



Entwicklung einer Anlage zur Ausdehnungsmessung von reaktiven Schüttungen

Development of a measurement set-up to investigate expansions of reactive powder bulk

{Bachelorarbeit} Nr. 3438

von

cand. B.Sc. Florian Hupfaut

Bearbeitet am
Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Technische Thermodynamik

Ausgabe: 01.02.2016

Abgabe: 20.06.2016

Betreuer: Prof. Dr. techn. G. Scheffknecht
Dipl.-Ing. Reinhold Spörl

Dipl.-Ing. (FH) Christian Brack (DLR)

Vorwort

Die nachfolgende Arbeit entstand am Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt.

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei meinem Betreuer Dipl.-Ing. Christian Brack bedanken, der mir mit viel Engagement und einer sehr guten Zusammenarbeit stets weiter helfen konnte.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr.-Ing. Marc Linder für seine Ideen und Anregungen bei allgemeinen und schwierigen Fragestellungen bedanken.

Ein Dank gilt darüber hinaus allen Mitarbeitern und Studenten der Fachgruppe, für eine sehr konstruktive sowie gute Arbeitsatmosphäre.

Zuletzt möchte ich meinen Dank an Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht und Dipl.-Ing. Reinhold Spörl für die Betreuung seitens der Universität Stuttgart aussprechen.

Aufgabenstellung

1. Problembeschreibung

Das Fachgebiet „Thermochemische Systeme“ am DLR befasst sich mit Anwendungen auf Basis von reversiblen Gas-Feststoffreaktionen. Aktuelle Forschungsthemen für den mobilen Bereich betreffen die Speicherung von thermischer Energie für den Kaltstart des Fahrzeugs oder die kontinuierlichen Kältebereitstellung zur Unterstützung der Klimatisierung. Im stationären Bereich wird das gleiche Prinzip genutzt, um thermische Energie verlustfrei zu speichern oder mit Hilfe spezieller Wärmepumpen auf deutlich höhere Temperaturen anheben zu können. Im Allgemeinen beschreibt dabei die folgende Reaktionsgleichung den Vorgang der reversiblen Gas-Feststoffreaktion:



Es handelt sich um eine Gleichgewichtsreaktion, sodass bspw. durch Zufuhr von thermischer Energie der gasförmige Reaktionspartner ausgetrieben wird – oder umgekehrt. Eine wesentliche Herausforderung dieser Reaktionen für alle oben genannten Anwendungen liegt jedoch in der Volumenausdehnung des Feststoffs bei der Einlagerung des Reaktionspartners. Dies hat erheblichen Einfluss auf das Design des Reaktionsraums.

2. Zielsetzung

An Hand eines Referenzsystems (Metallhydride) soll im Rahmen der Bachelorarbeit ein Teststand in Betrieb genommen werden, der die Ausdehnung der Feststoffschüttung (und die damit verbundenen induzierten Spannungen) mit Hilfe eines Piezoelements aufzeichnen kann. Neben der grundlegenden Untersuchung der Ausdehnungsphänomene soll auch auf eine mögliche Nutzung, bspw. im Bereich des „Energy Harvesting“, eingegangen werden.

3. Durchzuführende Arbeiten

- Einarbeitung in die thermodynamischen und chemischen Grundlagen
- Einarbeitung in die Funktionsweise von Piezoelementen
- Einarbeitung und Zusammenfassung der Technologien zur Niedertemperaturverstromung
- Unterstützung beim Aufbau eines Teststands zur Messung der Volumenausdehnung
- Inbetriebnahme und Auswertung erster Ergebnisse
- Ableiten von möglichen Anwendungen, bspw. im Bereich des „Energy Harvesting“
- Dokumentation und schriftliche Ausarbeitung mit oben genannten Schwerpunkten

Die studentische Arbeit wird am Institut für Technische Thermodynamik des DLR durchgeführt und dort von Herrn *Christan Brack* und Herrn *Dr. Marc Linder* betreut. Die Betreuung am IFK erfolgt durch *Herrn Dipl.-Ing. Reinhold Spörl*.

Das Merkblatt zur Durchführung und Anfertigung von studentischen Arbeiten am IFK ist zu beachten, ebenso die „Hinweise für die Abwicklung von außerhalb der Hochschule angefertigten Diplomarbeiten“ (gilt auch für Masterarbeiten). Über den Fortgang der Arbeit ist in regelmäßigen Abständen (alle 4 – 6 Wochen) am IFK zu berichten.

Während der Bearbeitungszeit ist an 9 Seminarvorträgen teilzunehmen (*gilt in den Ingenieurstudiengängen außer Umweltschutztechnik und Verfahrenstechnik für Bachelorarbeiten und für Studienarbeiten im Master*).

Beginn der Arbeit: 1.2.2016

Abgabetermin: 1.7.2016

(Prof. Dr. techn. G. Scheffknecht)

(Dipl.-Ing. Reinhold Spörl)

<u>Adresse/Kontakt Daten Betreuer/in (extern):</u>	<u>Adresse/Kontakt Daten des Studierenden:</u>
Name: Christian Brack	Name: Florian Hupfaut
Straße: Pfaffenwaldring 38-40	Straße: Otto-Umfrid Straße 6
Ort: 70569 Stuttgart	Ort: 70191 Stuttgart
Tel.: +49711 6862504	Tel.: 016096862606
E-mail: christian.brack@dlr.de	E-mail: florian.hupfaut@gmail.com

Kurzfassung

Die Ausdehnung des Metallgitters eines Metallhydrids während der Wasserstoffaufnahme kann zu hohen mechanischen Spannungen auf den mit Hydrid befüllten Speicherbehälter oder Reaktor führen. Diese Kräfte sind in der vorliegenden Arbeit anhand eines Piezoelements näher untersucht worden. Mit Hilfe eines die platzsparenden und in unterschiedlichen Bauformen erhältlichen Piezoelements, wurde ein experimenteller Aufbau realisiert der radial auftretende Kräfte auf einen zylindrischen Reaktor während der chemischen Reaktion aufzeichnen sollte.

Erste Messungen zeigten bereits eine unerwartete starke Temperaturabhängigkeit des Piezoelements, die auf Grund der exothermen Reaktion berücksichtigt werden musste. Die Kompensation dieses Temperatureinflusses durch eine entsprechende Kalibrierung war daher ein wichtiger Bestandteil der Arbeit. Unter Einbezug der Kalibrierung konnte für jeden Versuch eine Maximalkraft auf die radiale Reaktorwand über die Zeit eines Absorptionsvorgangs gemessen werden. Diese lag bei bis zu 14,6 MPa und damit ca. 2 Größenordnungen über der Belastung der Behälterwand auf Grund des Gasdrucks

Abstract

The following thesis examines stress induced by the absorption of hydrogen in metal hydrides with help of piezo elements. The absorption of hydrogen in metal hydrides induces an expansion of the metal lattice, which causes high mechanical stress on the wall and as such can demolish metal hydride storage vessels or reactors. With space-saving and different designs of the piezo elements it was possible to measure the induced expansion in radial direction.

The piezo element of the developed research reactor showed a strong temperature dependency why the actual test had to be improved. Creating a device constant it was possible to include these dependencies in the stress test and to come up with a measure of maximum stress on the reactor wall within one absorption. With 14.6 MPa the highest measurement proofed to be two dimensions higher than pressure in the reactor due to gas.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbständig, ohne fremde Hilfe verfasst habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Dies gilt auch für Zeichnungen und bildliche Darstellungen. Weiterhin versichere ich, dass diese Bachelorarbeit noch keiner anderen Prüfungskommission vorgelegen hat.

Ort: Stuttgart

Datum: Juni 2016

Florian Hupfaut

Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	II
Aufgabenstellung.....	III
Kurzfassung	V
Abstract.....	V
Inhaltsverzeichnis.....	VII
Abbildungsverzeichnis.....	VIII
Tabellenverzeichnis.....	IX
Symbolverzeichnis	X
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Wasserstoff	3
2.2 Metallhydride.....	4
2.2.1 Reaktion von Metall und Wasserstoff	4
2.2.2 KDI und van ´t Hoff-Isochore	4
2.2.3 Volumenausdehnung	7
2.3 Piezoelektrischer Effekt.....	10
3 Stand der Technik	11
4 Ziel der Arbeit.....	15
5 Entwicklung und Aufbau des Teststands	16
5.1 Funktionsprinzip der Anlage	16
5.2 Reaktorkonzepte	17
5.3 Messtechnik	30
5.4 Auswahl eines Metallhydrids	36
5.5 Aufbau des Teststands.....	38
6 Experimentelle Untersuchung der Metallhydridausdehnung	40
6.1 Versuchsdurchführung	40
6.2 Messung einer KDI für LaNi _{4.85}	42
6.3 Spannungsmessung bei Absorptionsvorgängen.....	43
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	48
8 Literatur.....	50
9 Anhang.....	52

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Konzentrations-Druck-Isothermen und zugehörige van t´Hoff-Gerade (ideal) [8]....	4
Abb. 2-2: Konzentrations-Druck-Isothermen und zugehörige van t´Hoff Gerade (real) [8]	7
Abb. 2-3: Volumenausdehnung eines Metallhydridkristalls [11]	8
Abb. 2-4: Schüttungsverhalten über mehrere Zyklen [12].....	9
Abb. 2-5: Direkter Piezoeffekt [14].....	10
Abb. 3-1: Diffraktogramm, Hydralloy E unbeladen [16].....	11
Abb. 3-2: Diffraktogramm, Hydralloy E beladen [16].....	11
Abb. 3-3: Teststand zur Messung eines Schüttungsvolumens [12].....	13
Abb. 5-1: Fließschema der Anlage	16
Abb. 5-2: CAD-Zeichnung Reaktorkonzept I.....	18
Abb. 5-3: CAD-Zeichnung Reaktorkonzept II	18
Abb. 5-4: CAD-Zeichnung Reaktorkonzept III	19
Abb. 5-5: CAD- Zeichnung Reaktorkonzept IV	19
Abb. 5-6: Schem. Darstellung des van´t Hoff- Verhaltens der Reaktionskinetik ref. [17]	20
Abb. 5-7: Wärmedurchgang, Reaktor I – II	22
Abb. 5-8: Wärmedurchgang, Reaktor III – IV	22
Abb. 5-9: CAD-Modell Reaktor	27
Abb. 5-10: Piezoelement mit Lötstellenisolation	29
Abb. 5-11: Druckkalibrierung	33
Abb. 5-12: Spannung bei Temperaturänderung unter Umgebungsdruck	34
Abb. 5-13: Spannungsverluste am Kondensator.....	35
Abb. 5-14: Van´t Hoff-Gleichgewichtsgeraden unterschiedlicher Metallhydride [19]	37
Abb. 5-15: Behälter zur Metallhydridaktivierung	38
Abb. 5-16: Teststand	39
Abb. 6-1: KDI-Versuch LaNi _{4.85} , Absorption bei 23 °C.....	42
Abb. 6-2: Versuch I, Spannungsmessung und Temperaturkurven.....	44
Abb. 6-3: Spannungswerte Versuch I und II.....	45
Abb. 6-4: Spannungswerte Versuche III-VI.....	46

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Vergleich von Energiedichten unter Normalbedingungen	3
Tab. 3-1: Gitterkonstanten, Hydralloy E	12
Tab. 5-1: Morphologischer Kasten.....	17
Tab. 5-2: Kennwerte Wärmeleitung	21
Tab. 5-3: Wärmedurchgang, Zahlenwerte	23
Tab. 5-4: Wärmestrom.....	24
Tab. 5-5: Technische Wertigkeit der Reaktorkonzepte	26
Tab. 5-6: Festigkeitsnachweis.	30
Tab. 5-7: Druck- und Temperaturkonstante	34
Tab. 6-1: Volumina des Testsands und spezifische Materialdaten des Metallhydrids	41
Tab. 6-2: Spannungswerte Versuche I und II	46
Tab. 6-3: Spannungswerte Versuche III-VI.....	47

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	m	Gitterparameter
A	m ²	Fläche
c	m	Gitterparameter
C	Gew. –%	Wasserstoffanteil im Hydrid
d	m	Durchmesser
e	m	Netzebenenabstand
f	–	Freiheitsgrad
h	m	Höhe
ΔH	J/kg	Reaktionsenthalpie
K		Gleichgewichtskonstante
m	kg	Masse
M	kg/mol	molare Masse
n	–	Anzahl
N	–	Komponente
p	N/m ²	Druck
p_0	N/m ²	Atmosphärendruck (101325)
P	–	Phase
Q	J	Wärme
R	J/(mol K)	universelle Gaskonstante (8,314)
s	m	Schichtdicke
ΔS	J/(kg K)	Reaktionsentropie
S	–	Sicherheit
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
U	V	Spannung
V	m ³	Volumen
z	–	Zyklenzahl

Griechische Buchstaben

α	W/m ² K	Wärmeübergangskoeffizient
ε	–	Fehler Thermoelement
θ	°	Beugungswinkel
λ	W/m K	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m ³	Dichte
σ	N/m ²	mechanische Spannung
ϕ	–	Porosität

Indizes

Symbol	Bedeutung
0	Atmosphäre
a	axial
A	Anlage
B	Behälter (Abb. 5-1)
F	Feststoff
H_2	Wasserstoff
i	innen
kr	Kritisch
M	Metallhydrid
p	Druck
$p, 0,2$	Dehngrenze
r	radial
$Rö$	Röntgenstrahlung
R	Reaktor
T	Temperatur
v	Vergleich
vl	Vorlage

Abkürzungen

DSD	Differenzdrucksensor
HV	Handventil
LaNi _{4,85}	LaNi _{4,85} Al _{0,15}
Me	Metall
PE	Piezoelement
PV	Pneumatik Ventil
RK	Reaktorkonzept
RZ	Reaktorzylinder
SF	Swagelok-Flansch
T	Thermoelement
VS	Vorpressung
VR	Verlustrechnung
WZ	Wasserstoffzufuhr

1 Einleitung

Seit Beginn der Industrialisierung in vielen verschiedenen Ländern der Erde in den letzten 50-150 Jahren steigt die durchschnittliche Temperatur der Erdatmosphäre und der Ozeane kontinuierlich an. Laut Weltklimarat stieg die Durchschnittstemperatur der Erdoberfläche von 1880 bis 2012 um 0,85 °C. Folgen der Klimaveränderung sind Wetterextreme und schmelzende Gletscher, diese wirken sich negativ auf Mensch und Umwelt aus. Hauptverursacher der Klimaveränderung sind die steigenden Emissionen aufgrund Verbrennung fossiler Brennstoffe in der Industrie und im Verkehr. [1]

Das dadurch vor allem entstehende Kohlenstoffdioxid (CO_2) gelangt in die Atmosphäre und behindert das Austreten der von der Erdoberfläche reflektierten, langwellig infraroten Sonnenstrahlen aus der Atmosphäre, wodurch die Erde wie ein Treibhaus erwärmt wird. Nach dem Kyoto-Protokoll, das 2005 in Kraft trat und verbindliche Zielwerte für Treibhausgasausstoße der Industrieländer vorgibt sowie dem Zwei-Grad-Ziel, welches 2010 von den UNFCCC Mitgliedsstaaten unterschrieben wurde, ist seit dem Paris Abkommen im Jahr 2015 das Ziel der 195 Mitgliedsstaaten der UNFCCC wenn möglich auf nur 1,5 °C über das vorindustrielle Temperaturniveau zu steigen [2].

Um diesem Ziel gerecht zu werden und damit einhergehend unabhängig der endlichen fossilen Brennstoffe Energie produzieren zu können, muss der energetische Weg kontinuierlich weg von fossilen Energieträgern, hin zu erneuerbaren Energien und nachhaltig effizienten Technologien mit geringerem bis keinem Schadstoffausstoß führen.

Der im Grunde unendlich bereitstehende, in Wasser gebundene Wasserstoff (H_2) gilt schon länger als sehr bedeutender und vielversprechender Energieträger der Zukunft, der Teil dieses Weges sein kann. Neben der stationären Stromproduktion ist ein großes Potential zur Energiebereitstellung für Transportmittel jeglicher Art gegeben. Vor allem in Ballungsräumen würde eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle in Kraftfahrzeugen von Vorteil sein, da die Feinstaubbelastung durch konventionell angetriebene Fahrzeuge oftmals die vorgeschriebenen Grenzen der Luftverschmutzung überschreiten. In einigen Großstädten Ostasiens ist diese durch massive Zunahme des Autoverkehrs stark angestiegen und führt bei Regen- und Windfreien Tagen zu besonders starken Schadstoffbelastungen der Luft. Nach Angaben der Weltgesundheitsorganisation WHO sind im Jahr 2012 weltweit 3,7 Millionen Menschen vorzeitig aufgrund von Luftverschmutzungen, die besonders auch durch den Verkehr entstehen, gestorben [3].

Um den Wasserstoff aus seinen in der Natur vorkommenden Bindungen zu lösen wird zunächst allerdings Energie benötigt.

Zukünftige Planungen sehen vor, die größer werdende Fluktuation der Energiebereitstellung, durch den Umstieg auf erneuerbare Energien zu nutzen. Bei saisonal- bzw. tageszeitbedingten Energieüberproduktionen wird die Elektrolyse durchgeführt und Wasserstoff eingespeichert. Dieser kann dann bei hohem Energiebedarf bzw. zum Betanken bereitgestellt werden. Um das praktisch umzusetzen muss der Wasserstoff möglichst einfach und effektiv gespeichert werden. Konventionelle Speichermethoden von Wasserstoff sind die Druckgasspeicherung sowie die Flüssiggasspeicherung. Beide Speicherarten weisen Probleme besonders hinsichtlich eines mobilen Einsatzes auf. Der Wasserstoff im Flüssiggasspeicher muss auf mindestens $-252,85\text{ °C}$ unter Umgebungsdruck abgekühlt werden. Dies führt vor allem bei kleineren Tanks zu großen Problemen der Wärmedämmung, da sich der Wasserstoff je nach Wärmestrom zur Umgebung stark verflüchtigt. Heutige Druckgasspeicher weisen Drücke von bis zu 900 bar auf und stellen somit neue sicherheitstechnische Probleme dar. Des Weiteren wird viel Energie während der Kompression des Wasserstoffs benötigt. [4]

Eine sichere alternative Speichermethode ist die Speicherung in Metallhydriden. Die Funktionsweise dieser Methode der Wasserstoffspeicherung wird in der folgenden Arbeit näher betrachtet, wobei grundlegend auf die Eigenschaft der Volumenausdehnung während der Wasserstoffbeladung der Metallhydride eingegangen werden soll. Die Ausdehnung kann zum Versagen der Speicher und Reaktoren der Hydride führen und muss deshalb möglichst weitreichend untersucht werden. Eine Kenntnis der wirkenden Kräfte aufgrund der Ausdehnung führt zu einem sicheren Umgang mit dieser Methode der Speicherung. Des Weiteren können Gewichtseinsparungen im Behälterbau und effektivere Reaktoren hinsichtlich der Wärmeleitung bei Nutzung der entstehenden Reaktionswärme während der Wasserstoffbeladung erzielt werden.

Ausgehend von der Messung der Volumenausdehnung soll ein Ausblick auf eine mögliche energetische Nutzung dieser Kräfte gegeben werden. Der Reaktionsablauf bei niedrigen Temperaturen könnte somit zur Nutzung der Reaktionsenergie im Niedertemperaturbereich dienen, da dort große Mengen an vorhandener Abwärme ungenutzt, bzw. nur bedingt energetisch umgewandelt werden können. [5]