Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung: Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung: Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

> Endbericht erstellt am 30/10/2015

Projekttitel:

Thermisch und elektrisch getriebene Desorption von thermochemischen Wärmespeichermaterialien für solare Langzeitspeicher

> Kurztitel DualDesorption Sondierung

Projektnummer: 843844

Seite 1 von 57

Ausschreibung	4. Ausschreibung e!Mission.at
Projektstart	01/05/2014
Projektende	21/07/2015
Gesamtprojektdauer(in Monaten)	15 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Austria Solar Innovation Center-ASIC
AnsprechpartnerIn	Dr. Bernhard Zettl
Postadresse	4600 Wels, Ringstrasse 43a
Telefon	+43 7242 9396 5560
Fax	
E-mail	zettl.bernhard(at)asic.at
Website	www.asic.at

DualDesorption

Thermisch und elektrisch getriebene Desorption von thermochemischen Wärmespeichermaterialien für solare Langzeitspeicher

AutorInnen:

Dr. Bernhard Zettl MSc. Miriam Lachner Dr. Harald Kirchsteiger MSc. Reinhard Hofstätter Dr. Gerald Steinmaurer

Seite 3 von 57

Inhaltsverzeichnis 1

1	Inha	altsverzeichnis	4
2	Einl	eitung	5
2	2.1	Aufgabenstellung	5
:	2.2	Schwerpunkte des Projektes	5
:	2.3	Einordnung in das Programm	5
:	2.4	Verwendete Methoden	6
3	Gru	ndlagen	7
	3.1	- Motivation-Problem-Ziel	7
	3.2	Material und Methode	10
	3.2.	1 Adsorption & Desorption	10
	3.2.	2 Materialien	11
	3.2.	3 Infrarotstrahler- Desorption	14
	3.2.	4 Mikrowellengeräte	16
4	Erge	ebnisse und Schlussfolgerungen	20
	4.1	Messaufbau Labor-Demonstrator	20
	4.1.	1 Prinzipieller Aufbau	20
	4.1.	2 Komponenten	22
	4.1.	3 Funktionsbeschreibung	27
	4.2	Vorbereitende Messungen	32
	4.2.	1 Durchführung der Heißgasdesorption	32
	4.2.	2 Messergebnisse der Vorversuche- Heißgas	33
	4.2.	3 Durchführung der Mikrowellendesorption	37
	4.2.	4 Messergebnisse der Mikrowellendesorption	39
	4.2.	5 Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Vorversuche	41
	4.3	Materialmessung am Labordemonstrator	42
	4.3.	1 Durchführung Infrarotbetrieb	42
	4.3.	2 Diskussion Infrarotberieb	44
	4.3.	3 Durchführung Mikrowellenbetrieb	46
	4.3.	4 Diskussion Mikrowellenbetrieb	49
	4.3.	5 Vergleich IR- und MW-Betrieb	51
	4.4	Zusammenfassung	53
5	Aus	blick und Empfehlungen	54
6	Lite	raturverzeichnis	54
7	Kon	taktdaten	57

Seite 4 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

2 Einleitung

2.1 Aufgabenstellung

Zur Realisierung effizienter thermochemischer Wärmespeicher werden möglichst vollständig desorbierte Speichermaterialen benötigt. Die Desorption ist von der Art des Materials, der Temperatur, der Dauer des Desorptionsprozesses und vom Prozessdruck (Vakuum oder Atmosphäre) abhängig.

Mineralische Sorptionsmaterialien benötigen hohe maximale De-Sorptionstemperaturen, unzureichende Desorption führt zu geringerer Reaktionskinetik und Energie-Ausbeute bei der Speicherentladung. Salze brauchen hingegen einen genau kontrollierten zeitlichen Desorptions-Verlauf um Schmelzen und Lösungsbildung zu vermeiden.

Bei solarthermisch getriebener Desorption ist nicht nur die Leistung, sondern auch die erreichbare Temperatur (im Kollektor und im Desorptionsgefäß) - und der Desorptionsgrad - abhängig von der Strahlungsintensität. Dadurch reduziert sich der Nutzungsgrad des Speichers, da Teile des Sorptionsmaterials je nach Einstrahlung nicht vollständig desorbiert werden können. Um die speziellen Bedingungen dieses Prozesses zu ermitteln wird ein Demonstrationsaufbau verwirklicht der die Beschreibung der Desorption mittels Infrarot und Mikrowelle ermöglicht.

2.2 Schwerpunkte des Projektes

Die möglichst vollständige Desorption von thermochemischen Speichermaterialien ist für effiziente Sorptionsspeicher von entscheidender Bedeutung. Bei der solarthermisch getriebenen Desorption ist nicht nur die Leistung sondern auch die erreichbare Temperatur und damit der Desorptionsgrad abhängig von der Strahlungsintensität. Das neue technologische Konzept-Duale Desorption, die thermisch und durch Bestrahlung (Infrarot, Mikrowelle) getrieben wird (Energie aus Solarthermie und Fotovoltaik), ermöglicht hingegen auch bei variierender Leistung gleichbleibend hohe Desorptionsgrade. Das Projekt dient der Konzeptausarbeitung (Verfahrensentwicklung), Labor-Demonstration und der Gewinnung von Projektpartnern für weiterführende kooperative industrielle Forschung.

2.3 Einordnung in das Programm

Sorptionsspeicher (Langzeit-Wärmespeicher) können gegenüber konventionellen Wärmespeichern höhere Energiedichten und geringe Lagerverluste erreichen und sind im Wohnhausbereich als Ersatz für große Wasserspeicher denkbar. Die Anwendung von Sorptionsspeichern bringt:

- Bessere Wirtschaftlichkeit durch geringere Wärmeverluste
- Einsparung von Konstruktions- und Dämmmaterial
- Reduktion von Konstruktionskosten
- Reduktion des Platzbedarfes (umbauter Raum)
- Langfristig neue Anwendungsbereiche (z.B. bei Sanierung)

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Das Projekt behandelt prioritär den Ausschreibungs-Schwerpunkt: 5.Speicher/ 5.1 Chemische Speicher: Im Leitfaden der 4.AS werden: (Zitat) "innovative Ansätze, Material- und Systementwicklung (z.B. Sorptionsspeicher)" ausgeschrieben. Das durchgeführte Projekt- Dual Desorption setzt sich detailliert mit dem Desorptionsvorgang von thermochemischen Speichermaterialien und damit der Systementwicklung auseinander. Dabei werden neue Systeme zur Trocknung des Speichermaterials entwickelt und eine Umsetzung für konventionelle Anwendungen in Gebäuden mit dem Ziel der saisonalen Speicherung von Solarwärme erprobt.

2.4 Verwendete Methoden

> Durchführung Voruntersuchungen:

- Feuchtemessung:
 - In welcher Zeit verliert das Material welche Menge Wasser im
 - Wärmeschrank (Heißgas)
 - Mikrowellengerät
- Graphische Aufbereitung und Interpretation der Messdaten

Aufbau der Demonstrationsanlage:

- Steuerung (B&R und Beckhoff)
- Infrarotofen, bestehend aus acht Infrarotstrahlern
- Mikrowellenofen, bestehend aus zwei Mikrowellengeräten
- Messtechnik

 \triangleright

 \geq

> Entwicklung des Regelungskonzeptes

- Auswerten und aufbereiten der Signale der Sensoren
- Ansteuerung sämtlicher Motoren, Lüfter, Heizelemente,...
- Störungshandling

Schaltungsentwicklung

- Symmetrie- und Leistungseinstellungen
- Störungsanzeigen
- Modus- und Temperaturauswahl

Testen des Versuchsaufbaus

- Fehler ausbessern, Verbesserungen vornehmen
- > Durchführung Material-Messungen mit der Demonstrationsanlage

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

3 Grundlagen

3.1 Motivation-Problem-Ziel

Um die Energie, welche die Sonne zur Verfügung stellt, besser nutzen zu können, werden Speicher benötigt, egal ob diese zur thermischen oder elektrischen Nutzung vorgesehen sind. Es besteht jedoch immer das gleiche Problem: der Energiebedarf deckt sich nicht mit der Erzeugung. Dieses Problem hat bei den verschiedenen Solaranlagen (Solarthermie und Photovoltaik) unterschiedliche Auswirkungen.

Soll beispielsweise die Wärme aus Solarthermie verwendet werden, ist der Ertrag im Sommer am größten. Der Bedarf an Wärme ist allerdings im Winter viel höher, da im Winter ein Haushalt thermische Energie nicht nur zur Deckung des Warmwasserbedarfs (Duschen, Kochen,...) benötigt, sondern auch zur Unterstützung der Heizwärmeerzeugung. Um die Energie optimal nutzen zu können, muss die Wärme gespeichert werden.

Es gibt zwar verschiedene Konzepte für den Haushalt mit sehr großen thermischen Speichern (z.B. Sonnenhaus [Initiative Sonnenhaus Österreich, 2014]), um die Energieausbeute einer thermischen Solaranlage möglichst weit zu erhöhen, allerdings sind diese großen, sensiblen Speicher sehr teuer, oft schwer nachträglich einzubauen und weisen große Energieverluste auf. In manchen Fällen wird in den kälteren Monaten sogar nur der Verlust des großen Warmwasserspeichers mit dem Ertrag der Solaranlage ausgeglichen. Mit einem kleinen Speicher kann bedeutend weniger, von der Sonne bereitgestellte, Energie genutzt werden. Auch im Tagesverlauf unterscheiden sich die mögliche Wärmeerzeugung und der tatsächliche Verbrauch sehr stark.

Bei Photovoltaikanlagen die ans Netz gekoppelt sind ist der Energieverlust minimal. Die Verfügbarkeit des österreichischen Stromnetzes liegt bei 99,99% [E-Control, 2015]. Somit kann eine Photovoltaikanlage auch zu 99,99% in das Netz einspeisen. Da sich auch bei der Photovoltaik das Erzeugungsprofil nicht mit dem Verbrauchsprofil deckt, wird ein Großteil der gewonnenen Energie ins Netz gespeist.

Eine Photovoltaikanlage liefert meist um die Mittagszeit die meiste Energie, doch zu dieser Zeit ist in vielen Haushalten niemand zu Hause. Es wäre aber auch hier der höchstmögliche Eigenverbrauch der Energie wünschenswert. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen wird für die ins Netz eingespeiste Energie zwar Geld bezahlt, für bezogene Energie aus dem Netz muss allerdings mehr bezahlt werden und zum anderen werden beim höchstmöglichen Eigenverbrauch die Stromnetze weniger belastet.

Eine Photovoltaikanlage ist ein volatiler Netzeinspeiser, das heißt, dass die Energie nicht kontinuierlich in einer bestimmten Höhe eingespeist wird. Mit der Errichtung von PV-Anlagen alleine ist es nicht getan, sondern es müssen auch entsprechende Infrastrukturkapazitäten, also Verteil- und Übertragungsnetze, sowie Speicher, errichtet werden. Investitionen in die Infrastruktur sind allerdings kostenintensiv und langlebig und oft fehlt es an der öffentlichen Akzeptanz [E-Control, 2012].

Seite 7 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Bei Inselanlagen, also bei Photovoltaikanlagen, welche nicht ans Stromnetz gekoppelt sind (oder solarthermische Anlagen, welche in kein Wärmenetz einspeisen), muss die Energie, die nicht sofort genutzt werden kann, gespeichert werden. Mit der Speicherung der Energie wird der Anlagennutzungsgrad erhöht. Der Anlagennutzungsgrad ist umso höher, je mehr Energie genutzt werden kann. Auch jene Energie, die in ein Netz eingespeist wird, zählt zur Nutzenergie.

Um Solarenergie effektiv über längere Zeiträume speichern zu können, ist die Entwicklung von neuartigen Speichern nötig. Zu diesem Thema wurde vom Austria Solar Innovation Center (ASiC) das Forschungsprojekt "Thermisch und elektrisch getriebene Desorption von thermochemischen Wärmespeichermaterialien für solare Langzeitspeicher" (Kurztitel "Dual Desorption") ins Leben gerufen.



Abbildung 1 Schematische Darstellung der Energieflüsse und Temperaturen im Sorptionszyklus [Zettl, 2013]

Thermochemische Speichermaterialien versprechen keine Verluste während der gesamten Lagerungszeit. Die Verluste beschränken sich auf die Beladungs- und Entladungszeiten des Speichers, wobei die Verluste beim Beladen erheblich größer sind, siehe Abbildung 1. Speicher dieser Art haben somit vor allem als Langzeitspeicher einen großen Vorteil. Bei kürzeren Speicherzeiten sind sie aufgrund der großen Energieverluste beim Regenerieren des Materials insgesamt nicht effektiver als sensible Wärmespeicher.

Ein anderer Vorteil von thermochemischen Speichermaterialien gegenüber herkömmlichen Speichermaterialien, wie beispielsweise Wasser (Boiler), ist die höhere Energiedichte. Aus diesem Grund könnten thermochemische Speicher bei gleicher Speicherkapazität erheblich kleiner gebaut werden. Materialspeicher brauchen keinen druckfesten Behälter und sind äußerst flexibel in der Bauform, da es ohnehin keine Möglichkeit zur Schichtung, wie bei Warmwasserspeichern, gibt. Flüssigkeitsspeicher sollten immer so gebaut werden, dass eine Schichtung möglich ist, das heißt sie sollen schlank und hoch sein, was einen nachträglichen Einbau oft erschwert.

Seite 8 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Problembeschreibung

Zur Realisierung effizienter thermochemischer Wärmespeicher werden möglichst vollständig desorbierte Speichermaterialen benötigt. Die Desorption ist von der Temperatur, der Dauer des Desorptionsprozesses und vom Prozessdruck (Vakuum oder Atmosphäre) abhängig.

Mineralische Sorptionsmaterialien benötigen hohe Desorptionstemperaturen. Eine unzureichende Desorption führt zu geringerer Reaktionskinetik und Energieausbeute bei der Speicherentladung. Salze brauchen hingegen einen genau kontrollierten zeitlichen Desorptionsverlauf um Schmelzen und Lösungsbildung zu vermeiden.

Bei solarthermisch getriebener Desorption ist nicht nur die Leistung, sondern auch die erreichbare Temperatur (im Kollektor und im Desorptionsgefäß) und der Desorptionsgrad abhängig von der Strahlungsintensität. Dadurch reduziert sich der Nutzungsgrad des Speichers, da Teile des Sorptionsmaterials je nach Einstrahlung nicht vollständig desorbiert werden können.

Um diese Problematik zu umgehen, wird eine elektrisch gespeiste und auf Strahlung (Infrarot und Mikrowelle) basierte Desorption konzipiert, die unabhängig von der Kollektortemperatur einer solarthermischen Anlage beziehungsweise der gelieferten Leistung einer Photovoltaikanlage gleichbleibend hohe Desoptionsgrade ermöglicht.

Das im gegenständlichen Projekt behandelte Konzept befasst sich, zusammenfassend, mit folgenden Problemen:

- Gleichbleibend hohe Desorptionsgrade unabhängig von der elektrischen Leistung
- Prozesstechnisch optimiertes Material-Handling
- Kombination elektrischer (Photovoltaik) und thermischer (Solarthermie) Energiequellen
- Integration in Haus-Energiemanagement-Konzepte
- Bewertung des Konzeptes hinsichtlich Energie- und Materialeinsatz

[Vgl. Zettl, 2013]

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit es eine Demonstrationsanlage zu entwickeln, mit der es möglich ist thermochemische Speichermaterialien zu desorbieren. Eine hundertprozentige Desorption ist nur schwer realisierbar, daher soll das Material eine immer gleiche Restfeuchte (2 – 3%) unabhängig von der Antriebsleistung aufweisen. Für die Anwendung bedeutet das, dass die Höhe, der von der Photovoltaikanlage zur Verfügung gestellten Energie, keinen Einfluss auf den Endzustand des Materials haben soll. Die angestrebte Restfeuchte wird über die Verweilzeit im Infrarotofen und der Mikrowellenherde geregelt. Das bedeutet bei geringerer, zur Verfügung stehender, Energie verbringt das Material entsprechend längere Zeiträume in diesen Geräten.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit soll festgestellt werden, welches Verfahren, Infrarot oder Mikrowelle, sich besser zur Trocknung diverser Materialien eignet. Es gilt herauszufinden, welchen Einfluss warme Luft (Temperatur und Volumenstrom) auf die Materialien im IR- beziehungsweise MW-Ofen unter verschiedenen Bedingungen hat. In der Demonstrationsanlage sollen die Desorptionsmethoden (Infrarot

Seite 9 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

und Mikrowelle) mit Heißgasdesorption kombiniert werden, um das Material möglichst effektiv zu desorbieren und somit möglichst viel Reaktionsenthalpie zu speichern.

Mit diesem Speicherkonzept kann der Eigenverbrauch einer Photovoltaikanlage und/oder einer solarthermischen Anlage erheblich gesteigert werden. Wenn es sich bei der solarthermischen Anlage um ein luftdurchströmtes System handelt, kann die erwärmte Luft direkt zur Desorption verwendet werden, andernfalls ist ein zusätzlicher Wärmetauscher notwendig. Natürlich sind vorrangig die aktuellen Notwendigkeiten der Haushalte zu befriedigen, bevor die Energie zur Desorption des Speichermaterials genutzt wird. Ein erhöhter Eigenverbrauch einer PV-Anlage führt zu einer geringeren Belastung des Stromnetzes.

3.2 Material und Methode

Um das Konzept des kombinierten Desorptionsprozesses verständlich darzustellen, werden in diesem Kapitel sowohl die Grundlagen der Sorption, die verwendeten Materialien, als auch die Grundprinzipien der einzelnen Bestandteile des Aufbaus beschrieben.

3.2.1 Adsorption & Desorption

Unter Adsorption wird die Anlagerung von Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen,...) einer oder mehrerer Teilchensorten aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an der Oberfläche eines Festkörpers oder auch einer Flüssigkeit verstanden. In dieser Arbeit wird nur die Anlagerung flüssiger Komponenten an festen Adsorbienten behandelt. Das Material, das die Oberfläche bereitstellt, wird Adsorbens oder auch Sorbens genannt. Die zu adsorbierende Substanz heißt in der gasförmigen Phase Adsorptiv, im adsorbierten Zustand Adsorbat. Gegenstand dieser Arbeit ist die physikalische Adsorption oder auch Physisorption genannt. Abbildung 2 zeigt die Vorgänge und Begriffe der physikalischen Adsorption.



Abbildung 2 Vorgänge und Begriffe der physikalische Adsorption [ChemgaPedia, 2014]

Diese Art der Anlagerung von Molekülen oder Atomen stellt, im Gegensatz zur Chemisorption, einen reversiblen Prozess dar. Das bedeutet, dass die an der Oberfläche adsorbierten Teilchen ihre chemische Identität behalten und auch wieder entfernt werden können. Dieser Prozess, also der Umkehrprozess Adsorption, wird Desorption genannt. Für die Desorption ist eine Zufuhr von Energie erforderlich, da die adsorbierten Teilchen aus dem Potentialminimum, das sie durch die Adsorption erreicht haben, angehoben werden müssen.

[Vgl. Hauer, 2002; ChemgaPedia, 2014]

Seite 10 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

3.2.2 Materialien

Physikalische Adsorption findet aufgrund von Van-der-Waals- und elektrostatischen Kräften zwischen den Adsorbatmolekülen und den Atomen, aus denen sich die Oberfläche des Adsorbens zusammensetzt, statt. Folglich lassen sich Adsorbentien durch ihre spezifische Oberfläche und deren Polarität beschreiben. Die Polarität der Oberfläche entspricht der Affinität zu Dipolmolekülen, wie zum Beispiel Wasser. Polare Adsorbentien werden daher "hydrophil" genannt. Zu ihnen gehören vor allem Kieselgele und Zeolithe.

Eine große spezifische Oberfläche ermöglicht eine große Adsorptionskapazität. Dies lässt sich in einem begrenzten Volumen nur durch hohe Porosität erreichen. Die Poren des Adsorbens können verschiedene Größen aufweisen. Poren, deren Größe in der Größenordnung der adsorbierten Moleküle liegen, werden Mikroporen genannt. Die Größe dieser Mikroporen kann den Zugang für bestimmte Moleküle zur Adsorptionsoberfläche versperren. Daher sind die Porengröße beziehungsweise die Porengrößenverteilung weitere Parameter zur Charakterisierung fester Adsorbentien. Mithilfe der BET-Methode kann über die Adsorption von Gasmolekülen auf einem dispersen Festkörper festgestellt werden, wie groß die spezifische Oberfläche ist.

Manche Adsorbentien weisen neben den Mikroporen auch größere Poren auf. Diese Poren werden Makroporen genannt und können bis zu einigen Mikrometern groß sein. Über den Anteil dieser Strukturen in einem Adsorbens ist in der Regel wenig bekannt, was dazu führt, dass von der chemischen und physikalischen Zusammensetzung, gleiche Materialien durchaus unterschiedliche Adsorptionseigenschaften haben können. Wird ein BET-Test mit verschieden großen Molekülen durchgeführt, so kann nicht nur festgestellt werden wie groß die Poren sind, es können auch Rückschlüsse über die Anteile der Strukturen gezogen werden. [Vgl. Hauer, 2002; Universität Bayreuth, 2008]

3.2.2.1 Zeolithe

Zeolithe werden von Breck folgendermaßen definiert: "Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Alumosilikate mit Elementen der I. und II. Gruppe, vor allem Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, die in der Natur vorkommen oder synthetisch hergestellt werden. Zeolith besteht aus einem Alumosilikatgerüst, das aus einer dreidimensionalen Folge von AlO₄ und SiO₄ Tetraedern besteht, die durch all ihre Sauerstoffatome verbunden sind." Zeolithe, auch Molekularsiebe genannt, können durch folgende Formel dargestellt werden:

$$M_{2/n} O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$$

(1)

wobei x ≥ 2 gilt, n die Ladung der Kationen M und y die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle angibt.

In der Natur kommen ca. 40 verschiedene Zeolithe vor. Davon sind acht in ausreichender Menge für die kommerzielle Nutzung vorhanden. Allerdings ist ihre Reinheit in den meisten Fällen nicht zufriedenstellend. Synthetisch hergestellte Zeolithe verfügen über keinerlei Verunreinigungen, und ihre Zusammensetzung und Struktur lassen sich reproduzierbar festlegen.

Seite 11 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Synthetisch hergestellte Zeolithe vom Typ A eignen sich besonders für die Wasserdampfadsorption. Abbildung 3 zeigt eine Einheitszelle eines Zeoliths vom Typ A. Die Einheitszellen dieser Zeolithe sind aus 8-atomigen Ringen aufgebaut.



Abbildung 3 Kristallstruktur eines Zeoliths vom Typ A [Hauer, 2002]

Die Porengröße eines Zeoliths hängt nicht nur von der Kristallstruktur, sondern auch von den eingebauten Kationen ab. Die Größe und Ladung der getauschten Ionen beeinflusst die Porengröße. So ergibt sich bei Zeolith mit der Kristallstruktur A, der in der Grundform Na-Ionen besitzt, eine Porengröße von ca. 4 Å. Deshalb wird dieser Zeolith auch als Zeolith 4A bezeichnet. Der kinetische Durchmesser eines Wassermoleküls liegt zum Vergleich bei 2,6 Å. Zeolith 4A setzt sich wie folgt zusammen:

 $Na_{12} \left[(AIO_2)_{12} (SiO_2)_{12} \right] \cdot 27 \ H_2O$

(2)

Werden in der Grundform die Na-Ionen durch K-Ionen ersetzt, ergibt sich ein Porendurchmesser von ca. 3 Å und in der Ca-Form von ca. 5 Å. Werden mehrwertige Kationen wie z.B. Ca²⁺ eingebaut, verringert sich die gesamte Kationenzahl entsprechend. Damit können blockierte Öffnungen frei werden. Diese Modifikationen werden dann als Zeolith 3A bzw. 5A bezeichnet. Beim Austausch mit Mg-Ionen ergibt sich ebenfalls ein Zeolith 5A.

[Vgl. Hauer, 2002]

Köstrolith 4A

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem mit dem Molekularsieb *Köstrolith 4A* gearbeitet. Es handelt sich hierbei, um einen vom Chemiewerk Bad Köstritz synthetisch hergestellten Zeolith vom Typ A. Dieses Material ist nicht giftig und eignet sich besonders zur thermischen Energiespeicherung und zur Trocknung organischer Flüssigkeiten (wie Lösungsmittel, Öl, Benzin und andere gesättigte Kohlenwasserstoffe), Luft, Gase (Propan und Buthan) und Edelgase (H₂, N₂, He, Ar, etc.). Weiters weist *Köstrolith 4A* eine hohe Wasseradsorptionskapazität, auch bei niedrigen Partialdrücken und bei Temperaturen bis zu 100°C, auf. Tabelle 1 zeigt die spezifischen Eigenschaften von *Köstrolith 4A*.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Korngrößenbereich	1,6 – 2,5 mm
Porendurchmesser	4 Å
Schüttdichte	680 – 760 g/l
Abnutzung	max. 0,2%-wt
Druckfestigkeit	min. 25 N/Korn
Wasseradsorptionskapazität (55% relativer Feuchte, 20°C)	min. 21,5%-wt
Maximaltemperatur	450°C

Tabelle 1 Eigenschaften von Köstrolith 4A [KÖSTROLITH, 2014]

Bei Messungen, welche im Laufe <u>dieses Projekts der Arbeit</u>-durchgeführt wurden, stellte sich heraus, dass der *Köstrolith 4A* bei Benetzung mit Flüssigkeit ca. 32% Wasser (Grenze zur feuchten Oberfläche) aufnehmen kann.

Die Regenerierung, also die Desorption, des Molekularsiebs *Köstrolith 4A* kann durch Erhöhung der Temperatur und/oder Verringerung des Umgebungs-Drucks durchgeführt werden, sowie durch Verwendung eines geeigneten Spülgases für raschen Wassertransport erreicht werden. Die Temperatur des Spülgases muss hoch genug sein, um das Molekularsieb auf ein Niveau von 200°C bis 300°C aufzuwärmen, jedoch nicht höher als 450°C.

[Vgl. KÖSTROLITH, 2014]

<u>ZAG 4A H</u>

Bei dem verwendeten Zeolith *ZAG 4A H* handelt es sich um ein Zeolith aktiviertes Granulat der Firma Silkem. *ZAG* ist ein zeolithanaloges Gallosilikat, welches sich durch folgenden chemische Formel beschreiben lässt:

(Mⁿ⁺)_{x/n} [(GaO₂)_x (SiO₂)_{96-x}]

[Vgl. Thissler, Thome, Wallau, Rudolf, & Unger, 1992]

Klinoptilolith

Klinoptilolith ist ein natürlich vorkommendes Mineral, meist vulkanischen Ursprungs, und gehört in die Gruppe der Zeolithe. Die charakteristische Eigenschaft eines Klinoptiloliths ist die Bildung von definierten Hohlräumen und Kanälen in der Kristallstruktur, siehe Abbildung 4. Demzufolge besitzt Klinoptilolith eine sehr große innere Oberfläche, welche mehrere hundert Quadratmeter pro Gramm beträgt. Klinoptilolith besitzt aufgrund seiner aktiven Oberfläche eine außergewöhnliche Absorptions- und Ionenaustauschfähigkeit. Klinoptilolith setzt sich wie in Formel (1) beschrieben zusammen. Die verbindenden Kationen beim Klinoptilolith sind Na-, K- oder Ca-Ionen.

Seite 13 von 57

(3)

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 4 Kristall-Einheitszelle eines Klinoptiloliths [IPUS, 2015]

Klinoptilolith ist stabil bei hohen Temperaturen bis 700°C, sowie beständig gegen Säuren und Laugen. [Vgl. IPUS, 2015]

3.2.2.2 Verbundmaterialien (Composite)

Im Rahmen <u>dieses Projekts dieser Arbeit</u> wurde auch mit unterschiedlichen Verbundmaterialien gearbeitet.

Salzimprägnierter Klinoptilolith

Es wurde ein Klinoptilolith mit einer Korngröße von 0.5 - 1 mm der Firma IPUS verwendet. Der salzimprägnierte Klinoptilolith wurde durch Imprägnierung des Klinoptiloliths mit der Lösung einer Salzmischung hergestellt. Diese hatte folgende chemische Zusammensetzung ohne Wasser: SiO₂ 70%; Al₂O₃ 13%; Fe₂O₃ 1,3%; austauschbare Kationen: Mg 0,8%; K 2,1%; Ca 1,7%; Na 1,1%; lösbares Wasser bei 130°C: H₂O 4,09%.

Die XRD-Analyse zeigte folgende mineralogische Zusammensetzung: Klinoptilolith 81%; Cristobalit 5 – 8%; Glimmer 2 – 4%; Feldspat 4 – 7%.

Der Salzanteil erreichte folgende Werte: 7,5% MgSO₄ und 7,5% MgCl₂ [Vgl. Zettl & Englmair, 2015]

Salzimprägnierter Zeolith 4A

Dieses Verbundmaterial wurde durch Imprägnierung des Materials *Köstrolith 4A* mit einer Aluminiumsulfatlösung Al₂(SO₄)₃ hergestellt. Das fertige Verbundmaterial enthält 15% Aluminiumsulfat.

3.2.3 Infrarotstrahler- Desorption

Die Wärme, die von Infrarotstrahlern ausgeht wird auf elektrischem Wege erzeugt. Sie breitet sich nicht über die Luft, sondern über elektromagnetische Wärme-Strahlung aus. Das bedeutet, dass diese Wärmewellen kein Medium zur Übertragung der Wärme benötigen. Die ausgestrahlte Wärme ist vergleichbar mit der Solarstrahlung. Die Energie wird zum größten Teil an feste Körper abgegeben, dadurch werden diese erwärmt.

Es gibt die verschiedenste Infrarotstrahler. Sie unterscheiden sich durch den mechanischen Aufbau, die Strahlungsquelle und den Anwendungsfall. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf

Seite 14 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Quarzheizstäbe. Grundsätzlich besteht jeder Quarzheizstab aus der Heizspirale und dem Quarzgut-Rohr.

Die Heizspirale ist ein einfacher ohmscher Widerstand, der sich beim Durchfluss von elektrischem Strom erwärmt. Der Stromfluss kommt zustande, indem an die Anschlüsse elektrische Spannung angelegt wird. Die Heizspirale wird aus einem speziellen Widerstandsdraht angefertigt, welcher die nötigen Temperaturen aushält, dabei mechanisch fest ist und gleichzeitig eine entsprechende Lebensdauer hat.

Die spannungsführende, glühende und in diesem Zustand labile Heizspirale braucht eine Halterung, die bei der hohen Temperatur mechanisch fest ist. Gleichzeitig muss sie elektrisch isoliert sein und die von der Spirale erzeugte Strahlung möglichst ungehindert durchlassen können. Dafür wird ein Quarzgut-Rohr, ein milchig-weißes glasähnliches Material, verwendet. Die von der Heizspirale erzeugte Wärme wird zum größten Teil über Strahlung abgegeben.

[Vgl. Dimplex, 2007]

3.2.3.1 Wirkung der Infrarotstrahlung

Infrarotstrahlung regt Moleküle zu Schwingungen und Rotationen an. Je nach Frequenz der Strahlung werden Schwingungsmoden der Moleküle angeregt. In der Praxis ist die von einem Körper abgestrahlte Infrarotstrahlung jedoch immer ein breites Frequenzband, das im Wesentlichen durch die Oberflächentemperatur der Quelle charakterisiert wird, siehe Abbildung 5 und Tabelle 2.



Abbildung 5 Eigenschaften der IR-Strahlungsbereiche und notwendige Heizwendeltemperaturen (Kasten links) für deren Erzeugung [Zettl, 2013]

Seite 15 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Infrarotbereich	Wellenlänge [nm]	Bereich	Eindringtiefe [mm]
IR-A (nahes Infrarot)	780 – 1.400	kurzwellig	bis 5,0
IR-B (nahes Infrarot)	1.400 - 3.000	mittelwellig	bis 2,0
IR-C (mittleres Infrarot)	3.000 - 50.000	langwellig	bis 0,3
IR-A (fernes Infrarot)	50.000 - 1.000.000	langwellig	bis 0,3

Tabelle 2 Infrarotbereiche [Zettl, 2013]

Um kleine Körper oder granulare Stoffe zu erwärmen, finden IR-Frequenzen im Bereich B, also nahes Infrarot, aufgrund der relativ großen Eindringtiefe (1 – 3 mm) Anwendung. Die IR-Frequenzen werden gleichmäßig im Korn absorbiert und führen daher zu einer gleichmäßigen Erwärmung. Die Oberflächentemperaturen der Heizelemente sind dabei moderat und die damit verbundene Lebensdauer ausreichend lang. In der praktischen Anwendung werden die hohen Oberflächentemperaturen mit Heizdrähten in Strahlungsöfen erzeugt. Diese sind preisgünstig, leicht und einfach regelbar. Anlagentechnische Eigenschaften wie Brandsicherheit und Lebensdauer können sichergestellt werden. [Vgl. Zettl, 2013]

3.2.3.2 Sicherheitsaspekte

Grundsätzlich sind bei Infrarotstrahlern Einwirkungen auf Auge und Haut zu vermeiden. Angegebene Mindestabstände zu anderen Objekten sind einzuhalten. Infrarotstrahler dieser Bauart müssen prinzipiell so montiert werden, dass die Quarzröhren horizontal liegen. Folgende Richtlinien und Normen sind für Infrarotstrahler relevant:

- EMV-Richtlinie 2004/108/EG Elektromagnetische Verträglichkeit (von Elektro- und Elektronikprodukten).
- DIN EN 55011; VDE 0875-11:2010-05
- DIN EN 55014-1; VDE 0875-14-1:2010-02
- Normenreihe DIN EN 61000
- Niederspannungsrichtlinie Richtlinie 2006/95/EG
- DIN EN 60335-1; VDE 0700-1:2007-02
- ÖVE EN 60240-1
- DIN EN 60240-1:1995-07
- DIN EN 62798:2013-12; VDE 0721-53:2013-12

[Vgl. HEA, 2015]

3.2.4 Mikrowellengeräte

Das zentrale Bauteil des Mikrowellengerätes ist das Magnetron. In diesem werden die Mikrowellen erzeugt, dies geschieht ähnlich wie bei Rundfunkwellen in einer Senderöhre. Die Funktionsweise eines Magnetrons ist in Kapitel 3.2.4.2 beschrieben. Im Konzept einer realen Anwendung des MW-Desorptionsverfahrens könnte das Magnetron direkt vom PV-Generator gespeist werden.

Seite 16 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

3.2.4.1 Wirkung der Mikrowelle

Die Wirkung der Mikrowelle liegt in der Absorption der Strahlungsenergie durch dielektrische Erwärmung von Wassermolekülen und eine Umwandlung in kinetische Energie der Atomkerne (d.h. Wärme). Die Absorption basiert auf einer Ausrichtung polarer Moleküle oder Dipole im elektromagnetischen Feld. Zur Beschreibung dient die sogenannte Permittivität eines Stoffes. Die Temperatur der Strahlungsquelle hat dabei keinen Einfluss. Die Wirkung ist stark frequenzabhängig und erreicht in Wassermolekülen ein Maximum bei einer Frequenz von etwa 20 GHz.

Zur technischen Nutzung für die Trocknung (oder Erwärmung von Wasser) werden deutlich geringere Frequenzen gewählt (2,5 GHz und teilweise 0,915 GHz). Gründe dafür sind, dass niederfrequente Wellen deutlich höhere Eindringtiefen aufweisen und die Absorptions-Frequenzbereiche in flüssigem Wasser sehr breit sind, das bedeutet, dass auch bei Anregungsfrequenzen weit abseits der Resonanzen einzelner Moleküle noch ausreichend absorbiert werden.

Mikrowellengeneratoren zur Erzeugung elektromagnetischer Felder mit einer Frequenz von 2,45 GHz lassen sich kostengünstig herstellen und werden im Haushaltsbereich und in industriellen Öfen eingesetzt. Zudem ist der Frequenzbereich durch gesetzliche Regelungen für diesen Zweck freigegeben.

Die Eindringtiefe der Strahlung ins Material ist deshalb von Bedeutung, da für die Desorption eine gleichmäßige Erwärmung stattfinden soll. Bei lokal unterschiedlichen Temperaturen kann es zur Kondensation des austretenden Wassers an kühleren Stellen und damit zu einem starken Effizienzverlust und eventuell zu einer Beschädigung des Materials beim Trocknungsvorgang kommen. Die Eindringtiefe der Strahlung bei einer Frequenz von 2,45 GHz in wasserhaltige Stoffe liegt im Bereich einiger Zentimeter.

[Vgl. Zettl, 2013]

3.2.4.2 Magnetron

Ein Magnetron ist ein Hohlraum zur Erzeugung hochfrequenter Schwingungen. Die Funktion beruht auf einer Geschwindigkeitsmodulation von Elektronen in einem Magnetfeld. Das Magnetron wird deshalb den Laufzeitröhren zugeordnet. Das Magnetron ist ein selbsterregender Oszillator. Der relativ einfache Aufbau hat den Nachteil, dass das Magnetron meist nur auf einer festen Frequenz arbeiten kann. Diese kann zwischen 600 MHz bis weit über 30 GHz liegen. Ein elektrisches und ein starkes magnetisches Feld werden beim Magnetron senkrecht aufeinander kreuzförmig angeordnet. Deshalb wird das Magnetron in älteren Publikationen auch "Kreuzfeldgenerator" oder "Kreuzfeldeszillator" genannt.

Das Magnetron ist eigentlich eine Diode, da es keinerlei Gitter zur Steuerung benutzt. Die Anode besteht aus einem massiven Kupferblock. In der Mittelbohrung des Anodenblockes befindet sich die von den Zuleitungen für die Heizung im Zentrum gehaltene zylindrische Kathode, eine indirekt geheizte Oxidkathode hoher Emissionsfähigkeit. Da die Anode meist an Massepotenzial liegt, muss die Kathode eine sehr hohe negative Spannung führen. Das bedeutet für die Heizung, dass sie ebenfalls auf diesem negativen Potenzial liegen muss. <u>Die Es ist dann eine direkte Heizung, das bedeutet, die</u>-Kathode ist <u>direkt</u> an eine Heizungszuleitung direkt-angeschlossen. Die Zuleitungen müssen stabil genug sein, um Seite 17 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Kathode und Heizung in Position zu halten. Parallel zur Kathode befindet sich ein kräftiges magnetisches Feld eines Permanentmagneten. Abbildung 6 zeigt das Schnittmodell eines Magnetrons.



Abbildung 6 Schnittmodell eines Magnetrons [Vgl. Wolff, 2015]

In den Anodenblock sind zwischen 8 und 20 Hohlräume eingearbeitet, welche die frequenzbestimmenden Hohlraumresonatoren darstellen. Wenn ein Resonator schwingt, dann regt er auch den benachbarten Resonator zum Schwingen an, aber mit einer Phasenverzögerung von 180 °. Wegen dieser Verzögerung von Resonator zu Resonator wirkt der Anodenblock als eine in sich geschlossene Verzögerungsleitung.



Abbildung 7 Resonator im Anodenblock [Vgl. Wolff, 2015]

Ein Resonator im Anodenblock hat die Funktion eines Parallelschwingkreises: Die am Schlitz gegenüberliegenden Anodenwände sind der Kondensator, der Umweg um das Loch ist die Induktivität (mit nur einer Windung). Die Resonatoren haben über den schmalen Schlitz Verbindung zum Raum zwischen Anode und Kathode, siehe Abbildung 7. Die wirksame Fläche der Anode wird damit in verschiedene Abschnitte unterteilt, deren Anzahl der der Resonatoren entspricht. Der Raum zwischen Anode und Kathode wird Laufraum genannt. In dem Laufraum wirken das elektrostatische und das magnetische Feld auf die Elektronenbahn.

Seite 18 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Wie bei allen Laufzeitröhren können auch bei einem Magnetron die elektronischen Vorgänge bei der Erzeugung höchstfrequenter Schwingungen in vier Phasen unterteilt werden:

- Phase 1: Erzeugung und Beschleunigung eines Elektronenstromes
- Phase 2: Geschwindigkeitssteuerung der Elektronen durch ein Wechselfeld
- Phase 3: Dichtemodulation der Elektronenströmung
- Phase 4: Energieabgabe an das bremsende elektrische Wechselfeld

Nach dem Einschalten der Anodenspannung existiert noch kein hochfrequentes Feld. Das Einschwingen erfolgt nicht mit einer vorhersehbaren Phasenlage. Jedes Einschwingen geschieht mit einer zufälligen Phase. Die inkohärente Strahlung, die mit einem Magnetron erzeugt werden, sind deshalb untereinander nicht zusammenhängend.

[Vgl. Wolff, 2015]

3.2.4.3 Sicherheitsaspekte

Während elektromagnetische Wellen der Fernseh- und Radaranlagen in die Umgebung abgegeben werden, sollen beim Mikrowellengerät die Wellen nur im abgeschlossenen Garraum wirken. Was unerwünscht nach außen entweicht, wird Leckstrahlung genannt. Die gemäß den Sicherheitsbestimmungen erlaubte Leckstrahlung, gemessen in 5 cm Abstand, von 5 mW/cm² im Lastbetrieb des Gerätes, bzw. 10 mW/cm² im Leerlauf des Gerätes, sind unbedenklich. In der Praxis unterschreiten die heute angebotenen Geräte diese Grenzwerte jedoch um ein Vielfaches. Im Vergleich dazu besitzt z.B. der Mensch in Ruhe eine eigene Wärmeleistung von etwa 10 mW/cm².

Nach Ausschalten des Magnetrons am Ende eines Vorganges oder beim Öffnen der Tür während des Betriebes werden keine Mikrowellen mehr gesendet. Deshalb sind auch keine Mikrowellen mehr im Garraum vorhanden. Bei geöffneter Tür können keine Mikrowellen nach außen dringen. [HEA, 2015]

Die Leckstrahlung der Mikrowellengeräte, welche im Messaufbau und in der Demonstrationsanlage verbaut sind, wird mit Hilfe eines Mikrowellen-Strahlungsmessgeräts *MWT-2G* der Marke *Voltcraft* überwacht.

Mikrowellengeräte müssen, wie alle elektrischen Einrichtungen, strengen Sicherheitsanforderungen entsprechen, um Gefährdungen für den Anwender / die Anwenderin auszuschließen. Gemäß dem Gesetz für technische Arbeitsmittel sollen beim sachgemäßen Betrieb alle Gefahren für den Benutzer / die Benutzerin und Dritte ausgeschlossen werden. Ein gewisses Fehlverhalten seitens der Benutzer wird dabei mit berücksichtigt. Folgende Richtlinien und Normen sind für Mikrowellengeräte und Mikrowellenkombinationsgeräte relevant:

- EMV-Richtlinie 2004/108/EG Elektromagnetische Verträglichkeit (von Elektro- und Elektronikprodukten)
- DIN EN 55011; VDE 0875-11:2010-05
- DIN EN 55014-1; VDE 0875-14-1:2010-02
- Normenreihe DIN EN 61000
- Niederspannungsrichtlinie Richtlinie 2006/95/EG

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

- DIN EN 60335-1; VDE 0700-1:2007-02
- DIN EN 60335-2-25; VDE 0700-25:2007-04
- DIN EN 60335-2-6; VDE 0700-6:2009-02
- DIN EN 60335-2-9; VDE 0700-9:2008-07
- DIN EN 60705:2006-10

[Vgl. HEA, 2015]

3.2.4.4 Mikrowellendesorption

Im Gegensatz zur Heißgasdesorption wird bei der Mikrowellendesorption die Energie nicht über die Oberfläche, sondern im gesamten Materialvolumen dissipiert. In der Regel wird dadurch eine Verkürzung der Desorptionszeit und aufgrund niedrigerer Materialtemperaturen eine schonende Behandlung erreicht.

Ein weiterer Vorteil wird dadurch erzielt, dass bei der zur Verfügung stehenden Wellenfrequenz eine selektive Absorption der Strahlung durch die zu desorbierende Substanz ermöglicht wird. Eine übermäßige Erwärmung der Umgebung und des Adsorbens entfällt dann, was insgesamt zu Energieund Kosteneinsparungen führt. Nachteilig für die Mikrowellendesorption wirken sich die hohen Anlagenkosten und die schlechten Wirkungsgrade von Mikrowellengeneratoren aus. [Vgl. Dinglreiter, 2000]

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Messaufbau Labor-Demonstrator

In diesem Kapitel werden der Aufbau und die Funktion der Demonstrationsanlage, sowie die einzelnen Komponenten, beschrieben. Auch die Funktion der Messtechnik wird in diesem Kapitel geschildert.

4.1.1 Prinzipieller Aufbau

Das Material wird durch einen Dosierer auf ein temperaturbeständiges Transportband aufgegeben und durch den Mikrowellen- und den Infrarotofen befördert. Diese sind je nach eingestelltem Modus aktiv. Es gibt durch jeden Ofen und für die Materialaufgabe ein separates Transportband, welche mit einer bestimmten Geschwindigkeit betrieben werden können. Die Gleichstrommotoren, welche die Transportbänder antreiben, werden über Relais geschaltet. Das vom Material abgegebene Wasser wird über einen variablen Luftstrom durch die Öfen abtransportiert. In Abbildung 10 ist der prinzipielle Aufbau schematisch dargestellt.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 8 Konzeptdarstellung der Demonstrationsanlage

Weiters ist es möglich die Zuluft über Heizgeräte vorzuwärmen, im Realbetrieb soll die Zuluft über eine solarthermische Anlage gewärmt werden. Bevor das Material den Sammelbehälter erreicht, wird die Feuchte gemessen. Mithilfe einer Wägezelle wird festgestellt, ob genügend Material auf das Transportband aufgegeben wurde. Weiters gibt es mehrere Leuchtdioden, welche verschiedene eventuell auftretende Störfälle anzeigen können.

Die vermeintliche Strahlungsleistung ist über ein Potentiometer einstellbar, um reale solare Einstrahlungsschwankungen simulieren zu können. Auch die Symmetrieeinstellungen für die einzelnen Mikrowellengeräte können über ein Potentiometer vorgegeben werden. Der Betriebsmodus und die Materialsolltemperatur können jeweils über einen Schalter gewählt werden. Abbildung 11 zeigt die Demonstrationsanlage.



Abbildung 9 Demonstrationsanlage

Seite 21 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

- 1 ... Material
- 2 ... Dosierer
- 3 ... Mikrowellenofen
- 4 ... Infrarotofen
- 5 ... Sammelbehälter
- 6 ... Zuluft Mikrowellenofen, optional beheizbar
- 7 ... Abluft Mikrowellenofen
- 8 ... Wärmetauscher Mikrowellenofen
- 9 ... Zuluft Infrarotofen, optional beheizbar
- 10 ... Abluft Infrarotofen
- 11 ... Wärmetauscher Infrarotofen
- 12 ... Schaltkasten mit Bedienelementen und Störungsanzeigen
- 13 ... zusätzliche Messdatenanzeige

4.1.2 Komponenten

4.1.2.1 B&R-Module

Sämtliche Funktionen der Anlage werden über eine *B&R-Steuerung* gelenkt. Dazu wurden mehrere Programme entwickelt. Über eine Zentraleinheit werden einige *B&R I/O-Module*, aber auch einige *Beckhoff I/O-Module* angesteuert. Die Kommunikation erfolgt im *PROFINET RT-Standard* (Nutzerorganisation Profibus). Abbildung 12 und Tabelle 3 zeigen die verwendeten *B&R-Module*.



Abbildung 10 B&R-Module

Tabelle 3 Verwendete B&R-Module

Nr.	Name	Kennung	Zweck
0	Zentraleinheit	X20CP1584	
1	Schnittstellenmodul	X20IF10E1-1	Kommunikation mit den Beckhoff-Modulen
2	Ereigniszähler	X20DI2377	Einlesen der Tachosignale

Seite 22 von 57

			1 und 2
3	Ereigniszähler	X20DI2377	Einlesen des Tachosignals 3

4.1.2.2 Beckhoff-Module

Die meisten Funktionen der Anlage werden über ein Modul von Beckhoff angesteuert. Abbildung 13 und Tabelle 4 zeigen die verwendeten Beckhoff-Module.



Abbildung 11 Beckhoff-Module

Nr.	Name	Kennung	Zweck
0	Buskoppler	BK9103	
1	Relais-Ausgangsklemme	KL2641	IR-Strahler 1
2	Relais-Ausgangsklemme	KL2641	IR-Strahler 2
3	Relais-Ausgangsklemme	KL2641	IR-Strahler 3
4	Relais-Ausgangsklemme	KL2641	IR-Strahler 4
5	Relais-Ausgangsklemme	KL2641	IR-Strahler 5
6	Relais-Ausgangsklemme	KL2641	IR-Strahler 6
7	Relais-Ausgangsklemme	KL2641	IR-Strahler 7
8	Relais-Ausgangsklemme	KL2641	IR-Strahler 8
9	Analog-Eingangsklemme	KL3464	Leistung, Modus, Symmetrie 1 und 2
10	Analog-Eingangsklemme	KL3448	Sensortemperatur MW1 und MW2, Relative Feuchten und Temperaturen Zuluft des

Seite 23 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

			MW- und IR-Ofens
11	Digital-Ausgangsklemme	KL2408	Störungsanzeigen, Steuerungssignal MW1 und MW2, Versorgung der Schaltungen: Modi, Einstellungen, Leistung, Symmetrien
12	Digital-Ausgangsklemme	KL2408	Steuerungssignal Transportbänder MW, Materialaufgabe, IR, Versorgung der Feuchtesensoren
13	Thermoelement- Eingangsklemme	KL3314	Einlesen der Materialtemperaturen unter IR-Strahlern 1-4
14	Thermoelement- Eingangsklemme	KL3314	Einlesen der Materialtemperaturen unter IR-Strahlern 5-8
15	Thermoelement- Eingangsklemme	KL3314	Einlesen der Materialtemperaturen in MW1 und MW2
16	PT100-Eingangsklemme	KL3204	Ventilatortemperatur MW1 und MW2
17	Analog-Ausgangsklemme	KL4004	Ventilatordrehzahl MW1, MW2 und Abluft
18	Analog-Eingangsklemme	KL3062	Temperatureinstellungen
19	Busendklemme	KL9010	

4.1.2.3 Netzgerät HA9503

Bei dem verwendeten Netzgerät handelt es sich um ein *Habermann-Netzgerät HA9503*. Mithilfe dieses Netzgerätes werden sowohl die *B&R-Module*, als auch die *Beckhoff-Module* mit 24 V Gleichspannung versorgt.

4.1.2.4 Infrarot-Heizelemente: RS Quarzstrahler

Prinzipielle Funktionsweise, Wirkung, Sicherheitsaspekte und Richtlinien wurden Kapitel 3.2.3 beschrieben. Insgesamt sind acht Infrarotstrahler im Infrarotofen verbaut. Bei diesen Strahlern handelt es sich um Quarzstrahler der Marke *RS*. Die Infrarotstrahler haben Leistungen von 250 W bis 500 W und werden individuell angesteuert. Abbildung 14 zeigt die im IR-Ofen eingebauten Quarzstrahler in Betrieb. Die Oberflächentemperatur der Heizwendel beträgt 1130 K (entspricht 856,85°C) laut Abbildung 5.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 12 Quarzstrahler in Betrieb

Abbildung 15 zeigt die eingebauten Quarzstrahler im IR-Ofen und Abbildung 16 zeigt den IR-Ofen.



Abbildung 13 Quarzstrahler im IR-Ofen



Abbildung 14 IR-Ofen

4.1.2.5 Mikrowellengeräte Samsung TDS

Die prinzipielle Funktionsweise, Sicherheitsaspekte und Richtlinien wurden in Kapitel 3.2.4 beschrieben. Im Messaufbau für die Messungen vorab, sowie in der Demonstrationsanlage, werden die Bauelemente von Mikrowellengeräten der Marke Samsung Typ *TDS* mit dem Magnetron *OM75S(31)ESGN*

Seite 25 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

verwendet. In der Demonstrationsanlage sind insgesamt zwei Mikrowellengeräte verbaut, siehe Abbildung 10. Diese können individuell angesteuert werden. Zusätzlich zu den standardmäßig eingebauten Lüftern der Mikrowellengeräte wurden in die Garraumtür ein *EBM Papst 4114 N/2H6AR-266* Lüfter zur Materialkühlung eingebaut, siehe Abbildung 18. Die Lüfter werden mithilfe einer PD-Regelstruktur angesteuert. Abbildung 17 zeigt den MW-Ofen.



Abbildung 15 MW-Ofen



Abbildung 16 MW-Ofen Draufsicht

4.1.2.6 Lüfter EBM Papst 4114 N/2H6AR-266

In der Anlage werden *EBM Papst 4114 N/2H6AR-266* Lüfter verwendet. Die Drehzahl dieses Lüfters kann über ein Steuersignal eingestellt werden. Weiters kann über das Tachosignal, welches der Lüfter liefert, überprüft werden, ob der Lüfter mit der gewünschten Drehzahl dreht.

In der Demonstrationsanlage ist dieser Lüfter insgesamt dreimal verbaut. Zwei der Lüfter sind in je einem der Mikrowellengeräte (siehe Abbildung 18) fix eingebaut. Der Dritte ist der austauschbare Abluftventilator der Desorptionsöfen, siehe Abbildung 19 und Abbildung 20.

4.1.2.7 Wärmetauscher

Die Wärmetauscher sind vor allem dazu da, um die Abluftströme zu kühlen, damit die steuerbaren Abluftventilatoren (*EBM Papst 4114 N/2H6AR-266*) der Desorptionsöfen nicht beschädigt werden. Je nach dem welcher der Öfen aktiv ist muss der Ventilator umgesteckt werden. Derzeit wird die Wärme nicht rückgewonnen. Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die Wärmetauscher der Demonstrationsanlage.

Seite 26 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 17 Wärmetauscher MW-Ofen Vorderseite (links) und Rückseite (rechts)



Abbildung 18 Wärmetauscher IR-Ofen Vorderseite (links) und Rückseite (rechts)

4.1.3 Funktionsbeschreibung

Dieses Kapitel beschreibt die Funktionsweise der Demonstrationsanlage.

4.1.3.1 Programmierung der Steuerung

Der Programmcode wurde in ANSI C in der Entwicklungsumgebung B&R Automation Studio V 4.1.4.402 erstellt. Der Programmcode wurde grundsätzlich so erstellt, dass er möglichst einfach erweiterbar ist. Jedes der drei Unterprogramme (Haupt-, Modus- und Ventilator-Programm) besteht aus einem Initialisierungscode und einem zyklisch durchlaufenem Programmcode, mit welchem die Demonstrationsanlage geregelt wird.

Im Hauptprogramm werden alle Eingänge eingelesen und die Signale in einfach weiterverarbeitbare Werte (0 ... $32767 \rightarrow 0$... 100%) umgewandelt und von Sensoren kommende Signale werden kalibriert. Weiters werden hier eventuell auftretende Störungen behandelt. Im Modus-Programm wird festgestellt in welchem Modus sich die Anlage befindet und dementsprechend wird diese dann angesteuert. Das Ventilator-Programm regelt die Ventilatoren. Abbildung 21 zeigt die graphische Darstellung des Programmablaufs.

Seite 27 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 19 Programmablauf

Die Materialsolltemperatur, die vorhandene Leistung, die Einschaltzeiten der beiden Mikrowellengeräte, sowie der Modus können eingestellt werden. Die Temperatur der Zuluft kann über die beiden externen Heizgeräte eingestellt werden.

4.1.3.2 Betriebsmodi

Um die Funktion diverser Bestandteile des Aufbaus einzeln ansteuern zu können und um präzise Aussagen über die verschiedenen Desorptionsmethoden treffen zu können, stehen mehrere Betriebsmodi zur Verfügung. Mit Hilfe eines Wählschalters, welcher über einen Analog-Eingang der *KL3464-Klemme ausgewertet wird*, kann zwischen den einzelnen Betriebsmodi umgeschaltet werden. Die aktuell vorhandene Leistung wird durch ein Potentiometer vorgegeben. Damit soll die schwankende Leistung einer Photovoltaikanlage simuliert werden.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Modus 1: Kaltbetrieb

Im Kaltbetrieb laufen nur die Motoren der Transportbänder und der Materialaufgabe. Es wird weder mit den Heizelementen im Infrarotofen, noch mit den Mikrowellengeräten geheizt. Der Durchlauf der Demonstrationsanlage hat somit keine Auswirkung auf das Material. Die aufgebrachte Materialschicht entspricht der Materialschicht des Mikrowellenbetriebs und wird daher zum Auffüllen der Anlage verwendet. Der Materialdurchsatz im Kaltbetrieb beträgt ca. 7,5 kg/h.

Modus 2: Mikrowelle

Dieser Modus umfasst den gesamten Kaltbetrieb und zusätzlich wird das Material durch die Mikrowellengeräte erwärmt. Die Symmetrieeinstellungen der einzelnen Mikrowellengeräte können über Potentiometer eingestellt werden. Die Materialschicht auf dem Transportband durch den Mikrowellenofen ist ca. 0,3 – 0,5 cm dick. Der Materialdurchsatz im Mikrowellenbetrieb beträgt 0,75 kg/h.

Reicht die aktuell vorhandene Leistung nicht aus, um mindestens eines der Mikrowellengeräte zu betreiben, steht die Demonstrationsanlage. Ist nur genug Leistung vorhanden um eines der Mikrowellengeräte zu betreiben und beide Symmetrien betragen unter 50%, laufen die Geräte abwechselnd. Beträgt eine oder beide der Symmetrien über 50%, so wird diese auf 50% begrenzt. Wenn genug Leistung für beide Mikrowellengeräte vorhanden ist und mindestens eine der Symmetrien mehr als 50% beträgt, werden die Mikrowellengeräte je nach vorgegebener Symmetrie betrieben. Sie werden allerdings um 0,2 s zeitversetzt eingeschalten, um Störungen zu vermeiden. Auch bei genügendem Leistungsangebot werden die Geräte abwechselnd betrieben, falls die Symmetrien unter 50% betragen.

Der Lüfter im Abluftkanal läuft immer mit der minimalen Drehzahl. Die Lüfter, welche zusätzlich in die Mikrowellengeräte eingebaut wurden, werden folgendermaßen gesteuert. Wird die maximalzulässige Temperatur (65°C laut Datenblatt) eines Lüfters selbst erreicht, so läuft dieser mit minimaler Drehzahl und kühlt sich somit rasch ab, da er nun mit Luft einer Temperatur von ca. 25°C durchströmt wird. Erreicht das Material in dem jeweiligen Mikrowellengerät eine kritische Temperatur, so wird die Drehzahl des Lüfters mithilfe eines PD-Reglers geregelt.

Modus 3: Infrarot

Hier ist alles aktiviert, was auch im Kaltbetrieb läuft. Das Material wird zusätzlich über die Quarzstrahler im Infrarotofen erwärmt. Falls nicht genug Leistung vorhanden ist, um mindestens einen Quarzstrahler zu betreiben, steht die Demonstrationsanlage. Je nach vorhandener Leistung, werden die Quarzstrahler eingeschaltet und das Band mit einer Geschwindigkeit betrieben, welche garantiert, dass das Material 20 min im IR-Ofen verweilt. Die Quarzstrahler werden so angesteuert, dass das Material die eingestellte Temperatur erreicht. Die Materialschicht am Transportband durch den IR-Ofen ist ca. 0,5 – 0,7 cm dick. Der Materialdurchsatz im Infrarotbetrieb beträgt 4,5 kg/h.

Auch hier wird der Abluftventilator immer mit der minimalen Drehzahl betrieben. Ein erhöhter Luftstrom ist zum Abkühlen des Materials nicht nötig, da die Temperatur ohnehin sehr effektiv über das Ein- und Ausschalten der Quarzstrahler geregelt wird. Ausnahmefall ist in ein zu heißes Transportband (>= 210°C). In diesem Fall läuft der Abluftventilator mit der maximalen Drehzahl und zusätzlich werden alle Quarzstrahler abgeschaltet.

Seite 29 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Zuluftvorwärmung

In der praktischen Anwendung sollte die Zuluft von einer thermischen Solaranlage vorgewärmt werden, da am Standort der Demonstrationsanlage keine vorhanden ist, wird die Zuluft mithilfe zweier Heizgeräte (*INCOLOY* Heizung mit Metallrippen Abbildung 22 und *Systemair* CBM 160-2,1, siehe Abbildung 23) vorgewärmt. Die Heizgeräte können unabhängig vom Betriebsmodus, je nach gewünschter Zulufttemperatur eingeschaltet werden.



Abbildung 20 INCOLOY Heizung mit Metallrippen



Abbildung 21 Systemair CBM 160-2,1

Störungsanzeigen

Es gibt insgesamt vier Leuchtdioden, deren Leuchten folgende Störungen aufzeigt:

- Betriebsstörung: Material im IR-Ofen zu heiß
- Betriebsstörung: Material im Mikrowellenofen zu heiß
- Funktionsstörung: Es wird kein Material auf das Förderband aufgegeben
- Funktionsstörung: Einer der Lüfter läuft mit falscher Drehzahl

Abbildung 24 zeigt die Störungsleuchten.



Seite 30 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Tritt eine der Funktionsstörungen auf, so wird die Demonstrationsanlage angehalten, bis die Störung behoben ist. Dies muss manuell geschehen. Es könnte beispielsweise einer der Lüfter beschädigt sein, dieser muss dann getauscht werden. Anschließend muss die Demonstrationsanlage neu gestartet werden.

Auch bei einer Betriebsstörung werden kurzzeitig die primären Funktionen (Quarzstrahler, Mikrowellengeräte) der Demonstrationsanlage angehalten, allerdings läuft diese automatisch weiter, sobald die Störung behoben ist. Ein Beispiel für eine Betriebsstörung ist eine zu hohe Temperatur in einem Mikrowellengerät, in diesem Fall wird der entsprechende Lüfter eingeschaltet, bis die Temperatur wieder im Normalbereich liegt. Bis zur Beseitigung der Störung leuchtet die entsprechende LED, nach Behebung erlischt diese.

4.1.3.3 Messtechnik

Für die Regelung der Demonstrationsanlage werden verschiedene Sensoren benötigt. Anhand der Messdaten dieser Sensoren agiert die Steuerung. Tabelle 5 zeigt die verwendeten Sensoren.

Tabelle 5 Verwendete Sensoren

Name	Zweck
Temperaturfühler PT1000	Temperaturen der zusätzlichen Lüfter der Mikrowellengeräte
Industrielles Mantelthermoelement Typ K	Materialtemperaturen im IR-Ofen
Infrarottemperatursensor MI3LTS	Materialtemperaturen zwischen den Mikrowellengeräten
Infrarottemperatursensor PC2MT-4	Materialtemperaturen in den Mikrowellengeräten
Feuchtefühler ARFT/A-I/S	Feuchte und Temperatur der Zuluft der Mikrowellengeräte und des Infrarotofens
Wägezelle	Material auf Transportband vorhanden?

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

4.2 Vorbereitende Messungen

Um das Trocknungsverhalten der verschiedenen Materialien besser beurteilen zu können, wurden vorab Messungen durchgeführt. In diesem Kapitel sind die Durchführung und die Ergebnisse der Heißgasdesorptionsmessungen beschrieben.

4.2.1 Durchführung der Heißgasdesorption

Zur Untersuchung der Heißgasdesorption wurde der Wärmeschrank *Memmert UF 160 Plus* verwendet, siehe Abbildung 25. Der Wärmeschrank wurde vor Beginn jeder Messung auf die entsprechende Temperatur (230°C, 180°C und 150°C bzw. 110°C und 90°C), je nach Material, gebracht. Die Einstellungen für Lüfter (80%) und Klappe (50%) sind bei jedem Messvorgang gleich.

Es wurden immer zwei möglichst gleich große Proben mit bekannter Materialfeuchte parallel vermessen. Die Proben waren gleichzeitig im Wärmeschrank und wurden unmittelbar hintereinander abgewogen. Während der Messung der einen Probe verblieb die andere Probe im Wärmeschrank. Die Tür wurde so schnell wie möglich geschlossen, um größere Temperaturschwankungen zu vermeiden.

Für alle Messungen wurden die gleichen zwei Probenbehälter verwendet, um mögliche unterschiedliche Beeinflussungen der Behälter auf die Proben beim Vergleich der Messergebnisse nicht berücksichtigen zu müssen. Kleinere Schwankungen im Gewicht, besonders gegen Ende der einzelnen Messungen, sind auf die Messungenauigkeit der Waage zurückzuführen.



Abbildung 23 Wärmeschrank Memmert UF 160 Plus

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

4.2.2 Messergebnisse der Vorversuche- Heißgas

4.2.2.1 Salzimprägnierter Zeolith 4A

Mit dem Verbundmaterial Zeolith 4A + 15% $Al_2(SO_4)_3$ wurde die Heißgasdesorption bei 230°C, 180°C und 150°C durchgeführt. Abbildung 26 bis Abbildung 28 zeigen die jeweiligen Desorptionsverläufe.



Abbildung 24 Desorptionsverlauf von Zeolith 4A + 15% Al₂(SO₄)₃ bei 230°C im Wärmeschrank



Abbildung 25 Desorptionsverlauf von Zeolith 4A + 15% Al2(SO4)3 bei 180°C im Wärmeschrank



Abbildung 26 Desorptionsverlauf von Zeolith 4A + 15% Al₂(SO₄)₃ bei 150°C im Wärmeschrank

Seite 33 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Tabelle 6 zeigt die durchschnittliche Start- und Endfeuchte der Proben bei den verschiedenen Ofentemperaturen.

Tabelle 6 Durchschnittliche Materialfeuchte von Zeolith 4A + 15% Al₂(SO₄)₃

Temperatur Materialfeuchte	230°C	180°C	150°C	Formatierte Tabelle
Startfeuchte [%]	29,48	29,48	29,44	
Endfeuchte [%]	1,14	2,27	4,98	

4.2.2.2 ZAG-4A

Mit dem Material *ZAG* wurde die Heißgasdesorption bei 230°C, 180°C und 150°C durchgeführt. Abbildung 29 bis Abbildung 31 zeigen die jeweiligen Desorptionsverläufe.



Abbildung 27 Desorptionsverlauf von ZAG bei 230°C im Wärmeschrank



Abbildung 28 Desorptionsverlauf von ZAG bei 180°C im Wärmeschrank

Seite 34 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 29 Desorptionsverlauf von ZAG bei 150°C im Wärmeschrank

Tabelle 7 zeigt die durchschnittliche Start- und Endfeuchte bei den verschiedenen Ofentemperaturen.

Tabelle 7 Durchschnittliche Materialfeuchte von ZAG

Temperatur	230°C	180°C	150°C
Materialfeuchte			
Startfeuchte [%]	28,80	28,80	28,80
Endfeuchte [%]	1,55	3,10	5,97

Formatierte Tabelle

4.2.2.3 Salzimprägnierter Klinoptilolith

Mit dem salzimprägniertem *Klinoptilolith* wurde die Heißgasdesorption bei 110°C und 90°C durchgeführt. Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen die jeweiligen Desorptionsverläufe.



Abbildung 30 Desorptionsverlauf von Klinoptilolith bei 110°C im Wärmeschrank

Seite 35 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 31 Desorptionsverlauf von Klinoptilolith bei 90°C im Wärmeschrank

Tabelle 8 zeigt die durchschnittliche Start- und Endfeuchte bei den verschiedenen Ofentemperaturen.

Tabelle 8 Durchschnittliche Materialfeuchte von Klinoptilolith

Temperatu	230°C	180°C
Materialfeuchte		
Startfeuchte [%]	13,37	13,37
Endfeuchte [%]	1,89	4,61

4.2.2.4 Diskussion der Ergebnisse-Heißgasdesorption

Die Differenzen im Gewicht der jeweiligen beiden Proben, besonders am Anfang der Messung, rühren daher, dass die Proben nicht exakt zur gleichen Zeit gemessen werden können. Somit verbringt die zweite Probe vor jeder Gewichtsmessung ca. 30 Sekunden länger im Wärmeschrank. Bei einer Messung alle 2 bis 3 Minuten fällt das natürlich ins Gewicht, gerade weil die Materialien besonders zu Beginn im Wärmeschrank am meisten Feuchtigkeit abgeben.

Bei der Messung zur Heißgasdesorption des Materials ZAG bei 180°C weicht Probe 2 deutlich von den anderen vermessenen Proben ab, das bedeutet sie weist über die gesamte Messung eine deutlich höhere Materialfeuchte, als die anderen Proben auf. Der Grund dafür liegt möglicherweise darin, dass Probe 2 von Beginn an nicht den gleichen Wassergehalt aufwies und somit auch nicht gleich viel Wasser, wie die anderen Proben abgeben konnte. Ein anderer Grund könnte sein, dass die Probe verunreinigt oder das Material beschädigt war. Dessen ungeachtet ist der Desorptionsverlauf der Probe quasi parallel zu jenen der anderen Proben.

Die Messergebnisse zur Heißgasdesorption von Klinoptilolith bei 90°C im Wärmeschrank weisen deutlich unterschiedliche Werte während der gesamten Messung auf. Es korrelieren immer die zwei gleichzeitig vermessenen Proben sehr gut miteinander. Insgesamt wurden jedoch drei Mal zwei Proben gleichzeitig vermessen, welche um bis zu 2% voneinander abweichen. Die Messdurchführung war in Seite 36 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

allen drei Fällen die Gleiche und es kam zu keinerlei Zwischenfällen. Es kommt bei den Ergebnissen weder zu einer systematischen Abweichung, noch zu einer Streuung. Der Grund für die unterschiedlichen Werte liegt möglicherweise darin, dass das Material zwischen den Messungen gealtert ist. Das heißt, dass die Salzimprägnierung zum Teil durch das wiederholte Befeuchten ausgewaschen wurde, da das Material mehrmals verwendet wurde und die Messungen nicht am gleichen Tag durchgeführt wurden. Aber auch hier verlaufen die Desorptionskurven quasi parallel.

Insgesamt korrelieren die Messergebnisse der Proben der verschiedenen Materialien, welche unter gleichen Bedingungen vermessen wurden, allerdings sehr gut miteinander. Diese Messungen zeigen, dass bei höherer Ofentemperatur das Wasser nicht nur deutlich schneller, sondern auch, dass insgesamt mehr Wasser in der gleichen Zeit aus dem Material entweicht.

4.2.3 Durchführung der Mikrowellendesorption

Um die Wirkung von Mikrowellen auf verschiedene Materialien beurteilen zu können wurden vorab Messungen durchgeführt. Diese Messungen dienen vor allem zur Abschätzung der Dauer und der verbleibenden Feuchte in den Materialien unter bestimmten Bedingungen. Ziel dieser Messungen ist es, aus den Ergebnissen einen Regelalgorithmus für jedes Material zum Ansteuern der Mikrowellengeräte der Demonstrationsanlage zu entwickeln. In den folgenden Unterkapiteln sind das Messkonzept, die Durchführung und die Ergebnisse beschrieben.

Es wurden bereits mehrere Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt. Das Paper *"Mechanism of Microwave Heating of Zeolite A"* beschreibt den Ablauf der Mikrowellenerhitzung eines Zeoliths. Dazu wurden Erwärmungseigenschaften, Kationenverteilungen und die dielektrischen Eigenschaften der 3A-, 4A- und 5A-Zeolithe verglichen.

Es ist relativ einfach hydrierten Zeolith 4A mit Mikrowellen einer Frequenz von 2,45 GHz von Raumtemperatur zur Schmelztemperatur zu erwärmen, es ist aber bedeutend schwieriger dies mit dem gleichen Zeolith in trockenerem Zustand zu tun. Wenn der Zeolith 4A auf eine Temperatur von 120°C vorgewärmt ist, kann dieser einfach mit Mikrowellenstrahlung erwärmt werden.

Zeolithe vom Typ 3A können nicht unter den gleichen Bedingungen wie Zeolithe vom Typ 4A mithilfe von Mikrowellenstrahlung erwärmt werden. Zeolith 3A mit geringer Hydration kann bei Raumtemperatur nicht durch Mikrowellen erwärmt werden. Um Zeolith 3A über Mikrowellen erwärmen zu können, muss dieser entweder auf \geq 254°C erwärmt werden, oder \geq 5 H₂O pro Elementarzelle befeuchtet werden.

Zeolithe vom Typ 5A können überhaupt nicht mit Mikrowellen erwärmt werden. Die Leichtigkeit der Erwärmung der unterschiedlichen Zeolithtypen durch Mikrowellen ist in folgender Größenordnung gegeben: 4A > 3A >> 5A. Dies liegt an der unterschiedlichen Kationenverteilung der verschiedenen Typen. Zeolithe vom Typ 5A weisen keine Kationen an der 4. und 8. Stelle der Ringstruktur auf, die anderen beiden Typen aber schon. Aufgrund der dielektrischen Eigenschaften wird erwartet, dass das Kation der 4. Stelle der Ringstruktur Mikrowellen bei einer Temperatur von über 450°C mit einem höheren Wirkungsgrad absorbieren kann, Kationen in anderen Positionen jedoch unwirksam für die Absorption sind.

Seite 37 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Der folgende Mechanismus für die Mikrowellenerwärmung wird vorgeschlagen: In der Anfangsphase absorbiert das adsorbierte Wasser im Zeolith die Mikrowellen und erwärmt dieses. Dadurch wird auch der Zeolith erwärmt. Das Wasser übernimmt somit die Rolle der Vorwärmung. Das adsorbierte Wasser schließt die Desorption bei ca. 400 – 470°C ab. In diesem Temperaturbereich beginnt der Zeolith selbst die Mikrowellen zu absorbieren. Der Absorptionswirkungsgrad steigt mit der Temperatur. Wenn der Zeolith eine Temperatur von ca. 450 – 500°C erreicht, beginnt der *Thermal Runaway* (plötzliche Überhitzung). Zeolithe vom Typ 5A können die Bedingungen für den *Thermal Runaway* nicht erreichen, da ihnen das Kation auf der 4. Stelle fehlt.

Das adsorbierte Wasser spielt, wie bereits erwähnt, die Rolle der Vorwärmung in der Anfangsphase der Erwärmung durch Mikrowellen. Dies kann jedoch auch auf anderem Wege, wie beispielsweise durch Vorheizen über eine konventionelle Heizung, erreicht werden. Geschieht dies, so kann auch ein trockener Zeolith mit Mikrowellen erhitzt werden.

[Vgl. Ohgushi, Komarneni, & Bhalla, 2001]

Die Hauptbestandteile des Messaufbaus sind ein umgebautes Samsung TDS Mikrowellengerät mit eingebautem Infrarotsensor *MI3LTS* der Firma *Raytek* zur Überwachung der Temperatur des Materials, ein Frequenzgenerator *TTi TG315* und ein Halbleiterrelais *Celduc SC841110* zur Ansteuerung, sowie ein *Almemo 5590* zum Auslesen des Infrarotsensors. Abbildung 34 zeigt die schematische Darstellung dieses Messaufbaus.

Die Mikrowelle wurde so umgebaut, dass über den Frequenzgenerator und das Relais die Einschaltzeiten des Magnetrons beliebig gesteuert werden können. Der Frequenzgenerator gibt dem Relais den Takt vor und dieses schaltet dann das Magnetron des Mikrowellengeräts. Weiters wurde in das Mikrowellengerät ein zusätzlicher Lüfter, zum Abtransport der vom Material abgegebenen Feuchte, eingebaut. Zusätzlich wurde eine Lampe an das Gehäuse des Mikrowellengeräts eingebaut. Diese zeigt den aktuellen Zustand (Ein bzw. Aus) des Magnetrons an. Sämtliche Sicherungseinrichtungen des Mikrowellengeräts wurden im Originalzustand belassen.



Abbildung 32 Schematische Darstellung des Messaufbaus Mikrowellengerät

Zu Beginn jeder Messung wird das Material auf eine bestimmte Temperatur erwärmt. Anschließend wird versucht diese Temperatur konstant zu halten. Dies geschieht über die Symmetrieeinstellung am Frequenzgenerator. Der Frequenzgenerator gibt eine Frequenz von 0,1 Hz vor. Das heißt bei einer Seite 38 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

eingestellten Symmetrie von 50% ist das Mikrowellengerät 5 s aktiv und 5 s inaktiv. Ist eine Symmetrie von 70% vorgegeben, so ist das Gerät 7 s eingeschalten und 3 s ausgeschalten. Das Gewicht der Proben wird mit einer *Kern PCB* Waage alle 10 Minuten gemessen.

Nach einer Stunde in diesem Messaufbau werden die Proben in einem Wärmeschrank der Marke *Memmert* mit der Bezeichnung *UF 160 Plus* bei 230°C bzw. 110°C (je nach Material) nachgetrocknet. Die Einstellungen für Lüfter (80%) und Klappe (50%) sind bei jedem Messvorgang gleich. Die anschließende Desorption der Proben im Wärmeschrank geschieht, um festzustellen, ob das Material die gleichen Trocknungsgrade wie bei der reinen Wärmeschrankmessung erreicht. Hier wird das Gewicht der Proben alle 15 Minuten gemessen.

Es werden möglichst gleich große Materialproben mit einem Anfangsgewicht von ca. 50 g vermessen. Jede Messung (bestimmtes Material und Temperatur) wurde mehrfach durchgeführt. Dies geschah aus zweierlei Gründen: erstens um die Wiederholbarkeit zu belegen und zweitens um klare Aussagen über eventuell auftretende Probleme und deren Vermeidung treffen zu können. Auch hier wurde für alle Messungen Probenbehälter der gleichen Art verwendet, um Beeinflussungen durch diese, beim Vergleich der Messergebnisse nicht berücksichtigen zu müssen.

4.2.4 Messergebnisse der Mikrowellendesorption

4.2.4.1 Salzimprägnierter Zeolith 4A

Das Verbundmaterial *Zeolith* $4A + 15\% Al_2(SO_4)_3$ wurde im Messaufbau bei ca. 100°C und 200°C vermessen. Im weiteren Verlauf wurden die Proben im Wärmeschrank bei 230°C getrocknet. Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigen einen charakteristischen Desorptionsverlauf im Messaufbau bei 200°C bzw. 100°C und anschließend im Wärmeschrank bei 230°C.



Abbildung 33 Desorptionsverlauf von Zeolith 4A + 15% Al₂(SO₄)₃ im Messaufbau bei 200°C mit anschließender Wärmeschranktrocknung bei 230°C

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 34 Desorptionsverlauf von Zeolith 4A + 15% Al2(SO4)3 im Messaufbau bei 100°C mit anschließender Wärmeschranktrocknung bei 230°C

4.2.4.2 ZAG 4A

Das Material ZAG wurde im Messaufbau nur bei 200°C vermessen, da bei einer Temperatur von 100°C auch nach einer Stunde noch eine sehr hohe Restfeuchte vorhanden wäre. Im Anschluss an den Messaufbau wurde das Material bei 230°C im Wärmeschrank getrocknet. Abbildung 37 zeigt einen charakteristischen Dessorptionsverlauf im Messaufbau bei 200°C bzw. im Wärmeschrank bei 230°C.



Abbildung 35 Desorptionsverlauf von ZAG im Messaufbau bei 200°C mit anschließender Wärmeschranktrocknung bei 230°C

4.2.4.3 Salzimprägnierter Klinoptilolith

Der salzimprägnierte *Klinoptilolith* wurde nur bei 100°C im Messaufbau vermessen, da das Material bei Temperaturen, welche 110°C übersteigen, Chlorgas freisetzt. Da die Temperatur des Wärmeschranks leichter regelbar ist, wurde das Material darin anschließend bei einer Temperatur von 110°C getrocknet. Abbildung 38 zeigt den Dessorptionsverlauf im Messaufbau bei 100°C bzw. im Wärmeschrank bei 110°C.

Seite 40 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 36 Desorptionsverlauf von Klinoptilolith im Messaufbau bei 100°C mit anschließender Wärmeschranktrocknung bei 110°C

4.2.5 Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Vorversuche

Um eine schnelle Erwärmung des Materials zu ermöglichen ist die Symmetrie am Anfang jeder Messung relativ hoch, je nach Material liegt diese bei 70%, 50% oder 30%. Die Symmetrie wird im weiteren Verlauf schrittweise verringert. Ist die gewünschte Temperatur von 200°C beziehungsweise 100°C erst einmal erreicht, ist bei den Materialien *Zeolith 4A* + 15% $Al_2(SO_4)_3$ und *ZAG* die Symmetrie anschließend relativ konstant. Es muss nur nach jedem Öffnen des Mikrowellengeräts die Symmetrie kurzfristig erhöht werden, um den Temperaturabfall der Probe während des Wiegens zu kompensieren.

Bei diesen Materialien hat das in ihnen befindliche Wasser, wie in dem Paper "Mechanism of Microwave Heating of Zeolite A" beschrieben, die Rolle der Vorwärmung übernommen. Sind diese Materialien erst einmal aufgewärmt, so kann das Material mit Mikrowellenstrahlung erwärmt werden und somit die Temperatur halten.

Anders ist dies beim salzimprägnierten Klinoptilolith. Zu Beginn der Messung beträgt die Symmetrie 30% und wird auch hier schrittweise verringert. Allerdings muss bei diesem Material, um die Temperatur der Probe von 100°C halten zu können, die Symmetrie wieder erhöht werden. Grund dafür ist der sinkende Wassergehalt der Probe und die somit schwierigere Erwärmung des Materials durch die Mikrowellen. Auch hier muss die Abkühlung der Probe während des Wiegens ausgeglichen werden.

Genauso wie bei den anderen Materialien absorbiert beim Klinoptilolith anfänglich das Wasser die Mikrowellenstrahlung und übernimmt somit die Aufgabe der Vorwärmung. Allerdings kann der trockenere salzimprägnierte Klinoptilolith, aufgrund seiner Struktur, die Mikrowellenstrahlung nicht so gut absorbieren und benötigt somit eine höhere Symmetrie um die Temperatur zu halten, als Zeolithe vom Typ 4A.

Seite 41 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

4.3 Materialmessung am Labordemonstrator

Dieses Kapitel beschreibt die verschiedenen Messungen, welche mit der Demonstrationsanlage durchgeführt wurden.

4.3.1 Durchführung Infrarotbetrieb

Bevor Material in definiertem Zustand vermessen wurde, wurden Vorabmessungen zur Festlegung der Durchführung der Messungen durchgeführt. Außerdem wurde die Drehzahl des Abluftventilators so festgelegt, dass keine nennenswerte Luftströmung aus dem IR-Ofen auftritt.

Es kam zu keinen erheblichen Problemen, lediglich die Schalttemperatur der einzelnen Quarzstrahler wurde mehrmals nachgebessert, um die Materialsolltemperatur bestmöglich zu halten.

Die Demonstrationsanlage wurde mit gleichmäßig befeuchtetem Material *ZAG* gefüllt und im Infrarotmodus gestartet. Es wurden mehrere, möglichst gleich große Materialproben vor und nach dem Infrarotofen genommen und im *Memmert UF 160 Plus* Wärmeschrank bei *230*°C getrocknet, um die Materialfeuchte zu bestimmen. Die Einstellungen für Lüfter (50%) und Klappe (50%) waren bei jedem Trocknungsvorgang gleich. Die Messungen mit der Demonstrationsanlage wurden bei unterschiedlichen Materialsolltemperaturen (140°C, 160°C, 180°C und 200°C) bei einer Zulufttemperatur von 80°C durchgeführt. Da bei den Messreihen zur Materialtrocknung der IR-Ofen temperaturgesteuert wurde, wurden die Messungen nur bei einer Zulufttemperatur durchgeführt. Weiters wurden die Leistungskurven des Infrarotofens ohne und mit der Zuluftheizung bei verschiedenen Zulufttemperaturen (25°C, 80°C, 100°C und 120°C) aufgenommen.

Abbildung 39 bis Abbildung 43 zeigen die Messergebnisse der unterschiedlichen Messreihen der Materialtrocknung bei verschiedenen Temperaturen im IR-Ofen.



Abbildung 37 Feuchtereduktion nach Durchlauf des IR-Ofens bei unterschiedlichen Materialsolltemperaturen

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 38 Leistungsbedarf reiner IR-Betrieb



Abbildung 39 Aufteilung des Leistungsbedarfs bei einer Zulufttemperatur von 80°C



Abbildung 40 Aufteilung des Leistungsbedarfs bei einer Zulufttemperatur von 100°C

Seite 43 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 41 Aufteilung des Leistungsbedarfs bei einer Zulufttemperatur von 120°C

4.3.2 Diskussion Infrarotbetrieb

Der IR-Ofen schafft bei einer Durchlaufzeit des Materials ZAG von 20 min mit einer Startfeuchte von ca. 20%, je nach Materialsolltemperatur, eine Trocknung von 8 – 13%, siehe Abbildung 39. Die abgegebene Wassermenge steigt mit der Temperatur. Im Vergleich dazu, gab ZAG im Wärmeschrank bei vergleichbaren Temperaturen in der gleichen Zeit zwischen 9,5 – 13,5% seiner Feuchte ab, siehe Kapitel 4.2.2.2.

Die geringste Gesamtleistung wird beim reinen IR-Betrieb, das heißt ohne Zuluftheizung, benötigt. Die Gesamtleistung erhöht sich mit der steigenden Zulufttemperatur. Der Energieverbrauch im reinen IR-Betrieb entspricht dem Realbetrieb der Demonstrationsanlage ohne thermische Solaranlage, welche die Zuluft vorwärmt. Die Leistung, welche für die Quarzstrahler benötigt wird, sinkt allerdings stark mit der Zulufttemperatur. Die Leistung, die hier eingespart wird ist jene, welche im Fall einer Kombination der Demonstrationsanlage mit einer thermischen Solaranlage von dieser eingebracht wird. Somit würde sich die Gesamtleistung, welche durch elektrische Energie eingebracht werden müsste (im Idealfall durch PV) um diesen Betrag verringern.

Nichtsdestotrotz benötigt die Demonstrationsanlage bei einem Materialdurchsatz von 4,5 kg/h, selbst wenn die Zulufttemperatur höher als die Materialsolltemperatur ist, noch zusätzlich die IR-Elemente, siehe Abbildung 43. Grund dafür ist einerseits die relativ große Materialmenge, welche erwärmt werden muss und andererseits die Wärmeverluste des IR-Ofens. Außerdem wird die Zulufttemperatur beim Eintritt in den IR-Ofen, also nahe dem zweiten Heizelement, gemessen und nicht an der Stelle, wo die Temperatur für die Ansteuerung der Quarzstrahler gemessen wird. Hier kommt es auch zu erheblichen Abweichungen, da das eine die Lufttemperatur und das andere die Materialtemperatur darstellt. Möglicherweise werden die Quarzstrahler bei einem sehr geringen Materialdurchsatz dennoch nicht benötigt.

Die, für die Regeneration des Materials, nötige Energie, setzt sich aus Energie für die Erwärmung, Verdunstung und Adsorption zusammen. Die Energie für die Erwärmung wird nicht rückgewonnen. Die Verdunstungs- und die Adsorptionsenergie gemeinsam ist die im Material gespeicherte Energie. Der IR-Ofen kann daher theoretisch eine Effizienz von 42,5 – 43,5% (je nach Temperatur) erreichen. Im Betrieb Seite 44 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

wird aber nur eine maximale Gesamtenergieeffizienz von 19,1% bei einer Materialsolltemperatur von 140°C, siehe Abbildung 44.



Abbildung 42 Wirkungsgrade des IR-Ofens bei unterschiedlichen Zulufttemperaturen

Um die Effizienz zu verbessern müssen die Wärmeverluste verringert werden. Dies kann unter anderem durch Verringerung des Luftstroms und die damit einhergehenden geringeren Leckageströmungen, welche vor allem im Materialzu- und Auslaufbereich des Ofens auftreten, erreicht werden. Dabei muss aber darauf geachtet werden, dass die abgegebene Feuchte dennoch abtransportiert werden kann. Auch die Wärmedämmung, vor allem im Bereich der Rohrleitungen und im Ein- und Auslaufbereich des IR-Ofens, noch verbessert werden.

Die Demonstrationsanlage kann im Mode 3 bei einer Materialsolltemperatur von 200°C in einem kg Material maximal eine Energie von 105,22 Wh speichern. Das bedeutet, dass in einer Stunde (Materialdurchsatz in Mode 3: 4,5 kg/h) 473,49 Wh gespeichert werden können. Der Leistungsaufwand steigt mit der gespeicherten Energie und mit der Höhe der Zulufttemperatur, siehe Abbildung 45.



Abbildung 43 Gesamtleistungsaufwand in Abhängigkeit der gespeicherten Energie pro kg und der Zulufttemperatur

Seite 45 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Aus Abbildung 45 geht klar hervor, dass die Infrarotelemente das Material ZAG effizienter trocknen, als die Zuluft. Auch dies ist auf die hohen Verluste bei der Zuluftzuführung zurückzuführen. Wird nur der Leistungsaufwand für die IR-Elemente unter den verschiedenen Bedingungen der gespeicherten Energie gegenüber gestellt, ist ersichtlich, dass diese bei höherer Zulufttemperatur deutlich weniger Energie benötigen, siehe Abbildung 46.



Abbildung 44 Rein elektrischer Leistungsaufwand in Abhängigkeit der gespeicherten Energie pro kg und der Zulufttemperatur

4.3.3 Durchführung Mikrowellenbetrieb

Zur Festlegung der Randbedingungen der Messungen mit Material in definiertem Zustand, wurden vorab Testmessungen durchgeführt. Hierbei wurden die Symmetrieeinstellungen beider Mikrowellengeräte, jeweils zwischen 15% und 100% der Mikrowellenleistung, variiert. Die Temperatur in den Mikrowellengeräten stellt sich aufgrund der Symmetrie und der Zulufttemperatur ein. Die Messungen wurden ohne Zuluftheizung und mit Material unbekannter Feuchte durchgeführt. Weiters wurde die Drehzahl für den Abluftventilator so festgelegt, dass kein nennenswerter Luftzug aus dem MW-Ofen austritt.

Bei Symmetrien bis zu 30% kam es zu keiner relevanten Temperaturerhöhung. Daher wurde die minimal einstellbare Symmetrie auf 20% festgelegt. Ab einer Symmetrie von 90% kam es bereits zu einer geringen Geruchsentwicklung und zu Temperaturen von über 200°C. Bei einer Symmetrie von 100°%, kam es zu einer sehr starken Geruchsentwicklung und spätestens hier kam es zum Schmelzen des Transportbandes, obwohl die mit dem IR-Sensor erfasste Maximaltemperatur unter 300°C (maximal erlaubte Temperatur des Transportbandes) lag. Das Transportband schmolz an zwei Stellen durch, siehe Abbildung 47. Beim Schmelzvorgang lagen diese vermutlich untereinander im Mikrowellengerät 2, da in dieser die höheren Temperaturen erreicht werden.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 45 Beschädigtes Transportband durch den MW-Ofen

Das Transportband wurde ausgetauscht. Die maximal einstellbare Symmetrie wurde auf 75% festgelegt um weitere Schäden am Transportband zu verhindern.

Die Demonstrationsanlage wurde mit gleichmäßig befeuchtetem Material *ZAG* gefüllt und im Mikrowellenmodus gestartet. Es wurden mehrere, möglichst gleich große Materialproben vor und nach dem MW-Ofen genommen und anschließend im *Memmert UF 160 Plus* Wärmeschrank bei *230*°C getrocknet, um die Materialfeuchte zu bestimmen. Die Einstellungen für Lüfter (50%) und Klappe (50%) sind bei jedem Trocknungsvorgang gleich. Die Messungen mit der Demonstrationsanlage wurden mit unterschiedlichen Symmetrieeinstellungen (40%, 50%, 60% und 70%) bei einer Zulufttemperatur von 80°C und 120°C durchgeführt. Die Symmetrieeinstellungen waren während einer Messung in beiden verbauten Mikrowellengeräten sind identisch. Weiters wurden die Leistungskurven des MW-Ofens ohne und mit der Zuluftheizung unter verschiedenen Bedingungen (Zulufttemperatur: 25°C, 80°C, 100°C und 120°C) aufgenommen.

Abbildung 48 bis Abbildung 53 zeigen die Messergebnisse der durchgeführten Messreihen der Feuchtereduktion durch MW-Ofen





Seite 47 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 47 Temperaturen im und Feuchtereduktion nach Durchlauf des MW-Ofens bei unterschiedlichen Symmetrieeinstellungen bei einer Zulufttemperatur von 120°C

Leistungskurven



Abbildung 48 Leistungsbedarf reiner MW-Betrieb



Abbildung 49 Aufteilung des Leistungsbedarfs bei einer Zulufttemperatur von 80°C

Seite 48 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 50 Aufteilung des Leistungsbedarfs bei einer Zulufttemperatur von 100°C



Abbildung 51 Aufteilung des Leistungsbedarfs bei einer Zulufttemperatur von 120°C

4.3.4 Diskussion Mikrowellenbetrieb

Der MW-Ofen erreicht beim Material *ZAG* mit einer Startfeuchte von ca. 20% bei einer Verweilzeit von 20 min und einer Zulufttemperatur von 80°C, je nach Symmetrie, einen Feuchteverlust von 6,5 – 11,5% und bei einer Zulufttemperatur von 120°C zwischen 8,5 – 11,5%, siehe Abbildung 48 und Abbildung 49. Grund für den höheren Feuchteverlust bei niedrigerer Symmetrie und höherer Zulufttemperatur ist, wie im Paper "Mechanism of Microwave Heating of Zeolite A" beschrieben, dass die Zuluft die Rolle der Vorwärmung des Materials übernimmt und das wärmere Material die Mikrowellen besser absorbieren kann.

Je höher die Zuluft, desto größer die Vorwärmung des Materials, dies ist vor allem bei geringen Symmetrien von Vorteil. Bei höherer Symmetrie absorbiert das Wasser zwangsweise mehr Mikrowellen und wird somit schneller erwärmt, daher ist hier der Einfluss der wärmeren Zuluft sehr gering bis gar nicht vorhanden. Diese Messergebnisse können nicht eins zu eins mit jenen von Kapitel 4.2.4.2 verglichen werden, da hier die Symmetrie konstant war und diese bei den Messungen im MW-Aufbau variiert wurde um eine bestimmte Temperatur zu halten.

Seite 49 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes - Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Da auch die Energie, welche für die Lüfter der Mikrowellengeräte benötigt wird mitgemessen wurde, ist die benötigte Leistung für die Mikrowellengeräte selbst in den verschiedenen Messreihen zur Leistungsaufnahme höher als zu erwarten (je Magnetron 800 W).

Der Leistungsbedarf der Mikrowellengeräte ändert sich, anders als der Leistungsbedarf der Quarzstrahler im IR-Betrieb, nicht mit der steigenden Zulufttemperatur. Die Leistung ändert sich nur mit der Symmetrie. Grund dafür ist, dass die Mikrowellengeräte nicht temperaturgesteuert, sondern zeitabhängig gesteuert sind. Die Energie die nötig ist, um die Zuluft zu erwärmen kann auch hier über eine solarthermische Anlage eingebracht werden und verringert somit den Stromverbrauch deutlich, siehe Abbildung 56.

Der Mikrowellenofen kann rein theoretisch eine Effizienz von über 50% erreichen. Im Betrieb werden diese Werte allerdings nicht einmal annähernd erreicht. Die höchste erreichte Gesamtenergieeffizienz betrug 3,13% bei einer Zulufttemperatur von 80°C und einer eingestellten Symmetrie von 60%, siehe Abbildung 54. Der Mikrowellenofen wird mit steigender Zulufttemperatur ineffizienter, da sehr viel Energie für die Erwärmung der Luft notwendig ist und gerade hier die größten Verluste auftreten (siehe auch Abbildung 55 und Abbildung 56). Der Wirkungsgrad des Desorptionsofens in Abhängigkeit der Symmetrie ist relativ konstant.



Abbildung 52 Wirkungsgrade des MW-Ofens bei unterschiedlichen Zulufttemperaturen

Eventuell kann der Wirkungsgrad verbessert werden, indem der Materialdurchsatz im Mikrowellenbetrieb erhöht wird. Auch hier gilt ein besserer Wirkungsgrad durch geringere Leckageströmungen und bessere Wärmedämmung des Ofens und der Rohrleitungen.

In einem Kilogramm Material kann der MW-Ofen bis zu 92,66 Wh speichern. Aufgrund des sehr geringen Materialdurchsatzes (0,75 kg/h) speichert der Mikrowellenofen in einer Stunde maximal eine Enthalpie von 69,5 Wh. Der Gesamtleistungsaufwand der Energiespeicherung steigt mit der Zulufttemperatur, siehe Abbildung 58. Wie bereits erwähnt kann mit steigender Zulufttemperatur vor allem bei niedrigeren Symmetrien mehr Energie gespeichert werden. Bei höheren Symmetrien hat die wärmere Zuluft allerdings keinen Einfluss mehr und erhöht nur den Leistungsaufwand.

Seite 50 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 53 Gesamtleistungsaufwand in Abhängigkeit der gespeicherten Energie pro kg und der Zulufttemperatur

Rein elektrisch gesehen ist der Leistungsaufwand für die Mikrowellengeräte gleich, da diese unabhängig von der Material- und Zulufttemperatur angesteuert werden. Abbildung 56 zeigt den rein elektrischen Leistungsverbrauch des Desorptionsofens, wenn die Zuluft durch Solarthermie erwärmt wird.



Abbildung 54 Rein elektrischer Leistungsaufwand in Abhängigkeit der gespeicherten Energie pro kg und der Zulufttemperatur

4.3.5 Vergleich IR- und MW-Betrieb

Der Mikrowellenofen kann theoretisch eine höhere Effizienz als der Infrarotofen erreichen. Im Betrieb liegt die Effizienz des Infrarotofens aber deutlich höher als die des Mikrowellenofens. Beide Öfen zeigen jedoch deutliches Verbesserungspotential. Der IR-Ofen kann deutlich mehr Energie in der gleichen Zeit wie der MW-Ofen speichern, dies liegt vor allem am sehr viel höheren Materialdurchsatz.

In Abbildung 57 wird der Gesamtleistungsaufwand der beiden Desorptionsöfen dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass der MW-Ofen deutlich mehr Energie benötigt, um die gleiche Menge an Energie zu speichern, als der IR-Ofen. Weiters ist zu erkennen, dass beide Öfen mit steigender Zulufttemperatur mehr Energie verbrauchen.

Seite 51 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG



Abbildung 55 Vergleich der Desorptionsöfen Gesamtleistungsaufwand

Wird die Zuluft solarthermisch und nicht elektrisch erwärmt so sieht der Leistungsaufwand über die gespeicherte Energie pro kg wie in Abbildung 58 dargestellt aus. Es wird ersichtlich, dass die IR-Elemente bei höheren Zulufttemperaturen weniger Energie benötigen, als ohne Zuluftvorwärmung. Allerdings variiert der Leistungsaufwand mit der Materialsolltemperatur. Bei einer Materialsolltemperatur von 140°C ist der Leistungsaufwand der Quarzstrahler bei einer Zulufttemperatur von 120°C am Geringsten. Steigt die Materialsolltemperatur, so benötigen die Quarzstrahler bei einer Zulufttemperatur von 100°C weniger Energie.



Abbildung 56 Vergleich der Desorptionsöfen rein elektrischer Leistungsaufwand

Der MW-Ofen braucht immer noch deutlich mehr Leistung, um die gleiche Menge an Energie zu speichern, wie der IR-Ofen, allerdings ist die Energie, welche zur Erwärmung der Luft benötigt wird erheblich höher als jene, welche für den Betrieb der Mikrowellengeräte benötigt wird.

Um die Zuluft im IR-Ofen zu erwärmen, wird gleich viel Energie benötigt, wie im MW-Ofen. Da der Materialdurchsatz der beiden Desorptionsöfen aber so unterschiedlich ist, fällt der Mehraufwand für die Erwärmung der Zuluft pro kg beim MW-Ofen sehr stark ins Gewicht.

Seite 52 von 57

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

4.4 Zusammenfassung

Es wurden Messungen mit synthetischem Zeolith (*Köstrolith 4A, ZAG*), salzimprägniertem *Klinoptilolith* (7,5% MgSO₄ und 7,5% MgCl₂) und salzimprägniertem *Köstrolith 4A* (Al₂(SO₄)₃) durchgeführt. Verwendete Desorptionsapparate waren: Wärmeschrank, Mikrowellen-Aufbau und Demonstrationsanlage mit Durchlauf Mikrowellenofen und Infrarotofen. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Im Vorversuch zur Mikrowellendesorption konnte mit geeigneter Modulation der Einschaltzeiten eine exakte Einstellung der Materialtemperatur auf 100°C und 200°C erreicht werden (Versuche mit ZAG, salzimprägnierten ZAG und Klinoptilolith).
- Mikrowellen- und Wärmeschrankdesorption erreichen im Vorversuch vergleichbare Trocknungszeiten.
- Der IR-Ofen der Demonstrationsanlage erreicht je nach eingestellter Materialsolltemperatur (140 200°C) bei einer Startfeuchte von ca. 20% eine Feuchtereduktion um 8 13%.
- Der Desorptionsgrad des Materials im IR-Ofen ändert sich nicht mit der Zulufttemperatur, diese hat nur Einfluss auf den Leistungsbedarf der Quarzstrahler.
- Der MW-Ofen der Demonstrationsanlage erreicht bei einer Startfeuchte des Materials von ca.
 20% und einer Zulufttemperatur von 80°C eine Feuchtereduktion um 6,5 11,5% und mit einer Zulufttemperatur von 120°C um 8,5 11,5% je nach eingestellter Symmetrie (40 70%).
- Der Einfluss der Zuluftvorwärmung auf die Endfeuchte des Materials ist bei geringen Mikrowellenleistungen deutlich, bei hohen Mikrowellenleistungen nicht messbar.
- Die Zuluftvorwärmung hat auf die Endfeuchte des Materials im Infrarotofen aufgrund der Temperaturregelung keinen Einfluss, allerdings reduziert sich der Leistungsbedarf der Quarzstrahler.
- Im IR-Ofen kann deutlich mehr Reaktionsenthalpie in der gleichen Zeit, wie im MW-Ofen gespeichert werden. Dies liegt vor allem am deutlich geringeren Materialdurchsatz im Mikrowellenbetrieb. In einer Stunde schafft der IR-Ofen maximal 473,5 Wh und der MW-Ofen 69,5 Wh (ZAG).
- Bei gleichem Materialdurchsatz der beiden Desorptionsöfen, wäre die gespeicherte Enthalpie annähernd gleich. Pro Durchlauf und Kilogramm Speichermaterial (ZAG) könnte der IR-Ofen 105,22 Wh und der MW-Ofen 92,66 Wh speichern.
- Der MW-Ofen erreicht im Betrieb eine Effizienz bis zu 3,13%, theoretisch könnte der Mikrowellenofen einen Wirkungsgrad von knapp über 50% erreichen.

Beide Öfen haben ein hohes Verbesserungspotential. Zur Verbesserung des Energienutzungsgrades sollten vor allem die Rohrleitungen besser gedämmt werden. Die Leckageströmungen zwischen den Öfen, könnten über geschlossene Transportbänder verringert werden. Eine weitere Optimierung wäre ein geschlossener Sammelbehälter, um den Einfluss der Umgebung auf das getrocknete Material möglichst gering zu halten.

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

5 Ausblick und Empfehlungen

Das im Projekt ausgearbeitete technische Konzept der Sorptionswärmespeicher in Gebäuden dient der	Formatiert: Nicht Hervorheben
Weiterentwicklung im neuen Projektantrag:	Formatiert: Nicht Hervorheben
• Kooperativer Projektantrag Offene Sorptionstechnik für Langzeit-Wärmespeicher	Formatiert: Nicht Hervorheben
(OFFSORE), eingereicht Sep. 2015, FFG-Antrag# 6065907-Energieforschungsprogramm der	
<u>FFG</u>	
Im Konzept des beantragten Projektes OFFSORE wird, basierend auf den Messdaten von	Formatiert: Nicht Hervorheben
DualDesorption die Realisierung eines IR-Ofens skizziert. Diese Entscheidung wurde getroffen da ein	
Mikrowellenentwickler in Österreich nicht gefunden wurde (Eigene Recherche und Auskunft WKO) und	
das technische Konzept der MW im Projekt DualDesorption noch nicht ausgereizt wurde. Weitere	
Entwicklungen wären dazu nötig. Diese können möglicherweise in geringem Ausmaß als	
Eigenforschung im ASIC weitergeführt werden.	
Das Konzept der industriellen Anwendung mit dem Ziel der Effizienzverbesserung wird ebenfalls in zukünftigen Anträgen weiterverfolgt werden. In der diesjährigen Ausschreibung wurde der Folgenden Antrag eingebracht:	
• Kooperativer Projektantrag Kombinierte Holztrocknung mit sorptiven Materialien	
(KOMBiDRY), eingereicht Sep. 2015, FFG-Antrag# 6161059-Energieforschungsprogramm der	
<u>FFG</u>	
Die wissenschaftliche Verwertung wird ebenfalls fortgesetzt werden. Zum Beispiel:	
 Zettl B., Lachner M., "An Advanced Desorption Concept for TES-Materials" presented at the 	Formatiert: Aufgezählt + Ebene: 1 + Ausgerichtet an: 0,63
International Solar Heating and Cooling for Buildings and Industry Conference, Istanbul, Turkey	
from December 2-4, 2015, status: accented	

Weitere Publikationen sind geplant. TEXT aus neuem Antrag

Formatiert: Englisch (Vereinigte Staaten), Nicht Hervorheben Formatiert: Englisch (Vereinigte Staaten)

6 Literaturverzeichnis

[Adelmann, 1988]	Adelmann, P., "MPP-Tracking – Stellglieder für MPP-Tracker", "Sonnenenergie", 1/88, 1988, S. 9-11
[Ahlborn, 2004]	Ahlborn, "ALMEMO Handbuch für alle ALMEMO Messgeräte bis Version 6", 9. Auflage, Herausgeber: Koschke, P., Hüttl, W. und Rinn, C., Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen, Deutschland, 2011
[B&R, 2012]	B&R, "B&R Automation", technische Online-Dokumentation, abgerufen am 05.02.2015, http://www.br-automation.com/de-at/, 2012

Seite 54 von 57

ĺ

[Baudatenbank, 2015]	Baudatenbank, "INFO-TECHNO Baudatenbank GmbH", Online- Datenbank, abgerufen am 02.02.2015, http://www.bdb.at/	
[Beckhoff, 2015]	Beckhoff, "Beckhoff – New Automation Technology", technische Online-Dokumentation, abgerufen am 05.02.2015, http://www.beckhoff.at/	
[Beuth, 2015]	Beuth, "Beuth Verlag – Aktuelle Normen und Fachliteratur", abgerufen am 02.02.2015, http://www.beuth.de/	
[Calex, 2013]	Calex Electronics Limited, "PyroCouple Serie Bedienungsanleitung", Leighton Buzzard, Bedfrdshire, 2013	
[ChemgaPedia, 2014]	ChemgaPedia, "Chemgaroo", Online-Lexikon, Wiley Information Services GmbH, abgerufen am 04.02.2015, http://www.chemgapedia.de/vsengine/, 2014	
[Chemie.de, 2015]	Chemie.de, Online-Lexikon, Chemie.de Information Service GmbH, abgerufen am 23.02.2015, http://www.chemie.de/lexikon/	
[Dimplex, 2007]	Dimplex, technische Information, "Funktion und Anwendung von Infrarotstrahlern", 2007	
[Dinglreiter, 2000]	Dinglreiter, U., Dissertation: "Asorption, Heißgas- und Mikrowellendesorption bei Matrixadsorbern", ISBN 3-89675- 899-3, Herbert Utz Verlag GmbH, München, 2000	
[EBM Papst, 2015]	EBM Papst, technische Dokumentation, "Ventilator 4114 N/2H6AR-266", 2015	
[E-Control, 2012]	E-Control, "Ökostrombericht 2012", Wien, Österreich, 2012, S.14	
[E-Control, 2015]	E-Control, "Weiterhin sehr hohe Versorgungs-zuverlässigkeit in Österreich", abgerufen am 01.09.2015, http://www.e- control.at/web/website/konsumenten/news/- /journal_content/56_INSTANCE_RTOBtCVjfLk3/20903/506662	
[Hauer, 2002]	Hauer, A., Dissertation: "Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen", Technische Universität Berlin, Berlin, Deutschland, 2002	
[HEA, 2015]	HEA, "HEA – Fachgemeinschaft für effiziente Energieanwendung e. V.", abgerufen am 30.01.2015, http://www.hea.de/service/fachwissen/mikrowellen/index.php, 2015	Formatiert: Nicht unterstrichen, Schriftfarbe: Automatisch
[Initiative Sonnenhaus Österreich, 2014]	Initiative Sonnenhaus Österreich, "Sonnenhaus – Das Energiekonzept der Zukunft", abgerufen am 24.02.2015,	

Seite 55 von 57

	http://www.sonnenhaus.co.at	Formatiert: Nicht unterstrichen, Schriftfarbe: Automatisch
[IPUS, 2015]	IPUS, "Migulatoren – Gerüstsilikate Naturminerale des 21. Jahrhunderts", abgerufen am 07.04.2015, http://www.ipus.at/home/migulatoren/klinoptilolith	
[KÖSTROLITH, 2014]	KÖSTROLITH, Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, technische Dokumentation, "Molecular Sieve Köstrolith 4A", Bad Köstritz, Deutschland, 2014	
[Kurzweil, 2015]	Kurzweil, P., "Chemie – Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente", 10. Auflage, ISBN 978-3-658-08659-6, Springer Vieweg, Amberg, Deutschland, 2015	
[Mnich, 2015]	Mnich, U., "Grundlagen Messtechnik: Kapitel 2 – Signalkonditionierung", abgerufen am 23.02.2015, http://www.umnicom.de/Elektronik/Sonstiges/Messtechnik/tmKa p2/tmKap225/tmKap225.html	
[Ohgushi, Komarneni, & Bhalla, 2001]	Ohgishi, T., Komarneni, S., & Bhalla, A. S., "Mechanism of Microwave Heating of Zeolite A", " Journal of Porous Materials", 8, 2001, S. 23-25	
[Otom Group GmbH, 2014]	Otom Group GmbH, technische Dokumentation, "Außenfeuchte- und Temperaturfühler ARF/A / ARFT/A / ARFTP/A", Bräunlingen, Deutschland, 2014	
[Raytek, 2015]	Raytek, technische Dokumentation, "MI3 Noncontact Temperature Measurement for Industrial Applcations and OEMs", Berlin, Deutschland, 2015	
[RS Components, 2013]	RS Components, technische Dokumentation, "Mineral Insulated Thermocouples", Gmünd, Österreich, 2013	
[RS Components, 2012]	RS Components, technische Dokumentation, "Platinum Thin Film Detectors", Gmünd, Österreich, 2013	
[Setzemann, 2013]	Setzemann, T., "TST Solarladen - Wechselrichter", abgerufen am 30.01.2015, http://www.solarladen.de/tst-pv- produkte/wechselrichter	
[Spektrum, 1999]	Spektrum, "Spektrum der Wissenschaft – Lexikon der Biologie", abgerufen am 05.02.2015, http://www.spektrum.de/lexikon/biologie/, 1999	
[Spektrum, 1998]	Spektrum, "Spektrum der Wissenschaft – Lexikon der Physik", abgerufen am 05.02.2015, http://www.spektrum.de/lexikon/physik/, 1998	

Seite 56 von 57

[Thissler, Thome, Wallau, Rudolf, & Unger, 1992]	Thissler, A. Thome, R., Wallau, M., Rudolf, S., & Unger, K. K., Patent: "Verfahren zur Herstellung von kristallinen zeolithanalogen Gallosilikaten und ihre Verwendung zur Herstellung von Katalysatoren und Adsorbienten", EP0466012 A2
[Universität Bayreuth, 2008]	Universität Bayreuth, Physikalische Chemie, Modul IV, "Adsorption – Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode", Bayreuth, Deutschland, 2008
[Wolff, 2015]	Wolff, C., "Grundlagen der Radartechnik", abgerufen am 03.03.2015, http://www.radartutorial.eu/08.transmitters/ Magnetron.de.html
[Zettl, 2013]	Zettl, B., Projektbeschreibung für Förderungsansuchen, "Dual Desorption", Wels, Österreich, 2013
[Zettl & Englmair, 2015]	Zettl, B., & Englmair, G., "An Open Sorption Heat Storage Concept and Materials for Building Heat Supply", International Renewable Energy Storage Conference, IRES, Düsseldorf, Deutschland, 2015

7 Kontaktdaten

DI Dr. Bernhard Zettl zettl.bernhard (at) asic.at

Austria Solar Innovation Center,

Ringstrasse 43A, A-4600 Wels, Tel.: +43 7242 9396 5562 www.asic.at GF: DI Dr. Gerald Steinmaurer



Seite 57 von 57