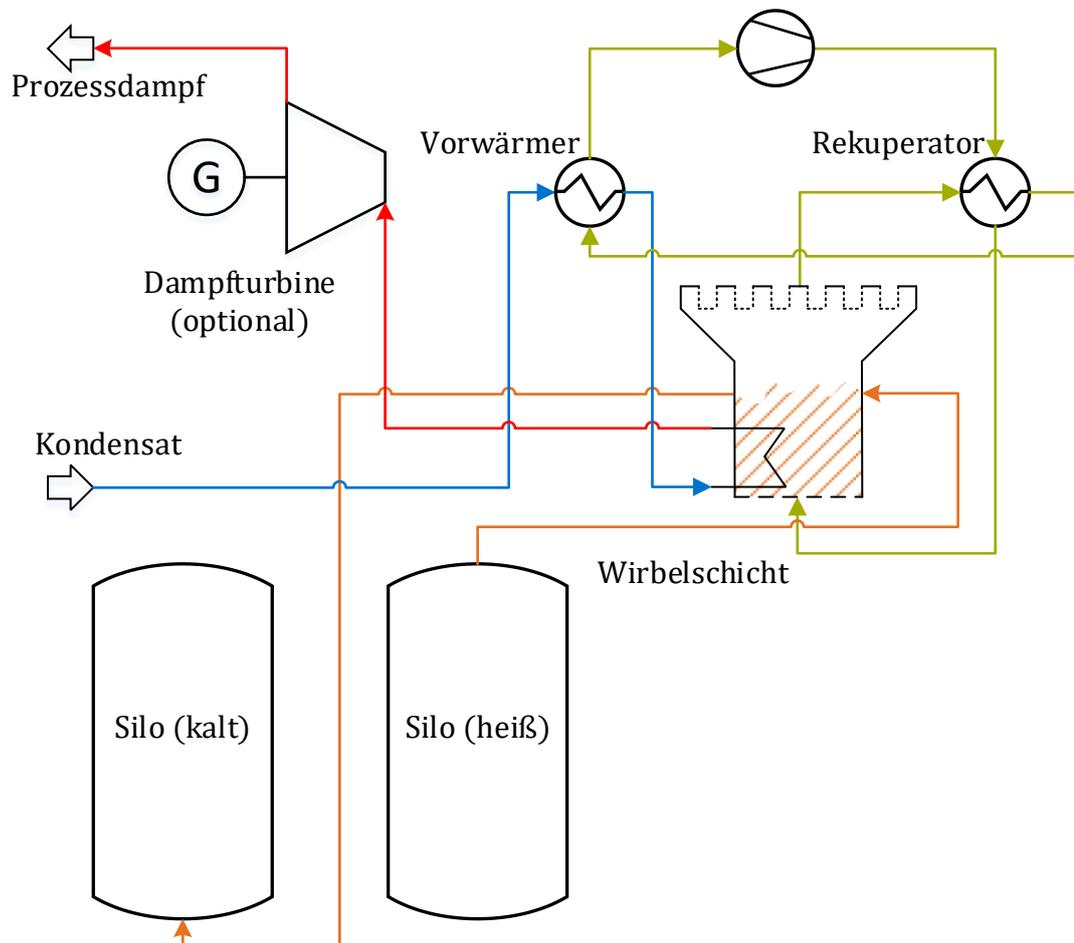


Abbildung 5.28: Verfahrensfliessbild des Ausspeichervorgangs für das Wirbelschicht Sandspeicher Vergleichssystem

Auf Basis der Prozesssimulation wird wie für die vorher beschriebenen Speichersysteme ein GGLP-Modell des Speichers erstellt, das in Abbildung 5.29 dargestellt ist. Die Kennlinien der linearisierten Subsysteme finden sich in Tabelle 5.11, die Betriebsbereiche der Subsysteme

in Tabelle 5.12. Wie beim Salzsammelzspeicher stehen nur drei Wärmequellen zur Verfügung. Beim Einspeichern muss der Prozessdampf über den Elektrodenkessel bereitgestellt werden.

Tabelle 5.11: Faktoren für die linearen Zusammenhänge nach Gleichung (5.3) zur Beschreibung des Systems in Abbildung 5.29.

Komponente	Ausgangsgröße [Einheit]	Eingangsgröße [Einheit]	Faktor a	Faktor b
Elektrodenkessel	$\dot{Q}_{EK}$ [MW]	$P_{EK}$ [MW]	0	1,0
El. Heizung	$\dot{Q}_{S, ein}$ [MW]	$P_{ein}$ [MW]	-0,14468	1,0028
Wärmetauscher	$\dot{Q}_{aus}$ [MW]	$\dot{Q}_{S, aus}$ [MW]	0,17429	0,9607
Verdichter	$P_{aus}$ [MW]	$\dot{Q}_{S, aus}$ [MW]	0,059	0
Turbine	$P_{DT}$ [MW]	$\dot{Q}_{R, aus, DT}$ [MW]	-0,020467	0,21

Tabelle 5.12: Betriebsbereiche der Komponenten des Sand-Wirbelschicht-Speichersystems

Komponente	Größe	Einheit	Min-Wert	Max-Wert
Elektrodenkessel	El. Leistung $P_{EK}$	[MW]	1,2	12
El. Heizung	Speicherleistung $\dot{Q}_{S, ein}$	[MW]	3	15
Wärmetauscher	Ausspeicherleistung $\dot{Q}_{S, aus}$	[MW]	4	12
Dampfturbine	El. Leistung $P_{DT}$	[MW]	1	5
Speichersilo	Speicherinhalt $Q_{Speicher}$	[MWh]	0	300

Auch für dieses System werden die Investkosten nach Turton [253] abgeschätzt, die Zusammenstellung aller Annahmen findet sich in Anhang A3. Das System umfasst folgende Komponenten:

Einspeichervorgang:

- Wirbelschichtreaktor für elektrische Beheizung: Der Wirbelschichtreaktor wird auf Basis der Komponente Autoklav berechnet. Der Behälter ist atmosphärisch und es kann C-Stahl eingesetzt werden. Um dem Aufwand für Gasverteiler und Filter Rechnung zu tragen, wird ein Faktor  $B_1$  von 4,0 angesetzt.
- Elektrischer Heizer: Es werden Heizstäbe in der Wirbelschicht nach dem gleichen Prinzip wie beim CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-System verwendet.
- Rekuperator: Das System wird im Einspeicherbetrieb offen gefahren, d.h. die Luft für die Fluidisierung wird aus der Umgebung angesaugt und an diese abgegeben. Um die Wärmeverluste zu verringern, wird ein regenerativer Luftvorwärmer vergleichbar mit den in Kraftwerken verwendeten Systemen eingesetzt. Der Rekuperator wird beim Ein- und Ausspeichervorgang verwendet.
- Verdichter: Zur Ansaugung von Umgebungsluft und Verdichtung auf ca. 1,4 bar für den Wirbelschichtbetrieb. Die Auslegung erfolgt in Anlehnung an die im CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-System verwendeten Verdichter.

Ausspeichervorgang:

- Wirbelschicht-Reaktor: Für den Ausspeichervorgang ist ein zweiter Reaktorbehälter erforderlich, die Ausführung ist analog zum Einspeichervorgang, der Reaktor muss jedoch etwas größer ausgeführt werden.
- Dampferzeuger: Der Zwangdurchlauf-Dampferzeuger wird als Rohrwärmetauscher mit der im Matlab-Modell angesetzten Fläche berechnet, um dem höheren Aufwand für den Dampferzeuger Rechnung zu tragen wird der Faktor  $B_1$  auf 4,0 erhöht.
- Vorwärmer: Um einen thermischen Kurzschluss des Speichersystems zu vermeiden und die Verdichterleistung zu reduzieren, wird die Luft hinter dem Rekuperator weiter abgekühlt und dabei Speisewasser vorgewärmt. Der Apparat wird als Rohrbündelwärmetauscher ausgeführt, die benötigte Fläche wird aus der Prozesssimulation in Epsilon ermittelt.
- Dampfturbine: Die Dampfturbine wird mit einer Nennleistung von 3,5 MW ausgelegt.

Die Betriebskosten werden nach Gleichungen (2.53) und (2.54) aus den Investkosten berechnet. Für die Personalkosten wird ein hoher Automatisierungsgrad und damit ein geringer Faktor von 0,1 angenommen. Für die Wartungskosten wird mit einem Faktor von 0,015 (einfacher Feststoffprozess) gerechnet.

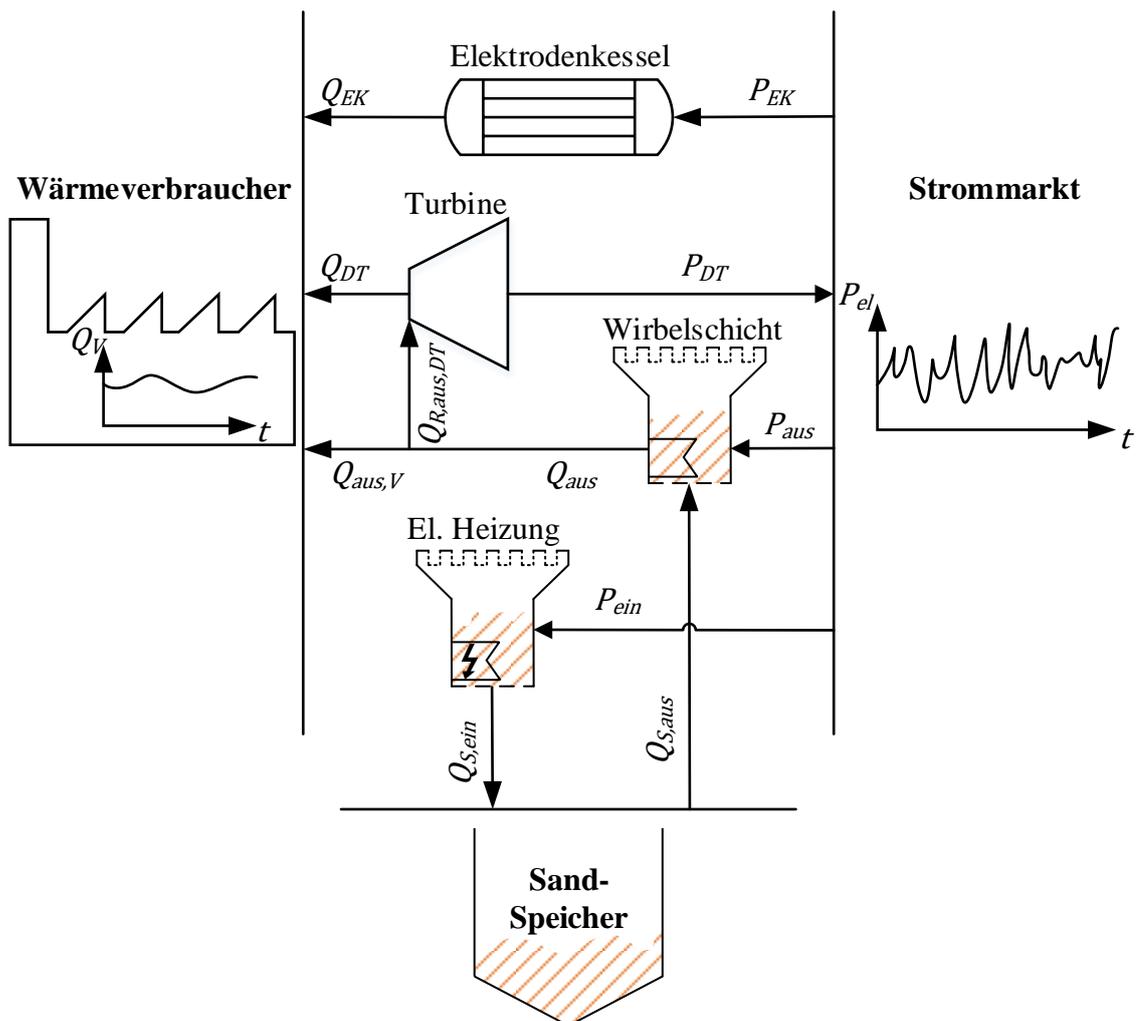


Abbildung 5.29: Schematische Darstellung des Sand-Speichersystems mit allen für das GGLP-Modell relevanten Strömen und Subsystemen.



## 6 ERGEBNISSE

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse, die mit den in den beiden vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Methoden erzielt werden, erläutert und diskutiert. Zunächst wird auf das Reaktordesign und die Modellierung eingegangen, dann werden die Anwendungsfälle thermodynamisch und ökonomisch untersucht.

### 6.1 REAKTORDESIGN

Bevor die einzelnen Anwendungen des Speichersystems diskutiert werden, soll zunächst das grundsätzliche Verhalten des in Kapitel 4.3 beschriebenen Reaktormodells betrachtet werden. Eine Modellvalidierung ist leider nach derzeitigem Stand der Arbeiten im Projekt nicht möglich, da noch keine experimentellen Ergebnisse aus dem Wirbelschichtreaktor FluBESToR vorliegen.

#### **Einspeichern elektrisch**

Zunächst wird der Betriebsfall des Speicherbeladens mittels elektrischer Beheizung analysiert. Die Simulationsergebnisse für den in Tabelle 4.2 definierten Referenzfall zeigt Abbildung 6.1. Mit einer Heizertemperatur von 650 °C wird eine übertragene Heizleistung von gut 17 MW erreicht. Das Speichermaterial wird dabei zunächst in den ersten beiden Reaktoren aufgeheizt und erreicht dann eine relativ konstante Temperatur etwa 10 K oberhalb der theoretischen GGW-Temperatur (vgl. Abbildung 2.7). Beim Übergang auf die zweite Reaktorstufe (ab Reaktor 7) wird die Temperatur in Folge des um die Druckverluste des Filters der ersten und des Gasverteilers der zweiten Stufe geminderten Betriebsdrucks leicht reduziert, liegt jedoch weiterhin ca. 10 K über der GGW-Temperatur. Mit den vorgegebenen Werten wird das zugeführte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (90 % Umsatz durch unvollständige Dehydrierung) bis auf einen Rest von etwa 5 % umgesetzt, mit der verwendeten Kinetik zeigt sich keine Verlangsamung der Reaktion bei steigenden Umsätzen. Folglich bleibt die Austrittstemperatur aus dem gesamten Reaktor auch bei den reaktionsbedingten ca. 550 °C. Wird Vollumsatz >99 % erreicht (etwa durch geringere  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Massenströme oder höhere Heizertemperaturen), so steigt die Austrittstemperatur in Richtung der Heizertemperatur an.

Die Fluidisierungsgeschwindigkeiten (Abbildung 6.1 D) werden am Eintritt mit 0,15 m/s am unteren Ende des für die Fluidisierung zulässigen Bereichs gewählt. Durch die Erwärmung des Fluidisierungsmediums und die Freisetzung von Dampf durch die Dehydratisierungsreaktion steigen die Geschwindigkeiten zum Reaktoraustritt hin deutlich an und erreichen z.T. Werte von > 0,4 m/s. Dies schränkt den Spielraum bei der Reaktorauslegung dahingehend ein, dass Heizleistung und Betthöhe stets aufeinander abgestimmt werden sollten, um unzulässig hohe Fluidgeschwindigkeiten am Reaktoraustritt zu vermeiden, da es sonst zu erhöhtem Austrag von Speichermaterial aus dem Wirbelbett in die Filter kommen kann.

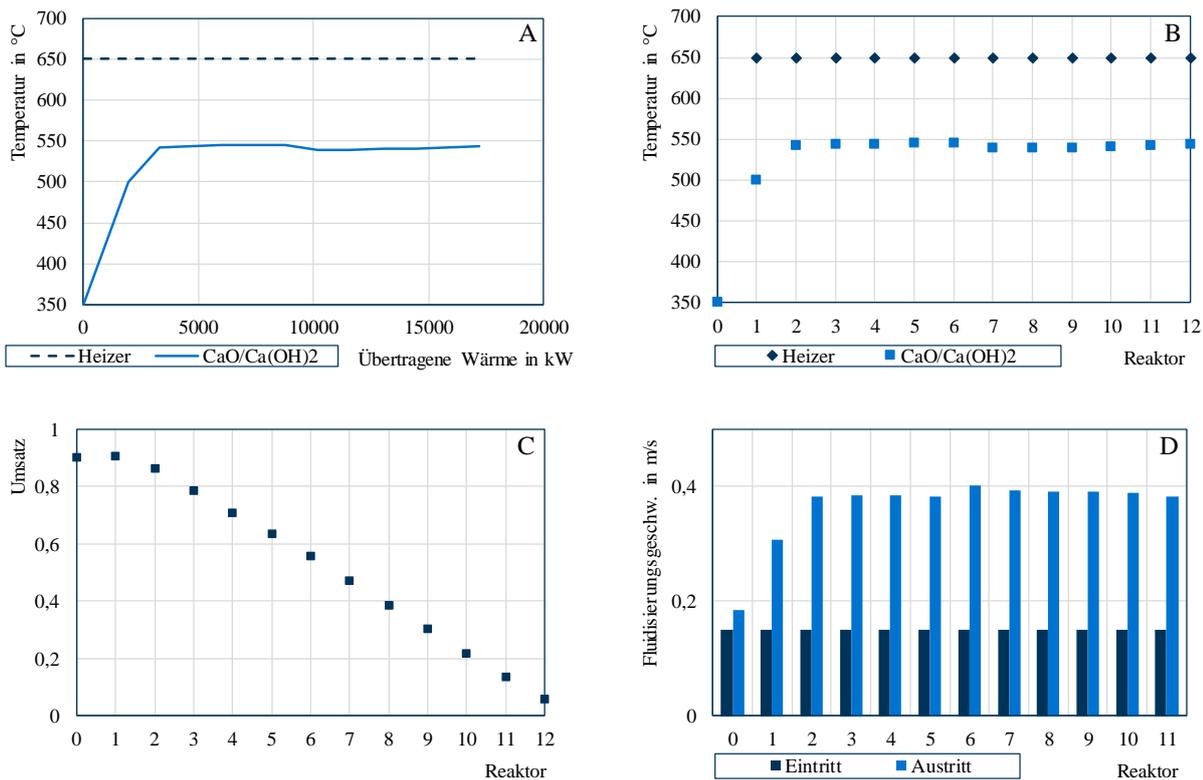


Abbildung 6.1: Ergebnisse der Berechnung des Referenzfalls „Einspeichern elektrisch“; 6x2-Reaktoren, Betriebsdaten nach Tabelle 4.2. A) Q-T-Diagramm, B) Berechnete Temperaturen in den einzelnen Reaktoren. Reaktor 0 steht dabei für den Feststoff-Feed, Reaktor 13 für den Arbeitsmedium-Feed. C) Umsatzentwicklung, D) Leerrohrgeschwindigkeiten in den Reaktoren.

Ein Sankey-Diagramm des Einspeichervorgangs ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Insgesamt wird durch die elektrischen Heizer eine Leistung von 17,2 MW in den Reaktor eingebracht. Diese führt zu einer chemisch gespeicherten Energie von 10,4 MW. Obwohl die Feststofftemperatur am Austritt ca. 200 °C über der Eintrittstemperatur liegt, ist der sensible Wärmestrom durch das Speichermaterial am Austritt um 0,6 MW geringer als der am Eintritt. Dies ist mit dem durch die Dehydratisierung verringerten Massenstrom zu erklären. Insgesamt werden von den zugeführten 17,2 MW also nur 57 % (9,8 MW) im Speichermaterial gebunden. Die restlichen 7,4 MW verteilen sich auf Temperaturerhöhung und Massenzunahme des Fluidisierungsmediums.

Ein Blick auf Abbildung 6.2 macht deutlich, dass der Systemintegration des Reaktors höchste Bedeutung beizumessen ist. Ein Speichersystem mit einem Wirkungsgrad von <60 % kann nicht in Konkurrenz zu den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Systemen treten. Die zentrale Aufgabe der Systemintegration ist es daher, die in Form des Fluidisierungsmediums aus dem Reaktor austretende Energie entweder in den Reaktor zurückzuführen und so den Speicherwirkungsgrad zu steigern oder diese Energie an anderer Stelle im übergeordneten System sinnvoll und hochwertig zu nutzen.

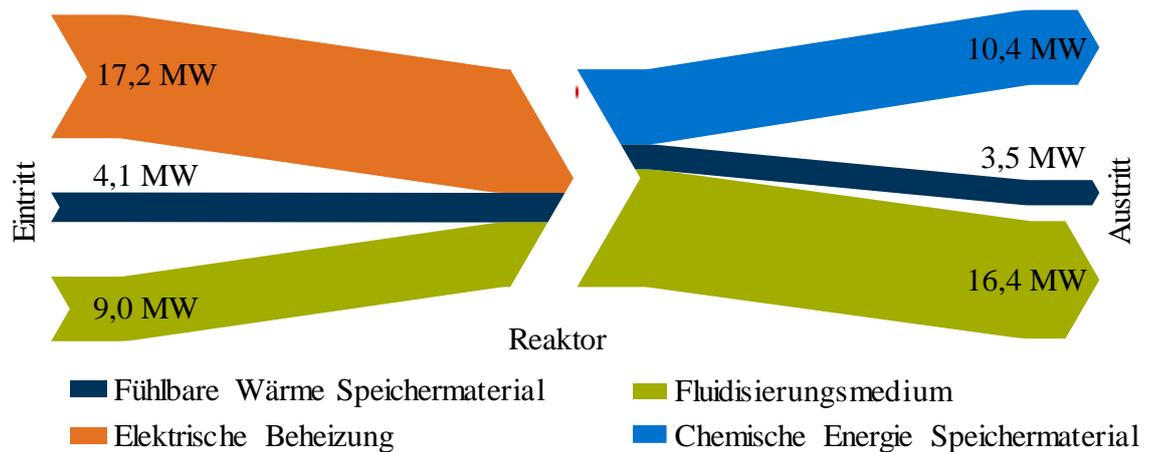


Abbildung 6.2: Energieflussdiagramm des Reaktors; Bezugstemperatur  $0^{\circ}\text{C}$ , Bindungsenthalpie von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als  $0 \text{ kJ/mol}$ . Parameter nach Tabelle 4.2

### Einspeichern thermisch

Die Simulationsergebnisse des Referenzfalls für die thermische Beladung des Speichersystems mit Frischdampf ( $270 \text{ bar}$ ,  $620^{\circ}\text{C}$ ) sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Obwohl die Beladung mit einem Dampfmassenstrom von  $20 \text{ kg/s}$  erfolgt, können nur  $2,5 \text{ kg/s}$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$  umgesetzt werden, was einer Einspeicherleistung von gut  $5 \text{ MW}$  entspricht. Im Q-T-Diagramm (Abbildung 6.3 A) ist gut zu erkennen, dass die sensible Charakteristik des Arbeitsmediums sich nur schlecht auf die Charakteristik des Speichermaterials abstimmen lässt. Die Speicherleistung wird dadurch selbst unter Einbeziehung der Vorwärmung des Speichermaterials stark begrenzt.

Durch die hohen Gleichgewichtstemperaturen des  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Systems lässt sich das System nur schwer mit thermischer Energie beladen, da Wärmeträger bei diesen Temperaturen üblicherweise eine sensible Charakteristik aufweisen. Selbst unter Einbezug der fühlbaren Vorwärmung des Speichermaterials ist nur eine sehr begrenzte Abkühlung der Wärmequelle möglich. Dies kann in bestimmten Fällen vorteilhaft und gewünscht sein, sollte jedoch bei der Prüfung der Systemintegration und dem Vergleich mit anderen Systemen wie beispielsweise Sandspeichern stets im Hinterkopf behalten werden.

Die thermische Beladung wird in dieser Arbeit im Zusammenhang der Flexibilisierung thermischer Kraftwerke untersucht.  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  kommt dabei nur bei Dampftemperaturen  $>600^{\circ}\text{C}$  in Betracht und kann auch dann nur begrenzte Beiträge zur Lastabsenkung liefern.  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ , das prinzipiell ähnlich eingesetzt werden kann, liefert aufgrund der wesentlich geringeren Gleichgewichtstemperaturen ein breiteres Anwendungsfeld. Wie bereits in Kapitel 4.3 erläutert, ist eine Modellierung dieser Systeme derzeit jedoch nur auf einem vereinfachten Level möglich, weswegen die Modellierungsergebnisse hier nicht gesondert vorgestellt werden sollen.

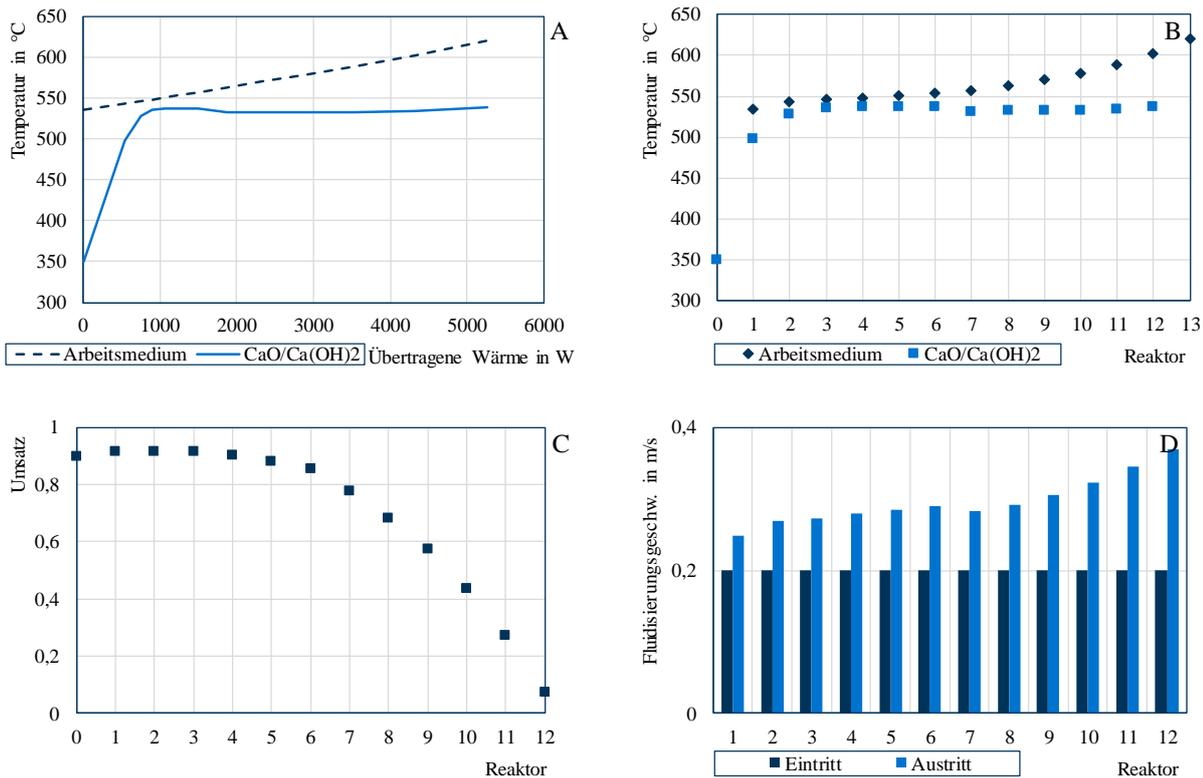


Abbildung 6.3: Ergebnisse der Berechnung des Referenzfalls „Einspeichern thermisch“; 6x2-Reaktoren in Gegenstrom-Verschaltung, Betriebsdaten nach Tabelle 4.2. A) Q-T-Diagramm, B) Berechnete Temperaturen in den einzelnen Reaktoren. Reaktor 0 steht dabei für den Feststoff-Feed, Reaktor 13 für den Arbeitsmedium-Feed. C) Umsatzentwicklung, D) Leerrohrgeschwindigkeiten in den Reaktoren.

### Ausspeichern

Eine Übersicht des grundlegenden Betriebsverhaltens beim Ausspeichervorgang ist in Abbildung 6.4 dargestellt. In der gezeigten Gegenstrom-Verschaltung kann mit den in Tabelle 4.2 aufgeführten Betriebsparametern eine Austrittstemperatur des Arbeitsmediums von gut 450 °C erreicht werden. Höhere Temperaturen sind durch geringere Massenströme des Arbeitsmediums möglich, allerdings sinkt dann die Wärmeleistung des Systems. Diese wird im Referenzfall mit gut 23,5 MW bestimmt. Das Bettvolumen im Referenzfall beträgt 50 m<sup>3</sup>, zusätzlich muss nochmals je dasselbe Volumen für Freebord und Filter berücksichtigt werden, sodass sich ein Apparatevolumen für die Wirbelschicht von 150 m<sup>3</sup> und eine spezifische Volumenbelastung von 0,157 MW/m<sup>3</sup> ergibt.

Im Q-T-Diagramm in Abbildung 6.4 ist die Gegenstromführung des Speichermaterials und des Arbeitsmediums gut zu erkennen. Das Speichermaterial tritt mit einer Temperatur von 600 °C in den Reaktor ein. Diese hohe Temperatur resultiert aus einer adiabaten Speicherung nach dem bei dieser Temperatur ablaufenden Einspeichervorgang. Das Speichermaterial wird rasch auf die weitestgehend konstante Reaktionstemperatur von 480 °C abgekühlt. Diese Temperatur knickt zwischen dem 6. und dem 7. Reaktor (beim Übertritt in die zweite Stufe) um 20 °C ein, da in dieser Stufe der Betriebsdruck um die Druckverluste der Filter der ersten Stufe und des Bodens der zweiten Stufe reduziert ist. Die Reaktion wird in Reaktor 11 weitestgehend abgeschlossen (vgl. Abbildung 6.4 C) und in Reaktor 12 wird dem Feststoff fühlbare Wärme entzogen, sodass dieser auf eine Austrittstemperatur von etwa 350 °C abgekühlt wird.

Die Geschwindigkeiten des Fluidisierungsmediums am Reaktorein- und austritt sind in Abbildung 6.4 D dargestellt. Der Gasvolumenstrom wird so eingestellt, dass sich über die Reaktoren eine gleichmäßige Eintrittsgeschwindigkeit von 0,4 m/s ergibt. Abhängig von Dampfverbrauch der Reaktion und der Temperatur im Reaktor ergibt sich die Austrittsgeschwindigkeit. Der von Becker [32] ermittelte Betriebsbereich liegt zwischen 0,1 und 0,6 m/s. In den ersten beiden Reaktoren überwiegt der Aufheizungseffekt den Verbrauch durch die Reaktion, sodass die Austrittsgeschwindigkeit über der Eintrittsgeschwindigkeit liegt. In den folgenden Reaktoren liegt die Austrittsgeschwindigkeit tiefer als die Eintrittsgeschwindigkeit. In Reaktor 11 wird eine sehr niedrige Austrittsgeschwindigkeit von  $<0,1$  m/s berechnet.

Hier zeigt sich eine Schwäche des verwendeten Modells. In der Realität führen geringe Strömungsgeschwindigkeiten zu geringeren Wärmeübergängen, wodurch die Reaktion gebremst und der Dampfverbrauch reduziert wird. Es tritt also ein dämpfender Effekt auf, welcher in der hier angewendeten vereinfachten Modellierung mit konstanten Wärmeübergangskoeffizienten nicht berücksichtigt wird. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Fluidisierungsgeschwindigkeiten in der Realität nach unten hin stets im handhabbaren Bereich liegen. Folglich ist eine Eintrittsgeschwindigkeit von 0,4 m/s eine gute Wahl. Allerdings wird die Leistung von Reaktorteilen mit besonders hohen Temperaturgradienten zwischen Reaktor und Arbeitsmedium dann durch die geringeren Fluidisierungsgeschwindigkeiten gedämpft. Sobald aus den Arbeiten im Nachfolgeprojekt experimentelle Daten zu Wärmeübergängen in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeiten vorliegen, sollten die Modelle in dieser Hinsicht ergänzt werden. Der Effekt tritt auch bei der Einspeicherung auf und führt dort zu einer Erhöhung der Gasgeschwindigkeit. Dort kann aber leichter als beim Ausspeichern die Geschwindigkeit so gewählt werden, dass im Mittel die 0,4 m/s erreicht werden.

Im Betrieb muss der Feststoff durch über die Über- und Unterläufe des Reaktors gefördert werden. Dabei spielt die gassetige Druckverteilung eine zentrale Rolle. Durch die über den Reaktor stark ungleichen, jedoch zu jedem Zeitpunkt erheblichen Volumenveränderungen des Fluidisierungsmediums, wird die Aufgabe, ein hilfreiches Druckgefälle in Feststoffströmungsrichtung zu erzeugen, deutlich erschwert. Diese Aspekte müssen bei der Detailauslegung des Reaktors berücksichtigt werden. Unter Umständen sollte ein System zur Drucksteuerung ähnlich dem von Steiner et. al. [246] vorgeschlagenen System verwendet werden.

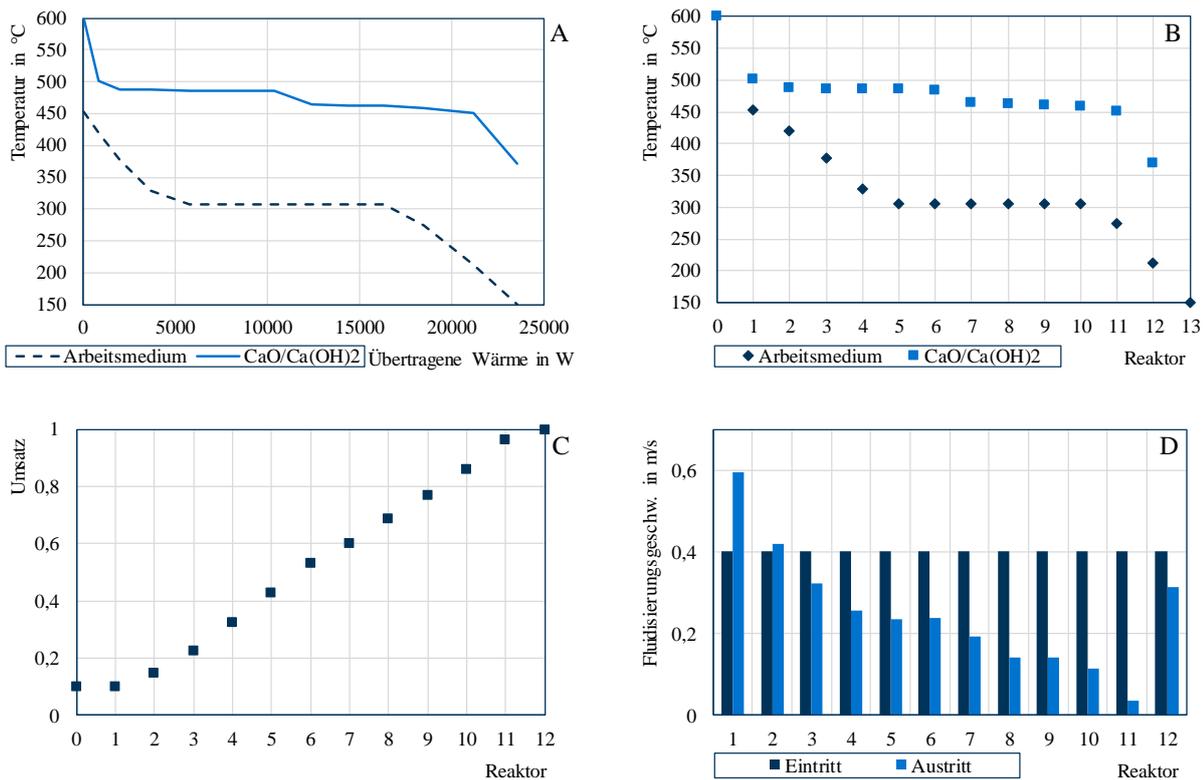


Abbildung 6.4: Ergebnisse der Berechnung des Referenzfalls „Ausspeichern“; 6x2-Reaktoren in Gegenstrom-Verschaltung, Betriebsdaten nach Tabelle 4.2. A) Q-T-Diagramm, B) Berechnete Temperaturen in den einzelnen Reaktoren. Reaktor 0 steht dabei für den Feststoff-Feed, Reaktor 13 für den Arbeitsmedium-Feed. C) Umsatzentwicklung, D) Leerrohrgeschwindigkeiten in den Reaktoren.

Abbildung 6.5 zeigt ein Sankey-Diagramm des Reaktorbilanzraums. Die chemisch gespeicherte Energie macht dabei nur einen Teil des Energieaustauschs im Reaktor aus. Entscheidend ist die auf das Arbeitsmedium übertragene Energie, da diese letzten Endes genutzt werden kann. Knapp 40 % dieser Energie kommen aus dem Fluidisierungsmedium, das in der Reaktion verbraucht wird. Diese Energie setzt sich zu 2/3 aus der Verdampfungsenthalpie und zu 1/3 aus der fühlbaren Wärme des Fluidisierungsdampfes zusammen, der mit 1,4 bar und 350 °C in den Reaktor eintritt. Prinzipiell können große Teile dieser Energie somit aus einer Wärmequelle mit einer Temperatur von mindestens 110 °C bezogen werden. Dies ist der in der Literatur (z.B. [148, 149]) diskutierte „Wärmepumpeneffekt“ des chemischen Speichers.

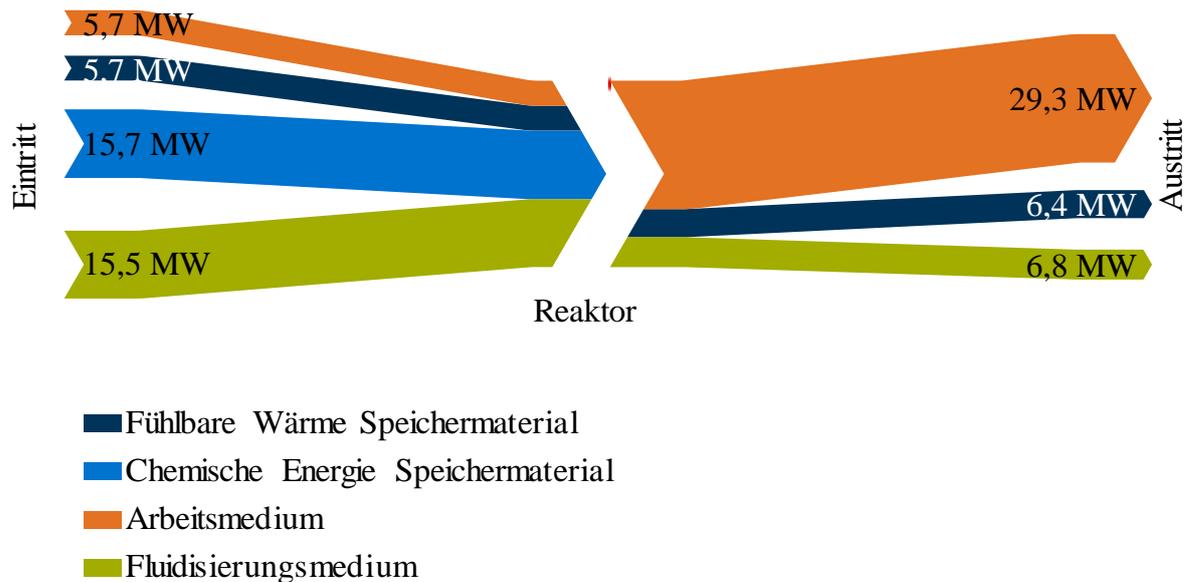


Abbildung 6.5: Energieflussdiagramm des Reaktors mit einer Bezugstemperatur  $0^{\circ}\text{C}$  und der Bindungsenthalpie von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als  $0 \text{ kJ/mol}$ . Parameter nach Tabelle 4.2.

### 6.1.1 VERSCHALTUNG UND REAKTOR-SETUP

Wie in Kapitel 4.2 erläutert, ergeben sich sowohl hinsichtlich der Konstruktion als auch hinsichtlich der verfahrenstechnischen Verschaltung verschiedene Optionen. Hier soll nur der Ausspeichervorgang diskutiert werden, da sich hier die meisten Variationen ergeben. Beim elektrisch beheizten Einspeichern gibt es nur Möglichkeiten hinsichtlich der Anzahl der Leitbleche und der Gasführung, doch auch deren Einfluss hält sich in Grenzen. Die thermische Einspeicherung ist wie erläutert technisch schwer zu realisieren und für diese Arbeit von geringer Relevanz, daher soll hier nur der Ausspeichervorgang diskutiert werden.

Eine Übersicht der Performance verschiedener Anordnungen ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Beim Blick auf die Stromführung zeigt sich, dass die Gegenstrom-Anordnung gegenüber dem Gleichstrom eine etwa 5 % höhere Wärmeleistung liefert. Dies ist mit den höheren wirksamen Temperaturdifferenzen zwischen Arbeitsmedium und Speichermaterial zu begründen, die in Abbildung 6.8 dargestellt sind. Die doppelte Gegenstromanordnung liefert keine Vorteile gegenüber dem einfachen Gegenstrom. Zudem ist diese Anordnung verfahrenstechnisch aufwendiger, da der Feststoff entgegen des Druckgradienten des Fluidisierungsmediums gefördert werden muss. Sinnvollerweise sollten im Reaktor also Arbeitsmedium und Speichermaterial im Gegenstrom und Speichermaterial und Fluidisierungsmedium im Kreuzgleichstrom gefahren werden.

Ebenfalls in Abbildung 6.6 dargestellt ist der Vergleich verschiedener Reaktorkonfigurationen, also verschiedener Anzahlen von Reaktorstufen und Umlenkblechen. Das Gesamtvolumen des Reaktors sowie die Wärmeübertragerfläche werden dabei konstant gehalten. Hinsichtlich der Anzahl der Umlenkbleche, also der Reaktorzahl in einer Stufe, zeigt sich ein Vorteil durch die engere Verweilzeitverteilung bei steigender Anzahl der Trennbleche. Allerdings zeigen experimentelle Ergebnisse an der TU Wien mit einem vergleichbaren Reaktorkonzept [246], dass eine hohe Zahl an Umlenkblechen verfahrenstechnisch schwer umsetzbar ist, da stets ein Druckgradient für die Förderung des Feststoffes erforderlich ist. Es wird daher im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagen, eine Konfiguration mit fünf

Umlenklechen zu wählen, die einen Kompromiss aus geschärfter Verweilzeitverteilung und verfahrenstechnischer Umsetzbarkeit darstellt. Im Rahmen weitere Forschungsarbeiten sollte die Anzahl der Umlenkungen experimentell überprüft werden.

Mit Blick auf Abbildung 6.6 erscheint hinsichtlich der Reaktorstufen das Setup mit nur einer Stufe ebenso vorteilhaft wie die technisch wesentlich aufwendigere Konfiguration mit zwei Stufen. Dies relativiert sich mit Blick auf den durch das Fluidisierungsmedium ausgetragenen Wärmestrom in Abbildung 6.7. Durch die Verwendung des aus der ersten Stufe austretenden Fluidisierungsmediums in der zweiten Stufe kann der Gesamt-Massenstrom an Fluidisierungsmedium bei der zweistufigen Ausführung im Vergleich zur Einstufigen mehr als halbiert werden. Dies wirkt sich linear auf die durch das Fluidisierungsmedium umgewälzte Wärmemenge aus, die in der Systemintegration verwertet werden muss. Durch den höheren Massenstrom muss zudem Equipment wie Gebläse und Leitungen größer ausgeführt werden, was den ökonomischen Vorteil der 1x12 Anordnung reduziert. Eine weitere Reduktion des Gasmassenstroms ist durch die Anordnung dreier Ebenen möglich, führt jedoch durch die angehäuften Druckverluste zu einer insgesamt nachteilhaften Performance des Reaktors.

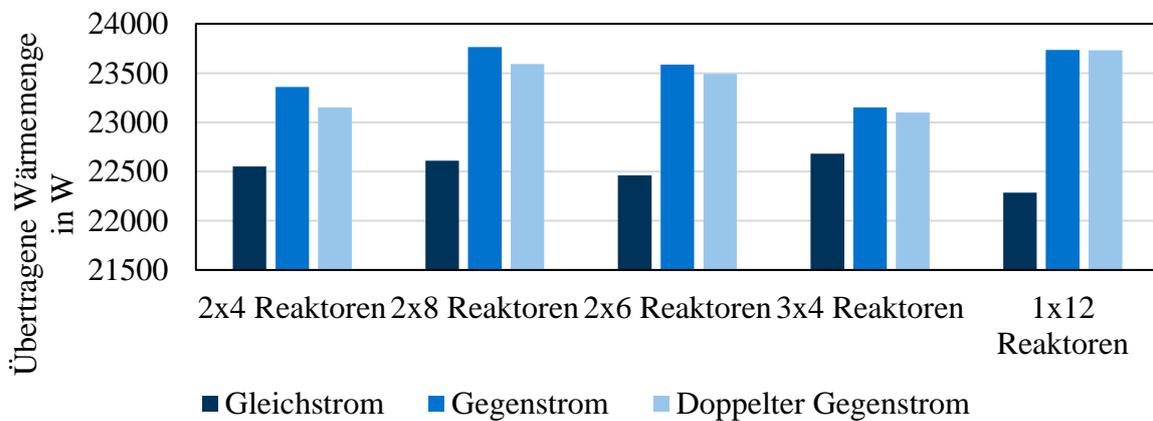


Abbildung 6.6: Wärmeleistung eines Reaktors mit verschiedenen Strömungskonfigurationen und Reaktorunterteilungen im Betriebsfall „Ausspeichern“ nach Tabelle 4.2; Erläuterung: 2x4 Reaktoren entspricht dabei einer Konfiguration mit zwei Ebenen, die gasseitig in Reihe geschaltet sind, wobei je Ebene 3 Trennbleche verbaut sind, sodass vier Zonen entstehen.

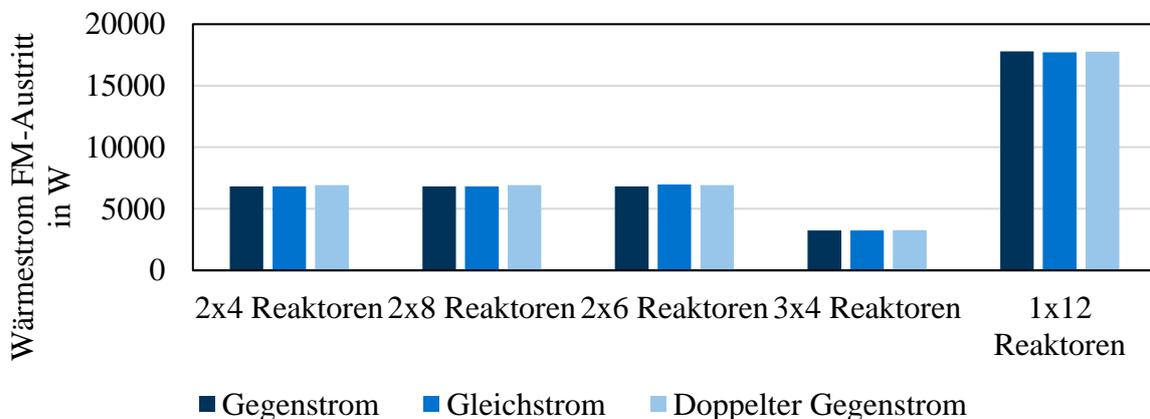


Abbildung 6.7: Wärmestrom (stoffgebunden) durch Austritt des Fluidisierungsmediums aus dem Reaktor; Erläuterung der Konfigurationen siehe Abbildung 6.6

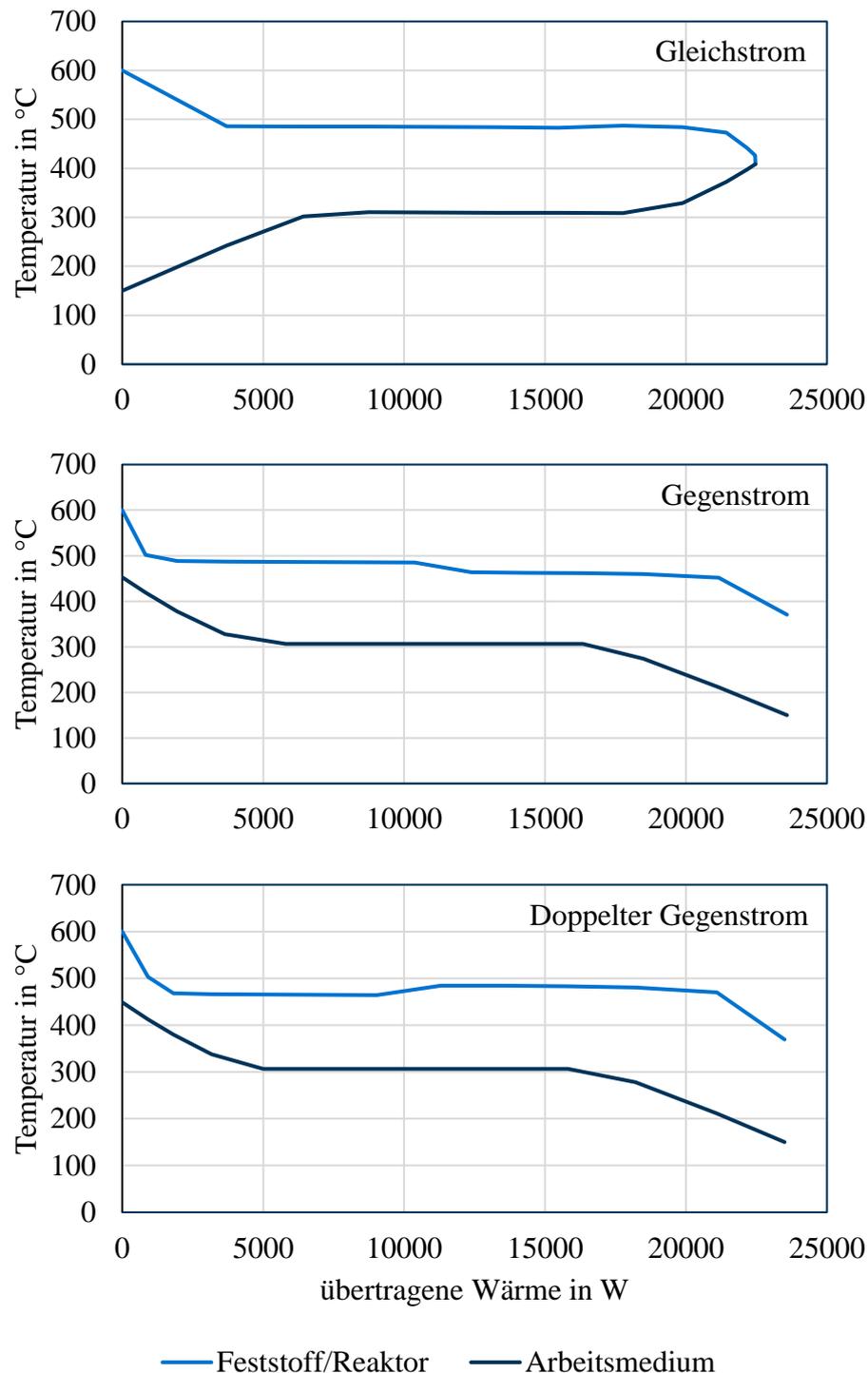


Abbildung 6.8: *Q-T-Diagramme für die verschiedenen Verschaltungsvarianten*

Abbildung 6.9 zeigt die Fluidisierungsgeschwindigkeiten am Reaktorein- und austritt für die 2x6 Konfiguration. Sowohl beim Gleich- als auch beim Gegenstrom treten in einzelnen Reaktoren sehr geringe Geschwindigkeiten am Austritt auf. Diese sind mit hohen Reaktionsraten in den Reaktoren zu begründen, die durch vergleichsweise größere Temperaturgradienten entstehen (vgl. Abbildung 6.8). Zudem ist in der zweiten Reaktorebene der Druck des Fluidisierungsmediums geringer und die Temperatur höher, sodass sich bei gleichbleibender Eintrittsgeschwindigkeit ein geringerer Massenstrom ergibt, wodurch sich der Dampfverbrauch durch die Reaktion stärker auswirkt. Durch die Stromführung im doppelten

Gegenstrom ergibt sich hier der Vorteil, dass die gasseitig zweite Ebene nicht zugleich den höchsten Reaktionsraten ausgesetzt wird, wodurch die Geschwindigkeitsprofile vergleichmäßigt werden.

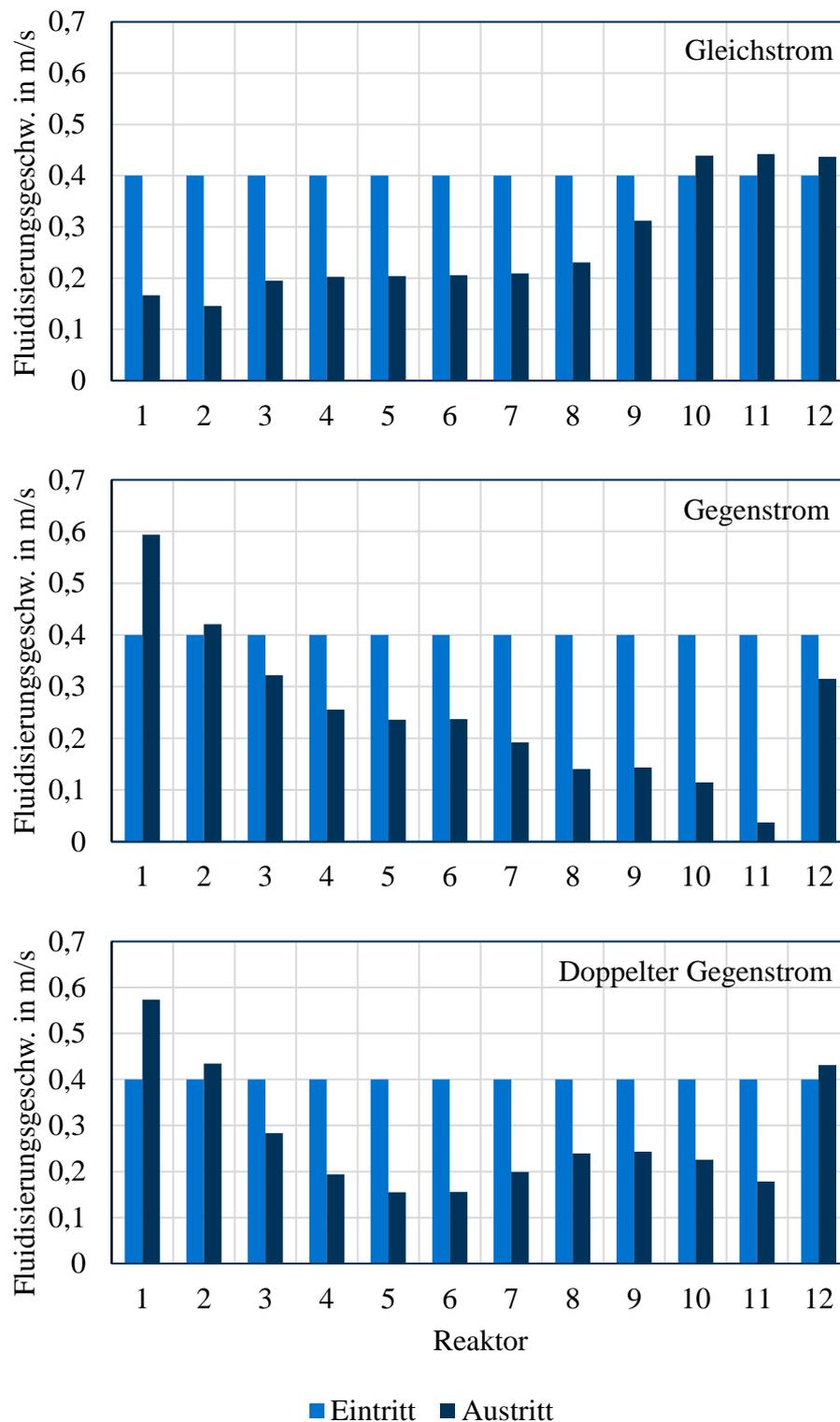


Abbildung 6.9: Fluidisierungsgeschwindigkeiten für verschiedene Verschaltungsvarianten

Wie bereits erwähnt, ist die mangelnde Anknüpfung des Wärmeübergangskoeffizienten an die Strömungsgeschwindigkeit ein Mangel des verwendeten Modells, der in weiterführenden Arbeiten durch experimentelle Untersuchungen behoben werden muss. In der Realität führen

verringerte Strömungsgeschwindigkeiten zu deutlich abfallenden Wärmeübergangskoeffizienten, wodurch wiederum der Wärmeaustrag und damit die Reaktionsrate und der Dampfverbrauch abgesenkt werden. Erste experimentelle Ergebnisse von Becker [32] deuten darauf hin, dass dieser Effekt beim vorliegenden System bei Strömungsgeschwindigkeiten  $< 0,15$  m/s auftritt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass diese Minimalgeschwindigkeit in der Realität kaum unterschritten wird. Da dies im Referenzfall jedoch nur einen Reaktor betrifft und dort auch nur den oberen Reaktorteil, kann davon ausgegangen werden, dass die hier verwendete Modellierung für die Zwecke dieser Arbeit ausreichend präzise ist. In der Zukunft sollen dazu jedoch weitere experimentelle Untersuchungen angestrebt und das hier vorgestellte Modell entsprechend verbessert werden.

### 6.1.2 SENSITIVITÄTSANALYSE

Um den Einfluss der verschiedenen Prozess- und Betriebsparameter zu untersuchen, wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Dabei werden die Parameter jeweils in 5%-Schritten um den Referenzwert aus Tabelle 4.2 variiert. Die Ergebnisse für den Ausspeicherfall sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

Die höchste Sensitivität zeigt sich hinsichtlich des Wärmeübergangs (beschrieben durch den  $k_A$ -Wert). Kaum sensitiv ist das Modell hingegen gegenüber einer Änderung des Reaktorvolumens, welche eine Verweilzeitänderung darstellt. Das lässt den Schluss zu, dass die Systemperformance im untersuchten Bereich durch den Wärmeübergang bzw. den Wärmeabtransport aus dem Reaktor begrenzt wird. Diese Schlussfolgerung steht im Widerspruch zur Literatur. Criado et.al. [65] hatten für ihr System mit etwas anderen Partikeln eine Limitierung durch die Reaktionskinetik erkannt. Allerdings stützten sie diese Aussage auf ein Modell, das keinen Wärmeübergang beinhaltet.

Die weiteren Sensitivitäten lassen sich ebenfalls in die Wärmeübergangslimitierung einordnen: Der Druck des Fluidisierungsmediums beeinflusst die Gleichgewichtstemperatur und damit die mittlere Temperaturdifferenz, die beim Wärmeaustrag wirksam wird. Gleiches gilt für den Druck des Arbeitsmediums. Da ein großer Teil der Wärme auf verdampfendes Arbeitsmedium übertragen wird, hat der Druck des Arbeitsmediums ebenfalls direkten Einfluss auf die mittlere Temperaturdifferenz und damit den Wärmeaustrag.

Eine deutliche Sensitivität zeigt sich hinsichtlich der Fluidisierungsgeschwindigkeit. Höhere Fluidisierungsgeschwindigkeiten führen zu höherem Energieaustrag durch das Fluidisierungsmedium, wodurch weniger Wärme für das Arbeitsmedium zur Verfügung steht. Folglich sollten die Fluidisierungsgeschwindigkeiten so gering wie möglich gewählt werden. Eine Limitierung ergibt sich dabei aus der Verschlechterung des Wärmeübergangs für zu geringe Geschwindigkeiten, die aber im bestehenden Modell, wie bereits erwähnt, nicht abgebildet wird.

Darüber hinaus zeigen sich leichte Sensitivitäten bezüglich der Eintrittstemperatur des Fluidisierungsmediums, das entsprechend mehr oder weniger bis zur Reaktortemperatur vorgewärmt werden muss, sowie hinsichtlich der Bett Höhe, die bei gleichem Reaktorvolumen einen Einfluss auf die benötigte Querschnittsfläche und damit auf dem Massenstrom an Fluidisierungsmedium hat. Es ist damit zu rechnen, dass die Bett Höhe darüber hinaus einen praktischen Einfluss auf die Wärmeübergänge hat, wenn es etwa im oberen Bettbereich zu ungleichmäßiger Fluidisierung kommt. Folglich sollte eine praktikable Bett Höhe experimentell ermittelt werden.

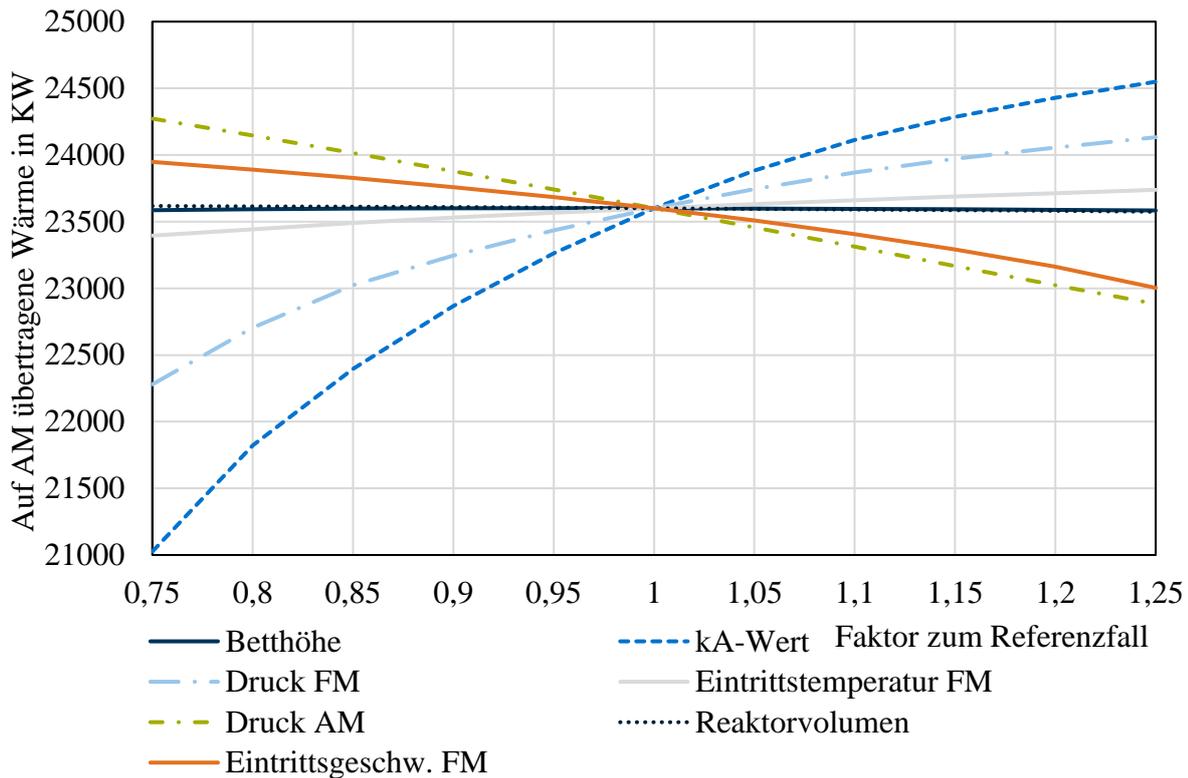


Abbildung 6.10: Sensitivitätsanalyse für den Ausspeicherfall, alle genannten Parameter werden um +/- 25 % zum Referenzfall (Tabelle 4.2) variiert

Die Sensitivitätsanalyse für den elektrisch beheizten Einspeichervorgang ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die deutlichste Sensitivität zeigt sich hinsichtlich der Heizertemperatur und des k-A-Wertes. Keine Sensitivität zeigt sich wiederum hinsichtlich des Reaktorvolumens. Dies lässt den Schluss zu, dass auch beim Einspeichervorgang der Wärmeeintrag die limitierende Größe für das System ist. Criado et.al. [65] fanden für ihr Dampf/Stickstoff-System eine Limitierung durch den Stofftransport zwischen Blasen und Emulsion für die Dehydratation. Auch dabei wurde jedoch der Wärmetransport außer Acht gelassen. Vor dem Eindruck der hier vorliegenden Ergebnisse scheint es wahrscheinlicher, dass die Reaktion durch den Wärmetransport zwischen Blasen und Emulsion limitiert wurde. Dieser spielt jedoch nur in nicht direkt beheizten Systemen, in denen der Wärmeeintrag nur über das Fluidisierungsmedium bewerkstelligt wird, eine Rolle. Für technisch sinnvolle Systeme mit Wärmeübertragerflächen in der Wirbelschicht lässt sich folglich auch für die Dehydratation eine eindeutige Limitierung durch den Wärmeeintrag feststellen.

Wichtigster Parameter für eine effiziente elektrische Beheizung ist folglich die Temperatur der Heizelemente. Gängige Heizpatronen erlauben Oberflächentemperaturen von bis zu 950 °C. Allerdings wird die tatsächlich erreichbare Temperatur durch die zeitliche und örtliche Homogenität der Wärmeabfuhr bestimmt, da die Heizpatronen widerstandsbeheizt sind und damit bei zeitlich oder lokal geringerer Wärmeabfuhr sehr schnell durchbrennen können [83]. Folglich hängt die erreichbare Heizertemperatur und damit die Leistungsdichte des Reaktors sehr stark von der Gleichmäßigkeit der Fluidisierung ab. Abhilfe schaffen lässt sich auch durch eine Einteilung der Heizer in eine größere Zahl von regelbaren Heizzonen, was allerdings mit erhöhten Kosten für Mess- und Regelungstechnik sowie Leistungselektronik verbunden ist.

Ähnlich wie beim Ausspeichern hat auch der Druck des Fluidisierungsmediums einen gewissen Einfluss auf die Reaktorperformance, da geringere Drücke auch geringere

Gleichgewichtstemperaturen bedeuten und damit die wirksame Temperaturdifferenz zwischen Heizer und Reaktorinhalt zunimmt.

Alle weiteren Parameter haben einen untergeordneten Einfluss auf die Performance, wobei bei Gasgeschwindigkeiten und Betthöhen wieder auf nicht im Modell abgedeckte Quereinflüsse auf den Wärmeübergang zu achten ist, die experimentell bestimmt werden sollten.

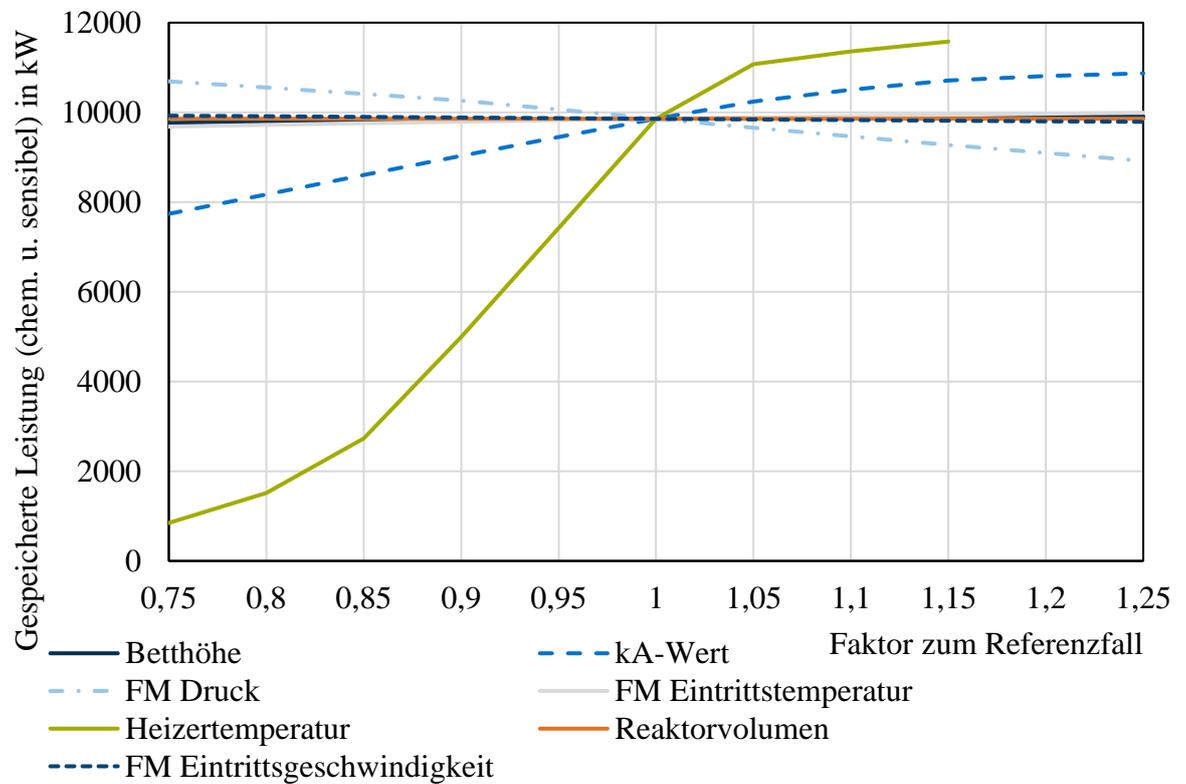


Abbildung 6.11: Sensitivitätsanalyse für den Fall Einspeichern elektrisch, alle Parameter werden um +/- 25 % zum Referenzfall (Tabelle 4.2) variiert. Die gespeicherte Leistung umfasst dabei sowohl die chemisch gebundene Reaktionsenthalpie als auch die Differenz der fühlbaren Wärmen des Speichermaterials am Ein- und Austritt

## 6.2 FLEXIBILISIERUNG VON KOHLE-DAMPFKRAFTWERKEN

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, lässt sich der Speicher einsetzen, um die Mindestlast von Kohlekraftwerken abzusenken. So lassen sich die Verluste in Zeiten niedriger und negativer Strompreise dämpfen, wenn das Kraftwerk nicht herunter gefahren werden soll, um Totzeiten und Verluste beim Wiederauffahren zu vermeiden.

### 6.2.1 THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNG

#### Einspeichern

Die Ergebnisse der Prozesssimulation des Einspeichervorgangs sind in Abbildung 6.12 dargestellt. 20 % des Frischdampfes werden über den Speicher geleitet. Da die Turbine weiter im Gleitdruckbetrieb gefahren wird, sinkt der Frischdampfdruck folglich von 120 bar auf 90 bar ab. Über dem Speicher wird der Frischdampf entwärmt und mit noch 550 °C wieder in die kalte Zwischenüberhitzung eingebunden. Diese liegt bei 24 bar und 405 °C. Der entwärmt Frischdampf muss also gedrosselt werden. Durch die dadurch erreichte wärmere kalte Zwischenüberhitzung steigt auch die Temperatur der Zwischenüberhitzung nach dem Kessel auf 608 °C an. Die Zwischenüberhitzung wird komplett über dem Speicher entwärmt und mit 550 °C auf die Mitteldruckturbine eingebunden. Trotz dieser Abkühlung wird die zulässige Dampfnaße am kalten Ende der Turbine nicht überschritten. Die Dampfturbinenleistung sinkt im berechneten Fall um 26 MW. Durch die in den Speicher eingebrachte Wärme kann ein  $\text{Ca(OH)}_2$ -Massenstrom von 11,43 kg/s dehydriert werden. Dies entspricht einer Einspeicherleistung von 16 MW (darin sind chemische und fühlbare Wärme enthalten). Der Einspeicherwirkungsgrad kann berechnet werden zu:

$$\eta_{\text{ein}} = \frac{\dot{Q}_{\text{ein, Speicher}}}{\Delta P_{\text{el, Einspeichern}}} = \frac{16,05 \text{ MW}}{25,82 \text{ MW}} = 62,07 \% \quad (6.1)$$

Der bei der Einspeicherung freigesetzte Dampfmassenstrom von 2,8 kg/s kann zusammen mit dem Fluidisierungsmassenstrom von 8,2 kg/s vollständig in der Niederdruckvorwärmung eingebunden werden und ersetzt dort die ersten drei Anzapfungen zu knapp 80 %.

Der Wirkungsgrad und die Leistungsabsenkung des Einspeichervorgangs hängen stark vom Anteil des Frischdampfes ab, der über den Speicher geleitet wird. Der berechnete Zusammenhang ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Wird kein Frischdampf entnommen, so wird die Last nur um 5 % abgesenkt, der Wirkungsgrad erreicht jedoch fast 90 %. Mit steigender Lastabsenkung fällt auch der Wirkungsgrad rapide.

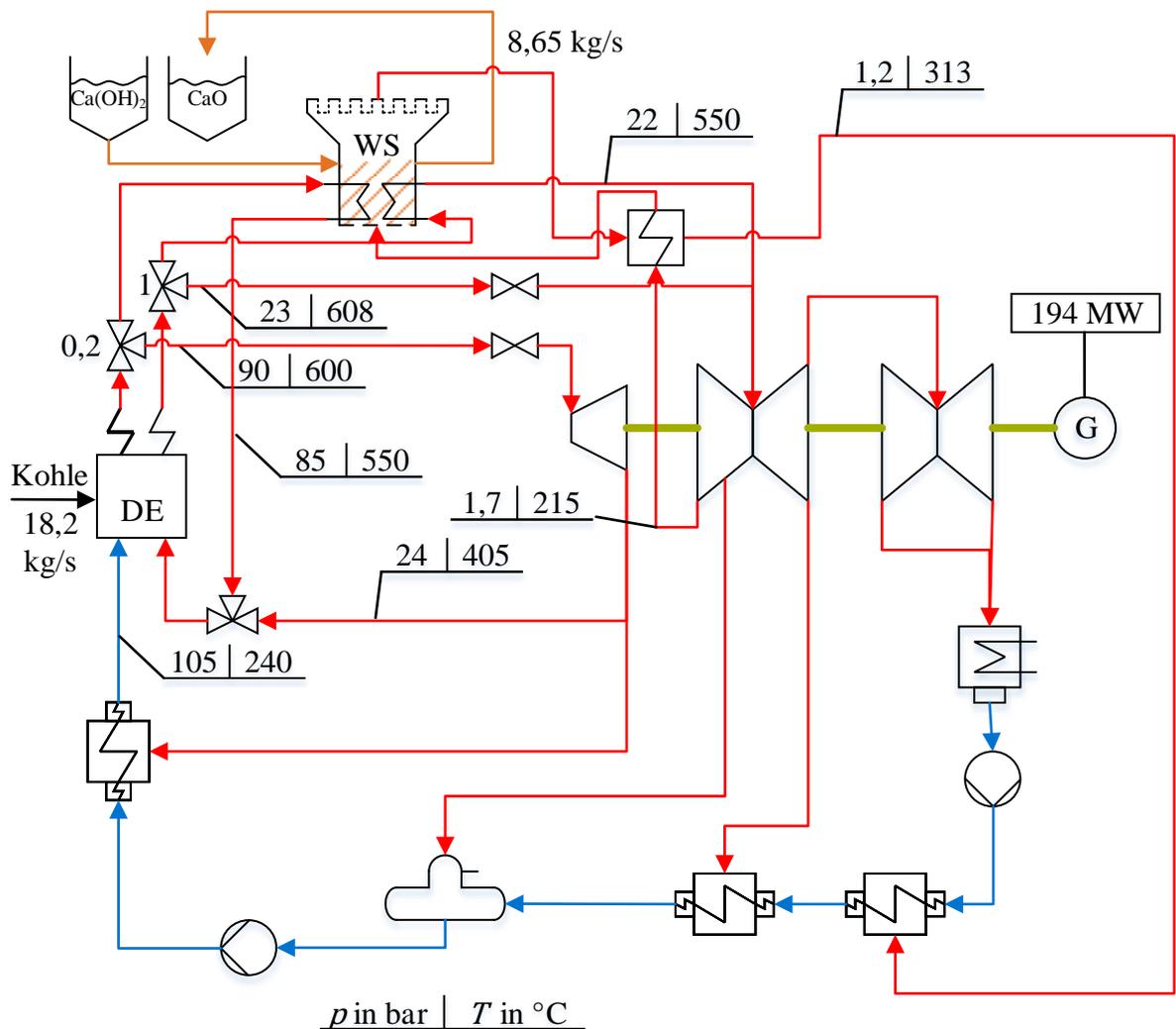


Abbildung 6.12: Flussdiagramm des Steinkohlekraftwerks beim Einspeichern mit Speicher

In Zusammenarbeit mit Poblitzki [196] wurde eine Exergieanalyse durchgeführt, um zu ermitteln, wo die Verluste herrühren. Das Ergebnis zeigt, dass die Verluste weniger am Speicher selbst entstehen, sondern vielmehr die Dampfturbine in hohen Teillasten rapide an Wirkungsgrad verliert, wodurch es dort mit jeder Lastverringern zu überproportionalen Verlusten kommt. Das Problem trifft folglich auf alle Speichersysteme mit dem hier diskutierten Einsatzprofil zu. Sprechen publizierte Ergebnisse dagegen, so ist die der Modellumfang von Kessel und Dampfturbine kritisch zu prüfen.

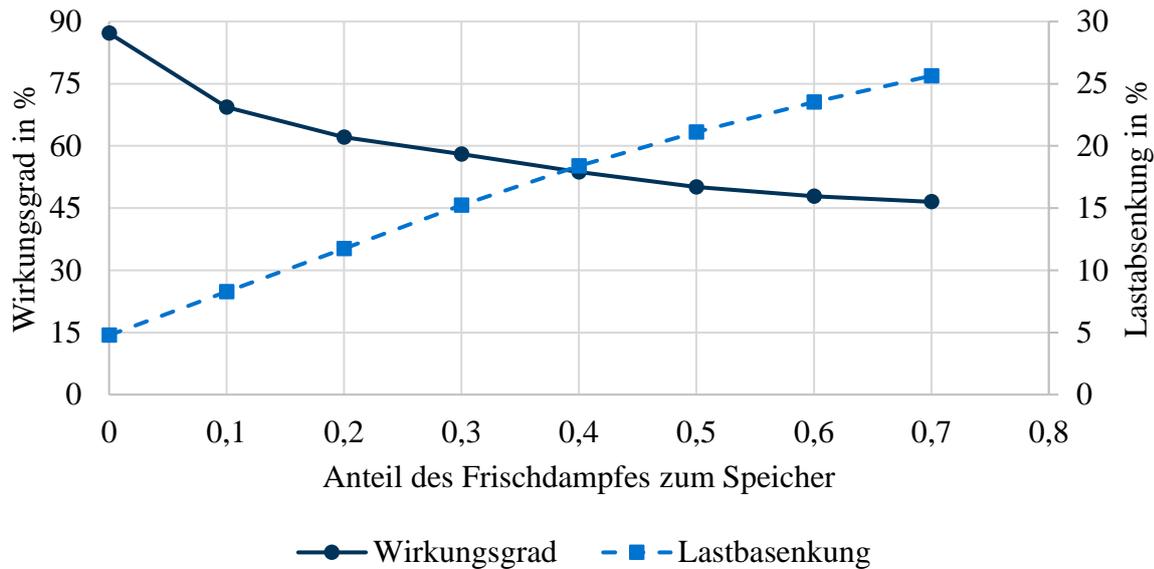


Abbildung 6.13: Wirkungsgrad und Lastabsenkung abhängig vom zum Speicher geleiteten Frischdampfanteil.

### Ausspeichern

Wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, wird der Speicher beim Ausspeichern zur Erhöhung der Kraftwerksvolllast genutzt, indem er parallel zum Verdampfer platziert wird (vgl. Abbildung 6.14). Vorgewärmtes Speisewasser wird nach dem Economiser entnommen und über den Speicher geleitet. Dort wird es verdampft und bei 470 °C im Bereich der Abscheideflaschen vor den Überhitzerheizflächen wieder in den Kessel eingekoppelt. Die Überhitzung des kompletten Massenstroms findet dann in den Überhitzerheizflächen statt. Es wird eine Turbinenüberlast von knapp 2 % erreicht, welche auch dauerhaft gefahren werden kann. Wie beim Einspeichervorgang werden 8,65 kg/s CaO eingesetzt, sodass die beiden Fälle direkt verrechnet werden können. Der Ausspeicherwirkungsgrad ergibt sich zu:

$$\eta_{aus} = \frac{\Delta P_{el,Ausspeichern}}{\dot{Q}_{aus,Speicher}} = \frac{9,1 \text{ MW}}{16,05 \text{ MW}} = 56,7 \% \quad (6.2)$$

Der Wirkungsgrad des Gesamtprozesses lässt sich für  $\dot{Q}_{aus,Speicher} = \dot{Q}_{ein,Speicher}$  einfach berechnen:

$$\eta_{ges} = \eta_{ein} \cdot \eta_{aus} = 62,07 \% \cdot 56,7 \% = 35,2 \% \quad (6.3)$$

Werden bei Einspeichervorgang entsprechend höhere Wirkungsgrade erzielt, so steigt auch der Gesamtwirkungsgrad, Werte über 50 % werden jedoch nicht erreicht.

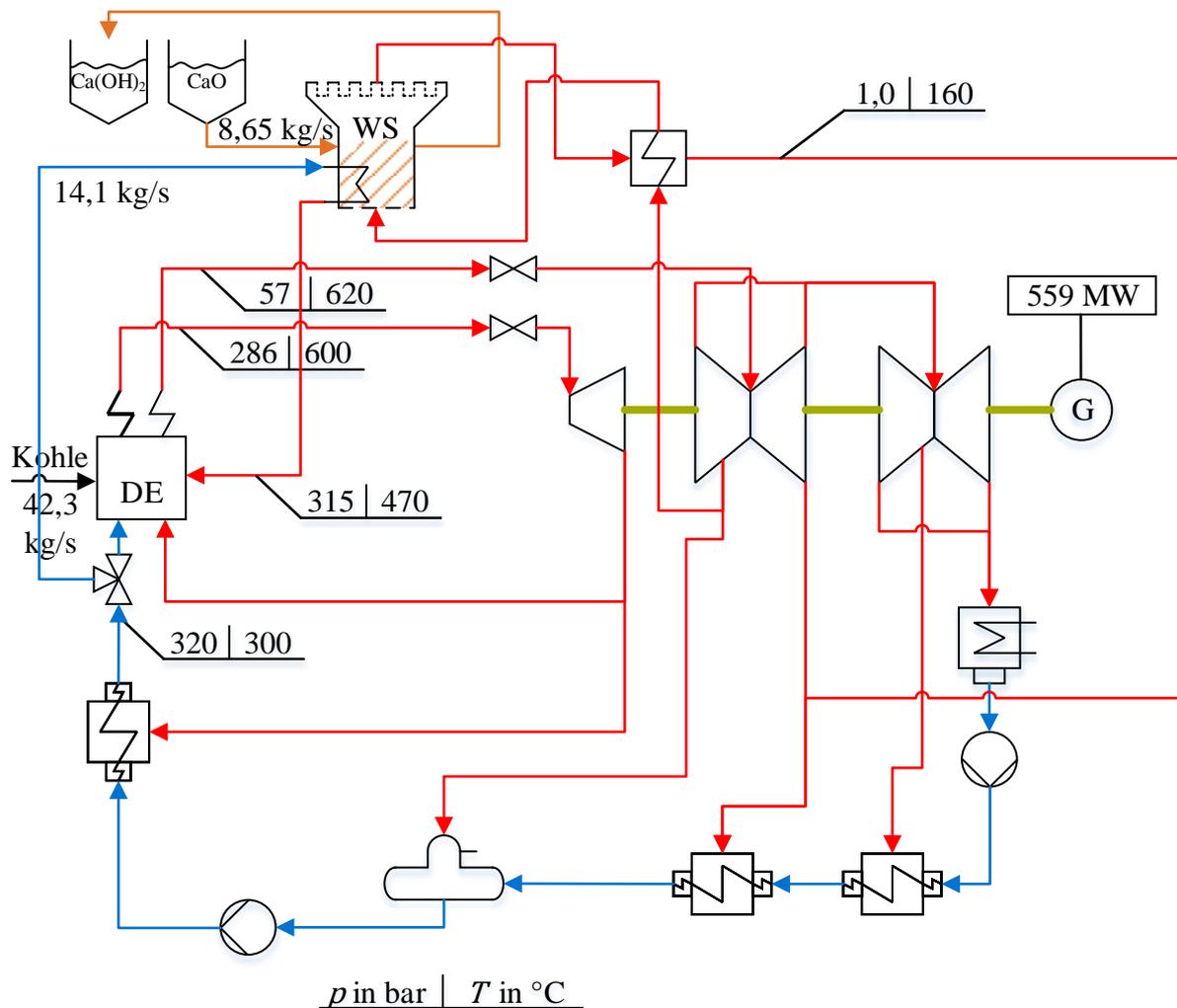


Abbildung 6.14: Flussdiagramm des Ausspeicherprozesses im Steinkohlekraftwerk

## 6.2.2 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG

Durch die Fähigkeit, die Mindestlast weiter abzusenken, können die Auswirkungen des Kraftwerksbetriebs mit negativen Deckungsbeiträgen bei niedrigen Strompreisen reduziert werden. Ein Einblick in die Größenordnung der finanziellen Vorteile einer solchen Mindestlastreduktion lässt sich mit dem Power Plant Valuation Tool gewinnen. Gibt man die Mindestlastabsenkung von 40 auf 35,3 % dort zusammen mit den restlichen Kraftwerksdaten ein, so ergibt sich für das Referenzjahr 2017 ein Benefit von 180.000 €/Jahr. Das klingt erst einmal nach einer ansehnlichen Summe, jedoch geht das Tool davon aus, dass der Brennstoffverbrauch vollumfänglich gesenkt wurde. Da der Speicher nur einen Wirkungsgrad von 35 % erreicht, können nur gut 60.000 €/Jahr realisiert werden.

Beachtet man, dass ein Speicher mit einer Leistung von 16 MW mit einem zweistelligen Millionenbetrag zu Buche schlägt, so wird die mangelnde ökonomische Attraktivität des Konzeptes schnell offenbar. Besonders deutlich wird dies da Umrüstungen am Feuerungssystem, mit denen sich ebenfalls geringere Mindestlasten bereits für sechsstelligen Beträge realisieren lassen. Da diese Maßnahmen zu einer tatsächlichen Brennstoffeinsparung führen, sind sie auch ökologisch dem Speicher vorzuziehen.

## 6.3 FLEXIBILISIERUNG VON KWK-ANLAGEN

Zunächst werden die Ergebnisse der thermodynamischen Modellierung des Speichersystems analysiert, ehe auf die Resultate der Betriebsoptimierung und den Vergleich zum Referenzsystem Heizkessel eingegangen wird.

### 6.3.1 THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNG

Für die Analyse der Thermodynamik des Speichersystems wird ein Lastpunkt mit einer Wärmelast von 89 MW zugrunde gelegt. Dies entspricht einer häufig angefahrenen Standardlast, die relativ nahe am Auslegungspunkt des Kraftwerks liegt. Für die Untersuchung wird die Gasturbine im Volllastpunkt betrieben, was einer elektrischen Leistung von 73 MW bei einer thermischen Wärmeabgabe an den AHDE von gut 130 MW entspricht. Beim Einspeichervorgang wird die Zusatzfeuerung abgestellt, da es energetisch nicht sinnvoll erscheint, Gas zu verbrennen, um die damit erzeugte Wärme in einen verlustbehafteten Speicher einzubringen.

Wie in Abbildung 6.15 dargestellt ist, erzeugt der AHDE damit 33,9 kg/s Frischdampf bei 90 bar und 510 °C. Von diesen wird zunächst ein Teilstrom von 2,3 kg/s abgetrennt und für die Fluidisierung des Speichermediums auf 0,7 bar gedrosselt. Der restliche Frischdampf wird über die in den Speicher eingetauchten Wärmetauscher auf eine Austrittstemperatur von 310 °C entwärmt. Die dabei an den Speicher abgegebene Energie wird in durch chemische Reaktion und fühlbare Erwärmung des Speichermaterials eingespeichert. 52 % der eingesetzten Energie landen dabei in der fühlbaren Wärme und Verdampfungsenthalpie des durch die Reaktion freigesetzten Wasserdampfs, wie in Abbildung 5.9 dargestellt ist. Der Fluidisierungsmassenstrom steigt infolgedessen über den Speicher auf 5,1 kg/s an. In einer Dampfstrahlpumpe wird der Druck des Frischdampfs genutzt, um den Fluidisierungsdampf auf 5 bar zu verdichten, sodass der gemischte Massenstrom nach der Temperierung über einen Einspritzkühler in der Papierfabrik verwendet werden kann.

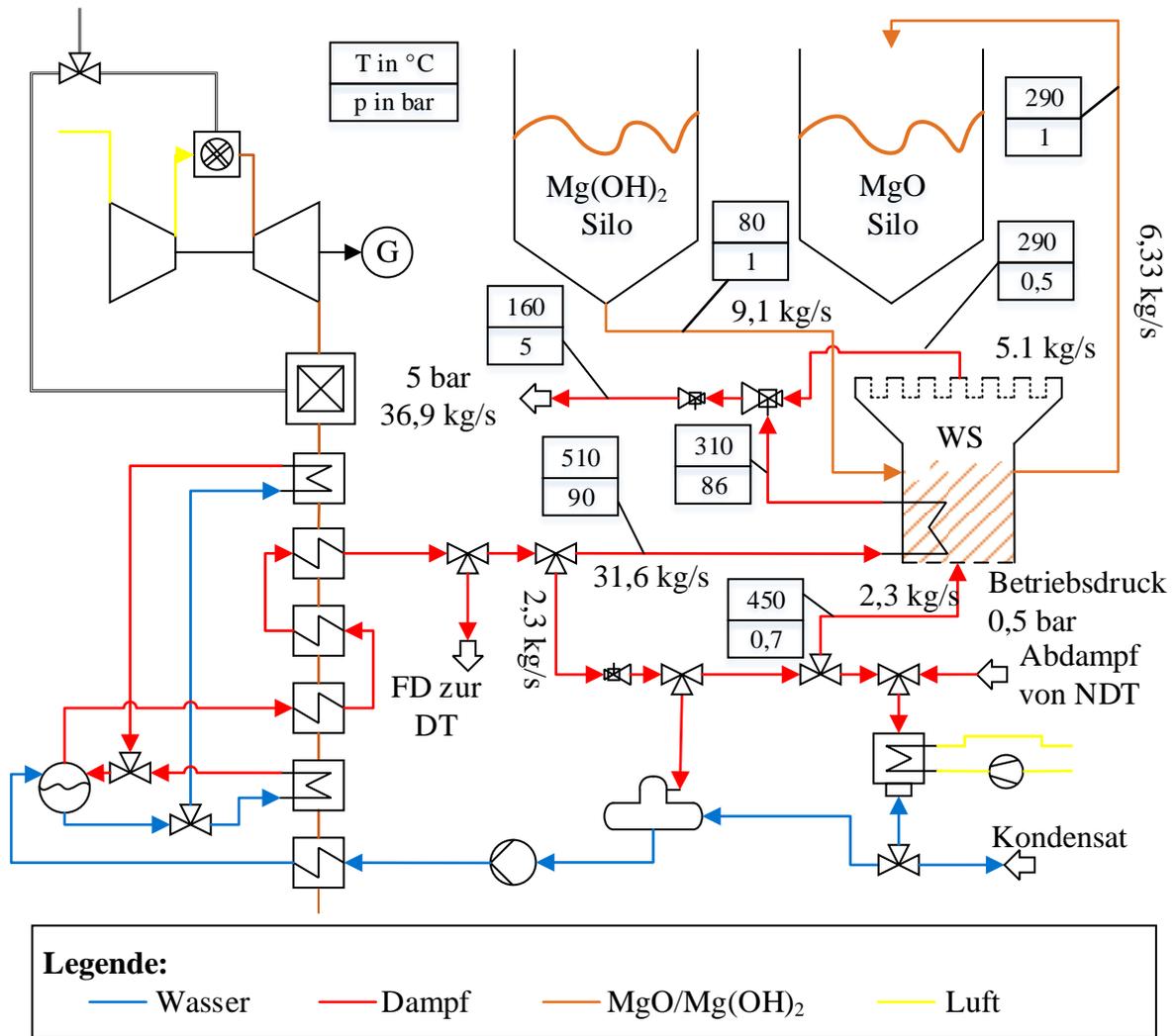


Abbildung 6.15: Fließbild mit Ergebnissen der Prozesssimulation des Einspeichervorgangs

Im Ausspeicherbetrieb wird, wie in Kapitel 5.5.2 beschrieben, der Speicher unabhängig vom Kraftwerk betrieben. Die Ergebnisse der Prozesssimulation sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Um die Wärmelast von 89 MW zu erreichen, müssen knapp 41 kg MgO eingesetzt werden. Das bedeutet umgekehrt, dass 6,5 h Einspeicherbetrieb nötig sind, um genug Speichermaterial für eine Stunde Ausspeicherbetrieb zu akkumulieren. Der Betriebsdruck der Wirbelschicht liegt bei 1,3 bar, damit kann eine Dampfaustrittstemperatur von 223 °C erreicht werden. Es werden 52,7 kg/s Dampf erzeugt. Von diesen müssen 18,2 kg/s, das entspricht 34,5 %, direkt abgezweigt und dem Fluidisierungsdampf beigemischt werden, um den durch die Reaktion eingebundenen Dampf auszugleichen. Das Speichermaterial verlässt das Bilanzmodell des Speichers mit 243 °C, um der Gegenstromcharakteristik des in Kapitel 4 vorgestellten Speicherdesigns Rechnung zu tragen, wird das Speichermaterial noch gegen das Kondensat auf 80 °C abgekühlt. Technisch kann dies durch eine Stufe im Reaktor oder einen Fließbettkühler realisiert werden.

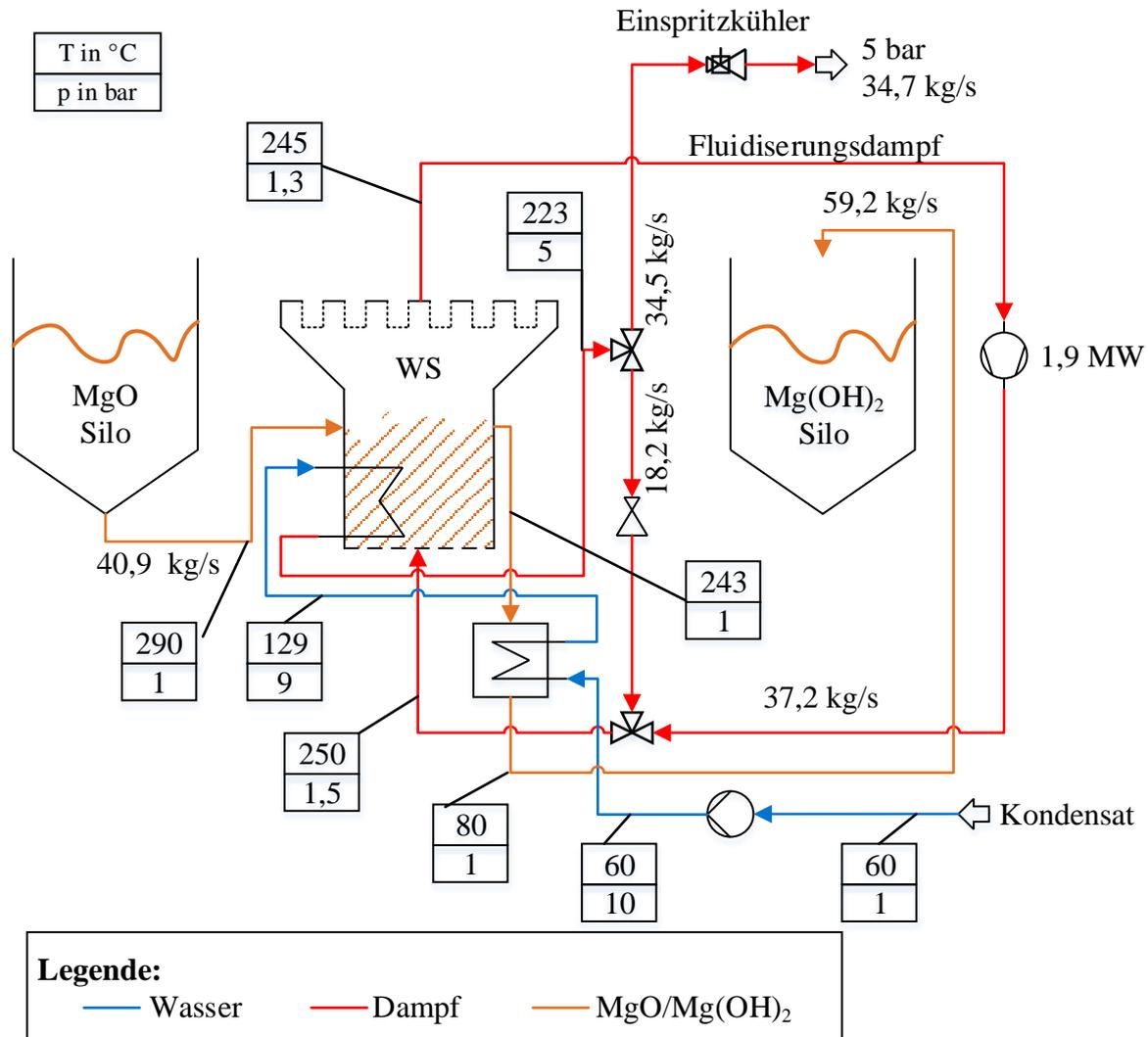


Abbildung 6.16: Fließbild mit Ergebnissen für den Ausspeichervorgang

Sankey-Diagramme für Kraftwerksnormalbetrieb, Ein- und Ausspeichern sind in Abbildung 6.17 dargestellt. Der Referenzzustand für die Energieangaben ist dabei 60 °C und 1 bar, Mg(OH)<sub>2</sub> wird nur mit sensibler Wärme bilanziert. Die chemisch gebundene Wärme in MgO entspricht dementsprechend der Reaktionsenthalpie.

Im normalen Kraftwerksbetrieb A) wird zur Abdeckung der Wärmelast die Zusatzfeuerung im AHDE so eingestellt, dass ein Wärmestrom von 130,7 MW zur Verfügung steht. Dieser wird über der HDT abgearbeitet und dabei werden 28,5 MW elektrische Leistung erzeugt. Nach dem Hochdruckteil der Turbine wird ein Großteil des Massenstroms entnommen, um die Wärmelast der Papierfabrik mit 5 bar Dampf zu decken. Gut 13 MW werden weiter über der NDT abgearbeitet, wobei 1,1 MW elektrische Energie erzeugt werden, 12,1 MW müssen über den Kondensator an die Umgebung abgeführt werden.

In Folge der abgestellten Zusatzfeuerung im Einspeicherfall stehen nur 115,5 MW am Austritt des AHDE zur Verfügung. Diese werden im betrachteten Fall vollständig in den Reaktor eingebracht. Dort werden 13,7 MW MgO eingespeichert und die geforderten 89 MW für die Papierfabrik bereitgestellt. Letztlich müssen 12,8 MW über den Kondensator verworfen werden.

Nach der Konvention aus Kapitel 2.1.2 lassen sich damit folgende Wirkungsgrade für das Speichersystem berechnen:

$$\eta_{\text{Einspeichern}} = \frac{\dot{Q}_{MgO,ein} + \dot{Q}_V}{\dot{Q}_{AHDE}} = \frac{13,7 \text{ MW} + 89 \text{ MW}}{115,5 \text{ MW}} = 88,92 \% \quad (6.4)$$

$$\eta_{\text{Ausspeichern}} = \frac{\dot{Q}_V}{\dot{Q}_{MgO,aus} + P_{el,aus}} = \frac{89 \text{ MW}}{88,7 \text{ MW} + 1,9 \text{ MW}} = 98,23 \% \quad (6.5)$$

$$\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{Einspeichern}} \cdot \eta_{\text{Ausspeichern}} = 87,35 \% \quad (6.6)$$

Der Wirkungsgrad des in Abbildung 6.17 dargestellten Bilanzraumes ab AHDE für den normalen Dampfturbinenbetrieb beträgt im Vergleich dazu 90,7 %. Der Speicherwirkungsgrad ist stark vom aktuellen Lastfall abhängig, da nicht nutzbare Wärme beim Einspeicherbetrieb verworfen werden muss, wenn Gasturbinen- und Zusatzfeuerungslast nicht auf den Wärmebedarf abgestimmt sind. In geringerem Ausmaß gilt das auch für den Betrieb mit Dampfturbine. Es ist daher sinnvoll, den Wirkungsgrad aller Systeme über den gesamten Jahresgang zu bilanzieren und erneut zu vergleichen. Dies wird im folgenden Kapitel mithilfe des GGLP-Modells ausgewertet.

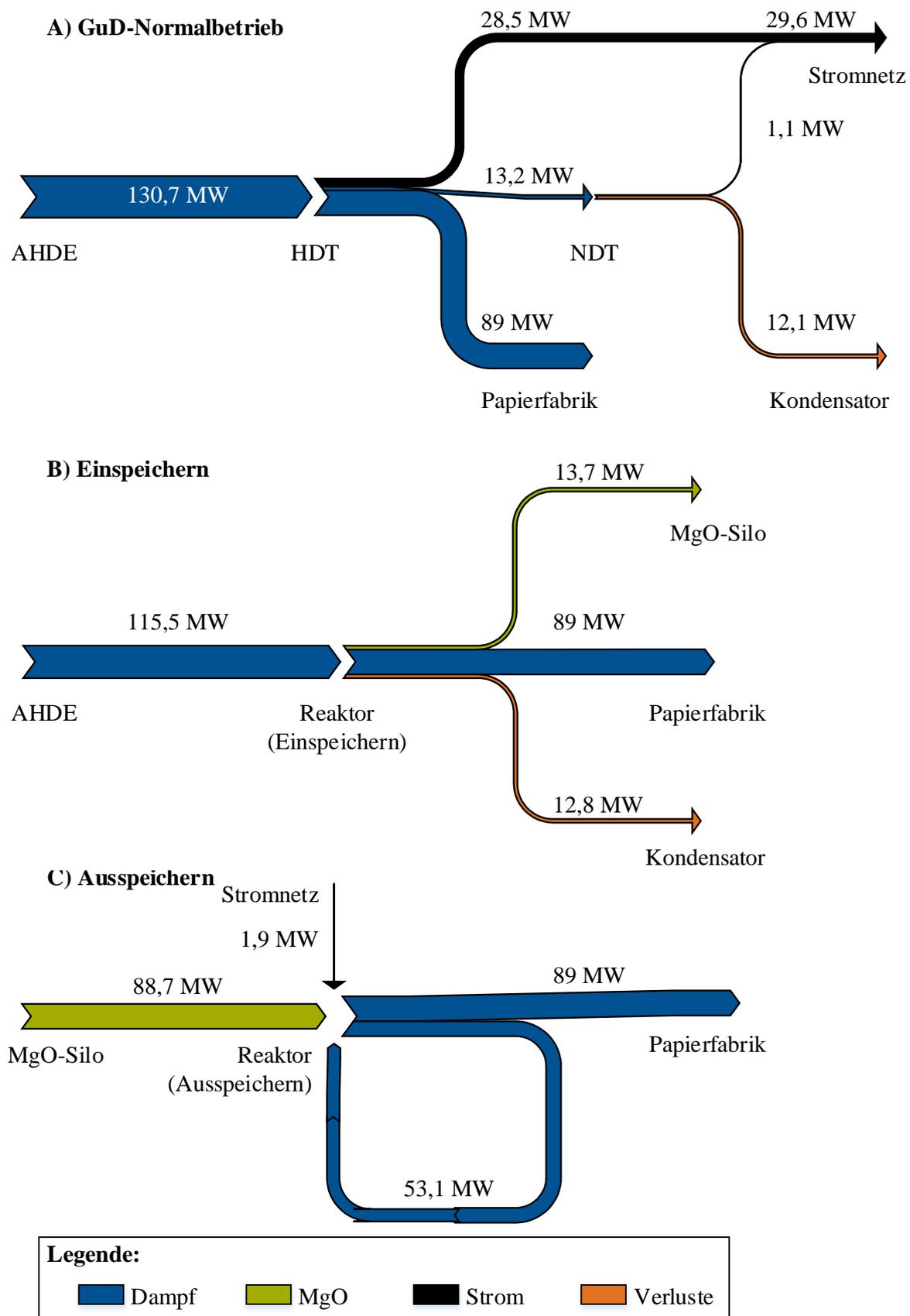


Abbildung 6.17: Energieflussdiagramme für die Betriebszustände A) Normaler Kraftwerksbetrieb, B) Einspeicherbetrieb und C) Ausspeicherbetrieb für eine Wärmelast von je 89 MW

### 6.3.2 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG

Die Berechnung der Wirtschaftlichkeit wird, wie in Kapitel 5.4.3 beschrieben, auf Basis von Börsenstrompreisen für das Jahr 2017 durchgeführt. Der Prognosehorizont des GGLP-Optimierers wird auf 48 h festgelegt. Abbildung 6.18 zeigt den Verlauf einer Woche mit relativ vielen Speichereinsätzen. Bei hohen Strompreisen wird das Kraftwerk im Normalbetrieb betrieben. Bei niedrigeren Preisen wird die Dampfturbine abgestellt und stattdessen der Speicher im Einspeichermodus betrieben. Die eingespeicherte Energie kann dann entweder verwendet werden, um das GuD-Kraftwerk im Fall niedriger oder negativer Strompreise komplett abzustellen (wie in der Nacht vom 23. auf den 24.02. zu beobachten) oder um bei hohen Strompreisen oder Wärmelasten eine erhöhte Stromproduktion oder verringerte Zusatzfeuerungsleistung zu erreichen. Dieser Betrieb spiegelt sich auch im Scatter-Plot in Abbildung 6.19 wieder.

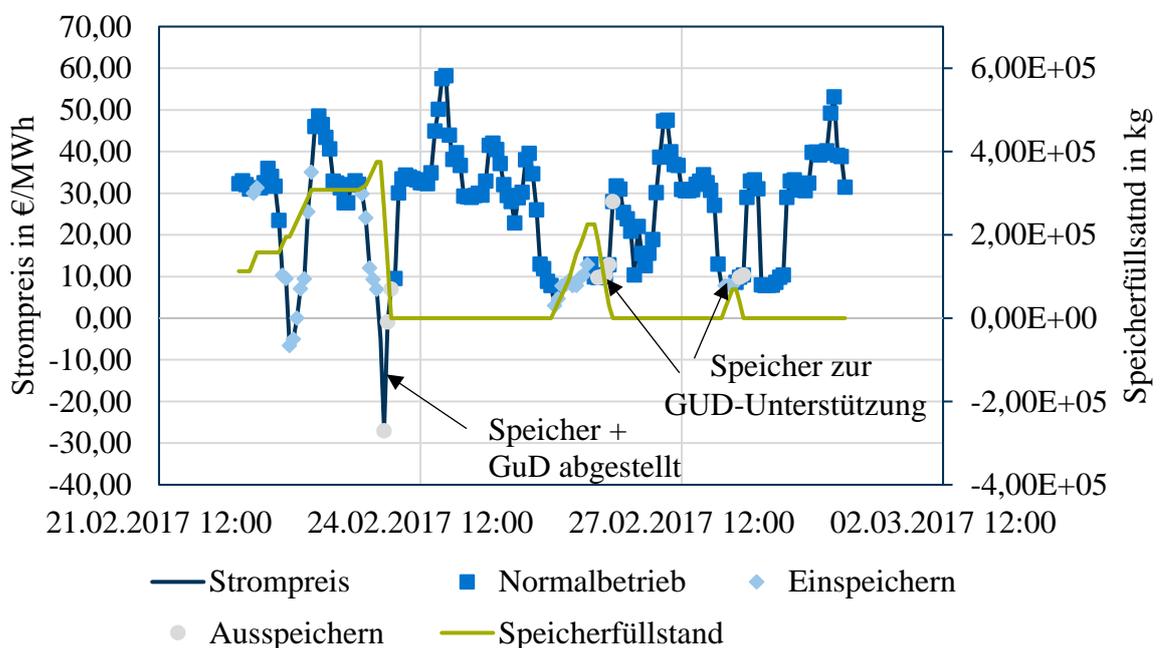


Abbildung 6.18: Berechnete Betriebsweise für eine Woche im Februar 2017

Der hohe Wärmebedarf der Papierfabrik führt im Fall einer Abstellung des Kraftwerks zu einer schnellen Entladung des Speichers, wie am 24.02. sichtbar ist. Insgesamt werden für das Jahr 2017 590 h Ein- und 127 h Ausspeicherbetrieb berechnet. Diese verteilen sich auf 78 Ein- und 39 Ausspeichervorgänge, sodass sich eine mittlere Einspeicherdauer von 7,6 h und eine mittlere Ausspeicherdauer von 3,3 h pro Vorgang ergibt.

Insgesamt werden 832,6 GWh elektrische und 675,2 GWh thermische Energie erzeugt. Dafür werden 1869,2 GWh Erdgas und 0,9 GWh elektrische Energie eingesetzt. Der Gesamtwirkungsgrad des Speichersystems über das Jahr beträgt damit 80,7 %, der elektrische Wirkungsgrad 44,5 %. Beim Betrieb ohne Speicher werden zum Vergleich 1885,7 GWh Erdgas eingesetzt und daraus 850,9 GWh Strom und 675,2 GWh Wärme erzeugt. Damit beträgt der KWK-Wirkungsgrad für das gesamte Jahr 80,9 % und der entsprechende elektrische Wirkungsgrad 45,1 %. Der „normale“ Kraftwerksbetrieb ist also effizienter als der Speicherbetrieb.

Vergleicht man die Kosten für den Erdgaseinkauf (abzüglich der Erlöse für den Stromverkauf) der beiden Fälle, so ergibt sich ein Vorteil für das System mit Speicher von

268.716 €/Jahr. Die laufenden Wärmegestehungskosten mit Speicher sind damit um 0,40 €/MWh günstiger. Von diesem Betrag müsste jedoch sowohl die Investition in den Speicher als auch die Betriebsaufwendungen für den Speicher abgedeckt werden.

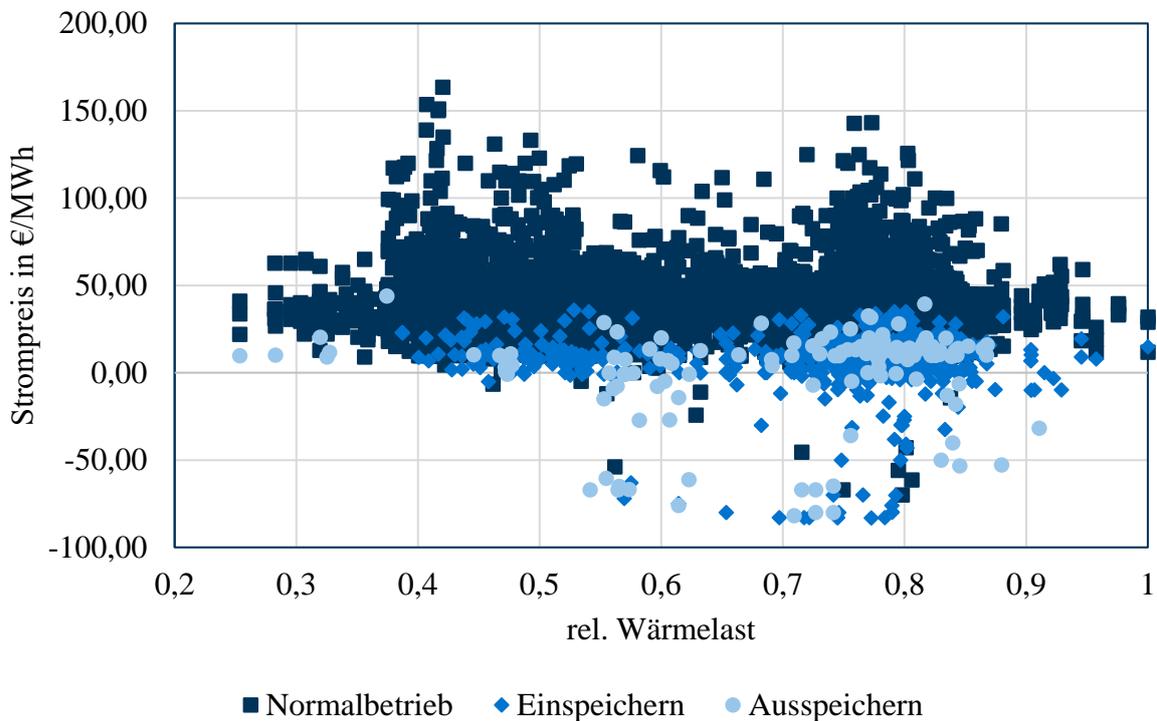


Abbildung 6.19: Scatter-Plot der Ergebnisse der Betriebsoptimierung für das Jahr 2017, jeder Punkt entspricht einer Stunde

### 6.3.3 VERGLEICHSSYSTEME

Der Vergleich zum Kraftwerksbetrieb ohne Speicher wurde bereits im vorangegangenen Kapitel gezogen. Der dort herangezogene Vergleichsprozess beinhaltet jedoch keinen Heizkessel, durch den das Kraftwerk, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, zusätzliche Flexibilität erreichen kann. Vergleicht man das System ohne Heizkessel mit dem Speicher, so ergibt sich einerseits ein ökonomischer Vorteil bezüglich der Betriebskosten, andererseits wird insgesamt auch weniger Gas für die Wärmeversorgung eingesetzt. Auch wenn der Wirkungsgrad des Systems mit Speicher geringer ausfällt, ergibt sich durch die an den Strompreis angepasste Flexibilität unter Umständen im Gesamtsystem des Stromnetzes ein Zugewinn an Effizienz und eine Minderung von Emissionen.

Anders sieht die Situation aus, wenn neben dem Kraftwerk auch ein Heizkesselbetrieb zugelassen wird. Im durch GGLP-Optimierung ermittelten Betrieb wird der Heizkessel in 1614 h eingesetzt. Dabei werden 130,6 GWh Erdgas im Heizkessel verfeuert. Insgesamt werden 1742,8 GWh Erdgas eingesetzt und 743,2 GWh elektrische und 675,2 GWh thermische Energie erzeugt. Es ergibt sich also ein elektrischer Wirkungsgrad von 42,6 % und ein Gesamtwirkungsgrad von 81,4 %.

Einen Vergleich der drei Varianten zeigt Abbildung 6.20. Die Kombination aus Heizkessel und Kraftwerk benötigt nicht nur den wenigsten Brennstoff, sie führt auch zu den geringsten brennstoffbasierten Wärmegestehungskosten. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass auch effiziente Speicher weder hinsichtlich der operativen Wirtschaftlichkeit noch hinsichtlich von

Brennstoffeinsparung notwendigerweise klassischen Flexibilisierungsmaßnahmen überlegen sind. Gerade wenn die eingespeicherte Energie aus der Verbrennung von Brennstoff stammt, sollte stets kritisch hinterfragt werden, ob nicht die Verbrennung an und für sich auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden kann. Ein Speicher sollte in diesem Fall nicht das Mittel der ersten, sondern vielmehr das der letzten Wahl sein, wenn alle anderen Ansätze ausgeschöpft sind.

Dies gilt freilich nicht in jedem Fall. Sollte sich die Möglichkeit ergeben, den Speicher mit Abwärme zu beladen, die nicht anderweitig genutzt oder durch andere Flexibilitätsmaßnahmen vermieden werden kann, wendet sich das Blatt. In der industriellen Praxis ist solche Abwärme jedoch ein rares Gut, das bestenfalls in Sonderfällen verfügbar ist oder verfügbar gemacht werden kann. In größeren Verbänden ergeben sich darüber hinaus weitere Potenziale für thermisch beladene Speicher, doch auch in diesen Fällen sind andere Flexibilitätsoptionen gründlich zu prüfen.

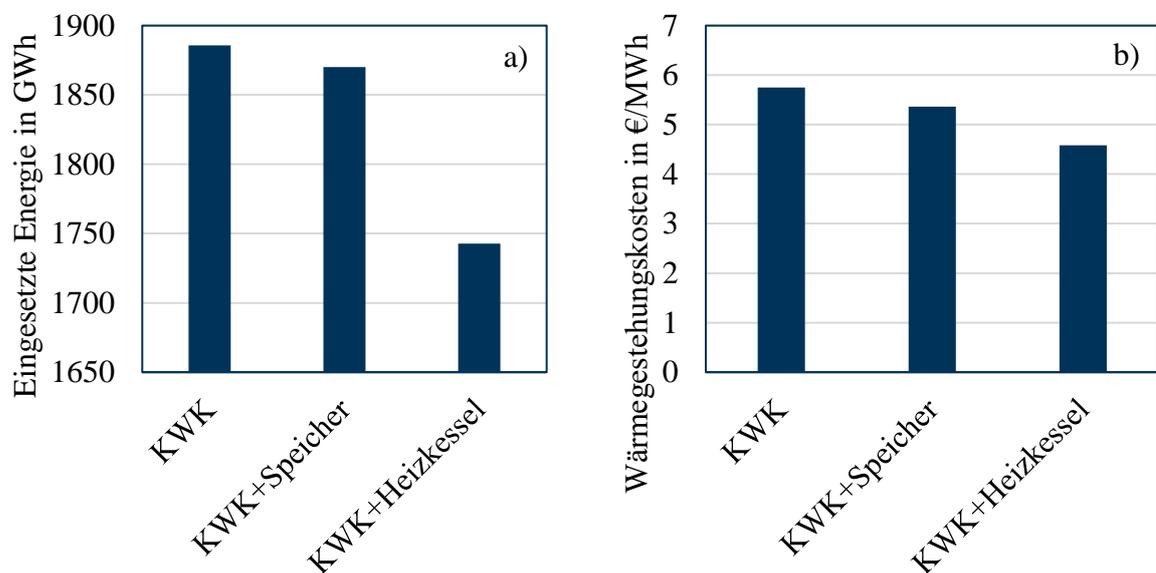


Abbildung 6.20: Eingesetzte Energie und Wärmegestehungskosten (reine Energiekosten abzüglich Stromverkauf)

## 6.4 POWER-TO-HEAT

Für die Analyse der PtH Anwendung wird derselbe Verbrauchsdatensatz der Papierfabrik wie für die KWK-Flexibilisierung verwendet, allerdings wird der Verbrauch auf 1/10 reduziert. Der maximale Wärmeverbrauch beträgt damit 12 MW, der Jahresverbrauch 67,5 GWh. Damit soll der Speicher für eine kleinere Anwendung analysiert werden, in der eine mögliche Pilotierung denkbar wäre. Durch die Verwendung gemessener Verbräuche bleibt gleichzeitig ein realistisches Profil erhalten. Wie in Kapitel 4.2 erläutert, besitzt das vorgeschlagene Reaktordesign eine hervorragende Skalierbarkeit und die für die kleinere Anlage erzielten Ergebnisse sind ohne Weiteres auf größere oder kleinere Anwendungsfälle übertragbar.

### 6.4.1 THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNG

Der Aufbau der PtH-Systeme wird in Kapitel 5.5 erläutert. Für die Deckung des skalierten Wärmebedarfs der Papierfabrik wird beim Einspeichern ein Reaktor mit 50 m<sup>3</sup> und beim Ausspeichern ein Reaktor mit 40 m<sup>3</sup> Bettvolumen eingesetzt.

#### **Einspeichern**

Abbildung 6.21 zeigt ein Fließbild des Systems beim Einspeichervorgang. Die elektrische Heizleistung beträgt im betrachteten Betriebspunkt 26,0 MW, was einer Heizertemperatur von 775 °C entspricht. Der Betriebsdruck des Reaktors ist 5,4 bar, die Reaktortemperatur liegt bei >600°C, das Fluidisierungsmedium verlässt den Reaktor immerhin mit 581 °C. Es wird anschließend über einen Regenerator mit einer Wärmeleistung von 4,5 MW entwärmt und mit einem Einspritzkühler auf 200 °C temperiert. Die für die Fluidisierung benötigten 7,7 kg/s Dampf werden dann über ein Gebläse und die kalte Seite des Regenerators wieder in den Reaktor zurückgeführt. Für den Ausgleich der Druckverluste fällt dabei eine elektrische Leistung von 200 kW an. Der Fluidisierungsdampf tritt mit knapp 500 °C in den Reaktor ein. Die überschüssigen 4,3 kg/s, die durch die Dampffreisetzung bei der Dehydrierung entstehen, werden erneut temperiert und dem Prozessdampfsystem des Verbrauchers zugeführt.

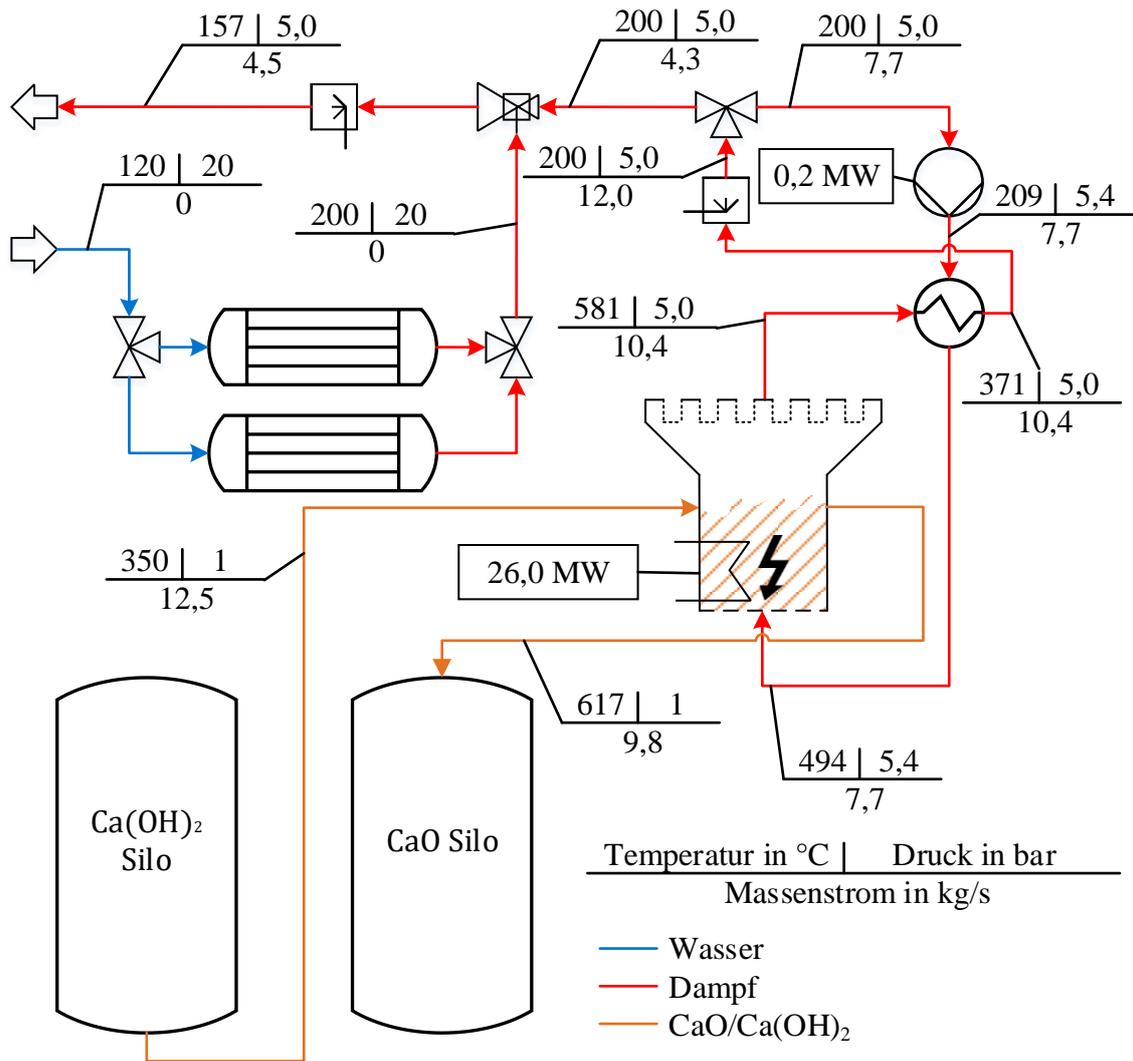


Abbildung 6.21: Zustände beim Einspeichervorgang

Das Energieflussdiagramm des Einspeichervorgangs ist in Abbildung 6.22 zu sehen. Von den eingesetzten 26,2 MW elektrischer Energie werden 14,5 MW im CaO eingespeichert. Dieser Wert ergibt sich dadurch, dass von den 20,4 MW chemischer und fühlbarer Wärme, die in Richtung CaO-Silo fließen, die 5,9 MW fühlbarer Wärme des Edukts Ca(OH)<sub>2</sub> abgezogen werden. Als weiterer Nutzen fallen 10,1 MW Prozesswärme an. Nimmt man darüber hinaus an, dass für zusätzliche Hilfssysteme wie z.B. Feststoffförderungseinrichtungen weitere 200 kW elektrischer Leistung nötig sind, so berechnet sich die Effizienz des Einspeichervorgangs zu:

$$\eta_{R, \text{ein}} = \frac{\dot{Q}_{\text{CaO, ein}} + \dot{Q}_P}{P_{\text{el, R}} + P_{\text{el, aux}}} = \frac{14,5 \text{ MW} + 10,1 \text{ MW}}{26,2 \text{ MW} + 0,2 \text{ MW}} = 93,2 \% \quad (6.7)$$

Die Betrachtung beinhaltet eine heiße Speicherung des Speichermaterials, d.h. das Speichermaterial wird mit der Temperatur, mit der es aus dem Reaktor austritt, in den Speicher gefahren. Verluste über der Speicherdauer werden in der thermodynamischen Betrachtung ausgeklammert, allerdings wird die Temperatur, mit der das Speichermaterial beim Ausspeichern in den Reaktor eintritt, auf 600 °C abgesenkt. Diese Verluste werden jedoch nicht als Lagerverluste gewertet, vielmehr wird angenommen, dass sie sich während der Förderung des heißen Materials ergeben. Durch diese Förderverluste ergibt sich die ausgespeicherte Energiemenge beim Ausspeichervorgang leicht reduziert.

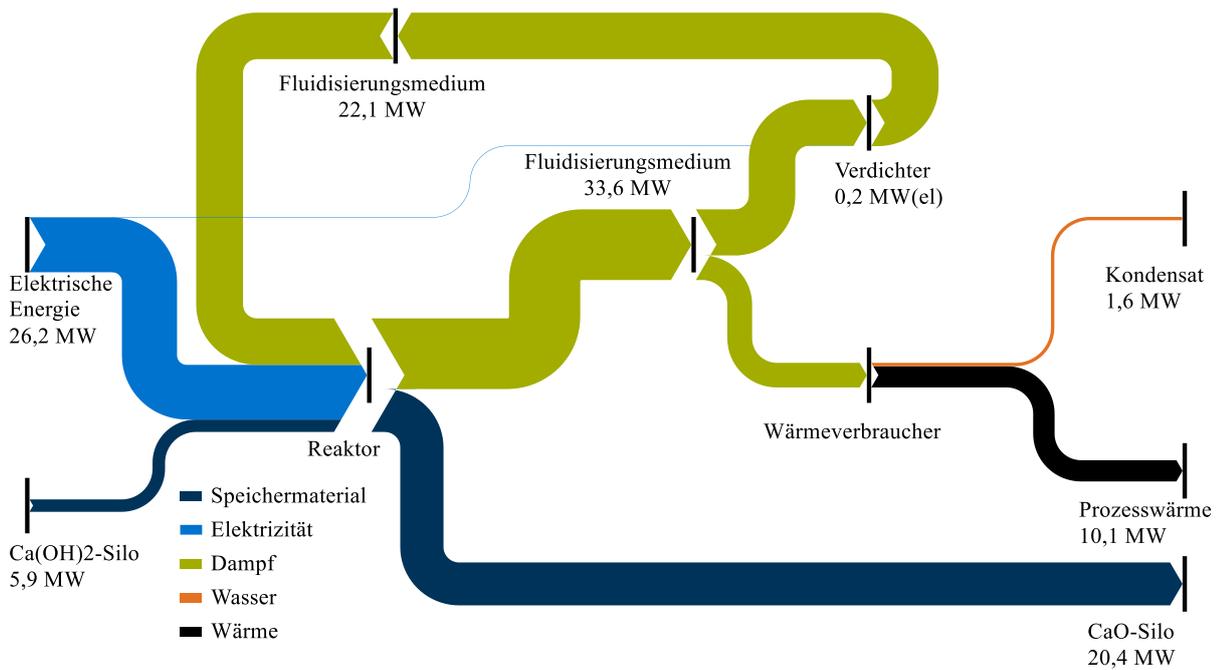


Abbildung 6.22: Sankey-Diagramm des Einspeichervorgangs, alle Energien sind auf Normalbedingungen bezogen

### Ausspeichern

Ein ausführliches Flussdiagramm des Ausspeichervorgangs zeigt Abbildung 6.23. Insgesamt können 6,6 kg/s Kondensat verdampft und auf eine Temperatur von 480 °C gebracht werden. Der Druck ist dabei mit 83 bar auf die Entspannung gegen das Prozessdampfnetz bei 5 bar optimiert. Die dazu verwendete Turbine erbringt eine elektrische Leistung von 3,9 MW am Generator. Der Abdampf muss anschließend aufgeteilt werden. Ein Anteil von 1/3 wird als Dampf für die Reaktion in den umlaufenden Fluidisierungsdampf gemischt. Der Umlauf wird analog zum Einspeichervorgang über einen Regenerator, einen Einspritzkühler und ein Gebläse realisiert, sodass sich eine elektrische Leistung am Gebläse von 0,4 MW ergibt. Die restlichen 2/3 des Turbinenabdampfes können ins Prozessdampfnetz gespeist werden.

Das Energieflussdiagramm des Prozesses ist in Abbildung 6.24 dargestellt. Im dargestellten Betriebspunkt werden dem Speicher 17,1 MW entnommen, berücksichtigt man die in das Ca(OH)<sub>2</sub>-Silo rückgeführte fühlbare Wärme, so ergibt sich eine Ausspeicherleitung von 12,3 MW. Diese wird umgesetzt in eine Nettostromerzeugung von 3,5 MW, von der noch 0,2 MW für nicht im Diagramm aufgeführte Fördersysteme abgezogen werden müssen und eine Wärmeleistung von 10,0 MW. Der Wirkungsgrad des Ausspeichervorgangs liegt damit auf den ersten Blick bei >100 %. Dies lässt sich durch die Einbindung von vorgewärmtem Kondensat erklären, das letzten Endes in der Reaktion gebunden wird und netto mit 1,2 MW bilanziert werden kann. Der Wirkungsgrad des Ausspeichervorgangs berechnet sich damit zu:

$$\eta_{R,aus} = \frac{P_{el,Netto} - P_{el,aux} + \dot{Q}_P}{\dot{Q}_{CaO,aus} + Q_{Kond,Reaktion}} = \frac{3,5 \text{ MW} - 0,2 \text{ MW} + 10 \text{ MW}}{12,3 \text{ MW} + 1,2 \text{ MW}} = 98,5 \% \quad (6.8)$$

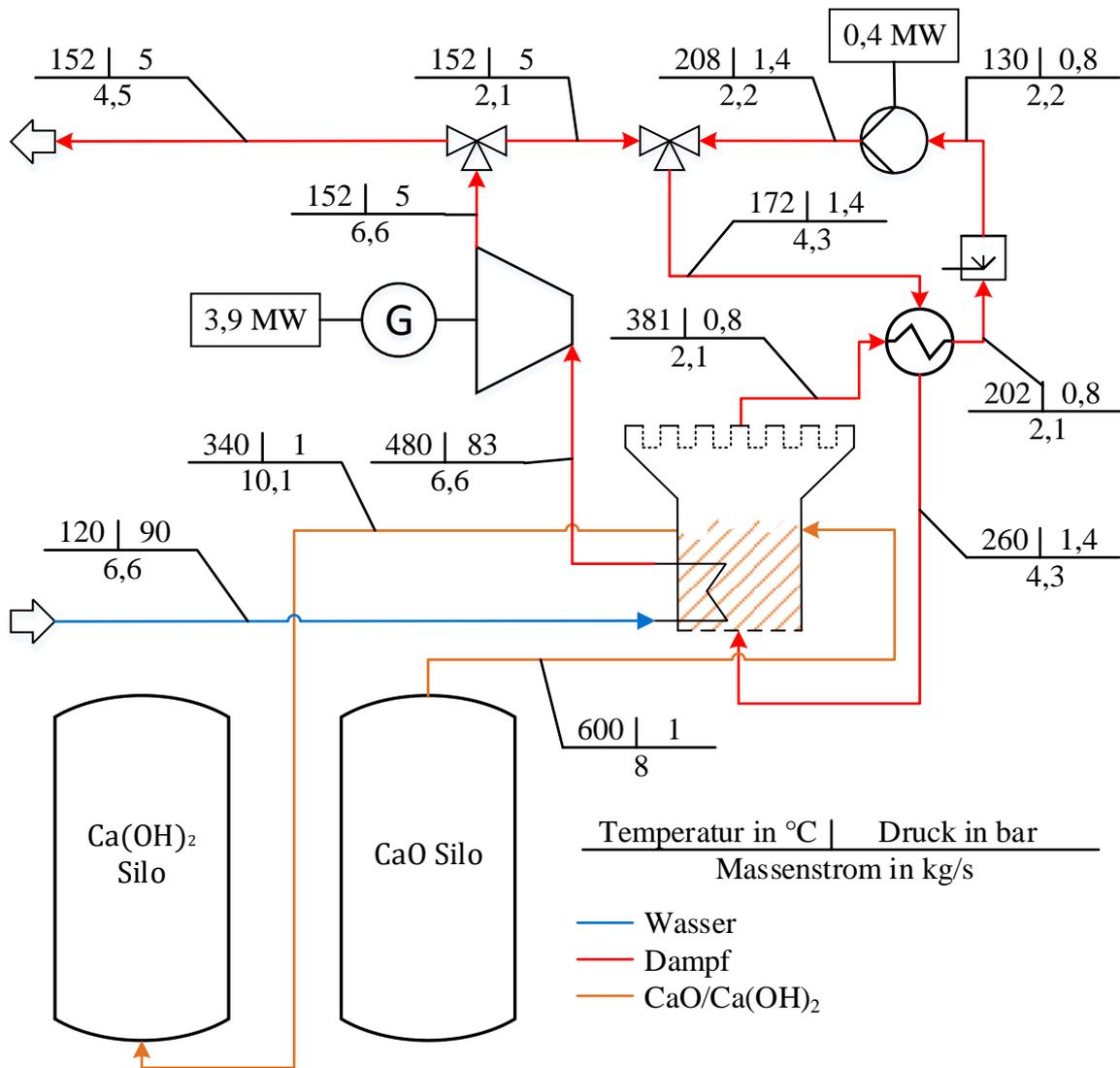


Abbildung 6.23: Zustände beim Ausspeichervorgang

Der Gesamtwirkungsgrad des Systems kann durch kombinierte Betrachtung des Ein- und Ausspeichervorgangs ermittelt werden. Dazu müssen die beiden Vorgänge skaliert werden. Hierzu werden die Leistungen des Ausspeichervorgangs mit dem Faktor  $14,5/12,3$  skaliert, um gleiche Speicherleistungen zu erzielen. Der Wirkungsgrad für einen kompletten Speicherzyklus ergibt sich damit zu:

$$\eta_{\text{zyklus}} = \frac{(P_{el,Netto,aus} + \dot{Q}_{P,aus}) \cdot \frac{14,5}{12,3} + \dot{Q}_{P,ein}}{P_{el,ein} + \dot{Q}_{Kond,Reaktion,aus}} \quad (6.9)$$

$$= \frac{(3,3 \text{ MW} + 10 \text{ MW}) \cdot \frac{14,5}{12,3} + 10,1 \text{ MW}}{26,4 \text{ MW} + 1,2 \text{ MW} \cdot \frac{14,5}{12,3}} = 92,7 \%$$

Bilanziert man das Kondensat nicht mit, so ergibt sich ein Wirkungsgrad von 97,6 %. Insgesamt liegt das System also sehr nahe am Optimum. Voraussetzung dafür ist, dass der anfallende Prozessdampf stets vollständig genutzt werden kann. Es muss auch beachtet werden, dass die hier vorgestellte Bilanzierung auf Basis des ersten Hauptsatzes erfolgt. Dabei wird jedoch exergetisch hochwertiger Strom größtenteils in „minderwertigen“ Prozessdampf umgewandelt.

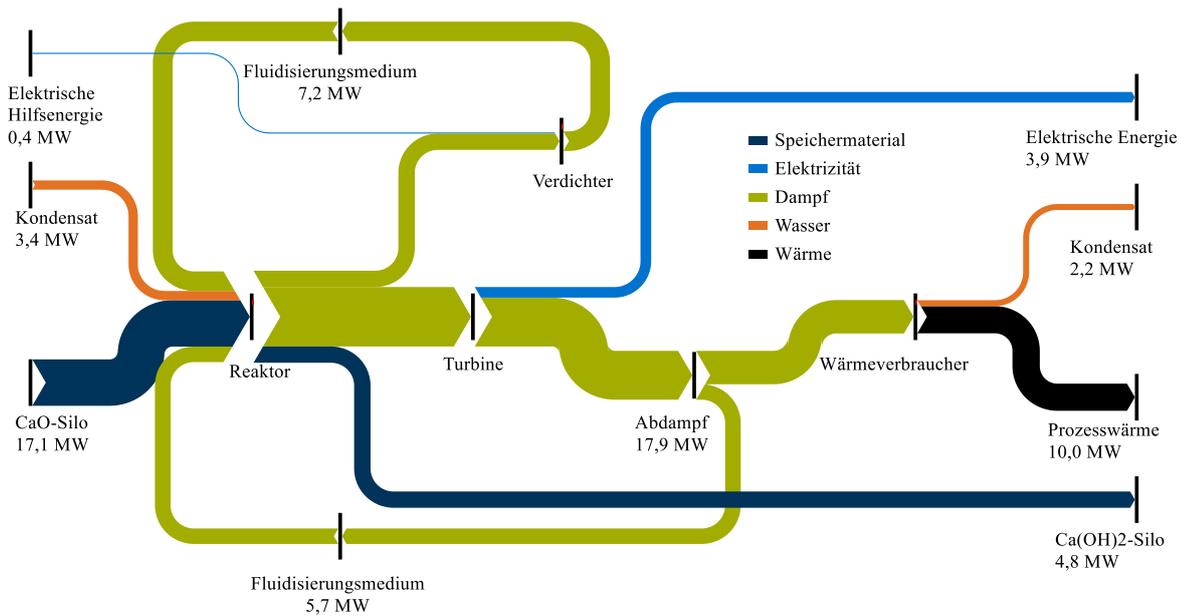


Abbildung 6.24: Sankey-Diagramm des Ausspeichervorgangs. Alle Energien sind auf Normalbedingungen bezogen

### Ausspeichern mit maximaler Stromerzeugung

Um die Eignung des Systems als Stromspeicher zu untersuchen, wird eine Fahrweise mit Kondensationsturbine, Zwischenüberhitzung und Speisewasservorwärmung untersucht, wie in Kapitel 5.5.2 beschrieben. Beim Einspeichervorgang wird nicht davon ausgegangen, dass Prozesswärme genutzt werden kann, folglich reduziert sich der Wirkungsgrad beim Einspeichervorgang zu:

$$\eta_{R, \text{ein, ohne Wärme}} = \frac{\dot{Q}_{\text{CaO, ein}}}{P_{\text{el, ein, R}} + P_{\text{el, ein, aux}}} = \frac{14,5 \text{ MW}}{26,2 \text{ MW} + 0,2 \text{ MW}} = 54,9 \% \quad (6.10)$$

Der Wirkungsgrad des Ausspeichervorgangs hängt wesentlich von der Temperatur ab, mit der die Wärme aus dem Speicher entnommen werden kann. Die Abhängigkeit des Gesamtwirkungsgrades vom Betriebsdruck der Ausspeicher-Wirbelschicht ist in Abbildung 6.25 dargestellt. Bei der Berechnung der Werte in der Abbildung wurden die Druckstufen auf der Turbine jeweils in der Software EBSILON Professional so angepasst, dass sich der jeweils optimale Wirkungsgrad unter den in Kapitel 5.5.2 genannten Randbedingungen ergibt. Der Wirkungsgrad wird aus der Energiebilanz berechnet und ist hier beispielhaft für den Betriebspunkt bei 5 bar Druck im Speicher berechnet:

$$\eta_{R, \text{aus, el}} = \frac{P_{\text{el, aus, Netto}}}{\dot{Q}_{\text{CaO, aus}}} = \frac{6,99 \text{ MW}}{14,5 \text{ MW}} = 48,2 \% \quad (6.11)$$

Der Gesamtwirkungsgrad kann einfach aus dem Verhältnis der ausgespeicherten zur eingespeicherten elektrischen Energie gebildet werden:

$$\eta_{\text{ges}} = \frac{P_{\text{el, aus, Netto}}}{P_{\text{el, ein, R}} + P_{\text{el, ein, aux}}} = \frac{6,99 \text{ MW}}{26,2 \text{ MW} + 0,2 \text{ MW}} = 26,5 \% \quad (6.12)$$

Die berechneten Werte liegen zwischen 25,5 und 26,5 %. Sie werden auf der einen Seite durch die Verluste bei der Kondensation des Reaktionswassers, beim Einspeichervorgang und zum anderen durch den begrenzten Wirkungsgrad des Clausius-Rankine-Prozesses beim Ausspeichervorgang begrenzt. Der Ausspeichervorgang zeigt mit über 48 % für einen Rankine-

Prozess bereits einen guten Wirkungsgrad. Der Einspeicherprozess kann noch weiter optimiert werden, da hier einfach der Prozess für die KWK-Anwendung angewendet wurde, eine Steigerung des Gesamtwirkungsgrades auf über 30 % erscheint jedoch unwahrscheinlich. Das Ergebnis legt nahe, dass die vielversprechendere Anwendung in der kombinierten Strom- und Wärmenutzung und weniger in der reinen Stromerzeugung zu suchen ist.

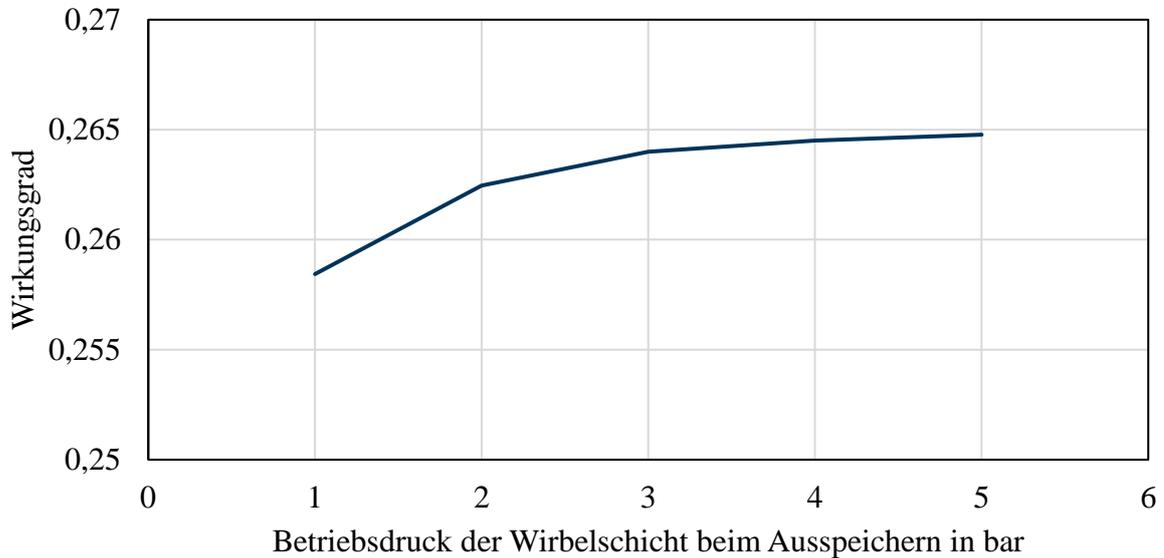


Abbildung 6.25: Wirkungsgrad Strom zu Strom für den Ausspeicherbetrieb mit maximaler Stromerzeugung

#### 6.4.2 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG

Um die Wirtschaftlichkeit des Speichers zu untersuchen, wird zunächst die Betriebsweise des Speichers simuliert und die operativen Ergebnisse abgeleitet. Diese werden dann im zweiten Schritt mit den Investitionskosten verrechnet, um am Ende Wärmegestehungskosten mit anderen Systemen vergleichen zu können.

##### Speicherbetrieb

Die Betriebsweise des Speichersystems wird mithilfe des GGLP-Optimierers, der in Kapitel 5.5.3 beschrieben ist, untersucht. Die Basis bilden dabei Börsenstrompreise von 2017 und gemessene Verbrauchsdaten einer Papierfabrik. Bevor auf Anpassungen der Randbedingungen eingegangen wird, wird der Speicherbetrieb für den Referenzfall mit einem Prognosehorizont von 24 h und unbegrenzter Speichergröße untersucht.

Der Speicherbetrieb für eine exemplarische Woche ist in Abbildung 6.26 dargestellt. Bei niedrigen Strompreisen wird elektrische Energie verwendet, um den Speicher zu laden, bei hohen Strompreisen läuft der Speicher im Ausspeicherbetrieb und es wird über die Dampfturbine erzeugter Strom ins Netz zurückgespeist. Dieses Verhalten zeigt sich auch im Scatter-Plot in Abbildung 6.27. Bei hohen Wärmelasten wird zudem zusätzlich der Elektrodenkessel als Unterstützung herangezogen. Bei geringen Wärmelasten wird häufiger der Elektrodenkessel allein zur Deckung des Wärmebedarfs eingesetzt, da die Teillasten des Speichersystems begrenzt sind.

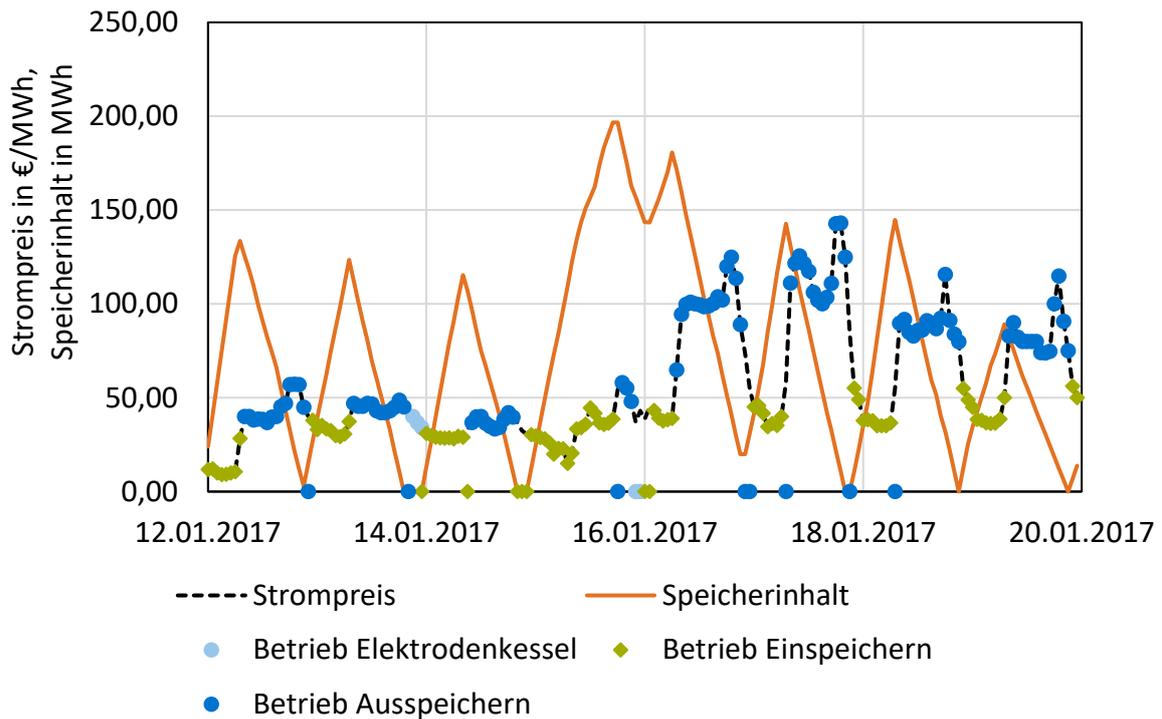


Abbildung 6.26: Speicherbetriebsweise anhand einer typischen Woche, Einspeichern bei geringen Strompreisen, Ausspeichern bei höheren Strompreisen

Typische Zyklendauern liegen bei den vorgegebenen Strompreisschwankungen bei 8-24 h. Insgesamt werden für das Jahr 2017 3320 h im Ausspeicherbetrieb und 2595 h im Einspeicherbetrieb errechnet. Diese verteilen sich auf 330 Ausspeicher- und 309 Einspeichervorgänge. Im Mittel dauert damit ein Ausspeichervorgang 10,1 h und ein Einspeichervorgang 8,4 h. Im Auspeicherbetrieb wird die Dampfturbine immer betrieben, in 792 h wird zusätzlich ein Teil des Frischdampfes über den Bypass geführt, um die Wärmeauskopplung zu erhöhen. Insgesamt wird eine Energiemenge von 31,0 GWh in den Speicher eingespeichert, was bei einer Speicherkapazität von 560 MWh knapp 56 Vollzyklen entspricht.

Um den Wärmebedarf von 67,5 GWh zu decken, werden insgesamt 79,4 GWh Strom eingesetzt. Davon entfallen 60 GWh auf den Einspeicherbetrieb und 19,4 GWh auf den Elektrodenkessel. Zusätzlich zur Wärmeauskopplung werden 5,9 GWh Strom ins Netz zurückgespeist, was immerhin einer Rückführung von 7,4 % entspricht. Insgesamt berechnet sich der Wirkungsgrad des Speichers damit über die Jahresdauer zu 92,5 %.

Die Verteilung der Zykluszeiten ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Die meisten Einspeicherzyklen dauern zwischen 6 und 12 Stunden, die Ausspeicherdauern liegen teilweise etwas höher. Zyklendauern von über 24 h werden kaum realisiert. Dies ist nur teilweise mit dem Prognosezeithorizont von 24 h zu erklären, wie im weiteren Fortgang des Kapitels erläutert wird. Hauptsächlich sind die Zykluszeiten durch die derzeit im Strommarkt vorhandenen Schwankungsperioden festgelegt. Längerfristige Schwankungen, etwa durch windreiche und windarme Wochen gibt es dort in 2017 noch kaum.

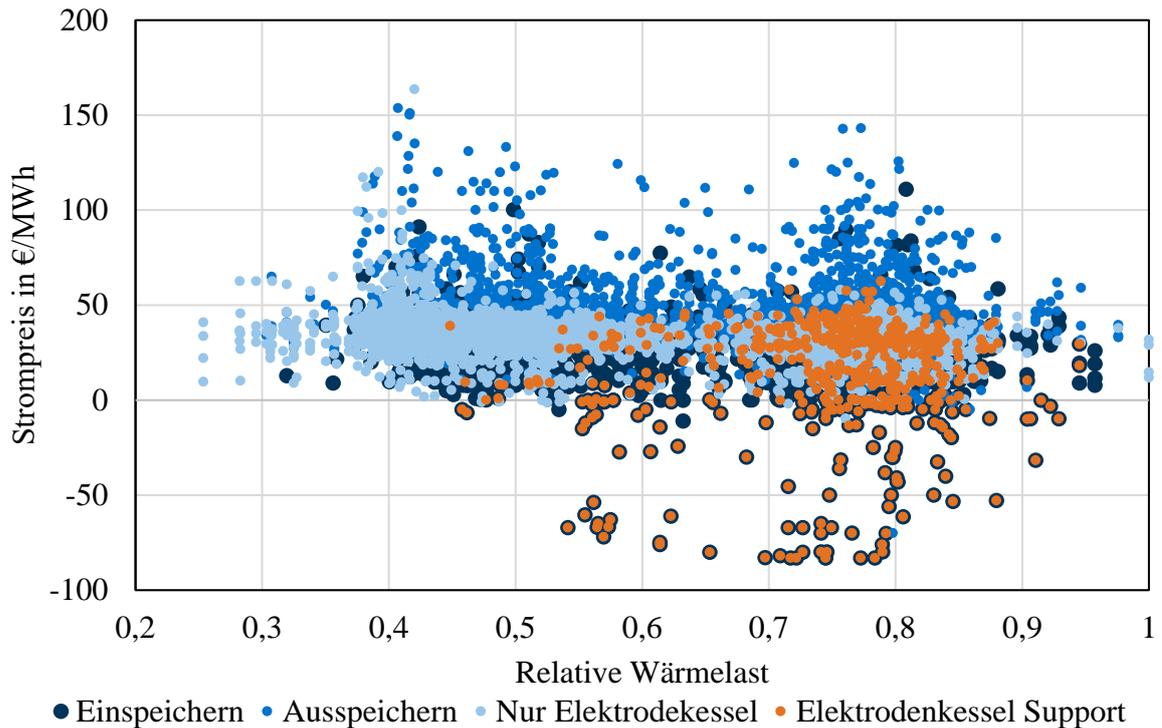


Abbildung 6.27: Ergebnisse der Betriebsoptimierung für das Jahr 2017 als Scatter-Plot. Jeder Punkt entspricht einer Stunde. Einspeichern tritt vermehrt bei niedrigen Strompreisen auf, Ausspeichern bei hohen Strompreisen, bei hohem Wärmebedarf wird der Elektrodenkessel zur Unterstützung verwendet.

Insgesamt fallen für die bereitgestellte Prozesswärme Energiekosten von 1,65 Mio. € an, was einem Wert von 24,9 €/MWh entspricht. Dieser Wert liegt durchaus im Bereich der Brennstoffkosten, die beim Einsatz eines Gasheizkessels fällig werden.

Die höchsten Kosten fallen mit 1,19 Mio. € beim Einspeichervorgang an, für den Elektrodenkessel werden 611.000 € fällig. Dem gegenüber stehen Erlöse von 249.500 € für den Stromverkauf beim Ausspeichern. Die Differenz von 103.000 € entfällt auf im Modell als Zusatzkosten abgebildete Verluste beim An- und Abfahren der Anlagen. Damit wird der Strom beim Einspeichern bei einem mittleren Preis von 21,0 €/MWh eingekauft und bei einem mittleren Preis von 43,6 €/MWh beim Ausspeichern verkauft.

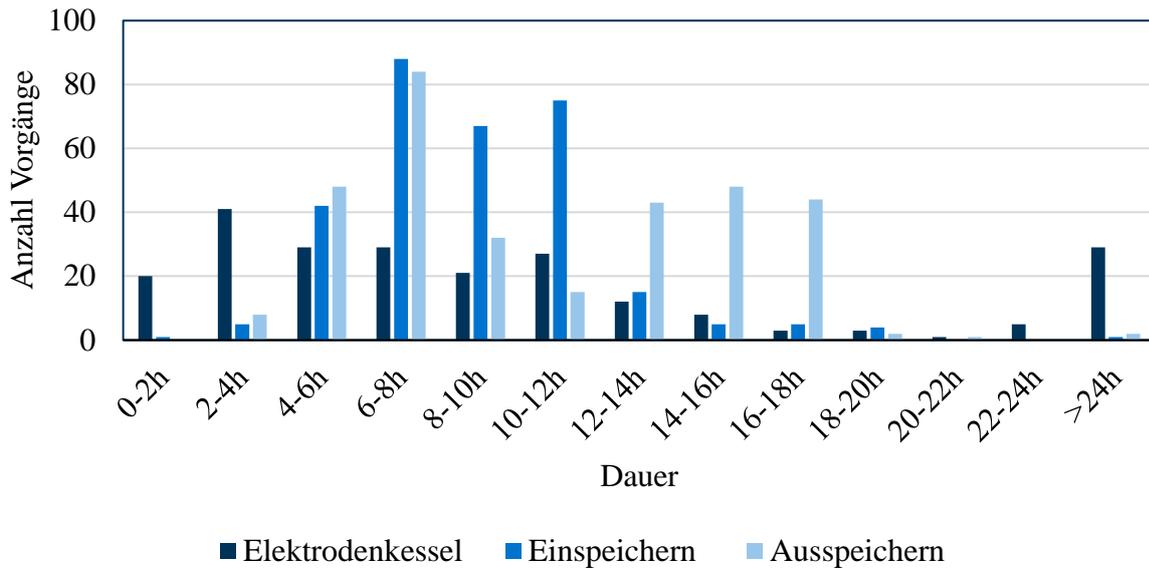


Abbildung 6.28: Verteilung der Zyklenzeiten im Referenzfall

### Sensitivitätsanalyse

Die Einflüsse verschiedener Parameter auf die operativen Wärmegestehungskosten sind in Abbildung 6.29 dargestellt. Den höchsten Einfluss auf die Wärmegestehungskosten hat der Absolutwert des Strompreises, der direkt proportional in die Wärmegestehungskosten eingeht. Dicht gefolgt wird er von der Varianz der Strompreise. Je mehr sich die Strompreise zwischen Ein- und Ausspeicherfall unterscheiden, desto mehr kann der Speicher diese Preisdifferenz nutzen.

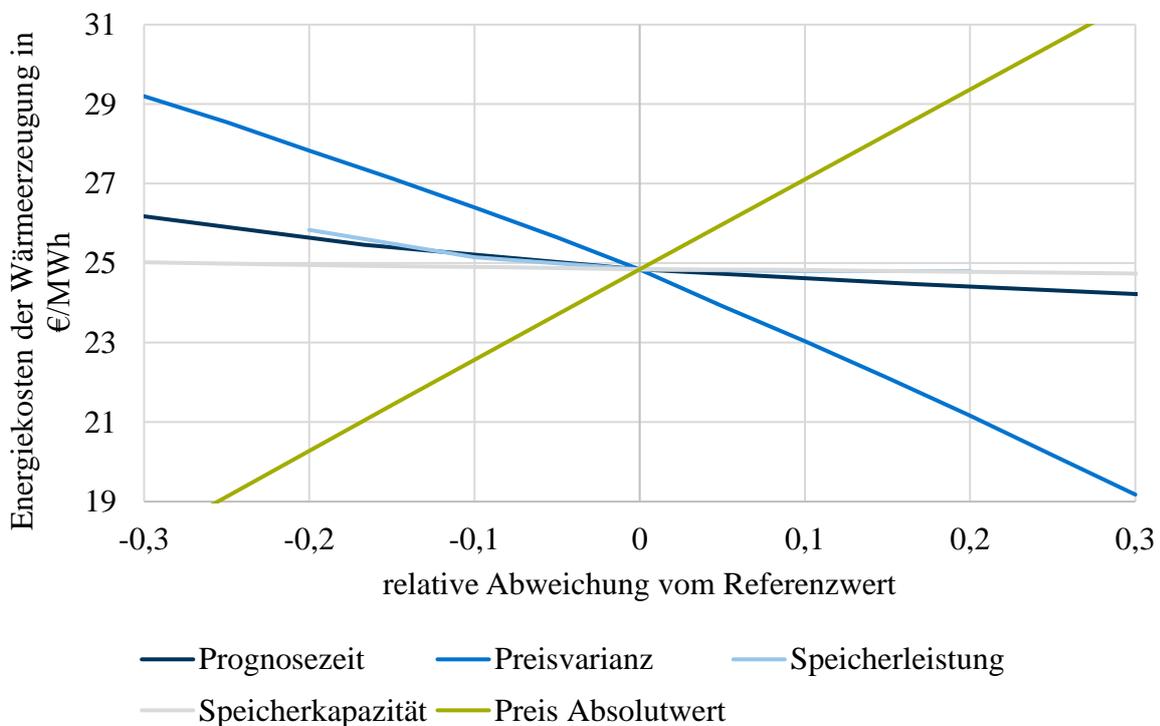


Abbildung 6.29: Sensitivitätsanalyse des Speicherbetriebs

Bei Speicherleistung und -kapazität gilt für die operativen Kosten je größer, desto besser. Allerdings müssen diese Kosten mit höheren Investitionen bezahlt werden, die in der

Betrachtung in Abbildung 6.29 nicht enthalten sind. Die Qualität der Strompreisvorhersage spielt ebenfalls eine gewichtige Rolle. Je präziser und länger im Voraus die Strompreise bekannt sind, desto optimaler kann der Speicher genutzt werden.

### Einfluss der Prognosezeit

Der GGLP-Optimierer ermittelt den ökonomisch optimalen Betrieb des Gesamtsystems durch rollierende Optimierung mit einem vorgegebenen Prognosehorizont. Dieser beträgt im Basisfall 24 h. Für diese Zeit wird angenommen, dass dem Optimierer die Strompreise und Wärmebedarfe bekannt sind und er dementsprechend eine optimale Strategie finden kann. Durch eine Verdopplung der Prognosezeit wird eine Reduktion der Kosten um 6,5 % erreicht, eine Verdreifachung auf 72 h bringt eine Reduktion von knapp 10 %. Der Einfluss der Prognosedauer auf den Speicherbetrieb wird in Abbildung 6.30 deutlich. Mit kürzeren Prognosehorizonten verkürzt sich auch die Dauer der Einspeichervorgänge. Es zeigt sich aber auch, dass die Schwankungen im Stromnetz maßgeblich für die Speicherbelastung sind. Auch bei 72 h Prognose liegt das Gros der Vorgänge zwischen 6 und 12 h. Dies resultiert aus den Strompreisschwankungen, die häufig im Tagesverlauf auftreten. Längerfristige Schwankungen z.B. über ein Wochenende treten im Strommarkt nicht deutlich genug zutage.

### Einfluss der Volatilität des Strompreises

Den deutlichsten Einfluss auf die Wärmegestehungskosten hat die Varianz des Strompreises. Die veränderte Varianz wird dabei dadurch erzeugt, dass die Abweichung des Strompreises vom Jahresmittel in jeder Stunde um den entsprechenden Prozentsatz erhöht wird. Jahresdauerlinien mit verschiedener Preisvarianz sind in Abbildung 6.31 dargestellt. Vergleicht man diese mit der Entwicklung in den letzten Jahren (z.B. in Abbildung 2.18) so wird deutlich, dass eine Steigerung der Volatilität um 20 % durchaus moderat und realistisch erscheint.

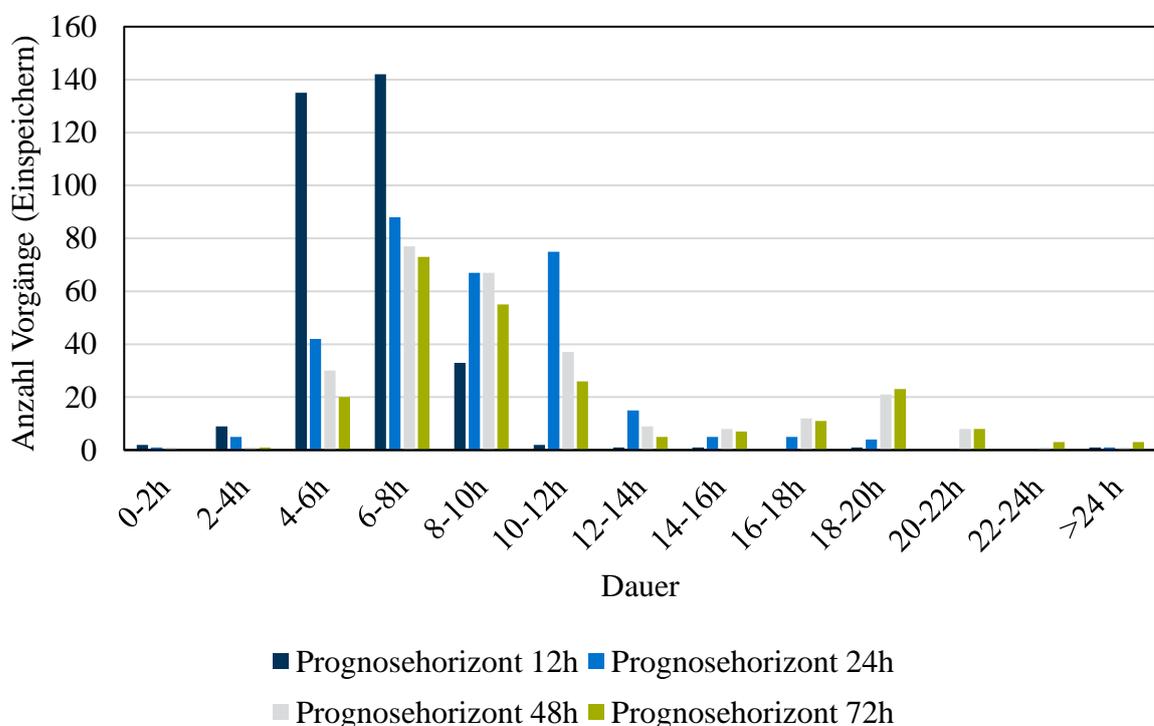


Abbildung 6.30: Verteilung der Einspeicherdauer für verschiedene Prognosehorizonte

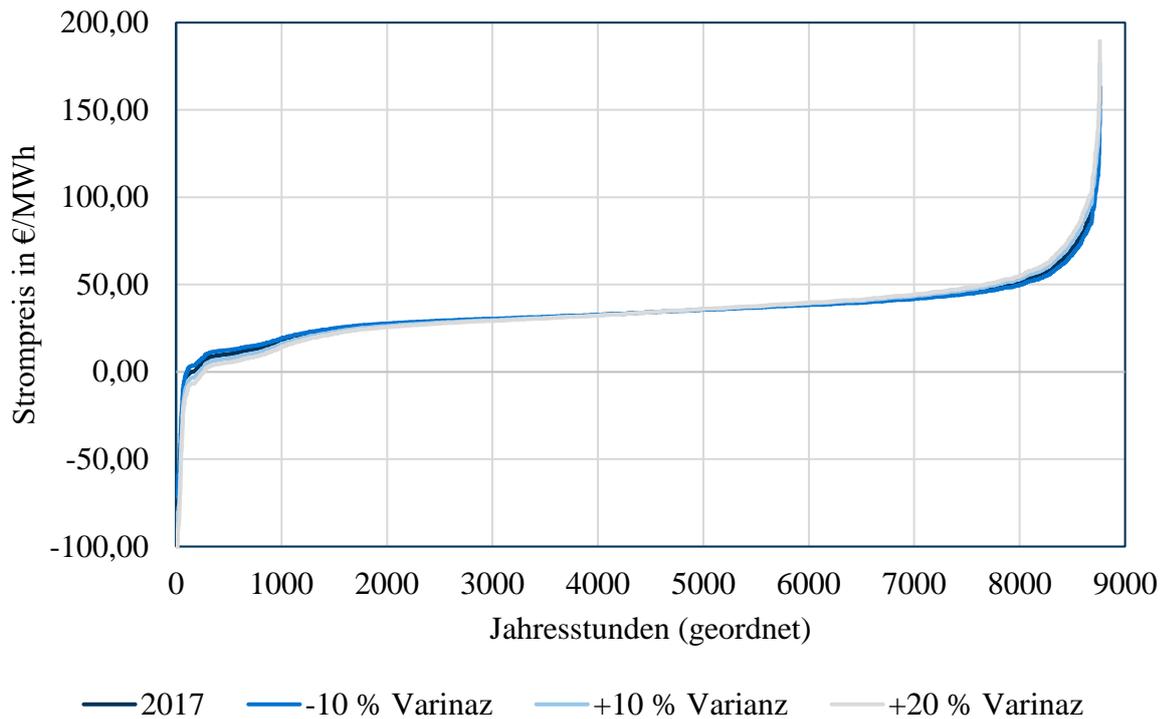


Abbildung 6.31: Strompreis-Jahresdauerlinien für das Jahr 2017 mit unterschiedlicher Preisvarianz.

### Investitionskosten und optimale Speichergröße

Einen Überblick über die Kostenstruktur liefert Abbildung 6.32. 49% der Gesamtkosten entfallen auf das Einspeichersystem, 39 % auf das Ausspeichersystem und nur 12 % auf den Speicher und das Speichermaterial. Dieses schlägt insgesamt mit nur 0,5 % der Gesamtkosten zu Buche. Abbildung 6.33 schlüsselt detailliert die Kosten für Ein- und Ausspeichervorgang auf. Alle Kosten verstehen sich montiert inklusive aller Zuschläge.

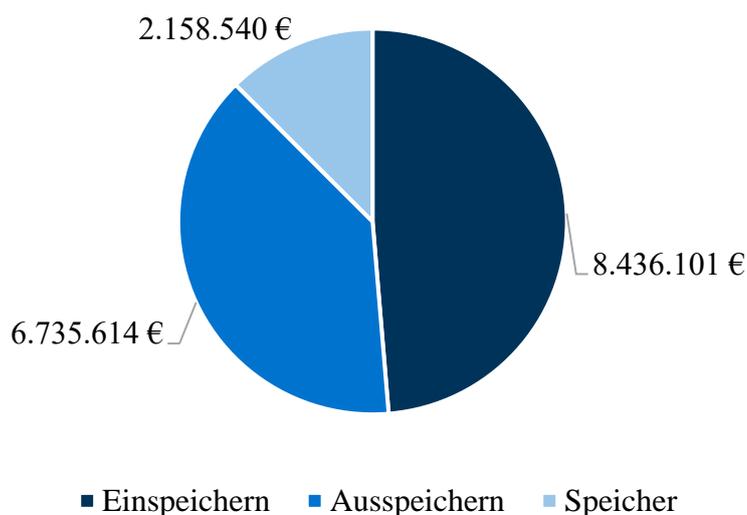


Abbildung 6.32: Überblick Investkosten Speichersystem, Summe: 17,3 Mio €

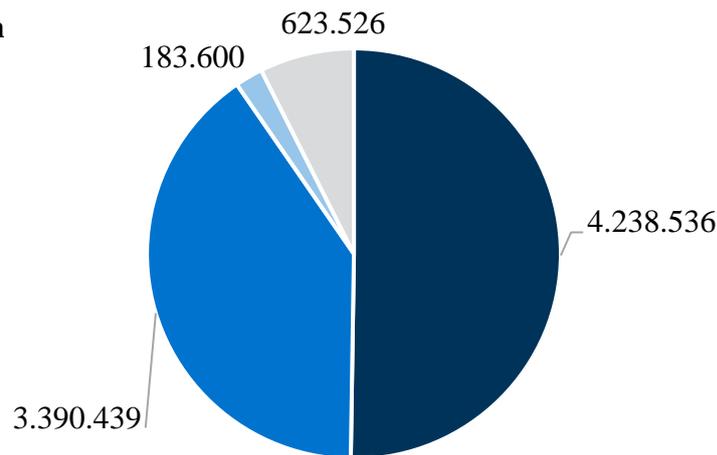
Beim Einspeichervorgang ist der Hauptkostentreiber der Wirbelschichtreaktor in Druckausführung mit 4,2 Mio. €. Ebenfalls mit 3,4 Mio € zu Buche schlagen die elektrischen Heizstäbe.

Der drucklose Reaktorbehälter für den Ausspeichervorgang kostet mit 1,8 Mio € rund 40 % des Druckbehälters für den Einspeichervorgang. Aufgrund der größeren relativen Druckerhöhung muss der Verdichter beim Ausspeichervorgang größer gewählt werden als beim Einspeichervorgang. Die 5 MW Dampfturbine schlägt mit 2,9 Mio € zu Buche.

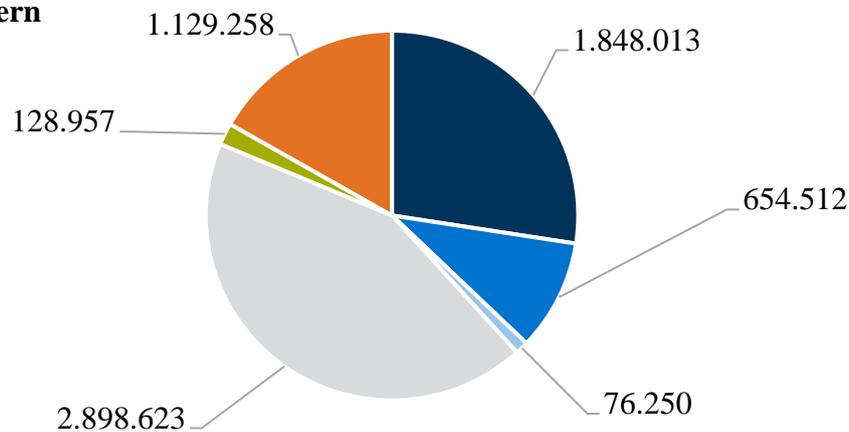
Insgesamt ergeben sich Investitionskosten von 17,3 Mio. €. Dieser Wert deckt sich mit den während der Forschungsarbeit publizierten Werten (z.B. [14, 101, 236]), wenn man komplett montierte Kosten inkl. Zuschlägen abbildet. Ohne Zuschläge ergibt sich ein Wert für die Apparatelkosten von 7,2 Mio. € (bezogen auf 2017). Die leistungsbezogenen spezifischen Investitionskosten liegen mit 1445 €/kW im Bereich von Stromspeichern wie Pumpspeicherkraftwerken. Für einen Speicher mit der 10-fachen Leistung sinken sie auf 560 €/kW (vgl. Abbildung 6.41). Die energiebezogenen Kosten liegen bei 58 €/kWh für den 25 h Speicher. Für einen 250 h Speicher sinken die energiespezifischen Kosten auf 6,2 €/kWh (vgl. Abbildung 6.42). Grundsätzlich lässt sich also sagen, dass für große Speicher mit längeren Speicherdauern eine erhebliche Vergünstigung der spezifischen Investitionskosten erreicht wird. Dies wird im Folgenden noch weiter diskutiert.

### **Betriebskosten**

Da die Berechnung der Betriebskosten nach den Gleichungen (2.53) und (2.54) direkt von den Investitionskosten abhängt, fallen diese ebenfalls entsprechend hoch aus. Selbst wenn man hohe Automatisierung und folglich einen Koeffizienten von 0,1 in Gleichung (2.53) zugrunde legt, ergeben sich Personalkosten von 235.000 €/a. Hinzu kommen nochmals Kosten von 428.900 €/a für Wartung und Instandhaltung, wenn der Koeffizient von 0,015 (einfacher Feststoffprozess) in Gleichung (2.54) angesetzt wird.

**A) Einspeichern**

■ Reaktorbehälter ■ Elektrische Beheizung ■ Rekuperator ■ Verdichter

**B) Ausspeichern**

■ Reaktorbehälter ■ Dampfzeuger ■ Speisewasserpumpe  
 ■ Dampfturbine ■ Rekuperator ■ Verdichter

Abbildung 6.33: Zusammensetzung der Investkosten für den Ein- und Ausspeicherfall, Gesamtsumme: 17,3 Mio. €

**Wärmegestehungskosten**

Wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, bilden die Wärmegestehungskosten Vollkosten der Wärmeerzeugung ab. Sie bieten sich daher als griffiges Maß zum Vergleich verschiedener Systeme an. Die Wärmegestehungskosten werden über einen Zeitraum von 15 Jahren berechnet, dabei wird eine Teuerung  $i$  von 2,0 % berücksichtigt. Unter Anwendung der Kapitalwertmethode nach VDI 6025 können die Wärmegestehungskosten damit nach Gleichung (2.42) berechnet werden. Es ergibt sich ein Wert von 54,38 €/MWh. Davon entfallen 36,7 % auf die Investition, 45,2 % auf die Energiekosten und 18,1 % auf Betrieb und Instandhaltung. Eine Einordnung des Wertes ist in Abbildung 6.34 dargestellt. Das Speichersystem wird mit verschiedenen anderen Wärmeversorgungsvarianten verglichen. Stand der Technik ist die Wärmeversorgung mittels Erdgas unter Verwendung eines Gaskessels. Für den Gaskessel werden eine Effizienz von 95 % und ein Invest von 1.920.000 € (160 €/kW installiert [14]) angenommen. Betrieb und jährliche Wartung wird pauschal auf 10

% des Invest-Betrages festgelegt. Wie in Abbildung 6.34 klar zu sehen ist, hat dieses System die klar niedrigsten Wärmegestehungskosten. Allerdings ist die Verbrennung von Erdgas mit CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden. Soll die Wärmeversorgung CO<sub>2</sub>-frei bewerkstelligt werden, so bieten sich die anderen Alternativen im Graphen an. Unter Beibehaltung des gefeuerten Kessels kann der Brennstoff zu Biogas oder aus regenerativem Strom synthetisierten Methan gewechselt werden. Preise für diese Brennstoffe liefert Ausfelder [26] mit 75 €/MWh (Biogas) und 140 €/MWh (Power-to-Gas in 2050). Es wird sofort klar, dass diese Produkte zu hochwertig für den Einsatz in der Wärmeerzeugung sind. Mit einem einfachen Elektrodenkessel lassen sich Kosten von 40,23 €/MWh realisieren. Der Invest für diesen wurde mit 2.400.000 € (200 €/kW installiert [14]) angesetzt, Wartung und Betrieb ebenfalls mit 10 % dieser Summe. Der Speicher ist auf Basis der Strompreise von 2017 nicht in der Lage, seine mehr als 10x so hohen Investitionskosten operativ auszugleichen.

Allerdings zeigt der Blick auf stärkere Strompreisschwankungen das Potenzial des Speichers deutlich. Bereits durch eine 20-prozentige Erhöhung der Schwankungen am Strommarkt reduzieren sich die Wärmegestehungskosten um 10 %. Klar ist aber auch, dass daneben eine Reduktion der Investitionskosten des Speichers nötig ist, um konkurrenzfähig zu werden. Diese kann wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, vor allem durch eine Verkleinerung der Reaktorbehälter infolge höherer Wärmeübergänge erreicht werden.

In Summe zeigt Abbildung 6.34 aber deutlich, dass eine CO<sub>2</sub>-freie Wärmeerzeugung für industrielle Anwendungen ökonomisch am sinnvollsten über die Einbindung von Strom erfolgen sollte. Derzeit sind die Schwankungen am Strommarkt noch zu gering, um die Investition in thermische Speichersysteme mit Strom-Rückspeisung zu rechtfertigen, allerdings werden diese Systeme stark von erhöhten Strompreisschwankungen profitieren. Die Zeit, bis diese am Markt durchschlagen, sollte genutzt werden, um diese Systeme zur Marktreife zu entwickeln. Eine Schlüsselrolle für den Erfolg werden die Investkosten spielen, bei der Weiterentwicklung der Systeme dürfen diese folglich nicht aus den Augen verloren werden.

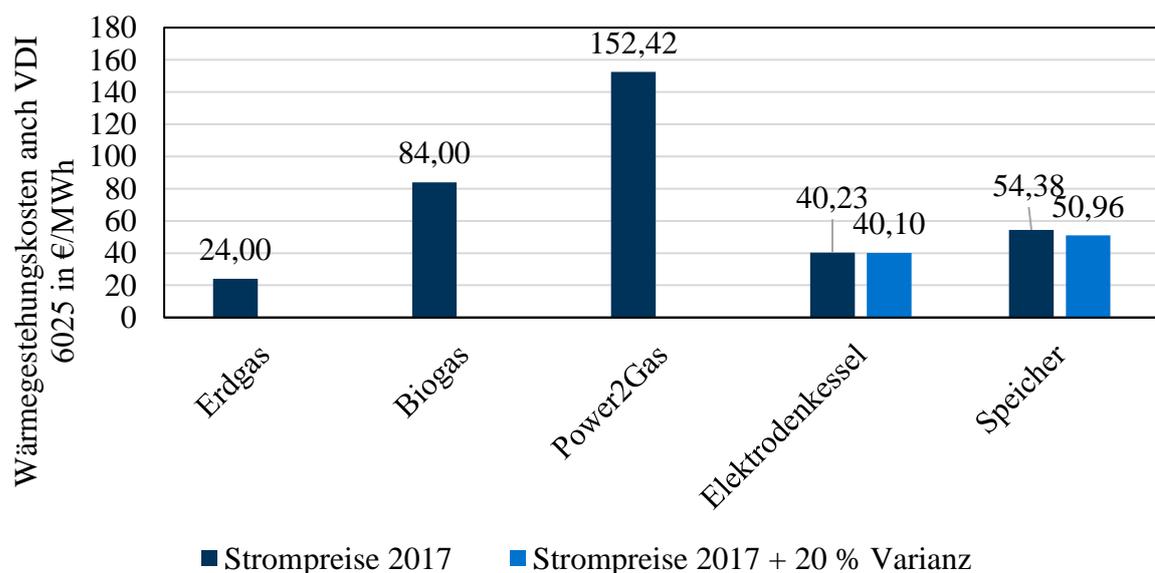


Abbildung 6.34: Wärmegestehungskosten für verschiedene Vergleichssysteme nach VDI 6025 für verschiedene Vergleichssysteme, eigene Berechnungen mit Daten von [14, 26, 101]

### 6.4.3 VERGLEICHSSYSTEME

Als System zur strombasierten Wärmeversorgung von Industriestandorten mit Rückeinspeisung elektrischer Energie steht der CaO-Speicher nicht alleine. Die beiden Vergleichssysteme Salzschnmelze und Sand-Wirbelschicht lassen sich ebenso einsetzen. Um die drei Systeme nach derzeitigem Entwicklungsstand vergleichen zu können, werden sie mit der gleichen Methodik wie das CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-System analysiert.

#### Salzschnmelze-Speicher

Für den Salzschnmelze-Speicher wird zunächst ein thermodynamisches Modell in Epsilon Professional erstellt. Einer der wesentlichen Stellschrauben des Speichersystems ist in Abbildung 6.35 zu sehen: Beim Ausspeichervorgang wird Dampf bei einem Druck von 95 bar erzeugt. Das Q-T-Diagramm des Verdampfers zeigt die dabei vorliegende Herausforderung. Salzmassenstrom und Wärmeübertragerfläche müssen so aufeinander abgestimmt werden, dass eine möglichst gute Ausnutzung des Salzes über einen hohen Temperaturgradienten erreicht wird.

Mit Hilfe des Simulationsmodells diesem werden die Kennlinien für das GGLP-Modell wie in Kapitel 5.5.4 beschrieben erstellt. Das Ergebnis der Einsatzoptimierung mittels GGLP ist in Abbildung 6.36 dargestellt. Das System verhält sich ähnlich dem CaO-System. Die berechnete Effizienz des Systems über das Jahr liegt bei 95,1 %, wobei thermische Verluste an die Umgebung nicht berücksichtigt sind. Über das Jahr werden 329 Einspeicher- und 333 Ausspeicherzyklen realisiert, wobei ein Ausspeicherzyklus im Mittel 13 Stunden und ein Einspeicherzyklus 8 Stunden dauert. Insgesamt wird also gut ein Viertel länger aus als eingespeichert, die mittlere Ausspeicherleistung liegt entsprechend unter der Einspeicherleistung. Rechnerisch ergeben sich 121 Vollzyklen. Mit 6,5 GWh liegt die zurückgepeiste elektrische Energie etwas über dem CaO-System.

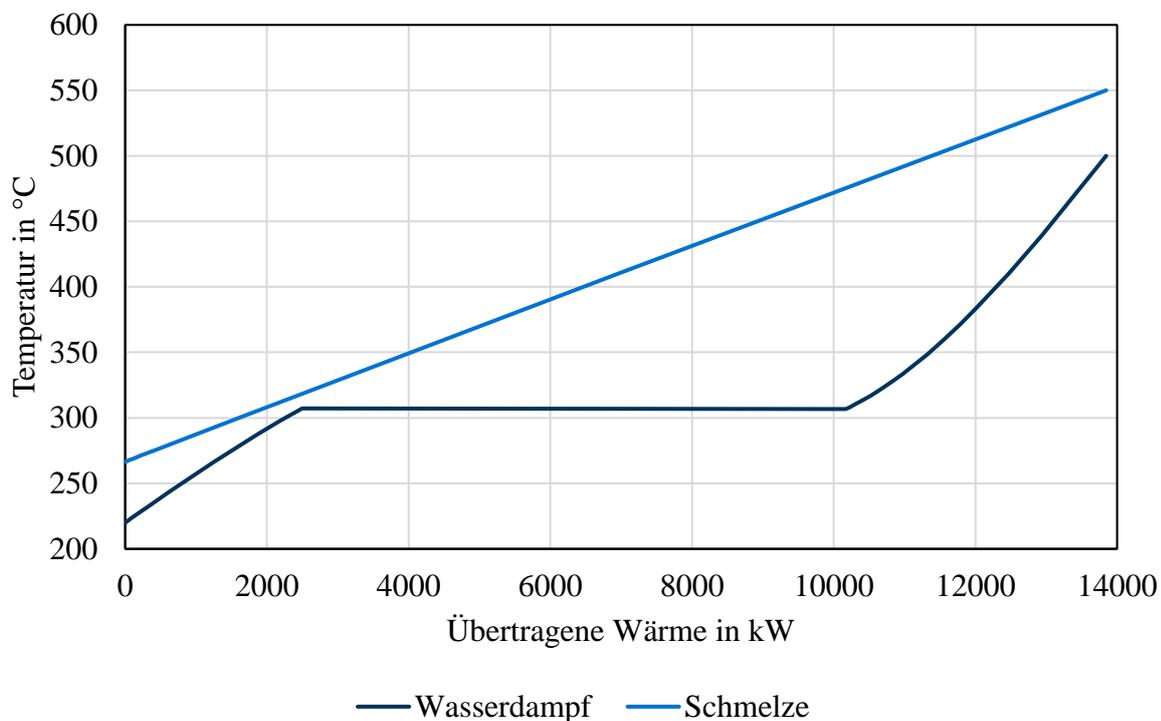


Abbildung 6.35: Q-T-Diagramm des Verdampfers beim Ausspeichervorgang. Die Schmelze wird auf 270 °C abgekühlt

Beim Einspeichern werden im Mittel 22,13 €/MWh bezahlt, beim Ausspeichern 43,90 €/MWh Erlöst, die genutzte Preisspreizung fällt damit etwas geringer aus als beim CaO-System. Dies ist mit der höheren elektrischen Leistung des CaO-Systems beim Ausspeichern zu erklären. Diese kommt zustande, weil auch der für die Reaktion benötigte Dampf vor der Einbringung in die Wirbelschicht über der Dampfturbine abgearbeitet werden kann. Damit ergibt sich eine höhere Spitzenleistung von 5 MW im Vergleich zu 3,5 MW beim Salzspeicher. Diese kann vom GGLP offensichtlich vorteilhafter zur Stromerzeugung in Hochpreisphasen eingesetzt werden. Die auf den Wärmeeinsatz bezogenen Stromkosten liegen beim Salzspeicher mit 25,57 € dementsprechend geringfügig höher, der Unterschied zum CaO-System ist aber marginal, die Speicher unterscheiden sich folglich hauptsächlich in Ihren Investkosten.

Diese werden nach Turton [253] abgeschätzt und betragen in Summe 13,45 Mio. €. Damit liegen sie deutlich unter denen des CaO-Systems. Mit 38 €/kWh und 920 €/kW zeigen sie eine gute Übereinstimmung mit Glatzmaier [106]. Die Kostenstruktur ist in Abbildung 6.37 dargestellt und zeigt wesentliche Unterschiede im Vergleich zum CaO-System. Hauptkostentreiber sind nicht die Apparate, sondern das Speichermedium zusammen mit den entsprechenden Tanks. Folglich ist für längere Speicherdauern mit einer entsprechend nachteilhaften Kostenfortpflanzung zu rechnen, da diese Kosten linear mit der Speicherkapazität ansteigen.

Da die verwendete Schmelze stark korrosiv ist, muss nach Turton [253] für die Wartungskosten in Gleichung (2.54) ein höherer Faktoren von 0,03 (CaO: 0,015) angesetzt werden. Nach Gleichung (2.42) ergeben sich damit Wärmegestehungskosten von 53,71 €/MWh, was nur 33 ct unter den Kosten des CaO-Systems liegt.

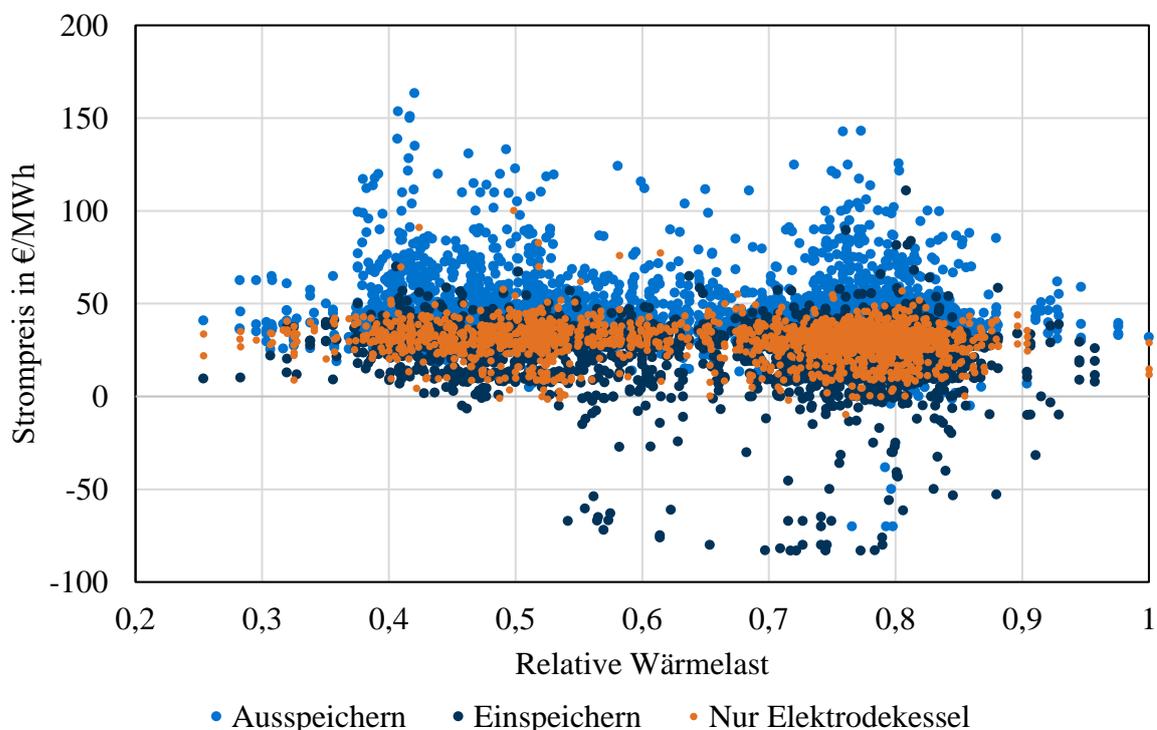


Abbildung 6.36: Scatter-Plot für das des Betriebs 2017 für das Vergleichssystem Salzspeicher

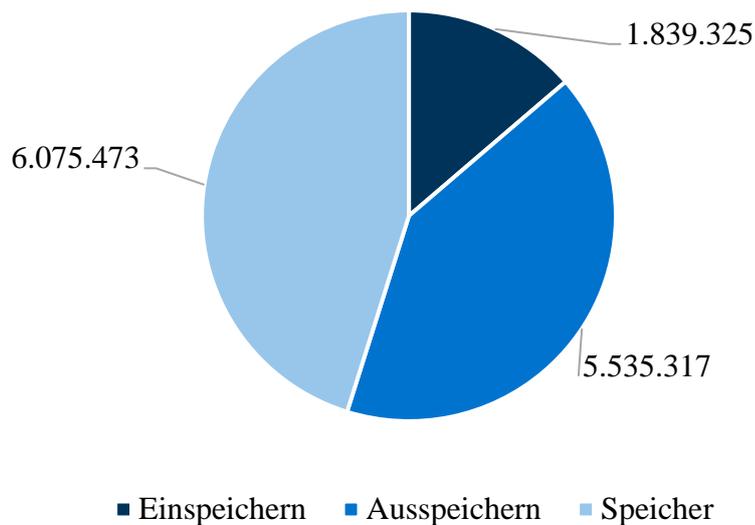


Abbildung 6.37: Investitionskosten des Salzschnmelze-Speichersystems; Gesamtsumme: 13,5 Mio. €

### Wirbelschicht-Sandspeicher

Auch beim Wirbelschicht-Sandspeicher handelt es sich um ein fühlbares Speichermedium, folglich stellen sich hier die gleichen Herausforderungen wie beim Salzschnmelze-System. Wie in Kapitel 5.5.4 beschrieben, erfolgt die Modellierung mit Hilfe des in Kapitel 4 beschriebenen, detaillierten Wirbelschichtmodells in Kopplung mit Epsilon für den Wasserdampf- und Luftkreislauf.

Aus den Ergebnissen der thermodynamischen Simulation wird wieder die Linearisierung für das GGLP abgeleitet. Die Performance des Speichersystems im Jahrgang ist ähnlich zu der des Salzschnmelze-Systems. Der Wirkungsgrad über das Jahr liegt bei 94,6 %. Auch hier wurden Wärmeverluste im Silo nicht berücksichtigt. Es werden 317 Ein- und 327 Ausspeichervorgänge realisiert. Die mittlere Ausspeicherdauer ist mit 11,9 h etwas kürzer als bei der Salzschnmelze. Die mittlere Einspeicherdauer liegt bei 7,9 h. Rechnerisch ergeben sich 118 Vollzyklen. Es wird in 3880 Stunden Strom ins Netz zurückgespeist, mit 4,7 GWh aber deutlich weniger als beim Salzschnmelzespeicher. Dies dürfte größtenteils dem höheren Eigenbedarf durch das Gebläse für die Fluidisierungsluft geschuldet sein.

Wie bei den anderen Speichersystemen werden auf Basis der Simulation alle Komponenten dimensioniert und auf dieser Basis die Investitionskosten nach Turton [253] abgeschätzt. Technisch ähnelt der Sandspeicher sehr dem CaO-System, da das Speichermedium in beiden Fällen fest ist und in Wirbelschichten verarbeitet wird. Ein wesentlicher Unterschied ergibt sich beim Einspeichervorgang. Dort war im CaO-System aufgrund der Einbindung des Reaktionsdampfes eine druckbeaufschlagte Wirbelschicht nötig. Im Sand-Speicher kann diese atmosphärisch ausgeführt werden. Zusätzlich wurden die CaO-Wirbelschichten in Edelstahl ausgeführt, Bei der Sandwirbelschicht kann gewöhnlicher C-Stahl verwendet werden. Aufgrund der sensiblen Charakteristik des Speichermaterials ist der Temperaturgradient beim Einspeichern größer, die Wirbelschicht wird entsprechend kleiner als die im CaO-System. Beim Ausspeichern verkehrt sich dies ins Gegenteil, die Sand-Wirbelschicht muss hier etwas größer ausgeführt werden.

In Summe ergeben sich mit 12,5 Mio. € die niedrigsten Investkosten der drei Speichersysteme. Die Verteilung ist in Abbildung 6.38 dargestellt. Gut 20 % der Kosten entfallen auf den eigentlichen Speicher, das Sand-System ordnet sich in dieser Hinsicht also zwischen Salzschnmelze und CaO ein. Dies illustriert nochmals die geringen Kosten des CaO-Speichers: Sogar Wärmespeicherung in Sand ist – bezogen auf das Speichermaterial und dessen Lagerung – teurer.

Die Betriebskosten werden mit den gleichen Faktoren wie bei CaO berechnet, da auch hier ein wenig wartungsanfälliger Feststoffprozess vorliegt. Die Wärmegestehungskosten nach VDI 6025 ergeben sich damit zu 47,49 €/MWh und sind damit klar die niedrigsten im Vergleich der drei Speichersysteme.

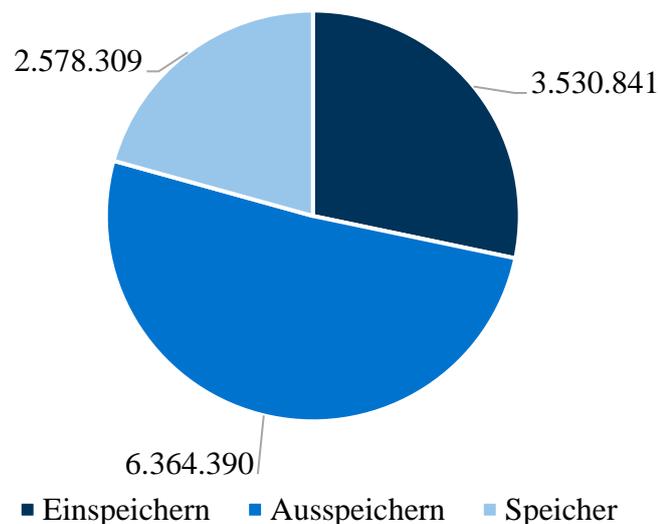


Abbildung 6.38: Investitionskosten des Sand-Wirbelschicht-Speichersystems; Gesamtsumme: 12,5 Mio. €

### Vergleich

In diesem Kapitel sollen die drei vorgestellten Speichersysteme abschließend mit der zusätzlichen Alternative einer Verwendung von Strom in Echtzeit und dem Erdgas-Heizkessel als Stand der Technik verglichen werden. Die Wirkungsgrade der Systeme sind in Abbildung 6.39 dargestellt. Bei den Speichersystemen sind die Wärmeverluste aus dem Speicher nicht berücksichtigt, diese liegen mit Isoliersystemen nach dem Stand der Technik jedoch deutlich unter 5 % [125], sodass für alle Systeme ein Wirkungsgrad von >90 % erreicht wird. Die beiden Systeme ohne Speicher erreichen wenig überraschend aufgrund der geringeren Zahl an Energiewandlungen etwas höhere Wirkungsgrade, der Elektrodenkessel wird sogar ideal mit 100 % Wirkungsgrad angesetzt.

Anders verhält es sich bei einem Blick auf die Exergie. Die Exergie von einer kWh des Produktes Wärme liegt bei 5 bar Satttdampf etwa bei 32,04 % von einer kWh Strom, entsprechend ergibt sich der exergetische Wirkungsgrad des Elektrodenkessels. Aufgrund seiner energetisch höheren Verluste und der Tatsache, dass Erdgas im Prinzip reine Exergie darstellt, erreicht der Heizkessel nur einen etwas geringeren Wirkungsgrad. Bei den Speichersystemen können jeweils etwa 5-10 % der eingesetzten elektrischen Energie wieder als solche ins Netz zurückgespeist werden, dementsprechend erhöht sich die Exergieeffizienz um ca. 10 %, auf ein gemessen an den Vorgaben sehr gutes Niveau. Sie bleibt jedoch weit hinter

dem Niveau eines gasgefeuerten GuD's zurück (das KW Plattling aus Kapitel 5.1.2 erreicht im Nennbetrieb 63,3 %).

Man sollte sich von diesem Vergleich jedoch nicht demotivieren lassen: In Zeiten volatiler Stromerzeugung muss Effizienz stets im System bewertet werden, eine Bilanzgrenze um die einzelne Anlage greift häufig zu kurz. In der KWK-GuD-Anlage ist die Stromerzeugung stets an die gleichzeitige Wärmeproduktion gekoppelt. Führt dies z.B. zu einer Überkapazität im Strommarkt und – im Extremfall – zur Abregelung erneuerbarer Erzeugungskapazitäten, so ist es fragwürdig, ob der erzeugte Strom systemweit gesehen zu jedem Zeitpunkt voll bewertet werden kann.

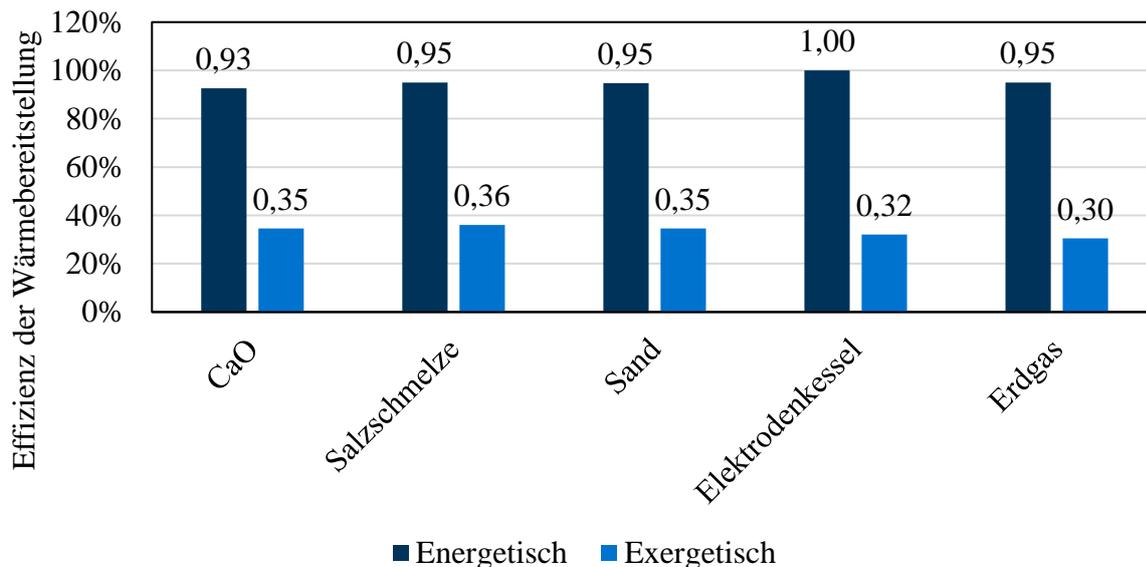


Abbildung 6.39: Wirkungsgradvergleich der Systeme: Wirkungsgrade beziehen sich auf die Umwandlung von Primärenergieträger zu Wärme oder Strom und Wärme und sind jeweils im Jahresmittel zu verstehen

Wesentlich aussagekräftiger sind die Wärmegestehungskosten über 15 Jahre nach VDI 6025 in Abbildung 6.40. Wiederum zeigt sich die Referenztechnologie Erdgas-Heizkessel als deutlich vorteilhaft, dies liegt zum einen an den relativ geringen Energiekosten, zum anderen auch an den geringen Investitions- und Wartungskosten. Von diesen profitiert auch der Elektrodenkessel, allerdings bilden seine Energiekosten in guter Näherung den mittleren Strompreis ab und liegen damit mit gut 33 €/MWh am höchsten im ganzen Feld. Die Speicher profitieren bei den Energiekosten von der Nutzung von Preisschwankungen am Strommarkt und können so alle Energiekosten von <26 €/MWh erreichen. Der CaO-Speicher erreicht sogar Kosten von <25 €/MWh, den zweitbesten Wert nach dem Heizkessel.

Nachteilig bei allen Speichersystemen wirkt sich der hohe technische Aufwand in Form von Investitions- und Betriebskosten aus. Am höchsten liegt dieser beim CaO-System, am geringsten fällt er für den Sand-Wirbelschicht-Speicher aus. Es fallen jedoch alle Speichersysteme hinter die Vergleichssysteme zurück.

Da die Investkosten ein wesentlicher Treiber für die Wärmegestehungskosten der Speichersysteme sind, lohnt sich an dieser Stelle ein vertiefter Blick. Zunächst werden in Abbildung 6.41 die spezifischen Investitionskosten in Abhängigkeit der Systemgröße (in Form der Speicherleistung) dargestellt. Es zeigt sich ein erheblicher Einfluss der Baugröße („Economy of Scale“). Bei einer Verfünffachung der Speicherleistung halbieren sich die

spezifischen Investitionskosten, eine weitere Verdopplung auf 120 MW führt zu einer weiteren Reduktion um 20 %, mit dem Sand- und dem CaO-Speicher sind Kosten von unter 500 €/kW darstellbar, der Salzschnmelzespeicher erreicht wegen der hohen Kosten für das Speichermaterial eine Sättigung bei ca. 650 €/kW. Ab einer Wärmeleistung von 50 MW wird der CaO-Speicher auch bei einer Kapazität von nur 25 Volllaststunden günstiger als der Salzschnmelzespeicher.

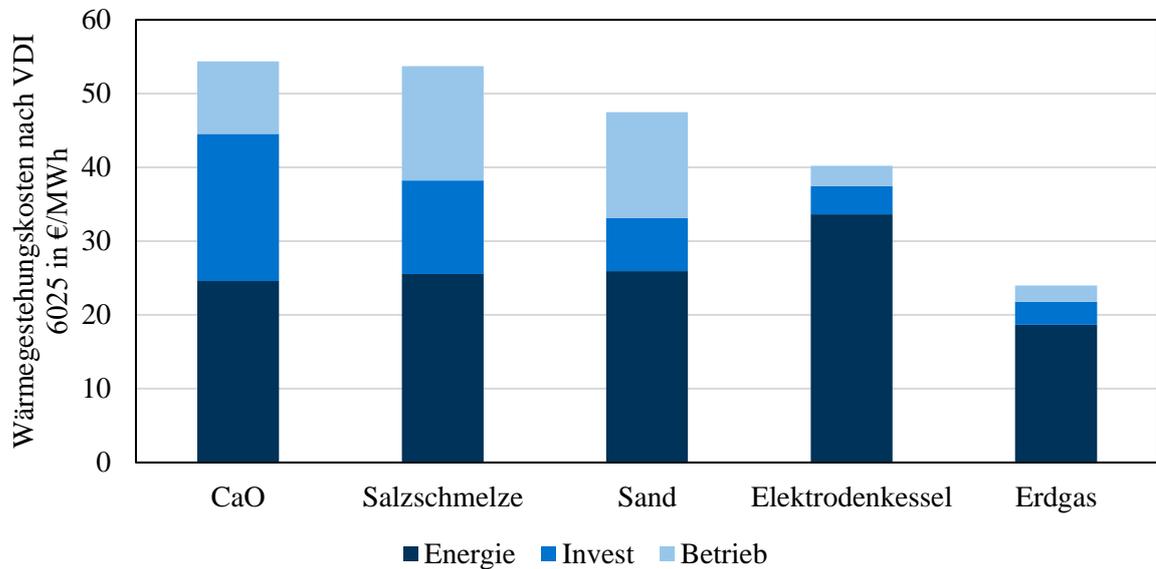


Abbildung 6.40: Vergleich der Wärmegestehungskosten für die drei Speicher- und die beiden Referenzsysteme

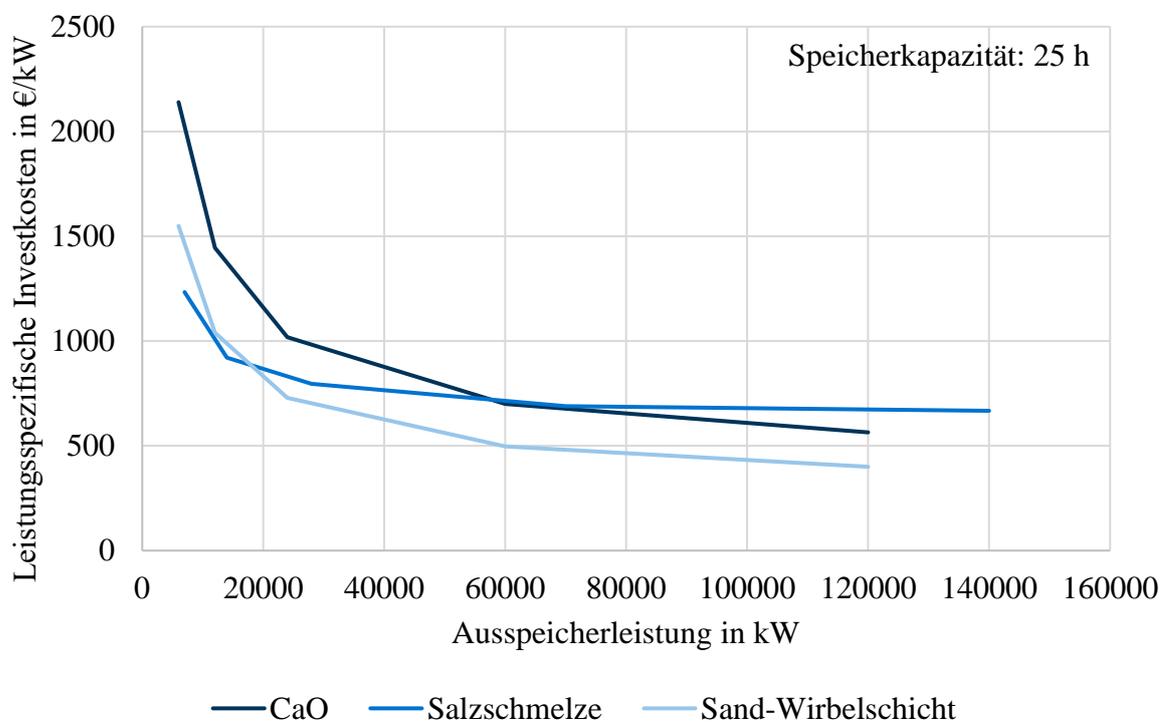


Abbildung 6.41: Vergleich der leistungsbezogenen Investitionskosten für die verschiedenen PtH-Speichersysteme, die Speicherkapazität wird jeweils so bemessen, dass 25 h ausgespeichert werden kann.

Die auf die Speicherkapazität bezogenen Investitionskosten sind in Abbildung 6.42 dargestellt. Je länger die Speicherdauer, desto geringer die spezifischen Kosten. Die beiden Speicher mit günstigen Speichermedien (Sand und CaO) erreichen dabei für große Kapazitäten >250 Volllaststunden spezifische Kosten von <5 €/kWh. Ab 150 h Speicherkapazität verwischt dabei auch der Kostenvorteil des Sandspeichers. Der Salzschnmelzespeicher ist gegenüber dem Sandspeicher schon ab 30 h gegenüber dem CaO-Speicher ab 3 Tagen nicht mehr konkurrenzfähig und erreicht keine Kosten <10 €/MWh.

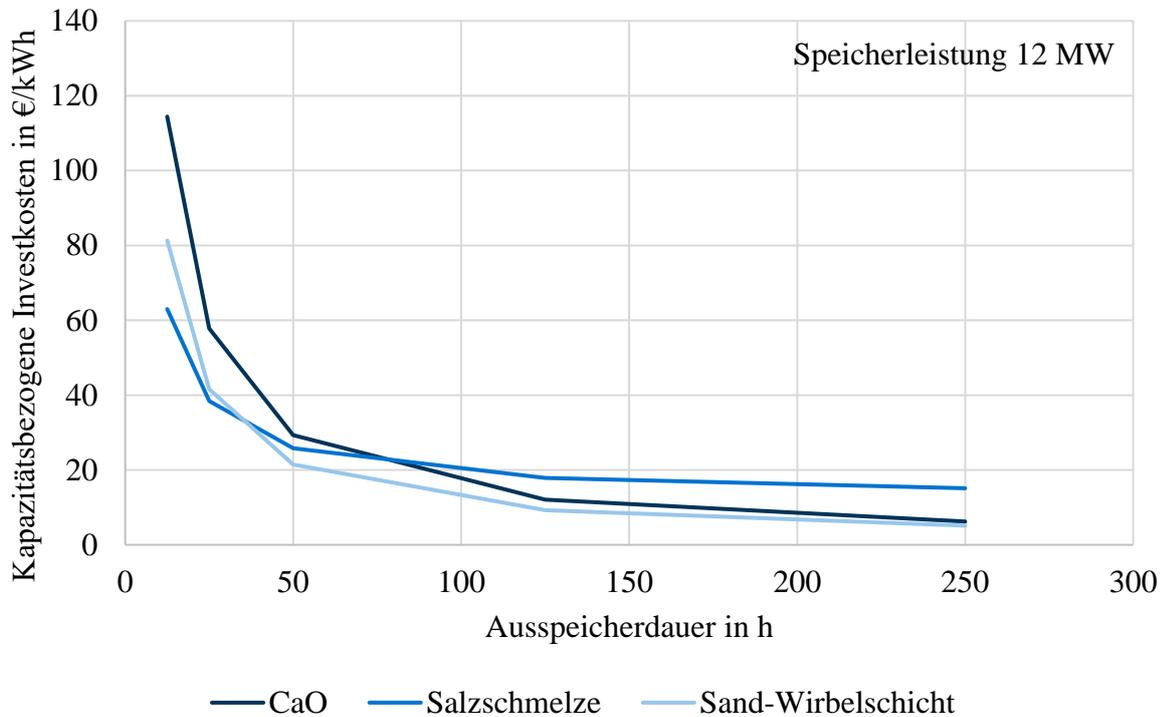


Abbildung 6.42: Vergleich der kapazitätsbezogenen Investitionskosten für die verschiedenen PtH Systeme bei einer Speicherleistung von 12 MW

### Ausblick

Legt man diese Erkenntnisse auf die Wärmegestehungskosten um, so ergibt sich die in Abbildung 6.43 dargestellte Potenzialanalyse des CaO-Speichers. Der wichtigste Hebel ist dabei die Skalierung des Speichers: Eine Verfünfachung der Speicherleistung auf 60 MW halbiert die spezifischen Investitionskosten, was sich auch auf die spezifischen Betriebskosten positiv auswirkt und die Wärmegestehungskosten damit um fast 25 % reduziert.

Preist man die Verdoppelung der Wärmeübergänge gegenüber dieser Arbeit, die Becker in seiner Dissertation ermittelt hat [32] ein, so ergibt sich eine weitere Reduktion der Investkosten um 15 %. Dies kommt dadurch zustande, dass der Wärmeübergangskoeffizient, wie in den Sensitivitäten in Kapitel 6.1.2 gezeigt, beinahe linear in die Reaktorgröße eingeht. Die Baugröße des Reaktors wiederum ist – besonders beim Einspeichervorgang – einer der entscheidenden Kostentreiber der Investition.

Zuletzt kann für die Zukunft eine höhere Schwankung der Strompreise in Folge der immer weiter steigenden fluktuierenden EE-Einspeisung angenommen werden. Wie sich dies auf den Speicherbetrieb auswirkt, wurde in Kapitel 6.4.2 berechnet. Eine um durchaus moderate 20 % erhöhte Schwankung der Strompreise ermöglicht es dem Speicher, seine Energiekosten über das Jahr um 15 % zu senken. Nimmt man diese Maßnahmen zusammen, so ergeben sich, wie

in Abbildung 6.43 dargestellt, Wärmegestehungskosten von knapp 35 €/MWh. Dieser Wert liegt nur ca. 60 % über den Gestehungskosten mit einem Erdgas-Heizkessel nach dem Stand der Technik. Umgerechnet ergibt sich eine wirtschaftliche Konkurrenzfähigkeit ab einem CO<sub>2</sub>-Preis von 75-80 €/t.

Die Feststellung, dass die vorgestellten thermischen Speicher und insbesondere das CaO-System Wärme für industrielle Prozesse zu zukünftig konkurrenzfähigen Preisen bereitstellen können, ist eine wichtige Schlussfolgerung dieser Arbeit. Die Systeme sind nicht nur in der Lage, das Preisniveau für industrielle Wärme auch ohne fossile Brennstoffe auf international konkurrenzfähigem Niveau zu halten, sondern sie haben auch wesentliche Kostenvorteile gegenüber anderen potenziellen Technologien wie Biogas oder Power-to-Gas.

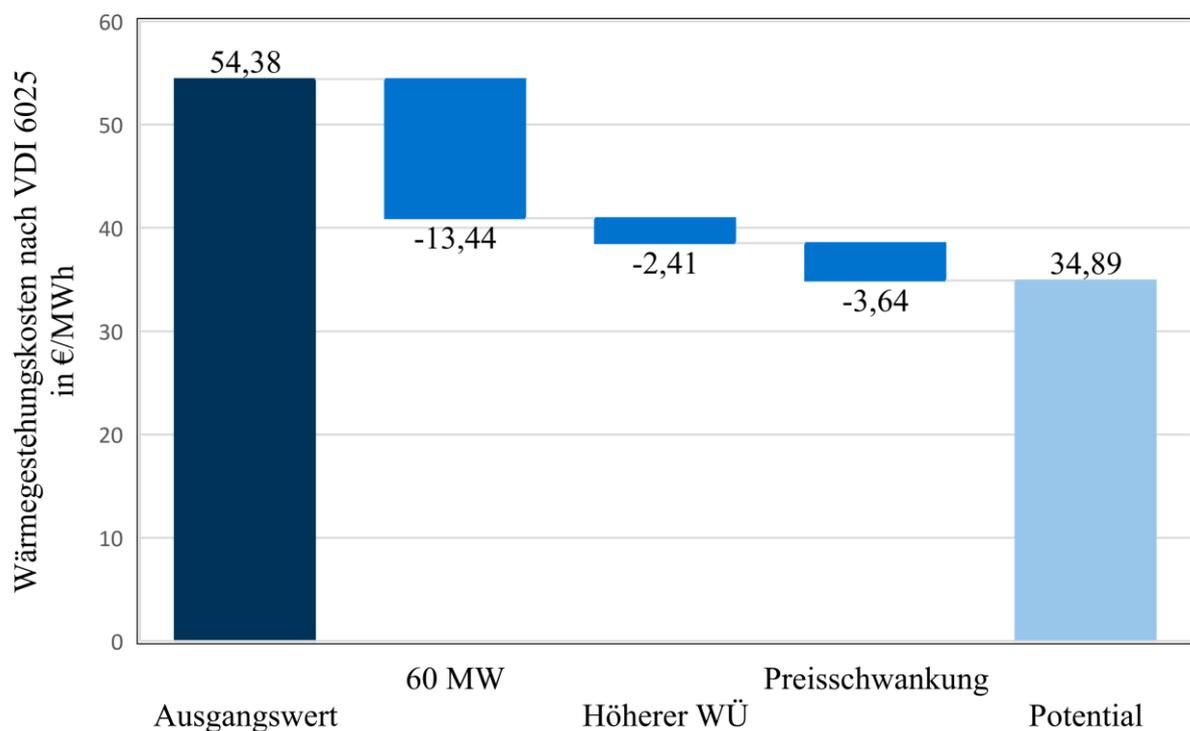


Abbildung 6.43: Potenzial der Wärmegestehungskosten für das CaO-System; Skalierung um Faktor 5 auf 60 MW Wärmeleistung; Halbierung der Reaktorvolumina durch höhere Wärmeübergänge (Dissertation Becker [32]); 20 % erhöhte Preisschwankungen am Spotmarkt

Das Ziel des Einsatzes solcher Speichersysteme muss letzten Endes die Minderung von CO<sub>2</sub>-Emissionen in der Wärmeproduktion sein. Bedient man sich des Kniffes, nur bilanziellen „Ökostrom“ im Speicher einzusetzen, so ist dies auch heute schon möglich. Dies mag im Sinne eines „Greenwashings“ sicher ein lohnenswerter Ansatz sein. Eine ehrlichere Betrachtung zu den CO<sub>2</sub>-Emissionen erhält man jedoch, indem man für jeden Zeitpunkt einer Stromentnahme die mittleren Emissionen im Netz ansetzt.

Den Abschluss dieser Arbeit soll daher eine Betrachtung zu den operativen CO<sub>2</sub>-Emissionen der Speichertechnologien bilden. Die Emissionen werden dabei in stündlicher Auflösung berechnet. Die Grundlage dafür bietet ein Datensatz, der dankenswerterweise von Miehlung [169] zur Verfügung gestellt wurde. Auf Basis von Erzeugungsdaten von Entso-E [87] und Emissionsfaktoren des Umweltbundesamtes [255] ermittelt er mit Unterstützung eigener Modelle eine stündlich aufgelöstes Profil der CO<sub>2</sub>-Erzeugung in der deutschen

Stromproduktion. Dies ermöglicht ein scharfes Bild der tatsächlich entstandenen CO<sub>2</sub>-Emissionen durch Stromverbrauch, das auch die Schwankungen der Emissionen durch schwankende EE-Einspeisung abbildet.

Die Ergebnisse der Betrachtung sind in Abbildung 6.44 dargestellt. Das Ergebnis ist in zweierlei Hinsicht ernüchternd: Zum einen sind die Emissionen der Vergleichstechnologie Erdgas-Heizkessel mit 212 kg/MWh weniger als halb so hoch wie die „ehrlichen“ Emissionen der strombasierten Technologien. Dies ist auf die im Mittel mit 486 kg/MWh hohen Emissionen bei der Stromerzeugung zurückzuführen. Damit strombasierte Wärmebereitstellung in der in dieser Arbeit untersuchten Form also aus emissionstechnischer Sicht Sinn ergibt, müssen zunächst die CO<sub>2</sub>-Emissionen in der deutschen Stromerzeugung um gut 60 % reduziert werden.

Zum anderen sind die Emissionen der vom Wirkungsgrad her etwas schlechteren Speicher in Summe höher als die Emissionen des Elektrodenkessels. In der Theorie sollten die Strompreise und die aktuellen Emissionen der Stromerzeugung sich ähnlich verhalten, da hohe EE-Einspeisung beide Werte senkt. In der Praxis scheint dieser Effekt in 2017 noch nicht besonders ausgeprägt zu sein, da sich zwar ein deutlicher Kostenvorteil, aber kein Emissionsvorteil für die Speicher gegenüber der direkten Nutzung im Elektrodenkessel ergibt.

Als Fazit bleibt zu den Emissionen festzuhalten, dass aus CO<sub>2</sub>-Sicht derzeit eine Installation von strombasierter Wärmeversorgung in Industriebetrieben kontraproduktiv ist. Mit den Plänen von EU und Bundesregierung wird sich dies freilich in den nächsten Dekaden umkehren, jedoch bleibt den Kollegen, die im Projekt TWIST die Speichertechnologie weiterentwickeln, noch etwas Zeit, die nötigen Fortschritte zu machen, ehe die Technik am Markt benötigt wird.

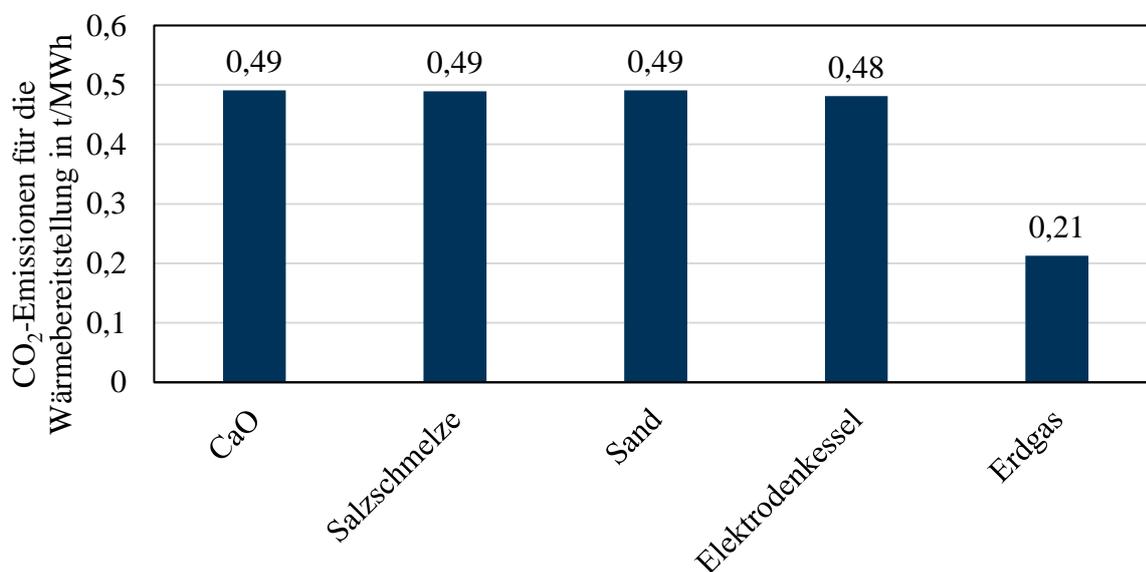


Abbildung 6.44: CO<sub>2</sub>-Emissionen für verschiedene Wärmebereitstellungsarten nach

## 7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wird ein thermochemisches Speichersystem auf Basis der Stoffsysteme  $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$  entworfen, modelliert und dessen Anwendung in drei verschiedenen Fällen untersucht und thermodynamisch und ökonomisch bewertet.

Aufbauend auf dem Stand der Technik wird zunächst das Wirbelschicht-Verfahren als die vielversprechendste Reaktortechnologie identifiziert. Anschließend wird als erster Schritt in dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit den Projektkollegen im Forschungsprojekt TcET ein Reaktordesign entworfen, in dem sich ein Wirbelschichtreaktor im MW-Maßstab realisieren lässt. Das Ergebnis ist ein rechteckiges Wirbelbett mit einem speziellen Düsenboden und moderaten Fluidisierungsgeschwindigkeiten von 0,2-0,4 m/s. Um eine schärfere Verweilzeitverteilung und folglich einen hohen Umsatz des Speichermaterials zu erreichen, wird das Wirbelbett mittels Unter- und Überströbblechen in Kammern geteilt. So entsteht eine Kaskade von in Serie geschalteten Wirbelschichten mit einer übergeordneten Strömungsrichtung. Um die Wärme für die Reaktion zu- bzw. abführen zu können, werden Rohrbündelwärmetauscher in das Bett eingebracht.

Um die Performance des Reaktors bewerten zu können, wird ein Reaktormodell erstellt. Unter der Annahme, dass die Temperatur von Blasen und kontinuierlicher Phase sich am Reaktorausstritt nicht unterscheidet, kann das K-L-Modell von Kunii und Levenspiel dabei für den Betrieb in reiner Dampfphase zu einem Rührkesselkaskadenmodell vereinfacht werden. Das Modell umfasst dabei die Reaktionskinetik sowie Wärmeübergänge (über festen  $k$ -Wert) und alle Zu- und Abströme des Reaktors. Da zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit keine Validierungsdaten zur Verfügung stehen, wird die zu erwartende Reaktorperformance mittels Sensitivitätsanalysen aufgezeigt. Dabei wird festgestellt, dass die Reaktorperformance wesentlich vom erreichbaren Wärmeein- und austrag abhängt. Wesentliche Design-Parameter des Reaktors sind folglich der Wärmeübergangskoeffizient, der durch optimale Fluidisierung verbessert werden kann und die realisierbare Wärmeübertragerfläche.

Neben der Sensitivitätsanalyse wird das Reaktormodell genutzt, um verschiedene Anwendungsfälle des Speichers thermodynamisch und ökonomisch zu untersuchen. Dazu wird das Speichermodell zunächst in verschiedene Systemmodelle eingebunden. Ein erstes Ergebnis ist, dass ein effizienter Speicherbetrieb nur möglich ist, wenn der bei der Reaktion freigesetzte Wasserdampf sinnvoll genutzt werden kann. Seine Verdampfungsenthalpie enthält bei  $\text{CaO}$  ca. 40 % und bei  $\text{MgO}$  sogar 50 % der eingesetzten Energie. Wird das System wie bislang in der Literatur vorgeschlagen mit einer Mischung aus Dampf und Stickstoff oder gar Luft betrieben, so kann diese Verdampfungsenthalpie nur bei sehr niedrigen Temperaturen durch Kondensation aus diesem Gasgemisch zurückgewonnen werden. Ein Betrieb in reiner Dampfphase hingegen ermöglicht es, den Speicher bei einem Druck zu betreiben, der am Ende eine Kondensation des Reaktionsdampfes bei nutzbaren Temperaturen ermöglicht.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wird zunächst der Einsatz des Speichers in Kohle-Dampfkraftwerken zur Absenkung der elektrischen Mindestlast untersucht. Dies war der im Projekt TcET angedachte Einsatzfall des Speichers. Im Rahmen der Untersuchungen im Projekt wurden verschiedene Integrationsansätze untersucht, von denen nur der vielversprechendste Eingang in diese Arbeit findet. Auch dieser Ansatz erscheint bei genauer Analyse jedoch weder aus ökonomischer noch aus ökologischer Sicht vielversprechend. Vielmehr sollten andere

Maßnahmen, die zur direkten Absenkung der Mindestlast oder zu schnelleren und kostengünstigeren An- und Abfahrten führen, realisiert werden.

Eine vielversprechendere Anwendungsmöglichkeit ergibt sich beim Einsatz des Speichers in KWK-Anlagen. Großskalige Wärmespeicher können dort eine Entkopplung des Kraftwerksbetriebes vom Wärmebedarf ermöglichen, indem Sie beispielsweise während Kraftwerksvolllasten als zusätzliche Wärmesenke dienen und auf der anderen Seite in Zeiten geringer Strompreise Kraftwerksabstellungen ermöglichen, während denen die Wärmeversorgung aus dem Speicher erfolgt. In Fernwärmenetzen gehören dementsprechende Warmwasserspeicher im GWh-Maßstab bereits zum Stand der Technik. Für Industrie-KWK-Anlagen fehlt bislang die entsprechende Speichertechnologie. Anhand des GuD-KWK-Kraftwerkes Plattling wird der Einsatz eines MgO-Speichers zur Flexibilisierung der Anlage analysiert. Dazu wird zunächst ein thermodynamisches Modell von Kraftwerk und Speichersystem in der Software Epsilon Professional erstellt und das Zusammenspiel von Kraftwerk und Speicher berechnet. Der berechnete Wirkungsgrad des Speichersystems für einen Vollzyklus bei Normalbedingungen beträgt 87,4 %.

Das thermodynamische Modell wird anschließend genutzt, um das Teillastverhalten von Kraftwerk und Speicher abzubilden und lineare Zusammenhänge zwischen Eingangs- und Ausgangsgrößen abzuleiten. Aus diesen wird ein gemischt-ganzzahlig-lineares Modell des Kraftwerkssystems mit und ohne Speicher erstellt. Mit diesem lässt sich der ökonomisch optimale Speicherbetrieb am Strommarkt unter Berücksichtigung des real an der Anlage gemessenen Wärmeverbrauchs für ein ganzes Jahr berechnen. Anfahrzeiten und Kosten werden in dem Modell ebenso berücksichtigt wie ein Prognosehorizont für Strompreise und Wärmebedarf von 24 h. Als Solver für das Optimierungsproblem, das in Matlab formuliert wird, kommt dabei die Software Gurobi zum Einsatz. Der Speicher wird insgesamt in gut 700 h eingesetzt und das Gesamtsystem erreicht über das Jahr eine Effizienz von 80,7 %. Die Effizienz des reinen KWK-Betriebes ist im Jahresmittel mit 80,9 % geringfügig höher, am besten schneidet jedoch der Vergleichsbetrieb aus KWK-Anlage und dynamisch eingesetztem Heizkessel ab (81,4 %). Dieses Vergleichssystem, das ohne Invest an der Anlage bereits vorhanden ist, erreicht im Fall des betrachteten Kraftwerks nicht nur eine bessere Effizienz, sondern auch einen höheren Deckungsbeitrag aus dem Stromverkauf und damit geringere Wärmegestehungskosten. Ein Speichersystem am Kraftwerk in Plattling ist daher nicht empfehlenswert, wohl aber ein dynamischer Betrieb unter Einbindung des Heizkessels. Unter anderen Voraussetzungen auf anderen Anlagen, wenn z.B. häufig die Stromproduktion aufgrund mangelnder Wärmenachfrage gedrosselt werden muss, kann die Betrachtung aber durchaus andere Ergebnisse liefern.

Auf Basis der Erkenntnisse aus den Einbindungen in Kraftwerke wird als dritte Systemeinbindung ein neuer Ansatz gewählt. Das CaO-Speichersystem soll genutzt werden, um einen industriellen Wärmeverbraucher mit Wärme aus Strom zu versorgen. Potentiellerweise kann damit eine CO<sub>2</sub>-freie Wärmeversorgung für die Industrie realisiert werden. Dem Speicher kommt dabei die Aufgabe zu, die Stromabnahme aus dem Netz vom Wärmebedarf zu entkoppeln. Dies stellt perspektivisch eine wichtige Anforderung für ein solches System dar, da nur so die fluktuierende Erzeugung durch EE einerseits mit den hohen Anforderungen an Versorgungssicherheit und Verfügbarkeit der Industrie andererseits in Einklang gebracht werden kann. Die Wärmebereitstellung während des Einspeichervorgangs erfolgt dabei durch elektrische Beheizung. Der dabei frei werdende Reaktionsdampf kann direkt im Industriebetrieb zur Wärmeversorgung genutzt werden, dazu muss der Reaktor bei

erhöhten Drücken betrieben werden, was aber aufgrund der frei wählbaren Temperatur der Wärmezufuhr durch die elektrischen Heizer kein Problem darstellt. Beim Ausspeichervorgang wird Frischdampf mit bis zu 100 bar und 500 °C erzeugt. Dieser kann optional über eine Dampfturbine abgearbeitet werden und so zur Stromerzeugung dienen, ehe er als Prozesswärme Verwendung findet. Das System wirkt also wie ein kombinierter Strom- und Wärmespeicher oder wie eine stromgefeuerte KWK-Anlage.

Das Vorgehen bei der Analyse des Systems entspricht dem bei der GuD-Anlage. Zunächst wird ein thermodynamisches Modell erstellt, das genutzt wird, um ein gemischt-ganzzahlig-lineares Modell zu erstellen. Mit diesem Modell wird der optimale Betrieb des Speichers am Markt berechnet. Als Wärmeverbraucher werden Daten des Kraftwerks Plattling verwendet, jedoch wird der Verbraucher auf 1/10 verkleinert, sodass der Bedarf bei maximal 12 MW liegt. Das Speichersystem erreicht für einen Nennzyklus eine Effizienz von 93,7 % über das Jahr immerhin 92,5 %. Gut 7 % des eingesetzten Stromes werden ins Netz zurückgespeist, der Rest wird abzüglich der Verluste zur Wärmebereitstellung genutzt. Der Speicher erreicht im Berechnungsjahr 2017 Betriebszeiten von knapp 6000 h, in der restlichen Zeit wird die Wärme von einem ebenfalls im System enthaltenen Elektrodenkessel bereitgestellt. Auf Basis der Simulationsdaten werden alle Apparate des Speichersystems dimensioniert und die Investitionskosten für das System mit 17,3 Mio. € abgeschätzt. Aus den gewonnenen Daten lassen sich die Vollkosten der Wärmeerzeugung nach VDI 6025 berechnen, der Wert liegt 54 €/MWh gut doppelt so hoch wie die Kosten des Vergleichssystems Erdgas-Heizkessel, wobei aber nur 24,60 €/MWh auf den Strombedarf entfallen.

Anhand von Sensitivitätsanalysen werden Potenziale zur Reduktion der Wärmegegestehungskosten aufgezeigt. Die Wesentlichen liegen in einer Größerskalierung des Speichers, der Verkleinerung der Reaktoren durch bessere Wärmeübergänge und einer höheren Strompreisschwankung am Markt, von der der Speicher profitieren kann. Perspektivisch scheinen damit Kosten von <35 €/MWh realisierbar. Dieser Wert macht durchaus Hoffnung, dass es sich hier um ein äußerst vielversprechendes System handelt, zumal Alternativen wie Biogas oder Power-to-Gas mit erheblich höheren Kosten zu Buche schlagen. Um die Performance des thermochemischen Speichers zu analysieren, werden zwei Vergleichssysteme mit Salzschnmelze und Sand nach der gleichen Methodik evaluiert. Für kleine Systeme im Bereich unter 30 h und unter 20 MW zeigt das Salzschnmelzesystem die beste Performance, danach übernimmt das Sandspeichersystem, knapp gefolgt vom thermochemischen Speicher. Dieser wird vor allem durch seine vergleichsweise hohen Investkosten gebremst, hat aber durch sein günstiges Speichermaterial und seine hohen Energiedichten durchaus Vorteile. Wärmeverluste im Speicher wurden in der Betrachtung ausgeklammert, könnten aber durchaus einen weiteren positiven Impuls für den thermochemischen Speicher geben. Durch seine vergleichsweise höhere elektrische Leistung hat er zudem die größten Potenziale am Strommarkt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in dieser Arbeit ein durchaus erfolgversprechendes Konzept und Anwendungsgebiet für einen thermochemischen Speicher aufgestellt wurde. Es zeigt sich, dass die entwickelte und eingesetzte Methodik, den Speicher im Rahmen seiner Anwendung zu bewerten, äußerst wertvolle Impulse für die Weiterentwicklung des Speichersystems geben kann. So waren in der Literatur vor den hier vorgestellten Arbeiten weder der Betrieb in reinem Wasserdampf noch der Wärmeübergang als bestimmende Systemgröße thematisiert. Vorliegende Forschungsarbeiten zum Speichersystem arbeiteten in dieser Hinsicht häufig mit anderen Prämissen, was einer zielgerichteten Weiterentwicklung des

Speichersystems nicht immer förderlich war. Die vorliegende Arbeit gibt in dieser Hinsicht sowohl methodische als auch konkrete Impulse, die in die weiterführenden Forschungsarbeiten in den Projekten TcET und TWIST einfließen. Die Arbeiten sollen sich neben der technischen Demonstration des Reaktorkonzeptes auf das Verständnis und die Verbesserung der Wärmeübergänge im Reaktor fokussieren. Forschungsarbeiten zu großskaligen Fest- oder Wanderbettreaktoren sollten ob der hier erzielten Erkenntnisse grundsätzlich hinterfragt werden.

Bis zur sinnvollen Markteinführung der Technologie bleibt sicher noch etwas Zeit, diese sollte genutzt werden, um zahlreiche Fragen, die in der jetzigen Konzeptphase noch offen sind, zu klären. Dazu gehören die Frage nach einer dauerhaften Verfeinerung des Speichermaterials und eventuell daraus resultierenden Makeup-Strömen. Nach dem aktuellen Kenntnisstand ist dieses Thema nicht als sehr problematisch einzustufen, es sollte jedoch nicht aus den Augen verloren werden. Beim Reaktordesign wird die Kernaufgabe die Optimierung des Wärmeein- und austrags sein. Die in dieser Arbeit entwickelten Modelle können insbesondere hinsichtlich des Wärmeübergangs verfeinert werden, sobald Daten zur Validierung vorliegen. Die Speicherintegration in der Industrie wird aller Voraussicht nach in komplexe Wärmeverbundsysteme erfolgen. Solche Systeme bieten der Speicherintegration zusätzliche ökonomische Potenziale, da die Speicher hier neben der eigentlichen Aufgabe z.B. auch Besicherungsaufgaben übernehmen können und sich daraus andere Einsatzprofile ergeben.

Zuletzt bleibt als großes Thema der regulatorische Rahmen. Strom- und Gas- und CO<sub>2</sub>-Steuern haben einen wesentlichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Speichersystems. Für die konzeptionelle Betrachtung in dieser Arbeit wurde dieses hochkomplexe Thematik ausgeklammert, für einen ökonomischen Betrieb ist sie jedoch ein Schlüsselthema, das in zukünftigen Untersuchungen Beachtung finden muss. Hier muss es auch Aufgabe der Wissenschaft sein, sinnvolle Vorschläge zu machen, damit volkswirtschaftlich sinnhafte Technologien wie Wärmespeicher nicht auf diesem Weg ausgebremst werden.

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] ABANADES, J. Carlos ; ANTHONY, Edward J. ; WANG, Jinsheng ; OAKEY, John E.: *Fluidized bed combustion systems integrating CO<sub>2</sub> capture with CaO*. In: *Environmental science & technology* 39 (2005), Nr. 8, S. 2861–2866
- [2] ABB ASEA BROWN BOVERI LTD: *ABB launches OPTIMAX® solutions for power generation, industrial and commercial companies*. URL <http://www.abb.com/cawp/seitp202/B45655151850F614C125830800533BDC.aspx> – Überprüfungsdatum 2017-06-29
- [3] ABOOKAZEMI, Kaveh ; AHMAD, Hussein ; TAVAKOLPOUR, Alireza ; HASSAN, Mohd Y.: *Unit Commitment solution using an optimized genetic system*. In: *International Journal of Electrical Power & Energy Systems* 33 (2011), Nr. 4, S. 969–975. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142061511000378>
- [4] ACKERMANN, Reinhold: *Investitionskosten für Betonsilos - Diskussion im Rahmen des 3. Projekttreffens im Projekt TcET*. Gespräch. 2015-04-30. ANGERER, Michael (Adressat)
- [5] AFFLERBACH, S. ; KAPPES, M. ; GIPPERICH, A. ; TRETTIN, R. ; KRUMM, W.: *Semipermeable encapsulation of calcium hydroxide for thermochemical heat storage solutions*. In: *Solar Energy* 148 (2017), S. 1–11
- [6] AGEE STAT: *Erneuerbare Energien in Deutschland 2017 : Daten zur Entwicklung im Jahr 2017*. URL [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/180315\\_u\\_ba\\_hg\\_einzahlen\\_2018\\_bf.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/180315_u_ba_hg_einzahlen_2018_bf.pdf) – Überprüfungsdatum 2019-07-07
- [7] AGYENIM, Francis ; HEWITT, Neil ; EAMES, Philip ; SMYTH, Mervyn: *A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), Nr. 2, S. 615–628
- [8] ALLISON, Tom: *JANAF Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database 13*
- [9] ALSTOM BOILER DEUTSCHLAND GMBH: *Das öko-log Kraftwerk - Unser heute realisierbares Konzept für Kohlekraftwerke*. Brammenthal, Mannheim, Stuttgart, 2004
- [10] ALVA, Guruprasad ; LIN, Yaxue ; FANG, Guiyin: *An overview of thermal energy storage systems*. In: *Energy* 144 (2018), S. 341–378
- [11] ANDREAS CHRISTIDIS, EIKE MOLLENHAUER, GEORGE TSATSARONIS, GEORG K. SCHUCHARDT, STEFAN HOLLER, DIANA BÖTTGER, THOMAS BRUCKNER: *EnEff-Wärme: Einsatz von Wärmespeichern und Power-to-Heat-Anlagen in der Fernwärmeerzeugung : Abschlussbericht*. 2017
- [12] ANGERER, Michael: *Design eines thermochemischen Speichersystems zur Teillastabsenkung in Konventionellen Kraftwerken*. Garching, TU München. Masterarbeit. 2013
- [13] ANGERER, Michael: *Integration of Thermochemical Storage in Thermal Power Plants – Simulation with EBSILON and Matlab* (EBSILON-Anwendertagung 2015). Wiesbaden, 21.09.2015

- [14] ANGERER, Michael ; BACKOFEN, Gesa ; VANDERSICKEL, Annelies ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Power to heat systems with high temperature thermochemical energy storage : A solution for renewable and affordable heat supply for the process industry* (IRES 2019). Düsseldorf, 12.03.2019
- [15] ANGERER, Michael ; BECKER, Moritz ; HÄRZSCHEL, Stefan ; KRÖPER, Konstantin ; GLEIS, Stephan ; VANDERSICKEL, Annelies ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Design of a MW-scale thermo-chemical energy storage reactor*. In: *Energy Reports* 4 (2018), S. 507–519
- [16] ANGERER, Michael ; DJUKOW, Michael ; RIEDL, Karsten ; GLEIS, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Simulation of cogeneration combined cycle plant flexibilization by thermochemical energy storage*. In: *Proceedings of ECOS 2016*.
- [17] ANGERER, Michael ; DJUKOW, Michael ; RIEDL, Karsten ; GLEIS, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Simulation of Cogeneration-Combined Cycle Plant Flexibilization by Thermochemical Energy Storage*. In: *Journal of Energy Resources Technology* 140 (2018), Nr. 2, S. 20909
- [18] ANGERER, Michael ; DJUKOW, Michael ; VANDERSICKEL, Annelies ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Simulation der Flexibilisierung einer KWK-GuD-Anlage durch thermochemische Energiespeicherung* (5. Fachforum Thermische Energiespeicher). Neumarkt i. d. Opf., 01.06.2016
- [19] ANGERER, Michael ; HUTTER, Felix ; KAHLERT, Steffen ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Thermische Pufferspeicher zur Beschleunigung von Anfahrvorgängen in GuD –Anlagen*. In: BECKMANN, Michael (Hrsg.): *Kraftwerkstechnik 2015 : Strategien, Anlagentechnik und Betrieb ; [Beiträge des 47. Kraftwerkstechnischen Kolloquiums vom 13. und 14. Oktober 2015 in Dresden]*. 1. Aufl. Freiberg : SAXONIA, 2015
- [20] ANGERER, Michael ; KAHLERT, Steffen ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Transient simulation and fatigue evaluation of fast gas turbine startups and shutdowns in a combined cycle plant with an innovative thermal buffer storage*. In: *Energy* 130 (2017), S. 246–257
- [21] ANGERER, Michael ; ÖZDIN, Denizhan ; VANDERSICKEL, Annelies ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Flexibilization of Industrial Combined Heat and Power Plants using Thermochemical Energy Storage* (IRES 2017). Düsseldorf, 15.03.2017
- [22] ANGERER, Michael ; SPLIETHOFF, Hartmut: *THERMAL BUFFER STORE FOR ACCELERATING THE START-UP OR STARTING PROCESS IN POWER PLANTS HAVING A WASTE-HEAT STEAM GENERATOR*. TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN, DE. Veröffentlichungsnr. WO/2016/062425
- [23] ANGERER, Michael ; VANDERSICKEL, Annelies: *Thermochemische Speicher zwischen 200 und 600 °C - Forschung an der TUM und Anwendungsmöglichkeiten in der Verfahrenstechnik* (Arbeitsausschusses Thermische Energiespeicherung). Frankfurt, 01.06.2017
- [24] ARJMAND, Mehdi ; LIU, Longcheng ; NERETNIEKS, Ivars: *Exergetic efficiency of high-temperature-lift chemical heat pump (CHP) based on CaO/CO<sub>2</sub> and CaO/H<sub>2</sub>O working pairs*. In: *International Journal of Energy Research* 37 (2013), Nr. 9, S. 1122–1131. URL <http://dx.doi.org/10.1002/er.2918>
- [25] ATKINS, Peter W. ; PAULA, Julio de ; BÄR, Michael: *Physikalische Chemie*. 5. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH Verl., 2013 (Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1)

- [26] AUSFELDER, Florian ; BEILMANN, Christian ; BERTAU, Martin ; BRÄUNINGER, Sigmar ; HEINZEL, Angelika ; HOER, Renate ; KOCH, Wolfram ; MAHLENDORF, Falko ; METZELTHIN, Anja ; PEUCKERT, Marcell ; PLASS, Ludolf ; RÄUCHLE, Konstantin ; REUTER, Martin ; SCHAUB, Georg ; SCHIEBAHN, Sebastian ; SCHWAB, Ekkehard ; SCHÜTH, Ferdi ; STOLTEN, Detlef ; TEBMER, Gisa ; WAGEMANN, Kurt ; ZIEGAHN, Karl-Friedrich: *Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 87 (2015), 1-2, S. 17–89
- [27] AZPIAZU, M. N. ; MORQUILLAS, J. M. ; VAZQUEZ, A.: *Heat recovery from a thermal energy storage based on the Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO cycle*. In: *Applied Thermal Engineering* 23 (2003), Nr. 6, S. 733–741
- [28] BARIN, Ihsan: *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim u.a. : VCH-Verl.-Ges
- [29] BAUER, Candice A. ; WIRTZ, Richard A.: *Thermal characteristics of a compact, passive thermal energy storage device*. In: *ASME-PUBLICATIONS-HTD* (2000), Nr. 336, S. 283–290
- [30] BAUERLE, G. ; CHUNG, D. ; ERVIN, G. ; GUON, J. ; SPRINGER, T.: *Storage of solar energy by inorganic oxide/hydroxides*. 1976
- [31] BECKER, Moritz ; WÜRTH, Manuel ; ANGERER, Michael ; HÄRZSCHEL, Stefan ; GLEIS, Stephan ; VANDERSICKEL, Annelies ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Thermochemical Energy Storage with CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> – Development of a Continuous Fluidized Bed Reactor* (IRES 2018). Düsseldorf, 15.03.2018
- [32] BECKER, Moritz Ignaz: *Thermochemische Energiespeicherung mit Calcium-Oxid und -Hydroxid: Entwicklung eines Reaktorkonzeptes*. Garching, TU München. Dissertation. 2020
- [33] BEER, Josef ; RUKES, Bert ; WINDORFER, Eugen; TIB - Technische Informationsbibliothek Universitätsbibliothek Hannover (Mitarb.); Technische Informationsbibliothek (Mitarb.) : *Optimierung der Wärmeauskopplung aus Großkraftwerken unter Berücksichtigung der zeitlichen Änderungen des Strom- und Wärmebedarfes und unter Einbeziehung von Speichern*
- [34] VDI 6025. 2012. *Betriebswirtschaftliche Berechnungen für Investitionsgüter und Anlagen*
- [35] BIEDERMANN, Franziska ; KOLB, Michael: *Faktenblatt Dampfkessel*. 2014
- [36] BIEGLER, Lorenz T. ; GROSSMANN, Ignacio E.: *Retrospective on optimization*. In: *Computers & Chemical Engineering* 28 (2004), Nr. 8, S. 1169–1192
- [37] BIERWERTH, Walter: *Tabellenbuch Chemietechnik : Daten, Formeln, Normen, vergleichende Betrachtungen aus den Bereichen: allgemeine und technische Mathematik, Physik, Chemie, Verfahrenstechnik, Werkstoffkunde, Prozessleittechnik/MSR-Technik, Arbeitssicherheit*. 10. erweiterte Auflage. Haan-Gruiten : Verlag Europa-Lehrmittel Nourney Vollmer GmbH & Co. KG, 2016 (Europa-Fachbuchreihe für Chemieberufe)
- [38] BLAMEY, J. ; ANTHONY, E. J. ; WANG, J. ; FENNELL, P. S.: *The calcium looping cycle for large-scale CO<sub>2</sub> capture*. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), Nr. 2, S. 260–279. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000574>

- [39] BMWI: *Endenergieverbrauch nach Anwendungsbereich in Deutschland im Jahresvergleich 2008 und 2015*. URL <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/253745/umfrage/entwicklung-des-energieverbrauchs-in-deutschland-nach-anwendungsbereich/> – Überprüfungsdatum 2018-07-20
- [40] BOGDANOVIĆ, Borislav ; REISER, Alexander ; SCHLICHTE, Klaus ; SPLIETHOFF, Bernd ; TESCHE, Bernd: *Thermodynamics and dynamics of the Mg–Fe–H system and its potential for thermochemical thermal energy storage*. In: *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002), Nr. 1, S. 77–89. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838802003080>
- [41] BÖTTGER, Diana: *Energiewirtschaftliche Auswirkungen der Power-to-Heat-Technologie in der Fernwärmeversorgung bei Vermarktung am Day-ahead Spotmarkt und am Regelleistungsmarkt*. Leipzig, Universität Leipzig. Dissertation. 2017. URL <http://ul.qucosa.de/api/qucosa%3A16710/attachment/ATT-0/> – Überprüfungsdatum 2019-06-26
- [42] BÖTTGER, Diana ; GÖTZ, Mario ; THEOFILIDI, Myrto ; BRUCKNER, Thomas: *Control power provision with power-to-heat plants in systems with high shares of renewable energy sources – An illustrative analysis for Germany based on the use of electric boilers in district heating grids*. In: *Energy* 82 (2015), S. 157–167. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544215000419>
- [43] BREITKOPF, A.: *Wärmemarkt in Deutschland*. URL <https://de.statista.com/statistik/studie/id/7308/dokument/waermemarkt-in-deutschland-statista-dossier/> – Überprüfungsdatum 2019-07-08
- [44] BUNDESAMT FÜR WIRTSCHAFT UND AUSFUHRKONTROLLE (Hrsg.): *Monatliche Entwicklung des Grenzübergangspreises*. 2019
- [45] BUNDESNETZAGENTUR: *SMARD : Strommarktdaten*. URL <https://www.smard.de/blueprint/servlet/page/home/46> – Überprüfungsdatum 2017-10-12
- [46] BUNDESNETZAGENTUR ; BUNDESKARTELLAMT: *Monitoringbericht 2018*. URL [https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Downloads/DE/Allgemeines/Bundesnetzagentur/Publikationen/Berichte/2018/Monitoringbericht\\_Energie2018.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](https://www.bundesnetzagentur.de/SharedDocs/Downloads/DE/Allgemeines/Bundesnetzagentur/Publikationen/Berichte/2018/Monitoringbericht_Energie2018.pdf?__blob=publicationFile&v=3) – Überprüfungsdatum 2019-07-08
- [47] BUNDESTAG: *13. Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes* (in Kraft getr. am 21. 7. 2011) (2011-07-21), Nr. 43. URL [https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger\\_BGBI&bk=Bundesanzeiger\\_BGBI&start=//\\*%255B@attr\\_id=%2527bgbl111s1704.pdf%2527%255D#\\_\\_bgbl\\_\\_%2F%2F\\*%25B%40attr\\_id%3D%27bgbl111s1704.pdf%27%25D\\_\\_1483625582321](https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBI&bk=Bundesanzeiger_BGBI&start=//*%255B@attr_id=%2527bgbl111s1704.pdf%2527%255D#__bgbl__%2F%2F*%25B%40attr_id%3D%27bgbl111s1704.pdf%27%25D__1483625582321) – Überprüfungsdatum 2017-01-05
- [48] BUNDESTAG: *Gesetz zur Neuregelung des Rechtsrahmens für die Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien* (in Kraft getr. am 21. 7. 2011) (2011-07-21). URL [https://www.clearingstelle-eeg.de/files/BGBI\\_2011\\_I\\_1634.pdf](https://www.clearingstelle-eeg.de/files/BGBI_2011_I_1634.pdf) – Überprüfungsdatum 2017-01-05
- [49] BURER, Samuel ; LETCHFORD, Adam N.: *Non-convex mixed-integer nonlinear programming: A survey*. In: *Surveys in Operations Research and Management Science* 17 (2012), Nr. 2, S. 97–106

- [50] BUTTLER, A. ; HENTSCHEL, J. ; KAHLERT, S. ; ANGERER, M.: *Statusbericht Flexibilitätsbedarf im Stromsektor*. Garching, 2015
- [51] BUTTLER, Alexander ; DINKEL, Felix ; FRANZ, Simon ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Variability of wind and solar power – An assessment of the current situation in the European Union based on the year 2014*. In: *Energy* 106 (2016), S. 147–161
- [52] CAI, Xiao-Qiang ; LO, Kam-Ming: *Unit commitment by a genetic algorithm*. In: *Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications* 30 (1997), Nr. 7, S. 4289–4299. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0362546X97001284>
- [53] CARRILLO, Alfonso J. ; GONZÁLEZ-AGUILAR, José ; ROMERO, Manuel ; CORONADO, Juan M.: *Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials*. In: *Chemical reviews* 119 (2019), Nr. 7, S. 4777–4816
- [54] CHEN, Xiaoyi ; ZHANG, Zhen ; QI, Chonggang ; LING, Xiang ; PENG, Hao: *State of the art on the high-temperature thermochemical energy storage systems*. In: *Energy Conversion and Management* 177 (2018), S. 792–815. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890418311117>
- [55] CHEN, Zhongxiang ; GRACE, John R. ; JIM LIM, C.: *Limestone particle attrition and size distribution in a small circulating fluidized bed*. In: *Fuel* 87 (2008), Nr. 7, S. 1360–1371
- [56] CHRISTIDIS, Andreas ; KOCH, Christoph ; POTTEL, Lothar ; TSATSARONIS, George: *The contribution of heat storage to the profitable operation of combined heat and power plants in liberalized electricity markets*. In: *Energy* 41 (2012), Nr. 1, S. 75–82
- [57] CHRISTIDIS, Andreas ; KOCH, Christoph ; POTTEL, Lothar ; TSATSARONIS, George: *The contribution of heat storage to the profitable operation of combined heat and power plants in liberalized electricity markets*. In: *Energy* 41 (2012), Nr. 1, S. 75–82. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544211004348>
- [58] CHRISTIDIS, Andreas Christos; Technische Universität Berlin (Mitarb.); TSATSARONIS, George (Mitarb.) : *Thermische Speicher zur Optimierung des Betriebs von Heizkraftwerken in der Fernwärmeversorgung*
- [59] CONNOLLY, D. ; LUND, H. ; MATHIESEN, B. V. ; WERNER, S. ; MÖLLER, B. ; PERSSON, U. ; BOERMANS, T. ; TRIER, D. ; ØSTERGAARD, P. A. ; NIELSEN, S.: *Heat Roadmap Europe : Combining district heating with heat savings to decarbonise the EU energy system*. In: *Energy Policy* 65 (2014), S. 475–489
- [60] COSTA, M. ; BUDDHI, D. ; OLIVA, A.: *Numerical simulation of a latent heat thermal energy storage system with enhanced heat conduction*. In: *Energy Conversion and Management* 39 (1998), 3-4, S. 319–330
- [61] COT-GORES, Jaume ; CASTELL, Albert ; CABEZA, Luisa F.: *Thermochemical energy storage and conversion : A-state-of-the-art review of the experimental research under practical conditions*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), Nr. 7, S. 5207–5224
- [62] CRIADO, Y. A. ; ALONSO, M. ; ABANADES, J. C. ; ANXIONNAZ-MINVIELLE, Z.: *Conceptual process design of a CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> thermochemical energy storage system using fluidized bed reactors*. In: *Applied Thermal Engineering* 73 (2014), Nr. 1, S. 1085–1092. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431114007613>

- [63] CRIADO, Yolanda A. ; ALONSO, Monica ; ABANADES, J. CARLOS.: *Kinetics of the CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> Hydration/Dehydration Reaction for Thermochemical Energy Storage Applications*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), Nr. 32, S. 12594–12601
- [64] CRIADO, Yolanda A. ; ALONSO, Mónica ; ABANADES, J. Carlos: *Enhancement of a CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> based material for thermochemical energy storage*. In: *Solar Energy* 135 (2016), S. 800–809
- [65] CRIADO, Yolanda A. ; HUILLE, Arthur ; ROUGÉ, Sylvie ; ABANADES, J. Carlos: *Experimental investigation and model validation of a CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> fluidized bed reactor for thermochemical energy storage applications*. In: *Chemical Engineering Journal* 313 (2017), S. 1194–1205
- [66] DEUTSCHE EMISSIONSHANDELSSTELLE: *Emissionshandelspflichtige Anlagen in Deutschland 2014 (Stand 04.05.2015)*. 04.05.2015
- [67] DEUTSCHE ENERGIE-AGENTUR GMBH (dena) (Hrsg.): *dena-Leitstudie Integrierte Energiewende*. Berlin, 2018
- [68] DIETZ, Stephan: *Wärmeübergang in blasenbildenden Wirbelschichten*. Erlangen, Universität Erlangen-Nürnberg. Dissertation. 1994
- [69] DINÇER, İbrahim ; ROSEN, Marc A.: *Thermal energy storage : Systems and applications*. 2nd ed. Hoboken, N.J : Wiley, 2011
- [70] DJUKOW, Michael: *Entwicklung eines Modells zur Wirtschaftlichkeitsanalyse eines thermochemischen Speichers in einer KWK-Anlage*. Garching, TU München. Semesterarbeit. 2016
- [71] DLR: *TCS Power - thermochemical energy storage*. URL <http://www.tcs-power.eu/home.html> – Überprüfungsdatum 2019-08-12
- [72] DOLEZAL, Richard: *Kombinierte Gas- und Dampfkraftwerke : Mit 11 Tabellen*. Berlin u.a. : Springer, 2001
- [73] DOLEŽAL, Richard: *Vorgänge beim Anfahren eines Dampferzeugers*. Essen : Vulkan-Verl., 1977
- [74] DROSTE-FRANKE, Bert ; PAAL, Boris P. ; REHTANZ, Christian ; SAUER, Dirk Uwe ; SCHNEIDER, Jens-Peter ; SCHREURS, Miranda ; ZIESEMER, Thomas: *Balancing Renewable Electricity : Energy Storage, Demand Side Management, and Network Extension from an Interdisciplinary Perspective*. 2012. Aufl. Heidelberg : Springer, 2012 (Ethics of Science and Technology Assessment, Schriftenreihe der Europäischen Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH 40)
- [75] DUBOIS, Roland: *Optimale Tageseinsatzplanung von Kraft-Wärme-Kopplungs-Systemen unter Berücksichtigung von Kurzzeitwärmespeichern*. Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 1986. Als Ms. gedr. Düsseldorf : VDI-Verl., 1986 (Fortschritt-Berichte VDI Reihe 6 194)
- [76] DUDEK, Grzegorz: *Genetic algorithm with binary representation of generating unit start-up and shut-down times for the unit commitment problem*. In: *Expert Systems with*

- Applications* 40 (2013), Nr. 15, S. 6080–6086. URL  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957417413002960>
- [77] ECK, Markus: *Thermal Storage for STE Plants* (3rd SFERA Summer School). Almeria, 28.06.2012. URL [http://sfera.sollab.eu/downloads/Schools/Markus\\_Eck\\_Presentation.pdf](http://sfera.sollab.eu/downloads/Schools/Markus_Eck_Presentation.pdf) – Überprüfungsdatum 2018-09-04
- [78] EEX: *EEX European Commission Allowance*. URL  
<https://www.eex.com/de/marktdaten/erdgas/spotmarkt/daily-reference-price> – Überprüfungsdatum 2017-01-09
- [79] EEX: *EUA Primary Market Auction Report – History*. URL  
<https://www.eex.com/en/market-data/environmental-markets/auction-market/european-emission-allowances-auction/european-emission-allowances-auction-download> – Überprüfungsdatum 2019-07-20
- [80] EEX: *Natural Gas Daily Reference Price PEGAS*. URL  
<https://www.eex.com/de/marktdaten/erdgas/spotmarkt/daily-reference-price> – Überprüfungsdatum 2017-01-05
- [81] EFFENBERGER, Helmut: *Dampferzeugung*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2000 (VDI-Buch)
- [82] EGOLF, Peter W. ; KAUFFELD, Michael: *From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications*. In: *International Journal of Refrigeration* 28 (2005), Nr. 1, S. 4–12
- [83] ELMESS THERMOSYSTEMTECHNIK GMBH & CO. KG; Jürgen Dobeck (Mitarb.): *Angebot Flanschheizkörper HG-200*. 2017
- [84] EMD INTERNATIONAL A/S: *energy-PRO*. URL <https://www.emd.dk/energypro/> – Überprüfungsdatum 2019-06-27
- [85] ENBW AG: *Rheinhafen-Dampfkraftwerk Karlsruhe*. URL  
<https://www.enbw.com/unternehmen/konzern/energieerzeugung/neubau-und-projekte/rheinhafen-dampfkraftwerk-karlsruhe/> – Überprüfungsdatum 2018-10-16
- [86] ENGEL, Thomas ; REID, Philip J.: *Physikalische Chemie*. [Bafög-Ausg.]. München : Pearson Studium, 2009 (bs chemie)
- [87] ENTSO-E: *Entso-E Transparency Platform : Actual generation production per type*. URL  
<https://transparency.entsoe.eu/> – Überprüfungsdatum 2019-10-05
- [88] ERGUN, Sabri: *Fluid flow through packed columns*. In: *Chemical Engineering Progress* 48 (1952), Nr. 2, S. 89–94. URL <http://dns2.asia.edu.tw/~ysho/YSHO-English/1000%20CE/PDF/Che%20Eng%20Pro48,%2089.pdf> – Überprüfungsdatum 2019-09-19
- [89] ERVIN, Guy: *Solar heat storage using chemical reactions*. In: *Journal of Solid State Chemistry* 22 (1977), Nr. 1, S. 51–61
- [90] EUROPÄISCHE KOMMISSION: *Strompreise nach Art des Benutzers*. URL  
<https://ec.europa.eu/eurostat/tgm/refreshTableAction.do?tab=table&plugin=1&pcode=ten00117&language=de> – Überprüfungsdatum 2019-07-08

- [91] EUROPÄISCHE KOMMISSION (Hrsg.): *Final Report Summary - STORRE (High temperature thermal energy Storage by Reversible thermochemical Reaction)*. 2017
- [92] FANG, Guiyin ; LI, Hui ; YANG, Fan ; LIU, Xu ; WU, Shuangmao: *Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage*. In: *Chemical Engineering Journal* 153 (2009), 1-3, S. 217–221
- [93] FARID, Mohammed M. ; KHUDHAIR, Amar M. ; RAZACK, Siddique Ali K. ; AL-HALLAJ, Said: *A review on phase change energy storage : Materials and applications*. In: *Energy Conversion and Management* 45 (2004), 9-10, S. 1597–1615
- [94] FISCH, Norbert: *Wärmespeicher*. 5. Aufl. Köln : Beuth, 2012 (BINE-Informationspaket)
- [95] FLEGGAS, S. ; BIRKELBACH, F. ; WINTER, F. ; FREIBERGER, N. ; WERNER, A.: *Fluidized bed reactors for solid-gas thermochemical energy storage concepts - Modelling and process limitations*. In: *Energy* 143 (2018), S. 615–623
- [96] FUJII, I. ; TSUCHIYA, K. ; HIGANO, M. ; YAMADA, J.: *Studies of an energy storage system by use of the reversible chemical reaction :  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$* . In: *Solar Energy* 34 (1985), 4-5, S. 367–377
- [97] GAMM, Michael von: *Design eines thermischen Salzspeichers zur Mindestlastabsenkung konventioneller Kraftwerke*. Garching, TU München. Masterarbeit. 2014
- [98] GAMS SOFTWARE GMBH: *GAMS*. URL <https://www.gams.com/> – Überprüfungsdatum 2019-06-21
- [99] GELDART, D.: *Types of gas fluidization*. In: *Powder Technology* 7 (1973), Nr. 5, S. 285–292. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591073800373>
- [100] GENERAL ATOMICS: *Thermochemical heat storage for concentrated solar power plants : Thermochemical system reactor design for thermal energy storage*. Phase II final report. 2011
- [101] GESA BACKOFEN: *Entwicklung eines Konzeptes zur Prozesswärmeversorgung einer Industrieanlage mit Überschussstrom und thermochemischer Energiespeicherung*. Garching, TU München. Forschungspraktikum. 2017
- [102] GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN: *VDI-Wärmeatlas : Mit 320 Tabellen*. 11., bearb. und erw. Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2013 (VDI-Buch)
- [103] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (in Kraft getr. am 29. 3. 2000). EEG 2000. In: *Bundesgesetzblatt*, 2000
- [104] GFAI TECH GMBH: *TOP-Energy : Analysis and Optimization of Energy Systems*. URL <https://www.top-energy.de/> – Überprüfungsdatum 2019-06-27
- [105] GIL, Antoni ; MEDRANO, Marc ; MARTORELL, Ingrid ; LÁZARO, Ana ; DOLADO, Pablo ; ZALBA, Belén ; CABEZA, Luisa F.: *State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), Nr. 1, S. 31–55
- [106] GLATZMAIER, G.: *Developing a Cost Model and Methodology to Estimate Capital Costs for Thermal Energy Storage*. 2011

- [107] GLEIS, Stephan: *Reaktionsthermodynamische Grundlagen für Energiesysteme*. München, TU München. Skriptum zur Vorlesung. 2012
- [108] GLEIS, Stephan ; VANDERSICKEL, Annelies ; ANGERER, Michael ; BECKER, Moritz ; HÄRZSCHEL, Stefan ; OSTERMEIER, Peter ; WÜRTH, Manuel: *Thermochemischer Energiespeicher für thermische Kraftwerke und industrielle Wärme : Abschlussbericht : Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2014-30.06.2018*. [München], 2018
- [109] GOLLSCH, M. ; SCHMIDT, M. ; BÜRGER, I. ; LINDER, M. ; AFFLERBACH, S. ; GÖRTZ, B. ; TRETTIN, R. ; AFFLERBACH, K. ; GIPPERICH, A. ; HEIN, D. ; HOLTHAUS, P. ; KAPPES, M. ; KRUMM, W.: *BERTI "Bewegtes Reaktionsbett zur thermochemischen Energiespeicherung" : Abschlussbericht im Rahmen der gemeinsamen Initiative "Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet von Energiespeichertechnologien" : Projektlaufzeit: 01.10.2013 bis 31.12.2017*. Stuttgart, 2018
- [110] GRIMM, Vanessa: *Einbindung von Speichern für erneuerbare Energien in die Kraftwerkseinsatzplanung – Einfluss auf die Strompreise der Spitzenlast*. Dissertation. Bochum, 2007
- [111] GROB, Sebastian: *Untersuchung der Speicherfähigkeit von Fernwärmenetzen und deren Auswirkungen auf die Einsatzplanung von Wärmeerzeugern*. Zugl.: Dresden, Techn. Univ., Diss., 2012. Dresden : Vogt, 2013 (Beiträge aus den Ingenieurwissenschaften)
- [112] GROB, Sebastian ; GNÜCHTEL, Stefan: *FreeOpt - Ein freies Optimierungstool zur Erhöhung der wirtschaftlichen Effizienz von Fernwärmesystemen*. URL [https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/iet/gewv/ressourcen/dateien/veroefftlig/mldh\\_tt4.pdf?lang=de](https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/iet/gewv/ressourcen/dateien/veroefftlig/mldh_tt4.pdf?lang=de) – Überprüfungsdatum 2019-06-29
- [113] GROSSKRAFTWERK MANNHEIM AG: *Block 9 - Von der Planung bis zur Inbetriebnahme*. URL [https://www.gkm.de/gkm\\_flipbook/block9/](https://www.gkm.de/gkm_flipbook/block9/) – Überprüfungsdatum 2018-10-16
- [114] GROTE, Karl-Heinrich ; FELDHUSEN, Jörg: *Dubbel : Taschenbuch für den Maschinenbau*. 24., aktualisierte Aufl. Berlin : Springer Vieweg, 2014
- [115] GUROBI GMBH: *Gurobi Optimization*. URL <http://www.gurobi.com/company/about-gurobi> – Überprüfungsdatum 2019-06-22
- [116] HAIDER, M. ; SCHWAIGER, K. ; HOLZLEITHNER, F. ; EISL, R.: *A Comparison between Passive Regenerative and Active Fluidized Bed Thermal Energy Storage Systems*. In: *Journal of Physics: Conference Series* 395 (2012), Nr. 1, S. 12053. URL <http://stacks.iop.org/1742-6596/395/i=1/a=012053>
- [117] HALSTEAD, P. E. ; MOORE, A. E.: 769. *The thermal dissociation of calcium hydroxide*. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1957), S. 3873
- [118] HARALD MEHLING ; PETER SCHLOSSIG ; DOREEN KATZ: *Latentwärmespeicher in Gebäuden : Wärme und Kälte bedarfsgerecht speichern*. BINE themeninfo I/2009. Karlsruhe, 2009
- [119] HARTMAN, M. ; TRNKA, O. ; VESELÝ, V.: *Thermal dehydration of magnesium hydroxide and sintering of nascent magnesium oxide*. In: *AIChE Journal* 40 (1994), Nr. 3, S. 536–542

- [120] HÄRZSCHEL, Stefan: *TITEL NOCH EINFÜGEN*. München, TU München. Dissertation. in Bearbeitung
- [121] HÄRZSCHEL, Stefan: *Thermochemische Speichermaterialien auf Basis von Metallhydroxiden – Möglichkeiten zur Einflussnahme mittels Dotierungen : Vortrag beim 5. Projekttreffen TcET*. München, 2015
- [122] HÄRZSCHEL, Stefan ; BECKER, Moritz ; ANGERER, Michael: *Revision of the CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> kinetics for thermochemical energy storage - an application oriented approach* (In Vorbereitung)
- [123] HAUER, Andreas ; ECKL, Dietmar: *Waste heat utilization at a hot blast cupola of an iron foundry* (IRES 2016). Düsseldorf, 2016
- [124] HAUER, Andreas ; GLÄSER, Roger: *Thermochemische Sorptionsspeicher: Potential und Grenzen neuer Materialien und Prozesse*. URL [http://iptc2019.eu/events\\_media/Downloads\\_Bearbeiter/Kolloquien/GI%C3%A4ser\\_Hauer\\_01\\_12\\_2011-p-3664.pdf](http://iptc2019.eu/events_media/Downloads_Bearbeiter/Kolloquien/GI%C3%A4ser_Hauer_01_12_2011-p-3664.pdf) – Überprüfungsdatum 2019-07-20
- [125] HAUER, Andreas ; HIEBLER, Stefan ; REUß, Manfred: *Wärmespeicher*. 5., vollständig überarbeitete Auflage. Stuttgart : Fraunhofer IRB Verlag, 2013 (BINE-Fachbuch / BINE Informationsdienst, FIZ Karlsruhe)
- [126] HEILIGENSTAEDT, Werner: *Regeneratoren Rekuperatoren, Winderhitzer : Die Wärmerückgewinnung in Industriellen Ofenanlagen*. Berlin, Heidelberg, s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 1931
- [127] HENTSCHEL, Julia: *Verbesserte Regelstrategie zur Optimierung der Lastdynamik von Kohlekraftwerken*. Garching, TU München. Dissertation. 2020
- [128] HENTSCHEL, Julia ; BABIĆ, Uglješ a ; SPLIETHOFF, Hartmut: *A parametric approach for the valuation of power plant flexibility options*. In: *Energy Reports* 2 (2016), S. 40–47
- [129] HENTSCHEL, Julia ; ZINDLER, Henning ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Modelling and transient simulation of a supercritical coal-fired power plant : Dynamic response to extended secondary control power output*. In: *Energy* (2017)
- [130] HERRMANN, A. ; HÜNING, H. ; SCHURICHT, W.: *Methode zur Bestimmung des optimalen Einsatzes von Elementen eines Fernwärmesystemes mit Mengenregelung*. Dresden, TU Dresden. Dissertation. 1978
- [131] HERRMANN, Ulf ; KELLY, Bruce ; PRICE, Henry: *Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants*. In: *Energy* 29 (2004), 5-6, S. 883–893
- [132] HERTWIG, Klaus ; MARTENS, Lothar: *Chemische Verfahrenstechnik : Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. 2., überarb. Aufl. München : Oldenbourg, 2012 (Technik 10-2012)
- [133] HEYDE, Michael von der: *Kurzbeschreibung des Forschungsprojektes Future Energy Solution (FES)*. URL <https://www.tuhh.de/t3resources/tt/pdf/mitarbeiter/heyde/ProjektbeschreibungFES.pdf> – Überprüfungsdatum 2018-09-08
- [134] HIRSCHBERG, Hans Günther: *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau : Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit*. Berlin, Heidelberg, s.l. : Springer Berlin Heidelberg, 1999

- [135] HOEHNE, Olaf ; LECHNER, Stefan ; SCHREIBER, Matthias ; KRAUTZ, Hans Joachim: *Drying of Lignite in a Pressurized Steam Fluidized Bed - Theory and Experiments*. In: *Drying Technology* 28 (2009), Nr. 1, S. 5–19
- [136] HOFBAUER, Walter: *Wirbelschichttechnik : Skriptum zur Vorlesung*. Wien, 2010
- [137] HUGGINS, Robert A.: *Energy storage*. New York, NY : Springer, 2010
- [138] IBM DEUTSCHLAND GMBH: *CPLEX Optimizer*. URL <https://www.ibm.com/de-de/analytics/cplex-optimizer> – Überprüfungsdatum 2019-06-22
- [139] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (Hrsg.): *APPLICATIONS OF THERMAL ENERGY STORAGE IN THE ENERGY TRANSITION : BENCHMARKS AND DEVELOPMENTS*. Public Report of IEA ECES Annex 30. 2018
- [140] ISHITOBI, Hirokazu ; URUMA, Keirei ; TAKEUCHI, Masato ; RYU, Junichi ; KATO, Yukitaka: *Dehydration and hydration behavior of metal-salt-modified materials for chemical heat pumps*. In: *Applied Thermal Engineering* 50 (2013), Nr. 2, S. 1639–1644
- [141] ISMAIL, K.A.R ; ALVES, C.L.F ; MODESTO, M. S.: *Numerical and experimental study on the solidification of PCM around a vertical axially finned isothermal cylinder*. In: *Applied Thermal Engineering* 21 (2001), Nr. 1, S. 53–77
- [142] IZQUIERDO-BARRIENTOS, M. A. ; SOBRINO, C. ; ALMENDROS-IBÁÑEZ, J. A.: *Thermal energy storage in a fluidized bed of PCM*. In: *Chemical Engineering Journal* 230 (2013), S. 573–583
- [143] JOHNSON, M. ; DENGEL, A. ; HACHMANN, B. ; VOGEL, J. ; SEITZ, M. ; HEMPEL, M. ; FISS, M.: *Integration eines Latentwärmespeichers im Heizkraftwerk Wellesweiler*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 88 (2016), Nr. 9, S. 1265
- [144] KAHLERT, Steffen: *Analyse der Lastflexibilität von industriellen KWK-GuD-Kraftwerken*. 1. Auflage. München : Verlag Dr. Hut, 2017 (Forschungsschriften des Lehrstuhls für Energiesysteme)
- [145] KALLRATH, Josef: *Gemischt-ganzzahlige Optimierung : Modellierung in der Praxis ; mit Fallstudien aus Chemie, Energiewirtschaft, Papierindustrie, Metallgewerbe, Produktion und Logistik*. 2., überarb. und erw. Aufl. Wiesbaden : Springer Spektrum, 2013 (Lehrbuch)
- [146] KAMIMOTO, M. ; ABE, Y. ; KANARI, K. ; TAKAHASHI, Y. ; TANI, T. ; OZAWA, T.: *Latent Thermal Storage Unit Using Form-Stable High Density Polyethylene; Part II: Numerical Analysis of Heat Transfer*. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 108 (1986), Nr. 4, S. 290
- [147] KANZAWA, A. ; ARAI, Y.: *Thermal energy storage by the chemical reaction augmentation of heat transfer and thermal decomposition in the CaOCa(OH)<sub>2</sub> powder*. In: *Solar Energy* 27 (1981), Nr. 4, S. 289–294
- [148] KATO, Y. ; TAKAHASHI, F. ; WATANABE, A. ; YOSHIZAWA, Y.: *Thermal Performance of a Packed Bed Reactor of a Chemical Heat Pump for Cogeneration*. In: *Chemical Engineering Research and Design* 78 (2000), Nr. 5, S. 745–748. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876200719496>

- [149] KATO, Yukitaka ; HARADA, Naozumi ; YOSHIZAWA, Yoshio: *Kinetic feasibility of a chemical heat pump for heat utilization of high-temperature processes*. In: *Applied Thermal Engineering* 19 (1999), Nr. 3, S. 239–254
- [150] KATO, Yukitaka ; YAMASHITA, Norimichi ; KOBAYASHI, Kei ; YOSHIZAWA, Yoshio.: *Kinetic study of the hydration of magnesium oxide for a chemical heat pump*. In: *Applied Thermal Engineering* 16 (1996), Nr. 11, S. 853–862
- [151] KEHLHOFER, Rolf: *Combined-cycle gas & steam turbine power plants*. 3. ed. Tulsa, Okla. : PennWell, 2009
- [152] KERSKES, Henner ; BERTSCH, Florian ; METTE, Barbara ; WÖRNER, Antje ; SCHAUBE, Franziska: *Thermochemische Energiespeicher*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), Nr. 11, S. 2014–2026
- [153] KOPISKE, Jakob ; SPIEKER, Seastian ; TSATSARONIS, George: *Value of power plant flexibility in power systems with high shares of variable renewables: A scenario outlook for Germany 2035*. In: *Energy* 137 (2017), S. 823–833
- [154] KORBINIAN GERNT: *Erstellen eines transienten Wirbelschichtmodells in Matlab*. Garching, TU München. Semesterarbeit. 2018
- [155] KUNII, Daizo ; LEVENSPIEL, Octave: *Fluidization engineering*. 2. edition : Butterworth-Heinemann, 1991 (Butterworth-Heinemann Series in chemical engineering)
- [156] LANE, George A. ; SHAMSUNDAR, N.: *Solar Heat Storage: Latent Heat Materials, Vol. I: Background and Scientific Principles*. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 105 (1983), Nr. 4, S. 467
- [157] LEE, Sang Kwun ; JIANG, Xiaolin ; KEENER, Tim C. ; KHANG, Soon J.: *Attrition of lime sorbents during fluidization in a circulating fluidized bed absorber*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993), Nr. 11, S. 2758–2766
- [158] LEHMANN, Bernhard: *Die Pufferspeicherung thermischer Energie mittels der Wärmetönung des Systems Calciumoxid/Calciumhydroxid*. Karlsruhe, Kernforschungszentrum Karlsruhe. Dissertation. 1986
- [159] LIN, Shiyong ; WANG, Yin ; SUZUKI, Yoshiizo.: *High-Temperature CaO Hydration/Ca(OH)<sub>2</sub> Decomposition over a Multitude of Cycles*. In: *Energy & Fuels* 23 (2009), Nr. 6, S. 2855–2861
- [160] LINDER, M. ; ROBkopf, Chr. ; SCHMIDT, M. ; WÖRNER, A.: *Thermochemical Energy Storage in kW-scale based on CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>*. In: *Energy Procedia* 49 (2014), S. 888–897
- [161] LORENTZEN, P.: *Das neue Heizkraftwerk der Energieversorgung Ofenbach AG*. In: *Fernwärme International* 15 (1986), Nr. 2, S. 71–75
- [162] LORENTZEN, P.: *Einsatz von Wärmespeichern in Fernwärmenetzen*. In: *Fernwärme International* 22 (1993), Nr. 3, S. 75–82
- [163] LUND, Henrik ; ØSTERGAARD, Poul Alberg ; CONNOLLY, David ; RIDJAN, Iva ; MATHIESEN, Brian Vad ; HVELPLUND, Frede ; THELLUFSEN, Jakob Zinck ; SORKNÆS, Peter: *Energy Storage and Smart Energy Systems*. 3-14 Pages / *International Journal of Sustainable Energy Planning and Management*, Vol 11 (2016) (2016)

- [164] MANTAWY, A. H.: *A genetic algorithm solution to a new fuzzy unit commitment model*. In: *Electric Power Systems Research* 72 (2004), Nr. 2, S. 171–178
- [165] MARBUN, Bonar: *Kinetik der Hydratation von MgO und CaO*. TU Clausthal. Dissertation. 2006. URL [https://dokumente.ub.tu-clausthal.de/receive/import\\_mods\\_00000559](https://dokumente.ub.tu-clausthal.de/receive/import_mods_00000559) – Überprüfungsdatum 2019-08-18
- [166] MARTINS, Matthieu ; VILLALOBOS, Uver ; DELCLOS, Thomas ; ARMSTRONG, Peter ; BERGAN, Pal G. ; CALVET, Nicolas: *New Concentrating Solar Power Facility for Testing High Temperature Concrete Thermal Energy Storage*. In: *Energy Procedia* 75 (2015), S. 2144–2149
- [167] MATHIESEN, B. V. ; LUND, H. ; CONNOLLY, D. ; WENZEL, H. ; ØSTERGAARD, P. A. ; MÖLLER, B. ; NIELSEN, S. ; RIDJAN, I. ; KARNØE, P. ; SPERLING, K. ; HVELPLUND, F. K.: *Smart Energy Systems for coherent 100% renewable energy and transport solutions*. In: *Applied Energy* 145 (2015), S. 139–154
- [168] MEDRANO, Marc ; GIL, Antoni ; MARTORELL, Ingrid ; POTAU, Xavi ; CABEZA, Luisa F.: *State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2—Case studies*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), Nr. 1, S. 56–72
- [169] MIEHLING, Sebastian: *Stündlich Aufgelöste CO<sub>2</sub>-Emissionen der deutschen Stromerzeugung 2017 : Interner Datensatz*. 2019
- [170] MODI, Anish ; PÉREZ-SEGARRA, Carlos David: *Thermocline thermal storage systems for concentrated solar power plants: One-dimensional numerical model and comparative analysis*. In: *Solar Energy* 100 (2014), S. 84–93
- [171] MOLERUS, O. ; WIRTH, K.-E.: *Heat Transfer in Fluidized Beds*. Dordrecht : Springer, 1997 (Powder Technology Series 11)
- [172] MOLLENHAUER, Eike ; CHRISTIDIS, Andreas ; TSATSARONIS, George: *Evaluation of an energy- and exergy-based generic modeling approach of combined heat and power plants*. In: *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 7 (2016), Nr. 2, S. 167–176
- [173] MOLLENHAUER, Eike ; CHRISTIDIS, Andreas ; TSATSARONIS, George: *Increasing the Flexibility of Combined Heat and Power Plants With Heat Pumps and Thermal Energy Storage*. In: *Journal of Energy Resources Technology* 140 (2018), Nr. 2, S. 20907
- [174] MÜLLER-ERLWEIN, Erwin: *Chemische Reaktionstechnik*. 3., überarb. Aufl. Wiesbaden : Springer Spektrum, 2015 (Chemie in der Praxis)
- [175] MVV ENERGIE: *Neuer Fernwärmespeicher wird ins Netz eingebunden*. 19.07.2013. URL [https://www.mvv-energie.de/de/journalisten/presseportal\\_detailseite.jsp?pid=37933](https://www.mvv-energie.de/de/journalisten/presseportal_detailseite.jsp?pid=37933) – Überprüfungsdatum 2017-01-05
- [176] NAGEL, T. ; SHAO, H. ; ROBkopf, C. ; LINDER, M. ; WÖRNER, A. ; KOLDITZ, O.: *The influence of gas–solid reaction kinetics in models of thermochemical heat storage under monotonic and cyclic loading*. In: *Applied Energy* 136 (2014), S. 289–302
- [177] NAHDI, Kais ; ROUQUEROL, Françoise ; TRABELSI AYADI, Malika: *Mg(OH)<sub>2</sub> dehydroxylation: A kinetic study by controlled rate thermal analysis (CRTA)*. In: *E-MRS*

- symposium N and R* 11 (2009), Nr. 5, S. 1028–1034. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255809000521>
- [178] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY: *NIST Chemistry WebBook : NIST Standard Reference Database*. URL <http://webbook.nist.gov/chemistry/> – Überprüfungsdatum 2017-01-05
- [179] N-ERGIE: *Wärmespeicher der N-ERGIE erfüllt die Erwartungen*. 09.03.2016. URL <https://www.n-ergie.de/header/presse/mitteilungen/waermespeicher-der-n-ergie-erfuellt-die-erwartungen-.html> – Überprüfungsdatum 2017-01-05
- [180] NEUPERT, Ulrik: *Energiespeicher : Technische Grundlagen und energiewirtschaftliches Potenzial*. Stuttgart : Fraunhofer-IRB-Verl., 2009
- [181] OEHSEN, Amany von: *Entwicklung und Anwendung einer Kraftwerks- und Speichereinsatzoptimierung für die Untersuchung von Energieversorgungsszenarien mit hohem Anteil erneuerbarer Energien in Deutschland*. Kassel, Universität Kassel. Dissertation. URL <https://kobra.uni-kassel.de/bitstream/123456789/2013050742706/5/DissertationAmanyVonOehsen.pdf>
- [182] OSTERMEIER, P. ; VANDERSICKEL, A. ; BECKER, M. ; GLEIS, S. ; SPLIETHOFF, H.: Hydrodynamics and heat transfer around a horizontal tube immersed in a Geldart B bubbling fluidized bed. In: Wessex Institute (Hrsg.): *9th INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTATIONAL & EXPERIMENTAL METHODS IN MULTIPHASE & COMPLEX FLOW*, 2017
- [183] OSTERMEIER, Peter ; DAWO, Fabian ; VANDERSICKEL, Annelies ; GLEIS, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Numerical calculation of wall-to-bed heat transfer coefficients in Geldart B bubbling fluidized beds with immersed horizontal tubes*. In: *Powder Technology* 333 (2018), S. 193–208
- [184] OSTERMEIER, Peter ; DEYOUNG, Stefan ; VANDERSICKEL, Annelies ; GLEIS, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Comprehensive investigation and comparison of TFM, DenseDPM and CFD-DEM for dense fluidized beds*. In: *Chemical Engineering Science* 196 (2019), S. 291–309
- [185] OSTERMEIER, Peter ; VANDERSICKEL, Annelies ; BECKER, Moritz ; GLEIS, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Hydrodynamics and heat transfer around a horizontal tube immersed in a Geldart b bubbling fluidized bed*. In: *International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements* 6 (2018), Nr. 1, S. 71–85
- [186] OSTERMEIER, Peter ; VANDERSICKEL, Annelies ; GLEIS, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Three dimensional multi fluid modeling of Geldart B bubbling fluidized bed with complex inlet geometries*. In: *Powder Technology* 312 (2017), S. 89–102
- [187] OSTERMEIER, Peter ; VANDERSICKEL, Annelies ; GLEIS, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Numerical Approaches for Modeling Gas–Solid Fluidized Bed Reactors: Comparison of Models and Application to Different Technical Problems*. In: *Journal of Energy Resources Technology* 141 (2019), Nr. 7, S. 70707
- [188] ÖZDIN, Denizhan: *Weiterentwicklung eines Modells zur Analyse eines thermochemischen Wirbelschichtspeichers in einer KWK-Anlage*. Garching, TU München. Semesterarbeit. 2017

- [189] PAN, Z. H. ; ZHAO, C. Y.: *Gas–solid thermochemical heat storage reactors for high-temperature applications*. In: *Energy* 130 (2017), S. 155–173
- [190] PAN, Zhihao ; ZHAO, C. Y.: *Dehydration/hydration of MgO/H<sub>2</sub>O chemical thermal storage system*. In: *Energy* 82 (2015), S. 611–618. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544215000948>
- [191] PARDO, P. ; ANXIONNAZ-MINVIELLE, Z. ; ROUGÉ, S. ; COGNET, P. ; CABASSUD, M.: *Ca(OH)<sub>2</sub>/CaO reversible reaction in a fluidized bed reactor for thermochemical heat storage*. In: *Solar Energy* 107 (2014), Nr. 0, S. 605–616. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X14002989>
- [192] PARDO, P. ; DEYDIER, A. ; ANXIONNAZ-MINVIELLE, Z. ; ROUGÉ, S. ; CABASSUD, M. ; COGNET, P.: *A review on high temperature thermochemical heat energy storage*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), Nr. 0, S. 591–610. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032113008289>
- [193] PARDO, Pierre: *Développement d'un procédé de stockage d'énergie thermique haute température par voie thermochimique*. Dissertation. 2013
- [194] PILI, Roberto: *Simulation of the Integration of Thermochemical Storages for Part Load Reduction in Different Types of Thermal Power Plants*. Garching, TU München. Research Internship. 2015
- [195] PINCEMIN, S. ; OLIVES, R. ; PY, X. ; CHRIST, M.: *Highly conductive composites made of phase change materials and graphite for thermal storage*. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), Nr. 6, S. 603–613
- [196] POBLOTZKI, Luis: *Weiterentwicklung eines Konzeptes zur Mindestlastabsenkung eines Steinkohlekraftwerks durch thermochemische Energiespeicherung*. Garching, TU München. Bachelorarbeit. 2017
- [197] PRIETO, Cristina ; COOPER, Patrick ; FERNÁNDEZ, A. Inés ; CABEZA, Luisa F.: *Review of technology : Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60 (2016), S. 909–929
- [198] PROCOM GMBH: *BoFiT Optimierung*. URL <https://procom-energy.de/produkte/bofit-optimierung/> – Überprüfungsdatum 27,06,2019
- [199] RICHTER, Marcel ; OELJEKLAUS, Gerd ; GÖRNER, Klaus: *Improving the load flexibility of coal-fired power plants by the integration of a thermal energy storage*. In: *Applied Energy* 236 (2019), S. 607–621. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261918318142>
- [200] ROSEMARY, J. K. ; BAUERLE, G. L. ; SPRINGER, T. H.: *Solar Energy Storage Using Reversible Hydration-Dehydration of CaO-Ca(OH)<sub>2</sub>*. In: *Journal of Energy* 3 (1979), Nr. 6, S. 321–322
- [201] ROBKOPEF, C. ; AFFLERBACH, S. ; SCHMIDT, M. ; GÖRTZ, B. ; KOWALD, T. ; LINDER, M. ; TRETTIN, R.: *Investigations of nano coated calcium hydroxide cycled in a thermochemical heat storage*. In: *Energy Conversion and Management* 97 (2015), S. 94–102

- [202] ROBKOPF, Christian: *Entwicklung eines Reaktorkonzepts mit bewegtem Reaktionsbett für thermochemische Energiespeicher*. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2015. München : Verl. Dr. Hut, 2015 (Verfahrenstechnik)
- [203] ROUGÉ, Sylvie ; A. CRIADO, Yolanda ; SORIANO, Olivier ; ABANADES, J. Carlos: *Continuous CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> Fluidized Bed Reactor for Energy Storage : First Experimental Results and Reactor Model Validation*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (2017), Nr. 4, S. 844–852
- [204] RUMMICH, Erich: *Energiespeicher : Grundlagen, Komponenten, Systeme und Anwendungen : mit 94 Bildern und 22 Tabellen*. 2. Auflage. Renningen : expert verlag, 2015
- [205] RWE POWER AG (Hrsg.): *Die WTA Technik*. Essen, Köln, 2009
- [206] SAKELLARIOU, Kyriaki G. ; CRIADO, Yolanda A. ; TSONGIDIS, Nikolaos I. ; KARAGIANNAKIS, George ; KONSTANDOPOULOS, Athanasios G.: *Multi-cyclic evaluation of composite CaO-based structured bodies for thermochemical heat storage via the CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> reaction scheme*. In: *Solar Energy* 146 (2017), S. 65–78
- [207] SAKELLARIOU, Kyriaki G. ; CRIADO, Yolanda A. ; TSONGIDIS, Nikolaos I. ; KARAGIANNAKIS, George ; KONSTANDOPOULOS, Athanasios G.: *Multi-cyclic evaluation of composite CaO-based structured bodies for thermochemical heat storage via the CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> reaction scheme*. In: *Solar Energy* 146 (2017), S. 65–78. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X17301068>
- [208] SAKELLARIOU, Kyriaki G. ; KARAGIANNAKIS, George ; CRIADO, Yolanda A. ; KONSTANDOPOULOS, Athanasios G.: *Calcium oxide based materials for thermochemical heat storage in concentrated solar power plants*. In: *Solar Energy* 122 (2015), S. 215–230
- [209] SAMMS, J. A. C. ; EVANS, B. E.: *Thermal dissociation of Ca(OH)<sub>2</sub> at elevated pressures*. In: *Journal of Applied Chemistry* 18 (1968), Nr. 1, S. 5–8
- [210] SATTLER, Christian ; WÖRNER, Antje: *Thermochemical Energy Storage : Overview on German, and European R&D Programs and the work carried out at the German Aerospace Center DLR*. URL [https://elib.dlr.de/80545/1/2013\\_01\\_08\\_Solar\\_Thermochemical\\_Storage\\_final.pdf](https://elib.dlr.de/80545/1/2013_01_08_Solar_Thermochemical_Storage_final.pdf) – Überprüfungsdatum 2019-07-20
- [211] SAUER, Dirk Uwe: *Aktueller Entwicklungsstand von Lithium-Ionen-Batterien* (International Renewable Energy Storage Conference). Düsseldorf, 14.03.2018
- [212] SCHAUBE, F. ; KOCH, L. ; WÖRNER, A. ; MÜLLER-STEINHAGEN, H.: *A thermodynamic and kinetic study of the de- and rehydration of Ca(OH)<sub>2</sub> at high H<sub>2</sub>O partial pressures for thermo-chemical heat storage*. In: *Thermochimica Acta* 538 (2012), S. 9–20
- [213] SCHAUBE, F. ; KOHZER, A. ; SCHÜTZ, J. ; WÖRNER, A. ; MÜLLER-STEINHAGEN, H.: *De- and rehydration of Ca(OH)<sub>2</sub> in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part A Experimental results*. In: *Chemical Engineering Research and Design* 91 (2013), Nr. 5, S. 856–864
- [214] SCHAUBE, F. ; UTZ, I. ; WÖRNER, A. ; MÜLLER-STEINHAGEN, H.: *De- and rehydration of Ca(OH)<sub>2</sub> in a reactor with direct heat transfer for thermo-chemical heat storage. Part*

- B* : Validation of model. In: *Chemical Engineering Research and Design* 91 (2013), Nr. 5, S. 865–873
- [215] SCHAUBE, Franziska: *Untersuchungen zur Nutzung des CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>-Reaktionssystems für die thermochemische Wärmespeicherung*. Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2013. 1. Aufl. München : Dr. Hut, 2013 (Verfahrenstechnik)
- [216] SCHAUBE, Franziska ; WÖRNER, Antje ; TAMME, Rainer: *High Temperature Thermochemical Heat Storage for Concentrated Solar Power Using Gas Solid Reactions*. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 133 (2011), Nr. 3, S. 31006
- [217] SCHAUMANN, Gunter ; SCHMITZ, Karl W.: *Kraft-Wärme-Kopplung*. 4., vollständig bearbeitete und erweiterte Aufl. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010 (VDI-Buch)
- [218] SCHIELE, Eberhart ; BERENS, Leo W.: *Kalk : Herstellung, Eigenschaften, Verwendung*. Düsseldorf : Verl. Stahleisen, 1972
- [219] SCHILL, Wolf-Peter ; ZERRAHN, Alexander: *Long-run power storage requirements for high shares of renewables: Results and sensitivities*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 83 (2018), S. 156–171. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032117308419>
- [220] SCHLIPF, Dominik ; KÖNIG-HAAGEN, Andreas ; RAUH, Diana ; BRÜGGEMANN, Dieter ; SCHNEIDER, Günter ; MAIER, Harmut: *Operational Results of a Combined Thermal Energy Storage with Electricity Generation System (IRES 2016)*. Düsseldorf, 16.03.2016. URL [http://www.storasol.com/downloads/160316\\_storasol\\_ires-fin.pdf](http://www.storasol.com/downloads/160316_storasol_ires-fin.pdf) – Überprüfungsdatum 2018-09-10
- [221] SCHMIDT, M. ; LINDER, M.: *Thermochemische Energiespeicherung zum saisonalen Ausgleich zwischen Stromangebot und Heizwärmebedarf*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 88 (2016), Nr. 9, S. 1267
- [222] SCHMIDT, Matthias ; GOLLSCH, Marie ; GIGER, Franz ; GRÜN, Manfred ; LINDER, Marc: *Development of a moving bed pilot plant for thermochemical energy storage with CaO/Ca(OH)<sub>2</sub>*. In: *SolarPACES 2015*, 2015, S. 50041
- [223] SCHMIDT, Matthias ; GUTIERREZ, Andrea ; LINDER, Marc: *Thermochemical energy storage with CaO/Ca(OH)<sub>2</sub> – Experimental investigation of the thermal capability at low vapor pressures in a lab scale reactor*. In: *Applied Energy* 188 (2017), S. 672–681
- [224] SCHMIDT, Matthias ; LINDER, Marc: *Power generation based on the Ca(OH)<sub>2</sub> / CaO thermochemical storage system – Experimental investigation of discharge operation modes in lab scale and corresponding conceptual process design*. In: *Applied Energy* 203 (2017), S. 594–607
- [225] SCHMIDT, Matthias ; SZCZUKOWSKI, Christoph ; ROBKOPF, Christian ; LINDER, Marc ; WÖRNER, Antje: *Experimental results of a 10-KW high temperature thermochemical storage reactor based on calcium hydroxide*. In: *Applied Thermal Engineering* 62 (2014), Nr. 2, S. 553–559
- [226] SCHMIDT, T. ; DANDA, R.: *Errichtung und Betrieb eines Fernwärmespeichers*. In: *Fernwärme International* 25 (1996), Nr. 6, S. 363–367

- [227] SCHWAIGER, K. ; HAIDER, M. ; HÄMMERLE, M. ; WÜNSCH, D. ; OBERMAIER, M. ; BECK, M. ; NIEDERER, A. ; BACHINGER, S. ; RADLER, D. ; MAHR, C. ; EISL, R. ; HOLZLEITHNER, F.: *sandTES – An Active Thermal Energy Storage System based on the Fluidization of Powders*. In: *Energy Procedia* 49 (2014), S. 983–992
- [228] SHABANIAN, Jabber ; JAFARI, Rouzbeh ; CHAOUKI, Jamal: *Fluidization of ultrafine powders*. In: *International review of chemical engineering* 4 (2012), Nr. 1, S. 16–50. URL [http://hristov.com/jordan/pdfs/Fluidization%20of%20Ultrafine%20Powders-%20Review--IRECHE\\_VOL\\_4\\_N\\_1%20\(16-50\).pdf](http://hristov.com/jordan/pdfs/Fluidization%20of%20Ultrafine%20Powders-%20Review--IRECHE_VOL_4_N_1%20(16-50).pdf) – Überprüfungsdatum 2019-09-21
- [229] SHIMIZU, T. ; HIRAMA, T. ; HOSODA, H. ; KITANO, K. ; INAGAKI, M. ; TEJIMA, K.: *A Twin Fluid-Bed Reactor for Removal of CO<sub>2</sub> from Combustion Processes*. In: *Chemical Engineering Research and Design* 77 (1999), Nr. 1, S. 62–68. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026387629971751X>
- [230] SIEGEL, Robert: *Solidification of low conductivity material containing dispersed high conductivity particles*. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 20 (1977), Nr. 10, S. 1087–1089
- [231] SIEMENS AG: *Siemens answers : The case for SCUC software*. URL <https://w3.usa.siemens.com/smartgrid/us/en/generation-grid-applications/Documents/case-for-scuc-software.pdf> – Überprüfungsdatum 2019-06-29
- [232] SIEMENS AG: *The intelligent way to manage decentralized generation and virtual power plants : EnergyIP DEMS – Demand Response and Virtual Power Plants*. URL <https://new.siemens.com/global/en/products/energy/energy-automation-and-smart-grid/grid-applications/energyip/energyip-dems.html> – Überprüfungsdatum 2019-06-29
- [233] SINN, Hans-Werner: *Das grüne Paradoxon : Plädoyer für eine illusionsfreie Klimapolitik*. Berlin : Econ, 2008
- [234] SPLIETHOFF, Hartmut: *Power Generation from Solid Fuels*. 1. Aufl. s.l. : Springer-Verlag, 2010 (Power Systems)
- [235] SPLIETHOFF, Hartmut: *MW0058: Prozesstechnik und umweltschutz in modernen Kraftwerken*. Garching, TU München. Skriptum zur Vorlesung. 2016
- [236] SPLIETHOFF, Hartmut ; ANGERER, Michael: *Thermochemische Wärmespeicher im Hochtemperaturbereich – Forschung an der TUM* (Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Hochtemperaturtechnik). Bremen, 07.03.2018
- [237] STADTWERKE MÜNCHEN: *M-Fernkälte: Münchens klimafreundliche Kälteversorgung*. München, 12.05.2017. URL <https://www.swm.de/dam/swm/pressemitteilungen/2017/05/swm20170512-fernkaelte.pdf> – Überprüfungsdatum 2018-08-29
- [238] STADWERKE POTSDAM: *Neuer Wärmespeicher ist ein wichtiger Beitrag für den Klimaschutz*. 14.01.2016. URL [https://www.swp-potsdam.de/swp/de/stadtwerke-potsdam/ueber-uns-sw/presse-sw/pressemitteilung-detail\\_61504.php](https://www.swp-potsdam.de/swp/de/stadtwerke-potsdam/ueber-uns-sw/presse-sw/pressemitteilung-detail_61504.php) – Überprüfungsdatum 2017-01-05
- [239] STATISTA: *Energiemarkt in Deutschland : Dossier*. URL <https://de.statista.com/statistik/studie/id/13047/dokument/energiemarkt-in-deutschland--statista-dossier/> – Überprüfungsdatum 2019-07-07

- [240] STECK, Michael: *Entwicklung und Bewertung von Algorithmen zur Einsatzplanerstellung virtueller Kraftwerke*. Dissertation. München, 2012
- [241] STEFFEN KAHLERT: *Analyse der Lastflexibilität von industriellen KWK-GuD-Kraftwerken*. Garching, TU München. Dissertation. 2017
- [242] STEINER, Peter: *Experimental Investigations and Application Analysis of a Particle-based High Temperature Thermal Energy Storage*. Wien, Technische Universität Wien. Dissertation. 2017. URL [https://publik.tuwien.ac.at/files/publik\\_261112.pdf](https://publik.tuwien.ac.at/files/publik_261112.pdf) – Überprüfungsdatum 2019-05-25
- [243] STEINER, Peter ; HAIDER, Markus ; SCHWAIGER, Karl: Flexibilisierung und Mindestlastabsenkung kalorischer Kraftwerke mittels Einbindung thermischer Hochtemperatur-Energiespeicher. In: BECKMANN, Michael; HURTADO, Antonio (Hrsg.): *Kraftwerkstechnik 2016 : Strategien, Anlagentechnik und Betrieb*. Freiberg : SAXONIA, 2016, S. 131–144
- [244] STEINER, Peter ; SCHWAIGER, Karl ; HAIDER, Markus ; WALTER, Heimo: System analysis of central receiver concepts with high temperature thermal energy storages: Receiver technologies and storage cycles. In: Author(s), 2017 (AIP Conference Proceedings), S. 110015
- [245] STEINER, Peter ; SCHWAIGER, Karl ; HAIDER, Markus ; WALTER, Heimo ; HÄMMERLE, Martin: Increasing Load Flexibility and Plant Dynamics of Thermal Power via the Implementation of Thermal Energy Storages. In: *Proceedings of the ASME Power Conference - 2016 : Boilers and heat recovery steam generators; combustion turbines; fuels, combustion and material handling; heat exchangers, condensers, cooling systems, and balance-of-plant; plant operations, reliability, and performance; posters; regulatory, codes, and standards compliance; renewables: solar, wind, hydro, and geothermal; steam turbine-generators, electric generators, transformers, switchgears, electric BOP and auxiliaries; student competition; thermal hydraulics and CFD : presented at ASME 2016 Power Conference, June 26-30, 2016, Charlotte, North Carolina, USA*. New York, N.Y. : The American Society of Mechanical Engineers, 2016, V001T01A002
- [246] STEINER, Peter ; SCHWAIGER, Karl ; WALTER, Heimo ; HAIDER, Markus: Active Fluidized Bed Technology Used for Thermal Energy Storage. In: *Proceedings of the ASME 10th International Conference on Energy Sustainability - 2016 : Presented at ASME 2016 10th International Conference on Energy Sustainability, June 26-30, 2016, Charlotte, North Carolina, USA*. New York, N.Y. : The American Society of Mechanical Engineers, 2016, V001T05A001
- [247] STEINER, Peter ; SCHWAIGER, Karl ; WALTER, Heimo ; HAIDER, Markus ; HÄMMERLE, Martin: Fluidized Bed Particle Heat Exchanger for Supercritical Carbon Dioxide Power Cycles. In: *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition - 2016 : Presented at ASME 2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 11-17, 2016, Phoenix, Arizona, USA*. New York, N.Y. : The American Society of Mechanical Engineers, 2017, V014T07A014
- [248] STERNER, Michael ; STADLER, Ingo: *Energiespeicher : Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin : Springer Vieweg, 2014

- [249] STRAUB, Karl: *Kraftwerkstechnik : Zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. 6., aktualisierte Aufl., Softcover. Berlin : Springer, 2013 (VDI)
- [250] TAY, N.H.S. ; LIU, M. ; BELUSKO, M. ; BRUNO, F.: *Review on transportable phase change material in thermal energy storage systems*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017), S. 264–277
- [251] TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ: *3,5 Millionen Liter kaltes Wasser für Chemnitz*. Chemnitz, 28.06.2007. URL <https://www.lifepr.de/pressemitteilung/technische-universitaet-chemnitz/3-5-Millionen-Liter-kaltes-Wasser-fuer-Chemnitz/boxid/4139> – Überprüfungsdatum 2018-08-29
- [252] TONG, Xinglin ; KHAN, Jamil A. ; RUHULAMIN, M.: *ENHANCEMENT OF HEAT TRANSFER BY INSERTING A METAL MATRIX INTO A PHASE CHANGE MATERIAL*. In: *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications* 30 (1996), Nr. 2, S. 125–141
- [253] TURTON, Richard ; SHAEIWITZ, Joseph A. ; BHATTACHARYYA, Debansu ; WHITING, Wallace B.: *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. Fifth edition. Boston : Prentice Hall, 2018 (Prentice Hall international series in the physical and chemical engineering sciences)
- [254] ULF HERMANN: *Speicherrelevanz für CSP, Technologiebeispiel Flüssigsalzspeicher* (Energiespeichersymposium Stuttgart). Stuttgart, 2013. URL [https://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/ess\\_2013/ESS2013\\_DLR\\_Speicherrelevanz\\_fuer\\_CSP\\_Herrmann\\_Flagsol.pdf](https://www.dlr.de/tt/Portaldata/41/Resources/dokumente/ess_2013/ESS2013_DLR_Speicherrelevanz_fuer_CSP_Herrmann_Flagsol.pdf) – Überprüfungsdatum 2018-09-10
- [255] UMWELTBUNDESAMT: *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 - 2018*. URL [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-04-10\\_cc\\_10-2019\\_strommix\\_2019.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-04-10_cc_10-2019_strommix_2019.pdf) – Überprüfungsdatum 2019-10-05
- [256] UNITED NATIONS: *Paris Agreement*. URL [http://unfccc.int/files/essential\\_background/convention/application/pdf/english\\_paris\\_agreement.pdf](http://unfccc.int/files/essential_background/convention/application/pdf/english_paris_agreement.pdf) – Überprüfungsdatum 2017-06-12
- [257] VANDERSICKEL, A. ; GAMM, M. von ; ANGERER, M. ; SPLIETHOFF, H.: *Highly load-flexible coal-fired power plants through the integration of molten salt storage* (IRES 2015). Düsseldorf, 10.03.2015
- [258] VATAVUK, W. M.: *Updating the CE plant cost index*. In: *Chemical Engineering* 109 (2002), Nr. 1, S. 62–70. URL [http://www.chemengonline.com/Assets/File/CEPCI\\_2002.pdf](http://www.chemengonline.com/Assets/File/CEPCI_2002.pdf)
- [259] VELRAJ, R. ; SEENIRAJ, R. V. ; HAFNER, B. ; FABER, C. ; SCHWARZER, K.: *HEAT TRANSFER ENHANCEMENT IN A LATENT HEAT STORAGE SYSTEM* Paper presented at the ISES Solar World Congress, Taejon, South Korea, 24–29 August 1997.1. In: *Solar Energy* 65 (1999), Nr. 3, S. 171–180
- [260] VERSTEGE, J.: *PROMETHEUS : Ein Programmsystem zur Einsatzoptimierung von Energieversorgungssystemen*. URL [https://www.eev.uni-wuppertal.de/fileadmin/Abteilung/EEV/pdf/diverses/leistungsbeschreibung\\_prometheus.pdf](https://www.eev.uni-wuppertal.de/fileadmin/Abteilung/EEV/pdf/diverses/leistungsbeschreibung_prometheus.pdf) – Überprüfungsdatum 2019-06-29
- [261] WARERKAR, Shashikant ; SCHMITZ, Stefan ; GOETTSCHKE, Joachim ; HOFFSCHMIDT, Bernhard ; REIßEL, Martin ; TAMME, Rainer: *Air-Sand Heat Exchanger for High-*

- Temperature Storage*. In: *Journal of Solar Energy Engineering* 133 (2011), Nr. 2, S. 21010
- [262] WEBER, Klaus H.: *Inbetriebnahme verfahrenstechnischer Anlagen : Praxishandbuch mit Checklisten und Beispielen*. 3., vollständig bearbeitete und aktualisierte Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006 (VDI-Buch)
- [263] WENTWORTH, W. E. ; CHEN, E.: *Simple thermal decomposition reactions for storage of solar thermal energy*. In: *Solar Energy* 18 (1976), Nr. 3, S. 205–214
- [264] WERNER, Andreas: *MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> zur Energiespeicherung auf mittlerem Temperaturniveau* (Kompakte thermische Energiespeicher). Wien, 2016. URL <http://www.aee-intec.at/Uploads/dateien1206.pdf> – Überprüfungsdatum 2019-08-25
- [265] WIBERG, EGON., WIBERG, .: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Aufl. Berlin : De Gruyter, 2007
- [266] WIESCHE, Stefan aus der (Hrsg.); JOOS, Franz (Hrsg.): *Handbuch Dampfturbinen : Grundlagen, Konstruktion, Betrieb*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2018
- [267] WINKLER, Fritz: *Verfahren zum Herstellen von Wassergas, Deutschland*. Veröffentlichungsnr. DE438843C
- [268] WÖLZ, Anna-Lina: *Wärmespeicher für Temperaturen >150 °C - Technische Analyse und Investkosten*. Garching, TU München. Semesterarbeit. 2017
- [269] WÖRNER, A. ; BINYAMINI, S. ; GIGER, F. ; SOUPART, J.-B. ; GONZÁLEZ-AGUILAR, J. ; STEINFELD, A. ; TRETTIN, R.: *The TCSPower Project Thermochemical Energy Storage for Concentrated Solar Power Plants* (Solar paces 2012). Marrakesch, 2012. URL [https://elib.dlr.de/77986/1/SolarPaces\\_2012\\_TCSPower\\_W%C3%B6rner\\_pdf.pdf](https://elib.dlr.de/77986/1/SolarPaces_2012_TCSPower_W%C3%B6rner_pdf.pdf) – Überprüfungsdatum 2019-08-12
- [270] WUERTH, Manuel ; BECKER, Moritz ; OSTERMEIER, Peter ; GLEIS, Stephan ; SPLIETHOFF, Hartmut: *Development of a Continuous Fluidized Bed Reactor for Thermochemical Energy Storage Application*. In: *Journal of Energy Resources Technology* 141 (2019), Nr. 7, S. 70710
- [271] YANG, Wen-Ching (Hrsg.): *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*. New York NY u.a. : Dekker CRC Press, 2003 (Chemical industries 91)
- [272] ZABRODSKY, S. S.: *Hydrodynamics and Heat Transfer in Fluidized Beds*. Boston : MIT Press, 1966
- [273] ZAKERI, Behnam ; SYRI, Sanna: *Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42 (2015), S. 569–596
- [274] ZAKERI, Behnam ; SYRI, Sanna: *Corrigendum to “Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis” [Renew. Sustain. Energy Rev. 42 (2015) 569–596]*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 53 (2016), S. 1634–1635
- [275] ZALBA, Belén ; MARÍN, José Ma ; CABEZA, Luisa F. ; MEHLING, Harald: *Review on thermal energy storage with phase change Materials, heat transfer analysis and applications*. In: *Applied Thermal Engineering* 23 (2003), Nr. 3, S. 251–283

- [276] ZEHNTNER, Wolfgang Florian: *Betriebsoptimierung von Steinkohlekraftwerken durch Simulation*. Dissertation. Garching, 2009
- [277] ZHAO, H. ; HOLST, J. ; ARVASTSON, L.: *Optimal operation of coproduction with storage*. In: *Energy* 23 (1998), Nr. 10, S. 859–866. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544298000383>
- [278] ZIPF, Verena ; NEUHÄUSER, Anton ; WILLERT, Daniel ; NITZ, Peter ; GSCHWANDER, Stefan ; PLATZER, Werner: *High temperature latent heat storage with a screw heat exchanger: Design of prototype*. In: *Applied Energy* 109 (2013), S. 462–469

## ANHANG

## A.1 WIRTSCHAFTLICHKEITSBERECHNUNG CAO-SYSTEM

CEPI 2017	567,5															
Position	Stückelung/Einheit	Kapazität benötigt	K1	K2	K3	Druckfaktor	Materialfaktor	B1	B2	Kosten ohne Zuschlag	Kosten Gesamt	Datum	CEPCI	Kosten 2017 ohne Zuschlag	Kosten Gesamt 2017	Quelle
<b>Einspeichern</b>																
Reaktorbehälter	m3	120	4,5587	0,2986	0,002	3,13	3,2	4	1,52	154237,3338	2965107,862	2001	397	220477,8009	4238535,797	[253]
Elektrische Beheizung	kW	25000	3,7	1,83	0	1	1	2	1	3390438,622	3390438,622	2017	567,5	3390438,622	3390438,622	[83]
Rekuperator	m2	200	4,6656	0,1557	0,1547	0	2,5	0,96	1,21	133790,6487	128439,0227	2001	397	191249,8567	183599,8624	[253]
Verdichter	kW	200	2,2897	1,3604	0,1027	0	0	5,8	0	75205,82964	436193,8119	2001	397	107504,555	623526,4188	[253]
<b>Ausspeichern</b>																
Reaktorbehälter	m3	100	4,5587	0,2986	0,002	1	3,2	4	1,52	145847,8395	1292795,249	2001	397	208485,2617	1848013,36	[253]
Dampferzeuger	m2	515	4,3247	-0,303	0,1634	1,084	2,8	4	1,66	50658,16053	457870,3392	2001	397	72414,37305	654512,3867	[253], B1 erhöht
Speisewasserpumpe	kW	75	3,3892	0,0536	0,1538	1,305	1,75	1,89	1,35	10726,09756	53341,55357	2001	397	15332,64576	76250,20566	[253]
Dampfturbine	kW	5000	2,6259	1,4398	0,1776	0	1	6,1	0	332419,4949	2027758,919	2001	397	475184,0387	2898622,636	[253]
Rekuperator	m2	100	4,6656	0,1557	0,1547	0	2,5	0,96	1,21	93972,33106	90213,43781	2001	397	134330,7251	128957,4961	[253]
Verdichter	kW	400	2,2897	1,3604	0,1027	0	0	5,8	0	136203,9989	789983,1939	2001	397	194699,671	1129258,092	[253]
<b>Speicher</b>																
Silo	m3	1400	6	0,1	0	1	1	1	0	2063539,581	2063539,581	2017	567,5	2063539,581	2063539,581	[4]
Speichermaterial	t	1000	0	1	0	1	95	0	1	95000	95000	2017	567,5	95000	95000	[4]
													Summe	7168657,131	17330254,46	

## A.2 WIRTSCHAFTLICHKEITSBERECHNUNG SALZSCHMELZE-SYSTEM

CEPI 2017	567,5															
Position	Stückelung/ Einheit	Kapazität benötigt	K1	K2	K3	Druck- faktor	Material- faktor	B1	B2	Kosten ohne Zuschlag	Kosten Gesamt	Datum	CEPCI	Kosten 2017 ohne Zuschlag	Kosten Gesamt 2017	Quelle
<b>Einspeichern</b>																
Behälter für WT	m3	10	3,5565	0,3776	0,0905	1	7,2	1,49	1,52	10582,78566	131586,3568	2001	397	15127,78554	188098,8854	[253]
Elektrische Beheizung	kW	12000	3,7	1,83	0	0	1	2	1	1632622,886	1632622,886	2017	567,5	1632622,886	1632622,886	[83]
Schmelzepumpe	kW	20	3,3892	0,0536	0,1538	0,1	4,4	1,89	1,35	5239,25149	13014,3007	2001	397	7489,358239	18603,56586	[253]
<b>Ausspeichern</b>																
Dampferzeuger	m2	575	4,1884	0,2503	0,1974	2	3,7	4	1,66	100232,2473	1632181,916	2001	397	143279,0941	2333156,768	[253]
Speisewasserpumpe	kW	80	3,3892	0,0536	0,1538	1,305	1,75	1,89	1,35	11174,57472	55571,85849	2001	397	15973,73086	79438,36195	[253]
Dampfturbine	kW	3500	2,6259	1,4398	0,1776	0	1	6,1	0	314716,0412	1919767,851	2001	397	449877,4644	2744252,533	[253]
Vorwärmer	m2	100	4,1884	0,2503	0,1974	1,1	3,7	1,63	1,66	30019,26122	251747,5285	2001	397	42911,66434	359865,7995	[253]
Schmelzepumpe	kW	20	3,3892	0,0536	0,1538	0,1	4,4	1,89	1,35	5239,25149	13014,3007	2001	397	7489,358239	18603,56586	[253]
<b>Speicher</b>																
Tank heiß	m3	1800	4,8509	0,3973	0,1445	1	7,1	4	1	122692,4111	1361885,763	2001	397	175385,2476	1946776,249	[253]
Tank kalt	m3	1700	4,8509	0,3973	0,1445	1	1,9	4	1	118964,06	701887,9539	2001	397	170055,6777	1003328,498	[253]
Solar Salt	t	2880	0	1	0	1	1120	0	1	104500	3225600	2011	585,7	101252,7745	3125367,936	[106]
													Summe	2761465,041	13450115,05	

## A.3 WIRTSCHAFTLICHKEITSBERECHNUNG SAND-SYSTEM

CEPI 2017	567,5																
Position	Stückelung/ Einheit	Kapazität benötigt	K1	K2	K3	Druck- faktor	Material- faktor	B1	B2	Kosten ohne Zuschlag	Kosten Gesamt	Datum	CEPCI	Kosten 2017 ohne Zuschlag	Kosten Gesamt 2017	Quelle	
<b>Einspeichern</b>																	
Reaktorbehälter	m3	50	4,5587	0,2986	0,002	1	1	4	1,52	117973,7655	651215,1855	2001	397	168640,0804	930893,2437	[253]	
Elektrische Beheizung	kW	16000	3,7	1,83	0	1	1	2	1	2173489,266	2173489,266	2017	567,5	2173489,266	2173489,266	[83]	
LuVO	m2	50	4,6656	0,1557	0,1547	0	2,5	0,96	1,21	70406,34142	67590,08776	2001	397	100643,8256	96618,07256	[253]	
Verdichter	kW	100	2,2897	1,3604	0,1027	0	0	5,8	0	39783,22628	230742,7124	2001	397	56868,96956	329840,0234	[253]	
<b>Ausspeichern</b>																	
Reaktorbehälter	m3	100	4,5587	0,2986	0,002	1	1	4	1,52	145847,8395	805080,0738	2001	397	208485,2617	1150838,645	[253]	
Dampferzeuger	m2	410	4,3247	-0,303	0,1634	1,084	2,8	4	1,66	44514,28303	402339,3202	2001	397	63631,87813	575132,4035	[253], B1 erhöht	
Speisewasserpumpe	kW	75	3,3892	0,0536	0,1538	1,305	1,75	1,89	1,35	10726,09756	53341,55357	2001	397	15332,64576	76250,20566	[253]	
Dampfturbine	kW	5000	2,6259	1,4398	0,1776	0	1	6,1	0	332419,4949	2027758,919	2001	397	475184,0387	2898622,636	[253]	
Rekuperator	m2	50	4,6656	0,1557	0,1547	0	2,5	0,96	1,21	70406,34142	67590,08776	2001	397	100643,8256	96618,07256	[253]	
Verdichter	kW	600	2,2897	1,3604	0,1027	0	0	5,8	0	188992,9431	1096159,07	2001	397	270159,9376	1566927,638	[253]	
<b>Speicher</b>																	
Silo	m3	4500	6	0,1	0	1	1	1	0	2319109,481	2319109,481	2017	567,5	2319109,481	2319109,481	[4]	
Speichermaterial	t	2880	0	1	0	1	90	0	1	259200	259200	2017	567,5	259200	259200	[4]	
													Summe	6211389,21	12473539,69		