

---

## Dissertation

# Analytische Beschreibung eines Kompositmaterials bestehend aus dem Trägermaterial Klinoptilolith, dem Aktivstoff Calciumchlorid und Silan

Materialspezifische und thermochemische Untersuchung

Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

Montanuniversität Leoben

**Vorgelegt von:**

Dipl.-Ing. Daniela Meitner  
0533356

**Betreuer:**

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Harald Raupenstrauch

Leoben, 24. 10. 2016

---

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Ort/Datum

---

Unterschrift

---

---

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich sehr herzlich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Harald Raupenstrauch bedanken – für seine persönliche Unterstützung und die Möglichkeit wissenschaftliches Arbeiten kennen zu lernen. Danke an Dipl.-Ing. Dr. mont. Markus Ellersdorfer und Dipl.-Ing. Dr. mont. Hannes Kern für die tatkräftige Unterstützung und die unzähligen Gespräche über das Thema Zeolithe, aber auch an das ganze Team des Lehrstuhls für Thermoprozesstechnik.

Von ganzem Herzen danke ich meinem Mann Harald und meiner ganzen Familie, die mich während dem Abenteuer Dissertation unterstützt haben und immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatten.

Diese Arbeit möchte ich meiner im August verstorbenen Großmutter widmen.

---

---

## **Kurzfassung:**

Heutzutage werden meist synthetische Zeolithe als Sorptionsspeichermaterialien in Thermochemischen Speichern (TCS) eingesetzt. Durch die Eigenschaft Wasser in die Struktur aufzunehmen und dadurch Wärme freizugeben bieten sie eine Möglichkeit Wärme verlustfrei über längere Zeit speichern zu können. Nachteilig bei synthetischen Zeolithen sind oftmals die hohen Desorptionstemperaturen während der Beladung des Speichers und der hohen Anschaffungskosten. Aus diesem Grund versucht man natürliche Zeolithe für den Einsatz in TCS durch die Imprägnierung mit Salzen in den Vordergrund zu rücken. Der Vorteil einer Salzimprägnierung ist die Erhöhung der Energiespeicherdichte des natürlichen Materials, einen Nachteil aber stellt die schlechte Zyklenstabilität der Kompositmaterialien dar. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit versucht, dieses Problem durch den zusätzlichen Verfahrensschritt der Hydrophobierung mit Silan zu lösen. Hier besteht der Vorteil, dass die zusätzliche Schicht kein Wasser durchlässt und somit keine Lösung des Salzes von der Oberfläche stattfinden kann. Trotz der Undurchlässigkeit von flüssigem Wasser ist diese Schicht für Wasserdampf permeabel und somit wird der exotherme Reaktionsmechanismus des Sorptionsmaterials nicht verändert. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt auf den materialspezifischen und thermochemischen Untersuchungen eines neu entwickelten Kompositmaterials bestehend aus einem natürlichen Zeolith (Klinoptilolith), Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) und Silan.

Die materialspezifischen Untersuchungen zeigten den natürlichen Ursprung des Klinoptiloliths, die Fähigkeit zum Ionentausch der Kationen des Materials (Na, K, Mg und Ba) und der verwendeten  $\text{CaCl}_2$ -Imprägnierung (Ca) und den Einfluss der Hydrophobierung auf die Eigenschaften des Zeoliths. Durch die Hydrophobierung wird die Eigenschaft des Ionenaustausches des Zeolithen komplett gehemmt. Auch die Salzverteilung auf der Oberfläche des Materials ist ohne Hydrophobierung nicht flächendeckend. Stattdessen findet man einzelne, großflächige Salzfelder. Bei der hydrophobierten Probe konnten einzelne auf der Oberfläche verteilte Salzkristalle detektiert werden. Im Allgemeinen ist die Güte der Hydrophobierung von der Höhe der Salzbeladung und der Korngröße abhängig.

Neben den materialspezifischen Untersuchungen wird das Kompositmaterial thermochemisch beschrieben. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigte eine Erhöhung der Energiedichte im Vergleich zum Trägermaterial (Klinoptilolith). Des Weiteren kam es beim Kompositmaterial zum Abfall des Temperaturhubes mit steigender Salzbeladung. Durch die SAXS-Analyse konnte gezeigt werden, dass es durch die Hydrophobierung zur Reduktion der aktiven Oberfläche des Materials um 35% gekommen ist.

---

---

## **Abstract:**

Today, synthetic sorption materials are used in thermochemical energy storage systems. The benefit of such systems is that thermal energy can be stored over a long time without any heat loss. The disadvantage of a synthetic zeolite is the high desorption temperature that is required when loading the material and its high costs. Therefore, a new material consisting of a natural zeolite with an extra salt layer was developed. Due to the impregnation the energy density of the natural material could be increased. The main problem of this material is the poor cycle stability. To improve the cycle stability a hydrophobic layer has been added. Due to this layer water cannot reach the surface of the salt and the Clinoptilolite but the extra layer is permeable for vapour. The main focus of this work lies on the material-specific and thermochemical investigation of a newly developed composite material. This material is made of a natural Zeolite (Clinoptilolite), calcium chloride and silane.

The material-specific investigations showed the natural origin of Clinoptilolite, the ion exchanging behavior of the zeolite by exchanging the cations of the material (Na, K, Mg and Ba) for the cation of the CaCl<sub>2</sub>-impregnation (Ca) and the influence of the water-repellent properties of the zeolite. The investigations also showed that the ion exchanging properties of the zeolite are completely brought to a halt. Moreover, the salt is not distributed over the whole surface of the non-hydrophobic material but occurs in individual patches. In contrast, on the surface of the hydrophobic material salt can be detected as single salt crystals, which are distributed equally over the whole surface. In general, the quality of the water repellency is depending on the amount of the salt load and the grain size.

In addition to the material-specific investigations the thermochemical description of the composite material has been done. The result of this study showed that the energy density has been increased compared to the carrier material (Clinoptilolite). Furthermore, the temperature lift of the composite material decreased with an increasing salt loading. The SAXS-analysis showed that the decrease is caused by the reduction of the active surface area due to the water repellency treatment by 35%.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Chemische Formeln .....</b>	<b>IV</b>
<b>Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen .....</b>	<b>VI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>IX</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Stand der Forschung .....	3
1.2 Ziel der Arbeit .....	20
<b>2 Grundlagen.....</b>	<b>22</b>
2.1 Material.....	22
2.1.1 Calciumchlorid .....	22
2.1.2 Klinoptilolith, das Trägermaterial .....	25
2.1.2.1 Ionentauscher Eigenschaften .....	27
2.1.2.2 Adsorption.....	28
2.1.3 Grundlagen zur Hydrophobierung .....	30
2.1.3.1 Chemische und physikalische Vorgänge bei der Hydrophobierung.....	30
2.1.3.2 Eigenschaften von hydrophobierten Materialien .....	33
2.1.3.3 Herstellungsarten von hydrophobierten Materialien .....	34
2.2 Grundlagen der thermochemischen Energiespeicherung.....	35

---

<b>3</b>	<b>Materialspezifische und thermochemische Charakterisierung des Kompositmaterials .....</b>	<b>39</b>
3.1	Herstellung des Kompositen .....	39
3.1.1	Theoretische Herstellung eines Kompositmaterials .....	40
3.1.2	Herstellung des untersuchten Kompositmaterials .....	42
3.2	Strukturanalyse des Kompositmaterials bestehend aus Klinoptilolith, Calciumchlorid und Silan .....	43
3.2.1	Untersuchte Proben und deren Nomenklatur .....	43
3.2.2	Mikroskopische Charakterisierung des Kompositmaterials .....	44
3.2.2.1	Charakterisierung der Oberfläche .....	45
3.2.2.2	Vermessung der Struktur des Kompositmaterials durch Kleinwinkelstreuung .....	54
3.2.3	Weiterführende Untersuchungen des Kompositmaterials .....	57
3.2.4	Untersuchungen des Ionenaustauschs zwischen dem Klinoptilolithen und $\text{CaCl}_2$ ...	61
3.2.5	Ergebnisse und Diskussion .....	66
3.3	Thermochemische Analyse des Speichermaterials .....	69
3.3.1	Wasseraufnahmekapazität des Kompositmaterials .....	69
3.3.2	Thermochemischen Eigenschaften des Kompositmaterials .....	71
3.3.2.1	Versuchsstand .....	71
3.3.2.2	Versuchsdurchführung .....	73
3.3.2.3	Temperaturverlauf unterschiedlicher Adsorbentien über die Zeit .....	76
3.3.2.4	Ergebnisse und Gegenüberstellung der einzelnen Versuche .....	76
3.3.3	Berechnung der Energiedichte und der Nutzbaren Wärme .....	87
3.3.4	Ergebnisse und Diskussion .....	93
3.4	Berechnung des Temperaturhubes .....	94
<b>4</b>	<b>Interpretation der Ergebnisse .....</b>	<b>99</b>
<b>5</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>108</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>110</b>
<b>7</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>117</b>
7.1	Strukturbezogene Untersuchungen .....	117
7.1.1	Diffraktogramme der Röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse .....	117
7.1.2	Ergebnisse der ESMA .....	120
7.1.3	ICP-MS Screening .....	123
7.2	Vermessung der thermochemischen Eigenschaften des Kompositen .....	124
7.2.1	Wasseraufnahmekapazität der einzelnen Materialien .....	124
7.2.2	Aufbau des Versuchsstands .....	126

---

---

7.2.3	Feuchtigkeitseinstellung über die Temperatur für die Sorptionsversuche .....	127
-------	--	-----

---

## Chemische Formeln

<b>Abkürzungen</b>	<b>Bedeutung</b>
A, B	Kation
CaCl <sub>2</sub>	Calciumchlorid
[Ca(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub>	Hexahydrat von Calciumchlorid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
SiO <sub>2</sub>	Siliciumdioxid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
CaO	Calciumoxid
K <sub>2</sub> O	Kaliumoxid
MgO	Magnesiumoxid
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisen (III) – Oxid
Na <sub>2</sub> O	Natriumoxid
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
H <sub>2</sub> O	Wasser
g	gasförmig
l	flüssig

---

s

fest

z

Ladung

---

# Liste der verwendeten Symbole und Abkürzungen

<b>Abkürzungen</b>	<b>Einheiten</b>	<b>Bedeutung</b>
$c_p$	[kJ/(kg K)]	spezifische Wärmekapazität von Gasen bei konst. Druck
$c_{sorb}$	[kJ/(kg K)]	spezifische Wärmekapazität des trockenen Adsorbens
d	[cm]	Durchmesser
e, p	[bar]	Druck
$e_s, p_s$	[bar]	Sättigungsdampfdruck
G	[kJ]	freie Enthalpie
H	[kJ]	Enthalpie
$H_{Ads}$	[kJ/kg <sub>H2O</sub> ]	spezifische Adsorptionsenthalpie
$H_d$	[kJ/kg <sub>H2O</sub> ]	differentielle spezifische Adsorptionsenthalpie
K		Konstante proportional zum Porenvolumen
m	[kg]	Masse
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
M	[mol]	Molmasse

---

P(q)		Formfaktor
Q <sub>Ads</sub>	[kJ]	spezifische Adsorptionswärme
Q <sub>Bind</sub>	[kJ]	spezifische Bindungsenergie
Q <sub>Kond</sub>	[kJ]	spezifische Kondensationswärme des adsorbierten Wasserdampfes
Q <sub>Nutz</sub>	[kJ]	spezifische Nutzbare Wärme
Q <sub>ΔT</sub>	[kJ]	Wärme für den Temperaturhub der Luft
S	[kJ/K]	(molare) Entropie
S(q)		Strukturfaktor
T	[°C]	Temperatur
t	[s]	Zeit
V	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$\dot{V}$	[l/min]	Volumenstrom
W	[kJ]	Arbeit
x	[kg <sub>H2O</sub> /kg]	Wassergehalt
ρ <sub>Qm</sub>	[MJ/t]	Energiespeicherdichte auf Masse des Adsorbens bezogen
ρ <sub>Qv</sub>	[MJ/t]	Energiespeicherdichte auf Volumen des Adsorbens bezogen
ρ <sub>Luft</sub>	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte der Luft
ρ <sub>Sorb</sub>	[kg/m <sup>3</sup> ]	Schüttdichte des Adsorbens
φ		relative Feuchte
bzw.		beziehungsweise
DRH		Deliquescent relative humidity - Deliqueszenzfeuchte
n.b.		nicht bestimmbar
rF	%	relative Feuchte
sbu		Secondary buildings units – sekundäre Bildungseinheit
SWS		Selective Water Sorbents

---

---

TCS

Thermochemischer Speicher

vgl.

vergleiche

z.B.

zum Beispiel

---

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Speicherdichten ausgewählter Materialien zur Thermochemischen Wärmespeicherung (Wasser in Bezug auf $\Delta T = 50\text{K}$ ) [Seite 4, 9] .....	6
Abbildung 2: Vergleich von Isobaren von zwei unterschiedlichen Silikagels und drei Kompositen (SWS-2L = Silikagel + LiBr, SWS-1L=Silikagel KSK + $\text{CaCl}_2$ , SWS-1S=Silikagel KSM + $\text{CaCl}_2$ ) bei 25mbar [23] .....	11
Abbildung 3: Wassersorption im Kompositen [23].....	12
Abbildung 4: Temperaturverlauf am Eingang, in der Mitte und am Ausgang des Reaktors während des Adsorptionsversuchs [24].....	14
Abbildung 5: Vermessung der Speicherdichte eines Kompositmaterials aus Silikagel und 10, 20, 30 und 40% $\text{CaCl}_2$ [24].....	14
Abbildung 6: Numerisch berechnete Durchbruchskurve der unterschiedlichen Kompositmaterialien mit 10, 20, 30 und 40% $\text{CaCl}_2$ [25].....	15
Abbildung 7: Energiedichten der unterschiedlichen Kompositmaterialien (SIM-3a = Vermiculite+ $\text{CaCl}_2$ , SIM-3b = Vermiculite+ $\text{MgSO}_4$ , SIM-3c = Vermiculite+ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , SIM-3d = Vermiculite+ $\text{Li}(\text{NO}_3)_2$ , SIM-3e = Vermiculite+LiBr, SIM-4a = Aktivkohle+ $\text{CaCl}_2$ , SIM-2a = Silikagel+ $\text{CaCl}_2$ , SIM-8a = Zeolith 13X+ $\text{CaCl}_2$ ) [28] .....	17
Abbildung 8: Wasseraufnahme von unterschiedlichen Kompositmaterialien (13X, 13X/ $\text{CaCl}_2$ , Silikagel und Aktivkohle) bei 870 Pa [31].....	18
Abbildung 9: Gleichgewichtsstufen im Phasendiagramm (A: $T = -55^\circ\text{C}$ bei $c = 29,9\text{wt}\%$ Eutektischer Punkt: Eis und $\text{CaCl}_2$ , B: $T = 29,8^\circ\text{C}$ bei $c = 50,1\text{wt}\%$ $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , C: $T = 45,3^\circ\text{C}$ bei $c = 56,6\text{wt}\%$ $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zu $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , D: $T = 175,5^\circ\text{C}$ bei $c$	

---

= 74,8 wt% CaCl <sub>2</sub> * 2 H <sub>2</sub> O zu CaCl <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O, I: T = 260 °C bei c = 77,6wt% CaCl <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O zu Anhydrat CaCl <sub>2</sub> ) in Anlehnung an Dow Chemical Company [44] .....	23
Abbildung 10: Porensystem [47].....	26
Abbildung 11: Struktur von Heulandit/ Klinoptilolith mit den Na – Ionen (schwarze Punkte), K – Ionen (graue Punkte), Ca – Ionen (kleine weiße Punkte) und Wassermolekülen (große weiße Punkte) [48] .....	26
Abbildung 12: Adsorption aus der Gasphase.....	28
Abbildung 13: Mögliche Funktionalität von Silanmolekülen (R-Restgruppe, z.B. Alkylketten, Wasserstoffatome) [56] .....	32
Abbildung 14: Schema der Reaktion am Beispiel von Alkyltriethoxysilan mit Wasser mit und ohne Festphase [56].....	32
Abbildung 15: Arten der Hydrophobierung von Werkstoffen [62] .....	34
Abbildung 16: Kompositmaterial in deionisiertem Wasser als Beispiel für das hydrophobe Verhalten des Materials.....	35
Abbildung 17: Diffraktogramm der Proben Multi 25 (IM 254) und der gelaugten Multi 25 (GP 254).....	46
Abbildung 18: Vergrößerung der Probe Mono und Darstellung der Oberflächentopologie ....	49
Abbildung 19: SE-Aufnahme der Probe Multi 5 S .....	50
Abbildung 20: BSD-Aufnahme der Probe Multi 5 S; die rote Markierung zeigt die Stelle mit erhöhter Dichte.....	50
Abbildung 21: BSD-Aufnahme der Probe Multi 5 S; an der rot markierten Stelle wurde die EDX – Messung durchgeführt.....	51
Abbildung 22: EDX-Analyse der Probe Multi 5 S an der rot markierten Stelle.....	52
Abbildung 23: BSD-Aufnahme der Probe Multi 5; an der rot markierten Stelle wurde die EDX – Messung durchgeführt.....	53
Abbildung 24: SE-Aufnahme der Probe Multi 5 .....	53
Abbildung 25: EDX-Analyse der Probe Multi 5 an der rot markierten Stelle .....	54
Abbildung 26: SAXS-Analyse der Probe Mono von 0 bis 100% rF .....	55
Abbildung 27: SAXS-Analyse der Probe Multi 25 von 0 bis 80% rF.....	56
Abbildung 28: Schematische Darstellung der Schwimm-Sink-Analyse .....	58

---

---

Abbildung 29: Schwimm-Sink-Analyse zur Beurteilung des erreichten Hydrophobierungsgrades unterschiedlicher Proben (v.l.n.r.: Mono (0,3-1 mm), Multi 5 S (0,3-1 mm), Multi 5 (0,3-1 mm), Multi 15 (0,3-1 mm) und Multi 25 (50 µm)) .....	58
Abbildung 30: Quantitative Gegenüberstellung der ausgetauschten Ionen (Mg, Na, Ba und K) beim Klinoptilolithen und einer CaCl <sub>2</sub> -Lösung .....	63
Abbildung 31: Quantitative Gegenüberstellung der ausgetauschten Ionen (Mg, Na, Ba und K) beim hydrophobierten Klinoptilolithen und einer CaCl <sub>2</sub> -Lösung .....	64
Abbildung 32: Darstellung der Menge der ausgetauschten Elementen Mg, Na und Ba über die Zeit für die Proben Mono und Duo nach 3, 6 und 12 Stunden.....	65
Abbildung 33: Zusammensetzung der Probe am Beispiel Multi25 in Gew.% .....	68
Abbildung 34: Wasseraufnahmekapazität der Standardmaterialien bei 80% RF .....	70
Abbildung 35: Wasseraufnahme der Komposite und von CaCl <sub>2</sub> bei 80% RF .....	70
Abbildung 36: Versuchsanlage für die Vermessung der thermochemischen Eigenschaften des Kompositmaterials. ....	72
Abbildung 37: Explizite Darstellung des Versuchsreaktors (1: Reaktoreintritt, 2: Temperatur-/ Feuchtigkeitsensor für die eintretende Luft, 3: Temperaturfühler 1, 4: Temperaturfühler 2 (für Heizer), 5: Temperaturfühler 3, 6: Heizspule, 7: Isolation, 8: Reaktoraustritt, 9: Temperatur-/ Feuchtigkeitsensor für die austretende Luft).....	73
Abbildung 38: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil der unbehandelten Sorptionsmaterialien Mono und 13 XBF .....	77
Abbildung 39: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil des unbehandelten Sorptionsmaterialiens Mono und des Kompositmaterials Multi 20 bei 55 % rF .....	78
Abbildung 40: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil des Kompositmaterials Multi 5 bei unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 55%, 80%).....	79
Abbildung 41: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil des Kompositmaterials Multi 20 bei unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 55%, 80%).....	80
Abbildung 42: Das Kompositmaterial Multi 5 beim Versuch mit 80% rF zeigt Anlagerungen an der Reaktorwand.....	81
Abbildung 43: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil der Materialien Mono, Multi 5 und Multi 5 S bei einer relativen Feuchte von 80% .....	82

---

Abbildung 44: Temperaturhub der Standardmaterialien bei den unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 55%, 80%).....	83
Abbildung 45: Temperaturhub der Kompositmaterialien mit steigender Salzbeladung bei den unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 55%, 80%).....	84
Abbildung 46: Temperaturhub des unbehandelten Klinoptiloliths (Mono), des Kompositmaterials (Multi 5) und des nicht hydrophobierten Kompositmaterials (Multi 5 S) bei den unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 80%).....	85
Abbildung 47: Temperaturhub des Kompositmaterials Multi 5 über drei Zyklen bei einer relativen Feuchte von 30%.....	86
Abbildung 48: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil des Kompositmaterials Multi 5 während drei Zyklen bei einer relativen Feuchten von 30%.....	86
Abbildung 49: Vergleich der Energiedichten und Nutzbaren Wärmen für 13 XBF und 13 XBF H4 .....	90
Abbildung 50: Vergleich der Energiedichten und Nutzbaren Wärmen für Mono und Mono H4 .....	91
Abbildung 51: Vergleich der Energiedichten und Nutzbaren Wärmen für Mono, Multi 5 und Multi 5S .....	91
Abbildung 52: Vergleich der Energiedichten und Nutzbaren Wärmen für Multi 5-20 und Mono .....	92
Abbildung 53: Differentielle Adsorptionenthalpie für Zeolith 13X als Funktion der Wasserbeladung des Sorbens bei 20 °C [52] .....	96
Abbildung 54: Lochkorrosion am Stahl 1.4401 .....	102
Abbildung 55: Temperaturhub der Kompositmaterialien Multi 5 S, Multi 5 und Multi 20 bei 80% rF im Vergleich zum Ergebnis von Mette [27] .....	104
Abbildung 56: Maximaler Temperaturhub der Kompositmaterialien Multi 5 S, Multi 5 und Multi 20 bei 80% rF im Vergleich zu den Ergebnissen von Wu et al. [24] und Casey et al. [29]...	105
Abbildung 57: Energiespeicherdichten und Nutzbare Wärme der Kompositmaterialien Multi 5 S, Multi 5 und Multi 20 bei 80% rF im Vergleich zum Ergebnis von Weber et al. [9] .....	106
Abbildung 58: Diffraktogramm des Monos.....	118
Abbildung 59: Diffraktogramm des Multi 20 und Multi 25; der nicht zuordenbare Peak ist mit einem Fragezeichen versehen. ....	119

---

---

Abbildung 60: Gegenüberstellung des gelaugten Multi 25 und Multi 25. Der $\text{CaCl}_2$ Peak ist nach der Laugung nicht mehr zu erkennen.....	120
Abbildung 61: EDX des pulverförmigen Klinoptilolithen .....	121
Abbildung 62: EDX des pulverförmigen Klinoptilolithen .....	121
Abbildung 63: EDX des pulverförmigen Klinoptilolithen .....	122
Abbildung 64: EDX des pulverförmigen Kompositmaterials Multi 20.....	122
Abbildung 65: EDX des pulverförmigen Kompositmaterials Multi 20.....	123
Abbildung 66: Reale Darstellung des Versuchsaufbaus für die thermochemische Beschreibung der Sorptionsmaterialien (1: Synthetische Luft, 2: Thermostat mit Waschflaschen, 3: Speicher, 4: Heizung, 5: Elektrische Datenerfassung, 6: Laptop mit visualisierter Datenerfassung) .....	126
Abbildung 67: Schematischer Darstellung des Versuchsaufbaus für die thermochemische Beschreibung der Sorptionsmaterialien (B1:Synthetische Luft, K1: Thermostat mit Waschflaschen, E4: Speicher, K2: Heizung, I7: Elektrische Datenerfassung, I8: Laptop mit visualisierter Datenerfassung, P-1 bis P-11: Leitungen, V-1 bis V-3: Dreiwegeventil, DI: Feuchtigkeit- und Temperatursensoren, TI: Temperatursensoren) .....	127
Abbildung 68: Einstellung der relativen Feuchte bei konstantem Volumenstrom von 8 l/min .....	128
Abbildung 69: Einstellung der relativen Feuchte bei konstanter Temperatur.....	128

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Speichertechnologien und Energiedichten [4] .....	2
Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften für die wichtigsten Materialien der Wärmespeicherung [8] .....	5
Tabelle 3: Vor- und Nachteile des reinen $\text{CaCl}_2$ in Bezug auf einen Einsatz als TCS.....	9
Tabelle 4: Porenstruktur von Zeolithen .....	25
Tabelle 5: Volumetrische Energiespeicherdichten von Hydrations- und Sorptionsprozessen	37
Tabelle 6: Gegenüberstellung der Herstellungsverfahren .....	42
Tabelle 7: Auflistung der untersuchten Proben und deren Nomenklatur .....	44
Tabelle 8: Gegenüberstellung der Materialien Mono, Multi S 5, Multi 5 und Multi 20 unter dem Auflichtmikroskop .....	47
Tabelle 9: Ergebnisse der ICP-MS Messung für die Elemente Cl, Ca, Na, Mg, K und Ba für die Proben Mono (50 $\mu\text{m}$ ), Multi 25 (50 $\mu\text{m}$ ), Mono (0,3-1 mm), Multi 5 (0,3-1 mm) und Multi 15 (0,3-1 mm) .....	60
Tabelle 10: Ergebnisse des ICP-MS – Messung für die Elemente Si, Al, Mg, Na, Ba und K für die Proben Mono (0,3-1 mm) und Duo (0,3-1 mm) .....	62
Tabelle 11: Deliquescenzfeuchte unterschiedlicher Hydratstufen von $\text{CaCl}_2$ bei ansteigender Temperatur [72].....	74
Tabelle 12: Probenliste für Sorptionsversuche .....	76

---

Tabelle 13: Parameter für die Berechnung der Energiedichte und Nutzbaren Wärme [47] ...	88
Tabelle 14: Berechnete Energiedichten und nutzbaren Wärmen der unterschiedlichen Materialien [47] .....	89
Tabelle 15: Bezeichnung und Werte.....	96
Tabelle 16: Abschätzung des Temperaturhubes der Kompositen.....	97
Tabelle 17: Normen und Grenzwerte für das ICP - MS - Screening.....	124
Tabelle 18: Wasseraufnahme der unterschiedlichen Materialien bei 22°C und 55% bzw. 80% RF .....	125
Tabelle 19: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Werte.....	129

# 1 Einleitung

Die größte Herausforderung des 21. Jahrhunderts besteht darin, den Klimawandel zu stoppen und die vieldiskutierte Energiewende in die Realität umzusetzen. Ohne die Reduktion der Kohlendioxidemissionen (CO<sub>2</sub>-Emissionen) in allen Bereichen und das Einhalten des vereinbarten „Zwei-Grad-Zieles“ von der Weltklimakonferenz in Paris [1], ist nicht vorhersehbar, wie sich das Klima weltweit verändern wird.

Der Sektor „Private Haushalte“ [2] verursachte im Jahr 2013 24,9% des energetischen Endenergieverbrauches in Österreich. Dabei nimmt die Raumheizung 29,7% aller Verbrauchszwecke ein, womit das Reduktionspotential in diesem Bereich sehr hoch ist und daher nicht ungenutzt bleiben darf. Die Heizungsstruktur in Österreich setzt sich aus biogenen Energieträgern, erneuerbaren Energieträgern, Kohle, Heizöl, elektrischer Energie, Erdgas und Fernwärme [3] zusammen. Je nach Heizungsart emittieren die Energieträger bei Bereitstellung von Wärme und Warmwasser entweder CO<sub>2</sub> oder sind weitgehend CO<sub>2</sub>-neutral, wie biogene und erneuerbare Energieträger. Bei Betrachtung des reinen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes gab es in Österreich einen Rücklauf der Emission im Jahr 2013. Es lässt sich ein Rückgang von 6,6% vom Vorjahr (2012), außerdem ein Minus von 34,1% gegenüber dem Referenzjahr 1990 [2] feststellen. Diese Reduktion geht mit der Verbesserung der Energieeffizienz und einer Verbesserung der thermischen Qualität von Gebäuden einher. Allerdings führen nicht nur diese Faktoren zu einer Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen, sondern auch der bereits spürbare Klimawandel zeigt eine Emissionsreduktion aus der Wärmebereitstellung für Haushalte in den Wintermonaten.

Durch den Ausbau der solaren Energiebereitstellung im Sektor „Private Haushalte“ entsteht die Möglichkeit vermehrt CO<sub>2</sub> einzusparen. Aufgrund der fluktuierend anfallenden, erneuerbaren Energien muss die Möglichkeit geschaffen werden, Energie über längere Zeit

verlustfrei speichern zu können. Zurzeit sind Pufferspeicher, die Wasser als Speichermedium nutzen und somit zur Gruppe der „Sensiblen Speicher“ gehören, marktführend. Der Nachteil dieser Technologie ist die relativ kurze Speicherdauer, wodurch die Wärme nur über mehrere Stunden gespeichert werden kann. Um die Energie des Sommers in den kälteren Wintermonaten effizient nutzen zu können, muss die Energie über mehrere Tage bis hin zu Monaten verlustfrei gespeichert werden. Heutzutage gibt es bereits Technologien, die eine Langzeitspeicherung von Energie ermöglichen. In Tabelle 1 sind die unterschiedlichen thermischen Energiespeicher mit den dazugehörigen maximalen Energiedichten dargestellt.

Tabelle 1: Speichertechnologien und Energiedichten [4]

Thermische Energiespeicherung	Maximale Energiedichte
Sensible Speicher	50 – 60 kWh/m <sup>3</sup> für Wasser (deltaT 50 K)
Latente Speicher	50 – 120 kWh/m <sup>3</sup>
Thermochemische Speicher	200 – 250 kWh/m <sup>3</sup>

Bei der sensiblen Wärmespeicherung [5] erfolgt die Ladung und Entladung des Speichers durch Temperaturerhöhung und Temperaturerniedrigung des Speichermediums. Als Speichermedium können feste oder flüssige Medien, wie z.B. Wasser oder Sand, eingesetzt werden. Die Speicherdauer liegt im Kurzzeitbereich, wodurch eine Energiespeicherung von einigen Stunden bis zu wenigen Tagen möglich ist.

Die latente Wärmespeicherung [5] zeichnet sich durch den Phasenwechsel fest/flüssig oder flüssig/gasförmig beim Laden und Entladen des Speichermediums (PCM – phase change materials) aus. Der Vorteil dieser Technologie ist die konstant gehaltene Temperatur während der Ladung, Speicherung und Entladung des Speichers. Weitere Vorteile sind die Verwendung als Langzeitspeicher und die Speicherung von Energie unter 30°C. Neben der stationären Anwendung können latente Wärmespeicher auch als mobile Speicher eingesetzt werden. Der Nachteil dieser Technologie ist der materialspezifisch eingeschränkte Temperaturbereich der unterschiedlichen Materialien. Typische Beispiele für latente Wärmespeicher sind Eisspeicher oder Dampf-Heißwasserspeicher.

Die thermochemischen Wärmespeicher (TCS) [5] nutzen die chemische Reaktionswärme für die Speicherung von Energie. Der große Vorteil dieser Technologie ist die verlustfreie Speicherung von Energie während der Speicherdauer über einen sehr langen Zeitraum hinweg und die sehr viel höhere Energiedichte im Vergleich zu den beiden anderen

Speichertypen. Diesen Vorteil zeigt Tabelle 1. TCS besitzen eine 4 bis 5-mal höhere Energiedichte als sensible und eine 2 bis 3-mal höhere Energiedichte als latente Wärmespeicher.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Sorptionsspeichertechnologie, die eine Untergruppe zu den TCS darstellt. Dieser Speichertyp besitzt die Eigenschaft Kristallwasser in der Kristallstruktur eines Materials aufzunehmen und dieses zu einem späteren Zeitpunkt wieder abzugeben ohne die Grundstruktur des Trägermaterials zu zerstören. Die Ladung des Speichers erfolgt durch Wärmezufuhr, wie z.B. durch Solarenergie, Biomasse oder andere Energieträger, wodurch es zur Trocknung des Materials kommt. Bei der Entladung wird das trockene Material „befeuchtet“ und Wärme freigesetzt. Als Speichermaterialien kommen sowohl flüssige als auch feste Sorbentien in Frage. Typische flüssige Sorbentien sind beispielsweise wässrige Salzlösungen, feste Sorbentien sind Zeolithe oder Silicagele [5]. In dieser Arbeit kommt ein Kompositmaterial bestehend aus einem natürlichen Zeolith, Calciumchlorid und einem Silan zum Einsatz. Ziel der Arbeit ist es festzustellen, ob dieses Kompositmaterial für den Einsatz in einem TCS geeignet ist und ob es eine Verbesserung in Bezug auf die Energiespeicherdichte durch das Salz gegeben hat.

Zunächst wird dabei der Stand der Forschung dargestellt, wobei die Themen Kompositmaterialien und die Herausforderungen beim Einsatz als Speichermaterial in einem Thermochemischen Speicher im Fokus stehen. Danach wird ein Überblick über die Grundlagen zu Klinoptilolith, Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), Silane und Sorption gegeben, bevor die Darstellung der durchgeführten Untersuchungen und Ergebnisse erfolgt. Die Interpretation der Ergebnisse und der Ausblick auf mögliche weiterführende Forschung beenden die Arbeit.

## 1.1 Stand der Forschung

Die Forschung im Bereich der Thermochemischen Speicher, sowohl in Bezug auf die Materialforschung als auch Systemforschung, ist in den letzten Jahren rasant angestiegen. In diesem Kapitel erfolgt die Darstellung der jüngsten Forschungsaktivitäten in Bezug auf die Speichermaterialien für Thermochemische Energiespeicher. Die Literaturrecherche setzt sich aus drei Teilen zusammen, die chronologisch aufgelistet sind. Der erste Teil beinhaltet Allgemeines über TCS, der zweite Teil befasst sich mit den Vor- und Nachteile von Kompositmaterialien vor allem mit dem Aktivstoff  $\text{CaCl}_2$  und der dritte Teil mit der Hydrophobierung von Materialien.

Die Speicherung von thermischer Energie in Thermochemischen Speichern (TCS) umfasst, laut N'Tsoukpoe et al. [6] 2009, die Bereiche der thermochemischen Reaktion ohne Sorption und der Sorption, die unterteilt ist in Chemisorption und Physisorption. Im Allgemeinen wird bei der thermochemischen Energiespeicherung die reversible Reaktion zwischen den Edukten A und B (z.B.  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) und dem Produkt AB (z.B.  $\text{CaCl}_2$ -Salzlösung) ausgenutzt. Die Thermochemische Energiespeicherung folgt folgender Reaktion:



Durch die Zufuhr von W\u00e4rme kommt es zur Ladung des Speichers und durch die exotherme Reaktion zwischen A und B zur Entladung.

Yu et al. [7] greifen 2013 die Einteilung von N'Tsoukpoe erneut auf und erg\u00e4nzen diese durch die Unterteilung in fl\u00fcssige Absorption, feste Adsorption, chemische Reaktion und den Kompositmaterialien, bestehend aus einem por\u00f6sen Tr\u00e4germaterial und einem Aktivstoff. Die Absorption beschreibt die Bindung der Molek\u00fclen aus einer gasf\u00f6rmigen oder fl\u00fcssigen Phase in die Struktur einer fl\u00fcssigen oder festen Phase z.B. das Stoffpaar  $\text{LiBr} + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_2\text{O} + \text{Ammoniak}$ . Bei der Adsorption kommt es zur Bindung der Molek\u00fclen an der Oberfl\u00e4che durch physikalische Kr\u00e4fte oder einer chemischen Bindung (z.B.  $\text{Zeolith} + \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Aluminophosphate} + \text{H}_2\text{O}$ ). Die Gruppe der chemischen Reaktionen l\u00e4sst sich in Reaktionen mit Ammoniak (z.B.  $\text{BaCl}_2 + \text{NH}_3$ ) oder Hydratation (z. B.  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) unterteilen. In der vierten Gruppe werden die Kompositmaterialien zusammengefasst, welche mittels Salzbehandlung von por\u00f6sen Materialien hergestellt werden. Diese Materialien setzen sich aus einer Tr\u00e4germatrix (Silikagel, Alumina, Vermiculite, etc.) und einem anorganischen Salz ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ , etc.), welches in die Poren des Materials eingebracht wird, zusammen.

H\u00e4ufig werden thermochemische Speichermaterialien durch die Parameter Oberfl\u00e4che, Sorptionskapazit\u00e4t, Dichte, spezifische W\u00e4rmekapazit\u00e4t, Reaktionsenthalpie und Speicherdichte beschrieben. Zum Beispiel haben Aydin et al. [8] 2014 Silikagel, Zeolithe, Aktivkohle und Tonerde folgenderma\u00dfen eingeteilt (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Physikalische und chemische Eigenschaften für die wichtigsten Materialien der Wärmespeicherung [8]

Material	spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	spezifisches Volumen [cm <sup>3</sup> /g]	spezifische Wärmeleitfähigkeit [kJ/(kgK)]	Reaktionsenthalpie [kJ/kg]	Kosten [\$/kg]
Vermiculite	8-10	2,8	0,84-1,08		0,21-44
Aktivkohle	1500-1700	2	1,06		0,5-5
Tonerde	150-300	44	1		0,98-1,65
syn. Zeolith	550-600	0,17	1,08	1107	1,65-2,2
Silikagel	750-850	1	1,13	1380	0,88-1,34
CaCl <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O			3,06	433,6	

Die Limitierung für die meisten thermochemischen Speichermaterialien stellen Massen- und Wärmetransporte sowie der hohe Druckverlust im Speicher dar. Die Vorteile der TCS sind die hohe Energiespeicherdichte, geringerer Platzbedarf und die geringen Wärmeverluste. Somit spielt das Material eine Schlüsselrolle in der Wärmespeicherung. Die notwendigen Eigenschaften sollten laut Aydin et al. [8] somit eine hohe Energiespeicherdichte, geringe Desorptionstemperatur, hohe Wasseraufnahmeleistung, gute Massen- und Wärmetransporteigenschaften, thermische Stabilität, geringe Kosten und einfache Handhabung sein.

In Abbildung 1 von Weber et al. [9] sieht man die Speicherdichte unterschiedlicher Materialien, die für die sorptive Wärmespeicherung in Frage kommen.

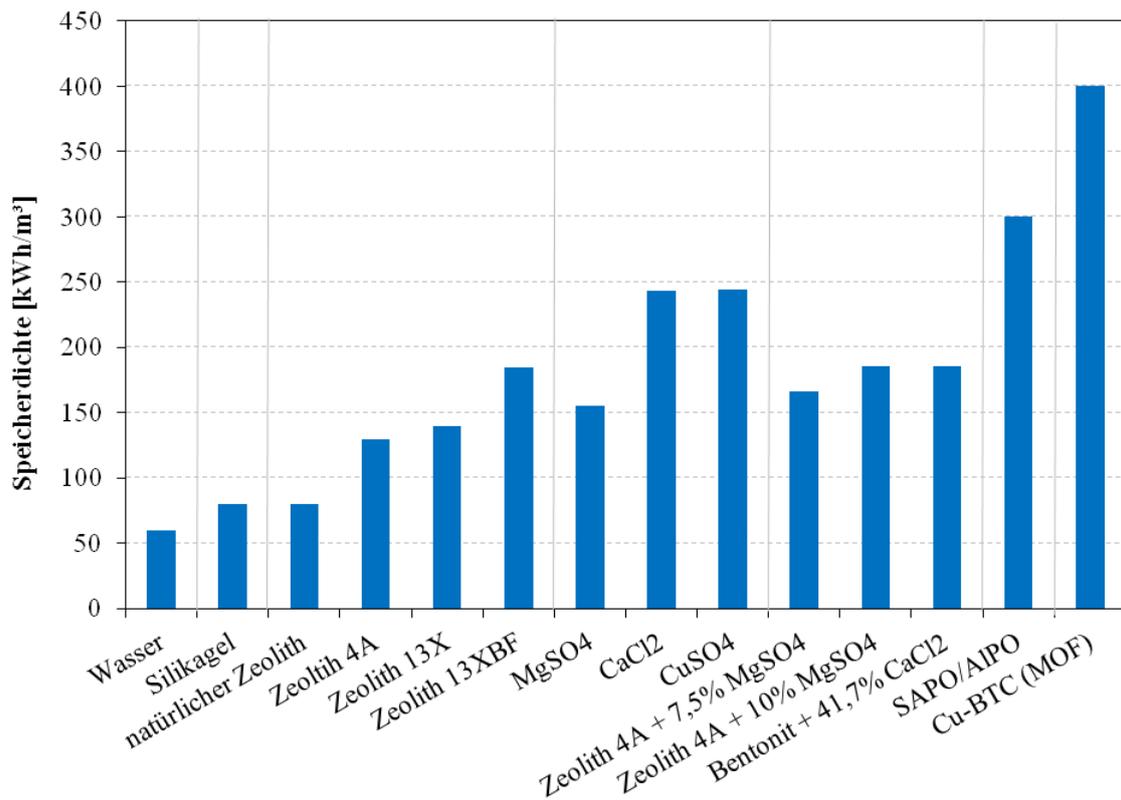


Abbildung 1: Speicherdichten ausgewählter Materialien zur Thermochemischen Wärmespeicherung (Wasser in Bezug auf  $\Delta T = 50\text{K}$ ) [Seite 4, 9]

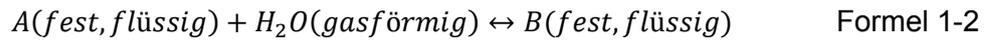
Die Reihung der Materialien erfolgt durch die jeweilige Speicherdichte und das Referenzmaterial ist Wasser ( $\Delta T$  des Wassers ist 50 K). Wie in der Abbildung 1 zu erkennen ist, weisen synthetische Zeolithe (z.B. 13 XBF, SAPO oder Cu-BTC), eine 2 bis 3-mal höhere Speicherdichte auf als Wasser. Natürliche Zeolithe und Silikagel besitzen eine Speicherdichte, die um ca. 25% höher ist als die des Wassers. Der Grund hierfür ist die geringere Wasseraufnahmefähigkeit des natürlichen Zeoliths, welche durch Verunreinigungen sowie den ungleichmäßigen kristallinen Aufbau hervorgerufen wird. Silikagel besitzt sowohl eine niedrigere Adsorptionenthalpie, als auch eine verminderte Wasseraufnahmefähigkeit. Im Abbildung 1 ist im Weiteren für unterschiedliche Salze, wie  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{CuSO}_4$ , eine hohe Speicherdichte angegeben, die durch die freiwerdende Energie während der Hydratationsreaktion entsteht. Der Nachteil dieser Salze in reiner Form ist jedoch die schwere Handhabung während des Einsatzes. Hier sind vor allem das Auftreten von Agglomeration und die Verflüssigung des Materials zu nennen. Um jedoch diese positiven Eigenschaften des Salzes für die thermochemische Energiespeicherung nutzen zu können, kommt es zur Entwicklung von Kompositmaterialien. Sie setzen sich aus einem Trägermaterial und einem anorganischen Salz zusammen. Bei

den Trägermaterialien können passive Träger, z.B. Tonerde, die sich nicht an der Reaktion beteiligen, und aktive Träger, z.B. Zeolithe, die aktiv an der Reaktion teilnehmen, verwendet werden. Laut Weber et al. [9] besteht im Bereich der Kompositmaterialien zurzeit noch ein hoher Forschungsbedarf, bevor ein Einsatz in einem TCS möglich ist. Als eine Alternative für Kompositmaterialien sind Aluminophosphate (AIPO), Silico-Aluminophosphate (SAPO) und metallorganische Gerüstmaterialien (MOF's – Cu-BTC) zu nennen, die aufgrund der hohen Speicherdichten für einen Einsatz in einem Speicher interessant sind. Der Nachteil dieser Materialien ist die aufwändige und teure Herstellung.

Dieser erste Überblick zeigt, welche unterschiedlichen thermochemischen Speichermaterialien es zurzeit gibt bzw. welche Möglichkeiten für neue Materialien denkbar sind. Laut Aydin et al. [8] besitzen die Speichermaterialien eine Schlüsselrolle im gesamten Sorptionsprozess. Da die Speicherdichte der Materialien ein Hauptkriterium darstellt, wird versucht, diese durch die Kombination von Trägermaterialien mit unterschiedlichen Salzen zu erhöhen.

Das Herstellungsverfahren für Kompositmaterialien bestehend aus einer Trägermatrix und einem Aktivstoff ist nicht neu. Als erster Wissenschaftler patentierte der Japaner Hajime Isobe [10] 1929 seine Erfindung über „Dehydrating Substance“. Bereits er konnte feststellen, dass es durch die Imprägnierung von unterschiedlichen Trägermaterialien, kolloidalen Substanzen, mit  $\text{CaCl}_2$  zur Steigerung der Wasseraufnahmekapazität dieser kommt. Diese Wasseraufnahmekapazität bezeichnet er als „Adsorbing Power“. In seinem Patent beschreibt er, dass die Beladung mit  $\text{CaCl}_2$  im Bereich zwischen 0,5 – 30% optimal ist. Die Herstellung der Komposite erfolgte durch Tränkung des Trägermaterials in der Salzlösung.

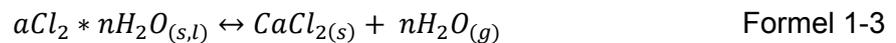
Nach Isobe [10] greift die Forschungsgruppe rund um den russischen Wissenschaftler Yuri I. Aristov (Boreskov Institut of Catalysis, Novosibirsk) das Forschungsgebiet der salzimprägnierten Trägermaterialien in den 90iger Jahren des letzten Jahrtausends erneut auf. Levitskij et al. [11] bezeichnen 1996 diese neuen Kompositmaterialien als „Chemical heat accumulators“ (CHA). Hierfür kommen drei Materialien in Frage, nämlich die kristallinen Hydrate, die Hydratoxide und die Zeolithe. Salze besitzen die Eigenschaft Wasser im großen Ausmaß aufzunehmen und später wieder abzugeben. Hydratoxide weisen ähnlich gute Werte in Bezug auf Wasseraufnahme auf und Wasserabgabe wie Salze, jedoch sind diese korrosiv und instabil bei Anwesenheit von  $\text{CO}_2$ . Als dritte Gruppe zählen Levitskij et al. [11] die Zeolithe auf, die jedoch eine Desorptionstemperatur von über  $200^\circ\text{C}$  brauchen. Es kommt zur Verbindung der Vorteile des Salzes mit denen des Zeoliths. Das Ziel der CHA ist die Füllung der porösen Matrix mit kristallinen Salzen. Im Akkumulator kommt es zur Ausnutzung der Reaktion:



In Formel 1-2 beschreibt A die chemisch aktive Substanz und B das daraus resultierende Produkt. Die Reversibilität beschreibt die Ladung und Entladung des Speichers. Der Träger unterstützt die aktive Komponente, erleichtert den Massen- und Wärmetransport und unterstützt die Umwandlung des Materials. Laut Levitskij et al. [11] ist der Komposit aus Silikagel und  $CaCl_2$  das vielversprechendste Material. Später werden diese Materialien als „Selective Water Sorbents“ (SWS) und „Salt in Matrix“ (SIM) bezeichnet. Die Wasseradsorptionskapazität beträgt bei diesem Komposit 75-80% bei einer Temperatur von 22°C und einer relativen Feuchte von 75%.

Weitere Gründe für die Verwendung von  $CaCl_2$  als hygroskopischer Aktivstoff werden durch Molenda et al. [12] 2013 und N'Tsoukpoe et al. [13] 2015 genannt.

Molenda et al. [12] zählen dabei die hohe Deliqueszenzfeuchte, den exothermen Reaktionsverlauf, die Speicheranwendungen bei Temperaturen von 80 °C bis 200 °C und die Möglichkeit unterschiedliche Hydratstufen auszunutzen auf. Die chemische Reaktion von  $CaCl_2$  mit Wasser lautet:



Insgesamt besitzt das  $CaCl_2$  sechs Hydratstufen, die ausgehend vom Hexahydrat ( $CaCl_2 * 6 H_2O$ ) bei definierten Temperaturen (29 °C, 45 °C, 175 °C, 260 °C und das Anhydrat bei 772 °C) jeweils zwei Moleküle  $H_2O$  abgeben. Bei der Umwandlung wird die Reaktionsenthalpie  $\Delta rH$  frei, deren Höhe von der ausgehenden Hydratstufe abhängig ist. Des Weiteren ist das Be- und Entladen von Temperatur und Druck abhängig.

In der Arbeit von Molenda et al. [12] wird das  $CaCl_2$  bei einem Wasserdampfdruck zwischen 5 kPa und 96,5 kPa vermessen. Hier konnte gezeigt werden, dass eine thermochemische Speicherung bis zu einer Temperatur von 180 °C möglich ist. Die Ausbildung der Hydrate konnte bei 5kPa mit 0,3 mol  $H_2O$  je mol  $CaCl_2$  bei 63°C und 2 mol  $H_2O$  je mol  $CaCl_2$  bei 100 °C detektiert werden. Die Zyklenstabilität beziffern sie mit 20 Zyklen.

N'Tsoukpoe et al. [13] zählen folgende Vorteile für das reine  $CaCl_2$  auf:

Tabelle 3: Vor- und Nachteile des reinen  $\text{CaCl}_2$  in Bezug auf einen Einsatz als TCS

Vorteile	Nachteile
geringe Kosten	Wasserlöslichkeit während der Adsorption
hohe Hygroskopizität und Sorptionskapazität	Agglomeration während der Desorption
gute Wärmeleitfähigkeit	korrosiv bei bestimmten Metallen
bessere thermische und chemische Stabilität als andere Salze	
geringe Volumsänderung während der Phasenänderung	

Die maximale Energiespeicherdichte für die Speicherung von  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  beträgt  $750 \text{ kWh/m}^3$ . Dies ist aber nur realisierbar, wenn alle 6 Wassermoleküle ausgetrieben werden können, jedoch finden meist nur Teilreaktionen statt. Die Vorteile von  $\text{CaCl}_2$  sind die geringen Kosten, seine Ungiftigkeit und die geringe Desorptionstemperatur. Als Nachteil nennt N'Tsoukpoe die Agglomeration des reinen  $\text{CaCl}_2$  während der Speicherbeladung und die mögliche Lösungsbildung beim Entladen. In der Speicheranwendung sind schlechte Wärmetransporteigenschaften und die geringe Zyklenstabilität zu erwähnen.

Tatsidjodoung et al. [14] beziffern 2013 die Ladetemperatur für reines  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit  $95^\circ\text{C}$  und die daraus resultierende mögliche Temperatur bei der Entladung mit  $35^\circ\text{C}$ .

Aristov et al. [15, 16] beschreiben 1996 die Sorptionseigenschaften des SWS-Materials Silikagel und  $\text{CaCl}_2$  wie folgt: Die Verwendung von  $\text{CaCl}_2$  basiert auf den guten Adsorptionseigenschaften von Wasser und den gut definierten Eigenschaften des Grundmaterials. Aristov findet heraus, dass durch das Aufbringen von  $\text{CaCl}_2$  auf die poröse Trägermatrix sich die Salzeigenschaften verändern. In mesoporösem Silikagel kommt es zur Ausbildung der Hydratstufen bei einer geringeren Wassermenge und beim mikroporösen Silikagel findet man in den Poren nur mehr flüssige Salzlösung vor. Als Kennwerte nennt Aristov et al. [15, 16] die Energiespeicherkapazität mit  $2000 \text{ kJ/kg}$  und eine Wassersorptionskapazität von  $0,75 \text{ g/g}$ . Beide Werte sind höher als bei reinem Silikagel und Zeolith.

Jänchen et al. [17] untersuchen 2001 die Veränderung der Wasseraufnahmekapazität durch Ionenaustausch und die Salzbeladung. Die Wasseraufnahme eines Zeoliths wird durch den Austausch von Na-Ionen vor allem durch Magnesium (Mg) gesteigert. Durch die Veränderung des Porenvolumens besteht somit die Möglichkeit mehr Energie zu speichern. Die Steigerung der Wasseraufnahme des Kompositmaterials (Aluminosilikat und 30%  $\text{CaCl}_2$ ) gegenüber einem unbehandelten Zeolithen wird mit 0,28 g/g gegenüber 0,17 g/g angegeben. Im Weiteren wird noch eine niedrigere Desorptionstemperatur von etwa 40° C beim Kompositmaterial von Jänchen et al. [17] beschreiben.

Tokarev et al. [18] verwenden 2002 eine neuartige Trägermatrix aus zylindrischen Mesoporen (monosized cylindrical mesoporous), deren Poren mit 37,7 wt%  $\text{CaCl}_2$  gefüllt sind. Als Vorteil nennt er die guten Transportmöglichkeiten durch die Porenanordnung für das Gas. Die Wassersorptionskapazität beträgt erneut 0,75 g/g und die Energiespeicherkapazität 2100 kJ/kg. Während der Sorption treten die Reaktionsformen der flüssigen Absorption und der festen Adsorption auf.

Jänchen et al. [19] erwähnen 2005 die Vorteile und Nachteile von mesoporösen Materialien mit hygroskopischen Salzen. Vorteilhaft sind die geringe Desorptionstemperatur und die allgemein hohe Energiedichte, nachteilig ist der geringe Temperaturhub. Durch die Verwendung eines Zeoliths anstatt eines mesoporösen Materials konnten der Temperaturhub während der Adsorption und die mittlere Energiedichte erhöht werden. Jedoch braucht der Zeolith eine höhere Desorptionstemperatur als das mesoporöse Material. Jänchen et al. [19] schlagen die Verwendung von AIPO's und SAPO's vor, welche die Vorteile der mesoporösen Materialien und der Zeolithe verbinden. Beispielsweise besitzen AIPO's eine geringere Desorptionstemperatur, eine mittlere Speicherdichte und einen mittleren Temperaturhub.

Zhu et al. [20] zeigen 2006 zum ersten Mal eine Stabilität der Kompositmaterialien während 500 Adsorption-Desorption-Zyklen. Diese werden durch die Sorptionskinetik, welche die Wasseraufnahme repräsentiert, angegeben.

2006 wird von Gordeeva et al. [21] der Ionenaustausch zwischen Silikagel und einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung beschrieben. Die Menge der ausgetauschten Ionen ist abhängig vom pH-Wert und der Konzentration der Lösung, jedoch wird keine Absolutmenge an ausgetauschten Ionen angegeben. Neben dem Ionenaustausch untersuchen Gordeeva et al. [21] die Oberfläche des Trägermaterials. Es kann gezeigt werden, dass ein kristalliner und ein amorpher Anteil ausgebildet werden, dessen Verhältnis abhängig von der Salzmenge und dem pH-Wert ist. Gordeeva et al. [21] kommen zum Schluss, dass somit das

Herstellungsverfahren einen hohen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials haben muss.

Neben Gordeeva et al. [21] beschreiben auch Chan et al. [22] 2012 den Ionenaustausch zwischen einem pulverförmigen 13X-Zeolith und  $\text{CaCl}_2$ . Während dem 12-stündigen Versuch werden die Na-Ionen durch die Ca-Ionen der Lösung ausgetauscht. Es konnte gezeigt werden, dass es durch den Ionenaustausch zur Verkleinerung der Oberfläche und zur Erhöhung des Porenvolumens gekommen ist.

Die Eigenschaften der SWS's beschreibt Aristov [23] 2007 als eine Mischung aus den Eigenschaften von festen Adsorbentien, Salzhydraten und flüssigen Absorbentien. Er untersuchte ca. 30 unterschiedliche SWS, bei denen sowohl das Trägermaterial als auch das Salz variiert wurden. Die Vorteile von SWS sind laut Aristov [23] die kontrollierbaren Wassersorptionseigenschaften. Jene sind abhängig von der chemischen Natur des Salzes, der Porenstruktur der Matrix, der Höhe der Salzbeladung und dem Herstellungsverfahren. In der folgenden Abbildung wird die Wasseraufnahmefähigkeit bei bestimmten Temperaturen dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass SWS-1L, bestehend aus Silikagel und  $\text{CaCl}_2$ , im Vergleich zu anderen SWS's und Silikagel am meisten Wasser bei geringen Temperaturen aufnehmen kann. Diese Eigenschaft ist vorteilhaft in der Verwendung in einem Thermochemischen Speicher, der im Niedertemperaturbereich verwendet werden soll.

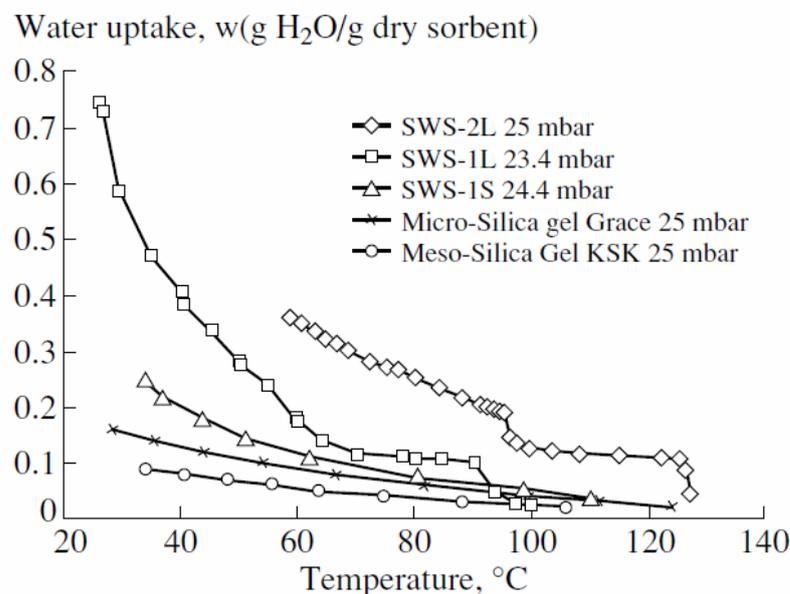


Abbildung 2: Vergleich von Isobaren von zwei unterschiedlichen Silikagels und drei Kompositen (SWS-2L = Silikagel + LiBr, SWS-1L=Silikagel KSK +  $\text{CaCl}_2$ , SWS-1S=Silikagel KSM +  $\text{CaCl}_2$ ) bei 25mbar [23]

Im Allgemeinen wird mehr Wasser durch das Salz als durch die Trägermatrix adsorbiert. Aristov [23] fasst die Reaktion an einem Kompositen wie folgt zusammen: feste Adsorption (oder chemische Reaktion) ca. 10-15 %, flüssige Adsorption ca. 80% und der Rest ist Adsorption der Matrix (vgl. Abbildung 2, Abbildung 3).

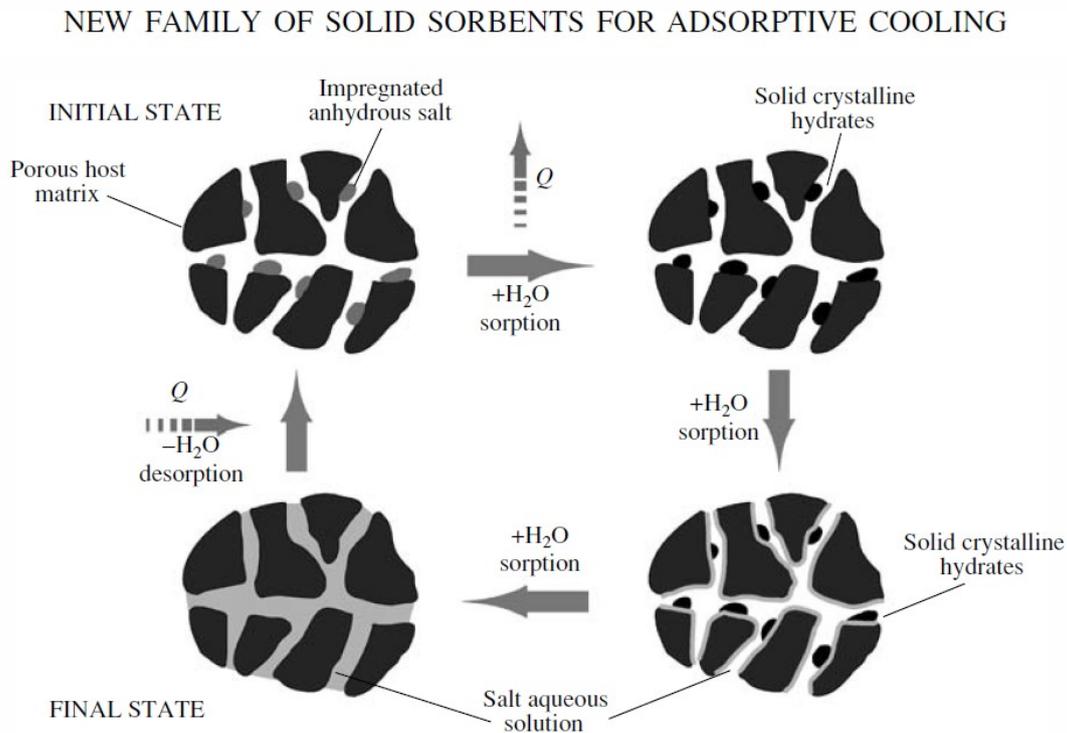


Abbildung 3: Wassersorption im Kompositen [23]

1996 hat Aristov et al. [15] bereits erwähnt, dass es zur Veränderung der Eigenschaften der Salze in den Poren kommt. Obwohl das reine  $CaCl_2$  sehr gut erforscht ist, kann dieses Wissen in den Poren nicht genutzt werden. Als Beispiel beschreibt Aristov [23] 2007 diese Phänomen erneut. Bei einem Relativdruck von 2-3% bezogen auf den Umgebungsdruck, der mit dem Atmosphärendruck gleich zu setzen ist, kommt es zur Bildung von  $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$  in den Poren. Normalerweise bildet sich diese Hydratstufe beim reinen Material bei 13-14%. Im Weiteren konnte das Hexahydrat in den Poren überhaupt nicht gefunden werden. Hieraus kann geschlossen werden, dass sich die Eigenschaften der Salze in den Poren ändern. Im mikroporösen Silikagel geht die Veränderung der Salzeigenschaften so weit, dass es zu keiner Kristallbildung des  $CaCl_2$  in den Poren mehr kommt. Aristov [23] beschreibt folgende fünf Eigenschaften, die für die Eigenschaften des Kompositmaterials verantwortlich sind, wie folgt:

- Trägermatrix
- Salzart
- Höhe der Salzbeladung
- Art der vorliegenden Phasen des Salzes
- Bedingungen beim Herstellprozess (pH-Wert der Salzlösung und Temperatur der Kalzinierung).

Welchen Einfluss der Herstellungsprozess hat, wird von Wu et al. [24] 2007 gezeigt. Er variiert die Verfahrensschritte des Herstellungsprozess und konnte somit dessen Einfluss auf das Kompositmaterial als erster darstellen. Er stellt Komposite wie folgt her:

- Trocknung des Trägermaterials Silikagel bei 120 °C und darauffolgende Abkühlung unter Vakuum
- Herstellung der Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen (10-40wt% CaCl<sub>2</sub>)
- Variation der Temperatur während der Imprägnierung zwischen 25-80°C
- Dauer der Imprägnierung von 1 bis 8 Stunden

Wu et al. [24] finden heraus, dass das Herstellungsverfahren einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials besitzt. Die Porengröße verkleinert sich mit steigender Beladung, die Sorptionskapazität steigt mit zunehmender Beladung und auch mit wachsender Temperatur während der Imprägnierung bzw. mit der Imprägnierungsdauer. Diese Steigerung ist vor allem zwischen 0 bis 4 Stunden zu beobachten, nachher ist diese konstant. Der aussichtsreichste Komposit ist jener mit 30% CaCl<sub>2</sub>. Wu et al. [24] vermessen diesen in einem offenen Sorptionssystem. Bei einer Desorptionstemperatur von 90 °C berechnet er eine Energiedichte von 1020 J/g. In der folgenden Abbildung sind die Temperaturverläufe für den Luftein- und -austritt und die Temperatur in der Mitte des Adsorbers dargestellt.

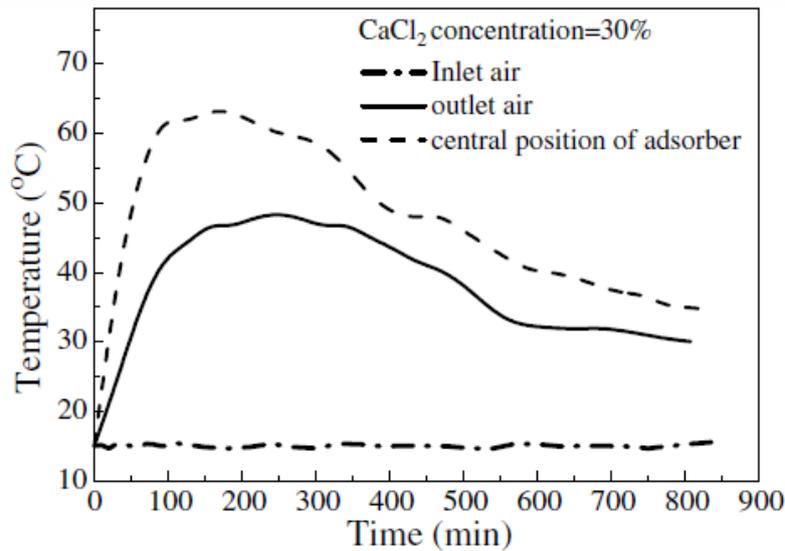


Abbildung 4: Temperaturverlauf am Eingang, in der Mitte und am Ausgang des Reaktors während des Adsorptionsversuchs [24]

Die für die Verwendung als Thermochemischer Speicher wichtige Temperatur am Ausgang des Reaktors wird von Wu et al. [24] mit ca. 45 °C bestimmt. Auch er stellt erneut die Zyklenstabilität der Kompositmaterialien mit 10%, 20%, 30% und 40% CaCl<sub>2</sub> dar. Er konnte durch die Vermessung der Energiespeicherdichte zeigen, dass 50 Zyklen ohne gravierende Veränderung des Parameters möglich waren.

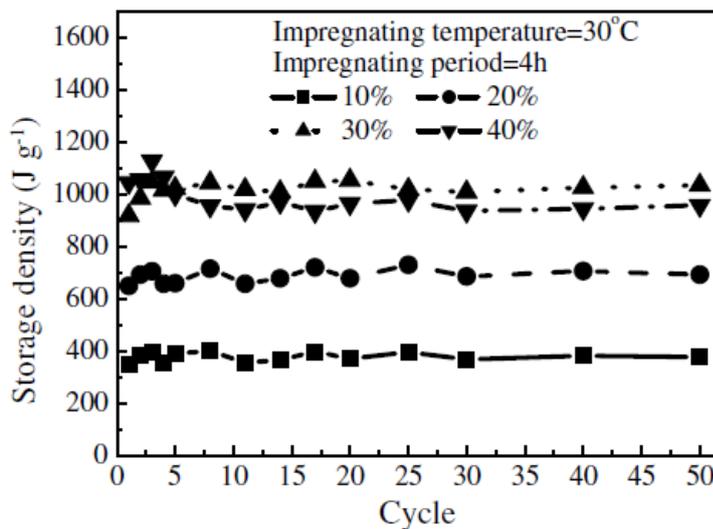


Abbildung 5: Vermessung der Speicherdichte eines Kompositmaterials aus Silikagel und 10, 20, 30 und 40% CaCl<sub>2</sub> [24]

Aufbauend auf diese Publikation beschreiben Wu et al. [25] 2009 ein offenes Sorptionssystem numerisch. Um dieses zu validieren, wird ein offener Versuchstand gebaut, bei dem 40 kg Kompositmaterial mit 10%, 20%, 30% und 40%  $\text{CaCl}_2$  vermessen werden. Als numerisches Ergebnis beschreiben sie einen Durchbruch nach 800 min (ca. 13,5 Stunden) für das Kompositmaterial mit 10%  $\text{CaCl}_2$ . Betrachtet man das Material mit 40%  $\text{CaCl}_2$  wird die Durchbruchskurve immer flacher und erreicht den Durchbruch erst nach 900 min (15 Stunden).

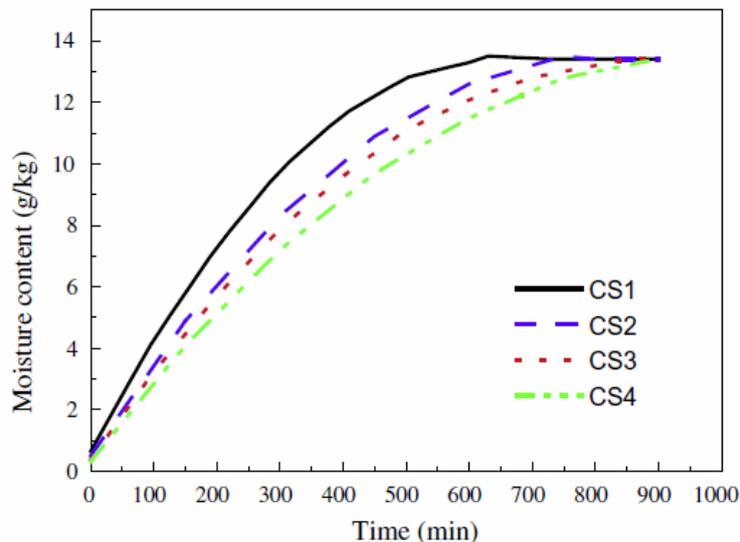


Abbildung 6: Numerisch berechnete Durchbruchskurve der unterschiedlichen Kompositmaterialien mit 10, 20, 30 und 40%  $\text{CaCl}_2$  [25]

Gordeeva et al. [26] geben 2012 einen Überblick über unterschiedliche Kompositmaterialien. Neben den bereits aufgelisteten Zweikomponenten-Kompositen werden auch Dreikomponenten-Materialien beschrieben, z.B. Silikagel + ( $\text{LiCl}+\text{LiBr}$ ), ( $\text{CaCl}_2+\text{CaBr}_2$ ) oder ( $\text{BaCl}_2+\text{BaBr}$ ). Die Untersuchungen werden für unterschiedliche molare Zusammensetzungen durchgeführt, wobei es zur Verschiebung des Gleichgewichtes kommt. Nähere Untersuchungen müssen noch durchgeführt werden.

Im Weiteren beschreiben Gordeeva et al. [26] (2012) die Vor- und Nachteile von Kompositmaterialien in der Niedertemperaturwärmespeicherung. Als Vorteile sind erneut die geringe Desorptionstemperatur, die hohe Energiespeicherdichte und die durch die Herstellung kontrollierbaren Sorptionseigenschaften zu nennen. Nachteilig sind der geringe Temperaturhub und die Salzlösung während der Adsorption sowie die damit verbundene Korrosionsproblematik. Als Lösungsansatz für diese Nachteile schlagen sie vor die

Salzkationen an der Matrixoberfläche besser zu verankern und die äußere Schicht durch eine hydrophobische Beschichtung, die permeabel für Wasserdampf sein soll, zu schützen.

Zu den jüngsten Publikationen zum Thema Zeolithe und  $\text{CaCl}_2$  zählen die Dissertation von Mette [27] 2013 und die Publikationen von Casey et. al. [28, 29] (2014, 2015).

Mette [27] konzentriert sich in ihrer Arbeit auf zwei Trägermaterialien, den synthetischen Zeolith 13X und dem Tonmineral bestehend aus einem Kalk-Sandgemisch, sowie die beiden Salze Magnesiumsulfat und  $\text{CaCl}_2$ . Diese Kompositmaterialien werden experimentell untersucht, indem Wasseraufnahmekapazität, Adsorptionsisotherme, Stickstoffadsorption, Porenanalyse und Versuche im Laborreaktor durchgeführt werden. Sie konnte zeigen, dass es bei dem Kompositmaterial aus Zeolith und  $\text{CaCl}_2$  zu einer Erhöhung der Sorptionskapazität im Vergleich zum unbehandelten 13X kommt, jedoch bildet sich bei einem Salzgehalt über 30% Salzlösung auf der Oberfläche des Kompositmaterials. Bei einer geringen Feuchte kommt es zur Reduktion der Sorptionskapazität. Als Erklärung dieser Phänomene nennt sie die Verringerung der Mikroporenoberfläche und des Mikroporenvolumens. Es kommt zur Blockierung der Mikroporen des Zeolithen durch das Salz und somit zur Reduktion der Adsorptionsplätze. Die Ergebnisse im Festbettreaktor unter den Sorptionsbedingungen für die Adsorption bei  $30^\circ\text{C}$  und 15 mbar und die Desorption bei  $180^\circ\text{C}$  und 10 mbar, lauten folgendermaßen:

- Die maximale Temperaturerhöhung während der Adsorption ist beim Zeolith und dem Kompositmaterial gleich hoch ( $\Delta T = 27\text{K}$ ).
- Der Temperaturabfall beginnt beim Kompositmaterial früher, verläuft aber langsamer als beim Zeolith.
- Dieses Phänomen steht im Zusammenhang mit der Durchbruchkurve, die beim Kompositmaterial früher beginnt als beim Zeolith.
- Die aufgenommene Wassermenge des Kompositmaterial liegt absolut bei 40,2 g und ist unter der des Zeolithen mit 44,7 g.
- Die Adsorptionenthalpien sind gleich groß, jedoch wird weniger Wärme beim Kompositmaterial frei.
- Die volumetrische Speicherdichte beträgt für das Kompositmaterial  $q_{\text{vol}} = 139,7 \text{ kWh/m}^3$  und ist somit um 25% geringer als beim Zeolith.

Im zweiten Teil ihrer Arbeit beschäftigt sich Mette [27] numerisch mit der Thematik. Hierbei erarbeitet sie das optimale Reaktordesign und die Anströmrichtung der Schüttung (Gleichstrom, Gegenstrom oder Kreuzstrom).

Casey et al. [28] beschreiben 2014 die optimalen Materialeigenschaften für den Einsatz in einem offenen TCS systematisch. Im Allgemeinen sollen Sorptionsmaterialien gegen Umwelteinflüsse stabil sein, günstig in der Anschaffung, eine gute Verfügbarkeit und geringe Desorptionstemperatur aufweisen, aber einen hohen Temperaturhub während der Adsorption, hohe Zyklenstabilität, hohe Energiedichte und gute Wärmeleitfähigkeit besitzen. Die von Casey et al. [28] verwendeten Kompositmaterialien setzen sich aus den Trägermaterialien Silikagel, Vermiculite, Aktivkohle oder Zeolith 13X und dem Aktivmaterial  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{LiBr}$  zusammen. Nach unterschiedlichsten Untersuchungen, wie z.B. Porenvolumen, Sorptionskapazität, Energiedichte, usw. konnten die Kompositmaterialien aus Vermiculite mit  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{LiBr}$  als die aussichtsreichsten Kandidaten evaluiert werden. Die unterschiedlichen Energiedichten der untersuchten Kompositmaterialien sind als Beispiel in der folgenden Abbildung dargestellt.

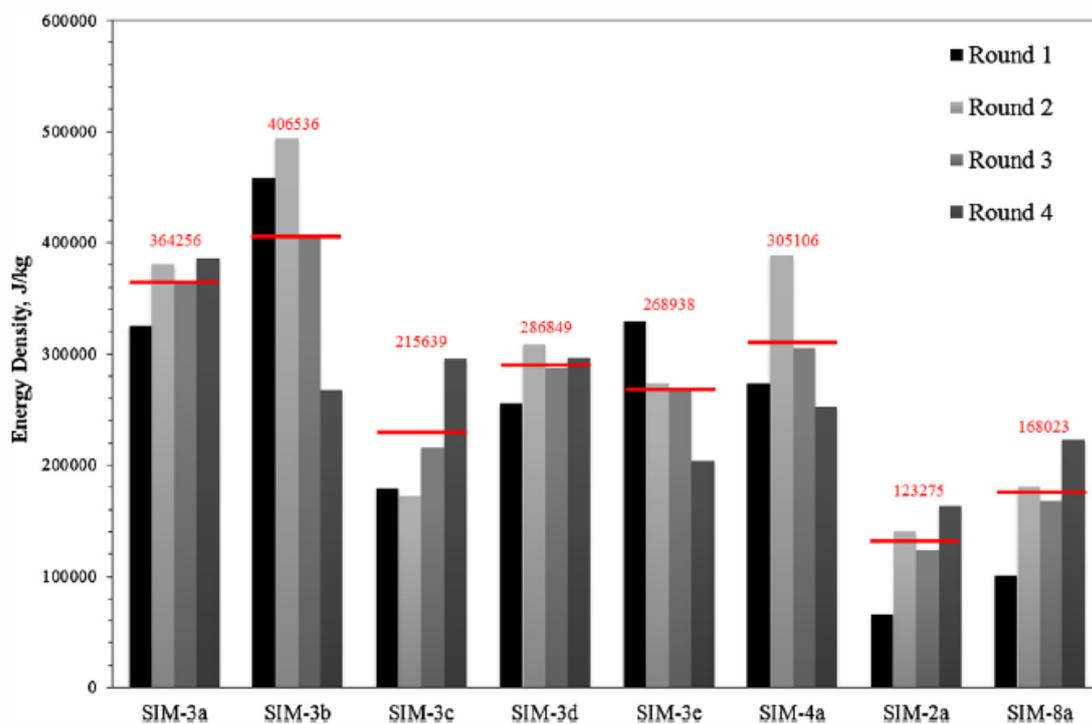


Abbildung 7: Energiedichten der unterschiedlichen Kompositmaterialien (SIM-3a = Vermiculite+ $\text{CaCl}_2$ , SIM-3b = Vermiculite+ $\text{MgSO}_4$ , SIM-3c = Vermiculite+ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , SIM-3d = Vermiculite+ $\text{Li}(\text{NO}_3)_2$ , SIM-3e = Vermiculite+ $\text{LiBr}$ , SIM-4a = Aktivkohle+  $\text{CaCl}_2$ , SIM-2a = Silikagel+  $\text{CaCl}_2$ , SIM-8a = Zeolith 13X+  $\text{CaCl}_2$ ) [28]

Casey et al. [29] untersuchen 2015 das vielversprechende Kompositmaterial aus Vermiculite mit  $\text{CaCl}_2$  unter Laborbedingungen (1,5 l Probe, Desorptionstemperatur  $90^\circ\text{C}$ ). Der maximale Temperaturhub konnte mit  $40^\circ\text{C}$  beim ersten Zyklus detektiert werden. Jedoch

kam es zum Einbruch der Temperatur auf 30°C bei den folgenden Zyklen. Dieser Trend konnte auch bei den anderen Kompositen beobachtet werden.

Die aktuellste Zusammenfassung über Kompositmaterialien ist bei Yuan et al. [30] 2016 zu finden. Begründet wird die Verwendung von Kompositmaterialien durch den verbesserten Wärme- und Stofftransport und die verbesserte Sorptionskapazität im Gleichgewicht. Durch die Wahl der richtigen Parameter können die Sorptionseigenschaften besser kontrolliert werden. Ausschlaggebend hierbei sind die Porenstruktur der Träger, die Salzart, die Höhe der Salzbeladung und der Aggregatzustand des Salzes. Vorteilhaft beim Einsatz eines Zeoliths in einem TCS ist die gute Sorptionskapazität bei einer relativen Feuchte von <30%, die höher ist als bei Silikagel und  $Al_2O_3$ . Nachteilig sind die notwendige hohe Desorptionstemperatur von 300°C und die schlechte Wärmeleitfähigkeit 0,07-0,16 W/(mK). Durch die Kombination von  $CaCl_2$  und Zeolith verringert sich die Desorptionstemperatur und die Wasserbeladung ist deutlich besser als bei Vergleichsmaterialien (vgl. Abbildung 8).

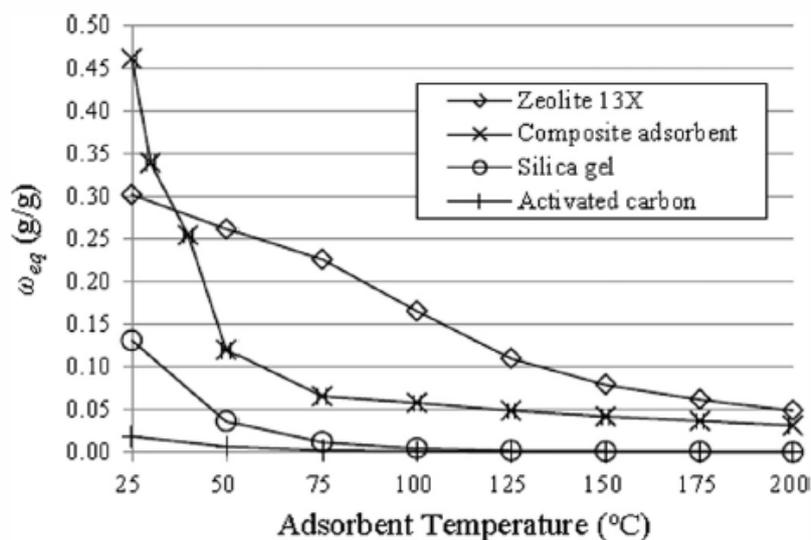


Abbildung 8: Wasseraufnahme von unterschiedlichen Kompositmaterialien (13X, 13X/ $CaCl_2$ , Silikagel und Aktivkohle) bei 870 Pa [31]

Die Höhe der Salzbeladung ist ein ausschlaggebender Faktor. Je höher die Salzbeladung desto höher ist die Sorptionskapazität. Die Oberfläche des Zeoliths ist im Vergleich zum Silikagel (vorhergegangene Studien) mit mikrokristallinem  $CaCl_2$  besetzt, womit wiederum eine Veränderung der Eigenschaften des Salzes vermutet werden kann.

Neben den jetzt vorgestellten Kompositmaterialien gab es in jüngster Vergangenheit viel Forschungsarbeit und Veröffentlichungen, die sich mit anderen Träger-Salz-Paarungen beschäftigten. Einige Beispiele sind  $CaCl_2$  auf einer SBA-15 Matrix untersucht durch

Ponomarenko et al. [32] 2009 und Glaznev et al. [33] 2011,  $Mg(OH)_2$  in Vermiculite beschrieben von Shkatulov et al. [34] 2012, Wakkanani Siliceous shale und LiCl untersucht von Liu et al. [35] 2014, usw.

Die durchgeführte Literaturrecherche hat gezeigt, dass eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Trägermaterial und Aktivstoff gibt. Die allgemeine Aussage lautet, dass der Einsatz von Kompositmaterialien für die Speicherung von Wärme sinnvoll ist, jedoch noch einige Probleme gelöst werden müssen. Vorteilhaft bei Kompositmaterialien sind die geringe Desorptionstemperatur und die höhere Sorptionskapazität gegenüber den unbehandelten porösen Materialien. Nachteilig sind der geringe Temperaturhub, die Lösungsbildung der Salze und die darauffolgende Agglomeration des Materials. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, ist laut Gordeeva et al. [26] eine zusätzliche Hydrophobierung des Materials.

Hydrophobierte Zeolithe werden schon seit vielen Jahren in der Gasreinigung eingesetzt. Der Vorteil der zum Beispiel von Stelzer et al. [36] 1998 beschrieben wird, ist die selektive Adsorption von organischen Dämpfen aus dem Gasstrom, durch die es zu einem ökonomischen Vorteil kommt. Berry et al. [37] beschäftigen sich 2000 sehr intensiv mit dem Thema der hydrophobierten Zeolithe für die Stickstoffadsorption. Ein weiterer möglicher Einsatz von hydrophobierten Materialien ist die Abwasserreinigung. Chang et al. [38] beschreiben 2003 die Adsorption von Polyethylen glycol aus wässrigen Lösungen mit der Hilfe des hydrophobierten Zeolith DAY (Firma: Degussa AG, Deutschland). Erdem-Senatarlar et al. [39] befassen sich 2004 mit der Adsorption von Methyl-Tertiär-Butyl-Ether (MTBE) mit hydrophobiertem Silikagel.

Feste Sorptionssysteme für die Nutzung von Solarenergie haben laut Resuccia et al. [40] 2005 zwei Probleme. Erstens fehlen gute Kombinationen aus Adsorbat und Adsorbens mit einer geringen Desorptionstemperatur zwischen 80-90 °C und zweitens der schlechte Wärmetransport des Materials im Adsorber. In der Veröffentlichung wird ein Hydrophobierter Y Zeolith (CBV-901) mit dem Adsorbat Methanol für die Thermochemische Speicherung verwendet. Durch den Einsatz von Methanol sind auf der einen Seite sehr hohe Drücke (100-400mbar) aber auch eine geringe Desorptionstemperatur (<90°C) möglich. Der neuartige Adsorber besteht aus einem Röhrenwärmetauscher, der mit Zeolith und Binder behandelt ist, um den Wärmetransport zu verbessern. Die Ergebnisse der Arbeit zeigen einen sehr schnellen Zyklus von ca. 15-20min und eine hohe spezifische Leistung des Adsorbers.

Sumin et al. [41] beschreiben 2010 die  $CO_2$  – Absorption aus industriellem Abgas mit der Hilfe eines hydrophobierten Zeoliths. Die Herstellung des hydrophobierten Zeoliths erfolgt durch die drei unterschiedlichen Lösungsmittel Wasser, Cyclohexan und Sojaöl. Es konnte

eine sehr gute CO<sub>2</sub>-Adsorption aus wässriger Lösung im Vergleich zu Aktivkohle erzielt werden.

Die Erkenntnis dieser Literaturrecherche ist, dass die Verwendung von Kompositmaterialien aufgrund der hohen Speicherdichte, der geringen Ladetemperaturen (Desorptionstemperatur) und durch Kostenreduktion bei der Herstellung des Materials interessant ist. Jedoch ist die Herstellung jenes Materials diffizil und von folgenden Aspekten abhängig:

- Chemische Natur des Salzes
- Poröse Struktur der Trägermatrix
- Salzmenge
- Herstellungsprozess

Um die Nachteile der Kompositmaterialien, wie die Zyklenstabilität, die Lösungsbildung des Salzes und die Agglomeration zu verbessern, ist von Gordeeva et al. [26] die Hydrophobierung vorgeschlagen worden. Dieser Lösungsvorschlag wird in dieser Arbeit aufgegriffen und in Kombination mit dem Kompositmaterial, bestehend aus Klinoptilolith und CaCl<sub>2</sub>, beschrieben.

## 1.2 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung eines neuartigen Kompositmaterials, bestehend aus dem Trägermaterial Zeolith (Hauptmaterial: Klinoptilolith; das Trägermaterial wird im Folgenden als Klinoptilolith bezeichnet), dem hygroskopischen Salz CaCl<sub>2</sub> und einer hydrophoben Schicht aus Silan für den Einsatz in einem TCS.

Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung des Kompositmaterials. Diese umfasst die Steigerung der Wasseraufnahmekapazität (vgl. Levitskij et al. [11] und Jänchen et al. [17]), den Ionenaustausch zwischen dem Trägermaterial und dem Aktivstoff (vgl. Chan et al. [22], Gordeeva et al. [21], Jänchen et al. [17]) sowie die Herstellung des Materials (vgl. Wu et al. [24], Gordeeva et al. [21]), die einen großen Einfluss auf die Materialeigenschaften hat. Im Weiteren werden die Zyklenstabilität (vgl. Casey et al. [29]), die Lösung des Salzes vom Trägermaterial (vgl. Mette [27]) und Korrosionsproblematik (N'Tsoukpoe et al. [13]) beschrieben. Der mögliche Temperaturhub des Kompositmaterials wird in einem Versuchsreaktor vermessen, dessen Ergebnisse mit

den Publikationen von Mette [27], Gordeeva et al. [26], Casey et al. [29] und Wu et al. [24] verglichen werden.

Für die Beschreibung der aufgelisteten Fragestellungen kommt es zuerst zu materialspezifischen Untersuchungen und dann zur thermochemischen Beschreibung des Materials. Die materialspezifischen Untersuchungen umfassen die Charakterisierung der Oberfläche bzw. die Verteilung des Salzes auf der Oberfläche, die Güte der Hydrophobierung abhängig von der Korngröße und der Beladungshöhe und die Ionentauschereigenschaften des Zeolithen mit der Salzlösung während der Imprägnierung. Der zweite Teil befasst sich dann mit der thermochemischen Beschreibung des Materials. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Sorptionskapazität von Wasser, dem realisierbaren Temperaturhub abhängig von der Beladungsstärke und der Berechnung von Energiedichte und Nutzbarer Wärme.

## 2 Grundlagen

Das zu untersuchende Kompositmaterial bestehend aus einem natürlichen Zeolith (Hauptmaterial: Klinoptilolith),  $\text{CaCl}_2$  und Silan steht im Fokus dieser Forschungsarbeit. Dieses Kapitel beschreibt die einzelnen Materialien, deren Eigenschaften und im Weiteren die Grundlagen der Thermochemischen Speicherung von Energie.

### 2.1 Material

Dieses Unterkapitel beinhaltet die Beschreibungen des Calciumchlorids, des Klinoptiloliths und die Grundlagen der Hydrophobierung.

#### 2.1.1 Calciumchlorid

Calciumchlorid ist ein anorganisches Salz aus einem metallischen Kation und einem nicht metallischen Anion, das seit dem 19. Jahrhundert großtechnisch hergestellt wird. Das farblose, kristalline Pulver ist stark hygroskopisch und schmilzt bei  $782\text{ °C}$  [42]. Weitere Eigenschaften sind Geruchlosigkeit und eine leichte Löslichkeit in Wasser und Alkohol [43]. Zwei in der Kristallstruktur eingebaute Wassermoleküle werden vom Hexahydrat  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  ausgehend bei  $29\text{ °C}$ ,  $45\text{ °C}$ ,  $175\text{ °C}$ ,  $260\text{ °C}$  und dem geforderten Wasserdampfpartialdruck abgegeben. Diese Punkte (durch A, B, C, D, I gekennzeichnet) sind im folgenden Phasendiagramm (Abbildung 9) bei  $p = 1\text{ atm}$  dargestellt.

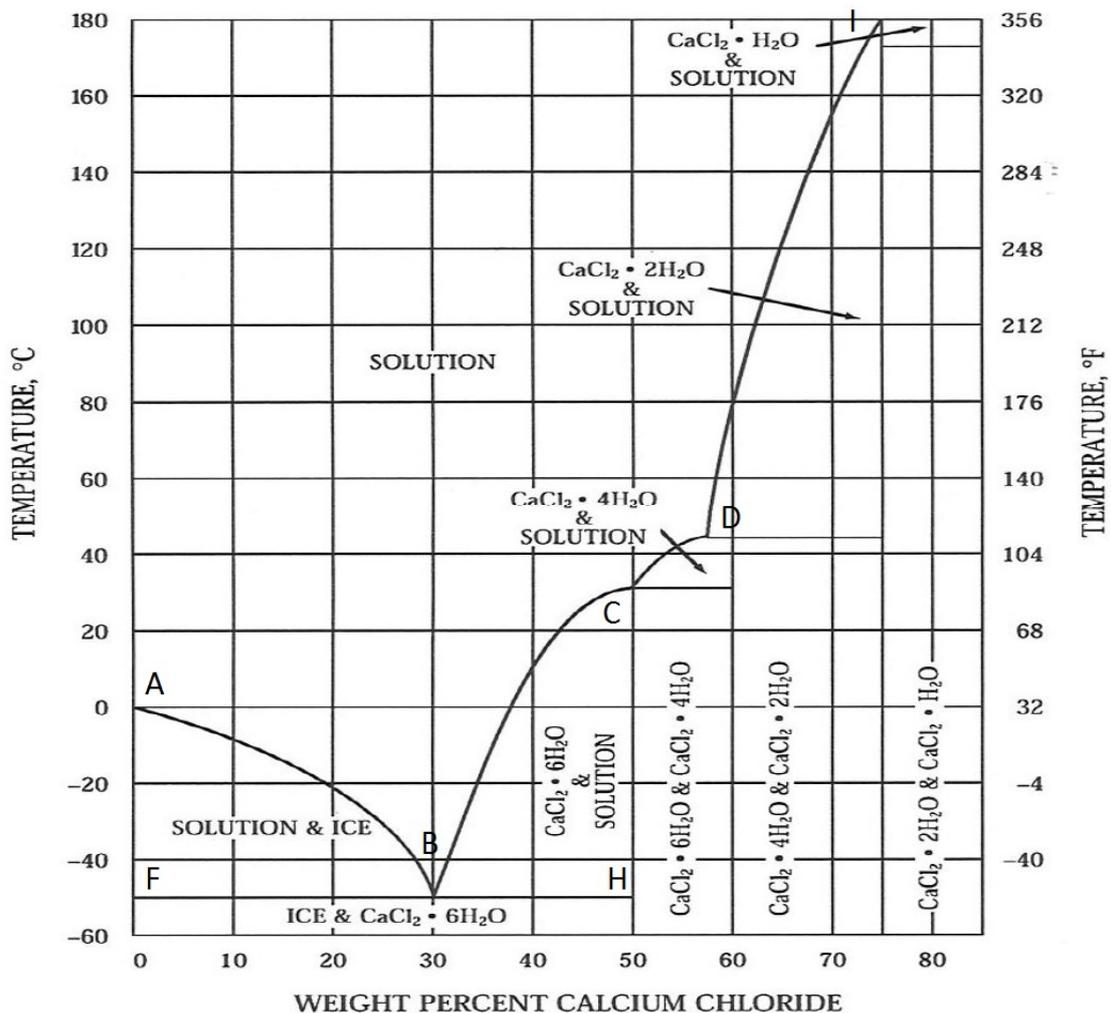


Abbildung 9: Gleichgewichtsstufen im Phasendiagramm (A:  $T = -55^\circ\text{C}$  bei  $c = 29,9\text{wt}\%$  Eutektischer Punkt: Eis und  $\text{CaCl}_2$ , B:  $T = 29,8^\circ\text{C}$  bei  $c = 50,1\text{wt}\%$   $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , C:  $T = 45,3^\circ\text{C}$  bei  $c = 56,6\text{wt}\%$   $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , D:  $T = 175,5^\circ\text{C}$  bei  $c = 74,8\text{wt}\%$   $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , I:  $T = 260^\circ\text{C}$  bei  $c = 77,6\text{wt}\%$   $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu Anhydrat  $\text{CaCl}_2$ ) in Anlehnung an Dow Chemical Company [44]

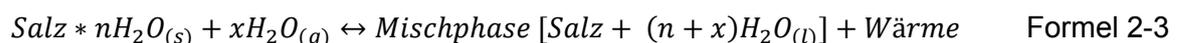
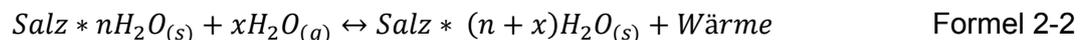
Die dadurch entstandene Linie wird Löslichkeitslinie (ABCDI) genannt. Alle weiteren Zustände ( $T$ ,  $c$ ) liegen im gelösten Bereich. Die Felder AFB und BHC beschreiben ein 2-Phasen System. AFB beschreibt die Phasen Eis und  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und BHC beschreibt kristallines  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und eine  $\text{CaCl}_2$ -Lösung. Unter der Linie FBH liegen sowohl Wasser als auch das Salz in kristalliner Form vor [11].

Bei einer Überschreitung der Gleichgewichtsbedingungen kommt es zur Bildung einer Salzhydratlösung. Die relative Feuchte ( $rF$ ) der Luft an diesem Übergangspunkt vom

kristallinen Salzhydrat zur Salzhydratlösung wird Deliqueszenzfeuchte (DRH = deliquescent relative humidity) genannt [27]. Bei Salzen können zwei Gruppen unterschieden werden. Einerseits die Salze mit einer hohen Deliqueszenzfeuchte bzw. einer niedrigen Hygroskopizität, wie zum Beispiel Magnesiumsulfat, welches erst bei einer Luftfeuchtigkeit von 93% in Lösung geht. Im Gegensatz dazu stehen Salze, wie zum Beispiel  $\text{CaCl}_2$ , die sich bereits bei einer sehr niedrigen Luftfeuchtigkeit lösen und ist somit stark hygroskopisch sind [45]. Die Löslichkeit von Salzen ist bei einigen Salzarten mit einer exothermen Reaktionsführung gekoppelt. Genau diese Eigenschaft wird bei der Verwendung von Salzen für die thermochemische Energiespeicherung genutzt. Einsatzmaterialien für Thermochemische Speicher müssen über einen definierten Zeitraum Wärme speichern können. Dies kann bei diesem Speichertyp durch die reversible Reaktion mit Wasser realisiert werden. Dabei wird Energie in Form von Wärme durch die Reaktion von Salz mit Wasser umgesetzt und durch die Zufuhr von Wärme wird Wasser wieder ausgetrieben (Formel 2-1).



Dabei sind zwei Arten von Reaktionen zu unterscheiden, nämlich die Hydratation (Reaktionstyp 1: fest/ gasförmig–fest, Formel 2-2) bei der die relative Feuchte geringer ist als die DRH und die Lösungsbildung (Reaktionstyp 2: fest/ gasförmig–flüssig, Formel 2-3) bei der die relative Feuchte höher ist als die DRH.



Solange die relative Luftfeuchtigkeit während der Reaktion die jeweilige Deliqueszenzfeuchte des Salzes nicht überschreitet, kommt es zur Hydratation. Beim Überschreiten dieser kommt es zur Lösungsbildung [45]. Ob die Lösungsreaktion endotherm oder exotherm abläuft, ist abhängig von der aktuellen Hydratstufe des  $\text{CaCl}_2$ 's. Anhydrate und niedrige Hydratstufen reagieren exotherm. Im Gegensatz dazu kommt es zur endothermen Reaktion bei hohen Hydratstufen des Salzes [45]. Wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  reagiert zum Beispiel in Wasser stark exotherm mit einer Lösungsenthalpie von  $-82,98 \text{ kJ/mol}$ . Demgegenüber reagiert das Hexahydrat beim Übergang vom kristallinen in den gelösten Zustand endotherm (Lösungsenthalpie =  $14,40 \text{ kJ/mol}$ ) [42]. Während der Reaktion laufen mehrere Teilreaktionen ab: die Adsorption von Wasser auf der Oberfläche des Salzes, die Hydratation bzw. Lösung des Salzes, die abhängig von der Luftfeuchtigkeit ist und zuletzt die

Lösungsreaktion, die bis zum Gleichgewicht zwischen dem Wasserdampfpartialdruck der Lösung und der Umgebung abläuft. Somit setzt sich die Reaktionswärme des Salzes aus der Kondensations-, Hydrations-, Lösungs- und auch aus der Absorptionswärme zusammen. Bei der Absorption wird Wasserdampf in einem Fluid aufgenommen und Wärme freigesetzt.

### 2.1.2 Klinoptilolith, das Trägermaterial

Das Trägermaterial, der Klinoptilolith, ist ein natürlich vorkommendes, hochporöses Alumosilikatmineral und gehört zu der mineralogischen Gruppe der Zeolithe [46].

Als erster Wissenschaftler befasst sich Freiherr Axel Fredrick von Cronstedt 1756 mit den Zeolithen, die von ihm auch den Namen erhielten. Die bedeutendsten Eigenschaften des Gesteins sind die Fähigkeit Wasser aufzunehmen und wieder abzugeben und der Austausch von Kationen ohne dabei die Grundstruktur zu verändern. Die dreidimensionale Struktur besteht aus einem offenporigen Gerüst von  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  und  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  – Tetraedern, die über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. In der Zeolithstruktur befinden sich mono- und divalente Kationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc.) [46].



M...Alkalimetall, Erdalkalimetall

n...Wertigkeit des Kations

Jeder Zeolith besitzt eine charakteristische Struktur. Somit sind auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Zeolith zu Zeolith unterschiedlich. Diese charakteristische Struktur besteht aus Poren, die sich, ähnlich wie bei anderen Alumosilikaten, wie folgt einteilen lassen (Tabelle 4, Abbildung 10).

Tabelle 4: Porenstruktur von Zeolithen

<b>Primäre Porenstruktur</b>	Mikroporen	$d \leq 2 \text{ nm}$
<b>Sekundäre Porenstruktur</b>	Mesoporen	$2 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$
	Makroporen	$50 \text{ nm} \leq d$

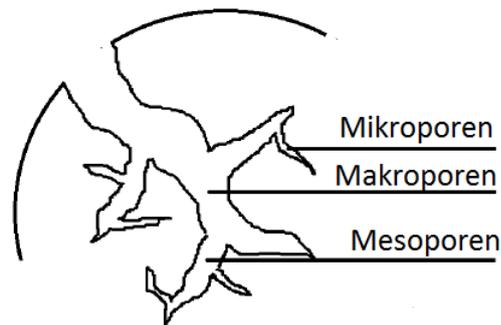


Abbildung 10: Porensystem [47]

Beim verwendeten Trägermaterial handelt es sich um einen natürlichen Zeolithen mit dem Hauptmineral „Klinoptilolith“, der zur Strukturgruppe der Heulandite zählt. Bezogen auf das Kanalsystem gehört der Klinoptilolith zur Gruppe der Blätterzeolithe (pseudohexagonal), die durch eine schwache Bindung zwischen den einzelnen Schichten gekennzeichnet sind. In Abbildung 11 ist die Struktur eines Klinoptiloliths dargestellt.

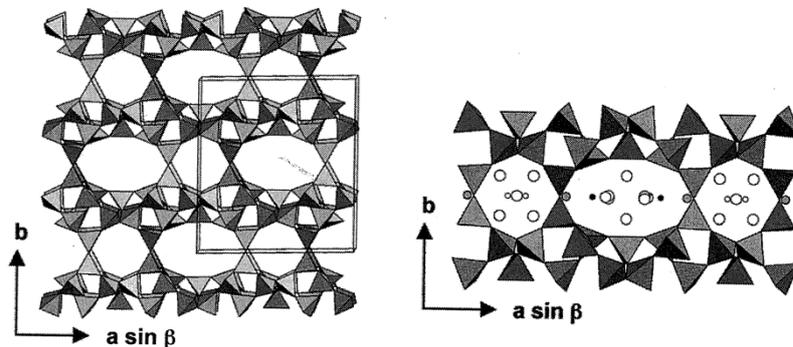
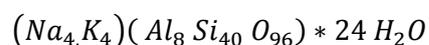


Abbildung 11: Struktur von Heulandit/ Klinoptilolith mit den Na – Ionen (schwarze Punkte), K – Ionen (graue Punkte), Ca – Ionen (kleine weiße Punkte) und Wassermolekülen (große weiße Punkte) [48]

Die Abbildung zeigt das Kanalsystem des Minerals, welches aus unterschiedlich großen Kanälen aufgebaut ist. In der Vergrößerung des Gitters lassen sich Kationen und Wassermoleküle ausmachen [48].

Die chemische Zusammensetzung des Klinoptiloliths lautet [46]:

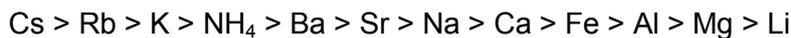


Formel 2-5

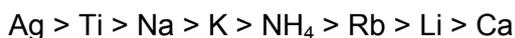
Die physikalischen Eigenschaften werden laut Mumpton et al. [46] folgenderweise beschrieben: die Kanaldimension beträgt  $3,9 \times 5,4 \text{ \AA}$ , ist thermisch beständig bis  $700^\circ\text{C}$  und die Ionenaustauschkapazität beträgt  $2,54 \text{ meq/g}$  [46]. Das daraus resultierende Porenvolumen ist mit  $0,34 \text{ [cm}^3 \text{ Wasser/ cm}^3 \text{ Kristall]}$  definiert. Im Weiteren besitzt der Klinoptilolith ein Si/Al – Verhältnis  $> 4$  und ist alkalireich ( $\text{Na}+\text{K} > \text{Ca}+\text{Mg}$ ) [49].

### 2.1.2.1 Ionentauscher Eigenschaften

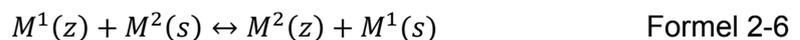
Zeolithe besitzen die Eigenschaft Ionen auszutauschen. Die schwache Bindung der austauschbaren Kationen des Zeoliths ermöglicht das Auswaschen bzw. den Austausch anderer Kationen aus einer Lösung. Die Ionenaustauschkapazität eines Zeoliths ist abhängig von der Kationenart (Größe, Ladung, etc.), von der Temperatur, der Kationenkonzentration in der Lösung und der charakteristischen Struktur des Zeoliths. Die Kationenselektivität eines Klinoptiloliths sieht folgendermaßen aus [46].



Im Vergleich besitzt der synthetische Zeolith A folgende Kationenselektivität



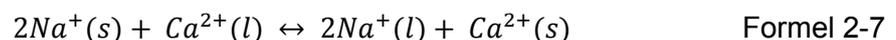
Die Ionenaustauschreaktion kann in allgemeiner Form folgenderweise beschrieben werden [46].



$M^1$ ...Kationen im Zeolithen (z)

$M^2$ ...Kationen in der Lösung (s)

Als Beispiel wird der Austausch von Ca – Ionen durch Na – Ionen in der folgenden Reaktion dargestellt



Eine weitere Unterscheidung bei der Austauschreaktion von Kationen wird bei der Ladung der einzelnen Ionen gemacht. Der Austausch zweier Kationen mit gleicher Ladung (z.B.:  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ ) wird als uni-univalent beschrieben. Im Gegensatz dazu wird der Austausch zweier Ionen mit unterschiedlicher Ladung ( $2 \text{ Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$ ) als uni-divalente Austauschreaktion bezeichnet. Die Austauschreaktion bis zum Gleichgewicht dauert unterschiedlich lang

(Stunden, Wochen, Monate) und ist von den oben genannten Parametern abhängig. Die Ionenaustauschkapazität des Zeoliths kann beispielsweise durch Vermessung der Lösung mit einer Ionenanalyse bestimmt werden [49].

### 2.1.2.2 Adsorption

Neben der Eigenschaft des Zeoliths Ionen austauschen zu können, kann der Zeolith Komponenten (Adsorptiv) aus der Gasphase oder aus der Flüssigphase an der Feststoffoberfläche (Adsorbens) aufnehmen (lat. *adsorbere* - ansaugen). Auch diese Eigenschaft ist auf den hohen Aluminiumanteil zurückzuführen, da durch das polare Gitter polare Substanzen (z.B. Wasser) bevorzugt adsorbiert werden. Die Abgabe der gebundenen Moleküle (Adsorpt) aus der Struktur (Adsorbat) erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt durch die Regeneration des Materials. Die Adsorption von Komponenten aus der Gasphase ist als Beispiel in Abbildung 12 dargestellt. Die Aufnahme der Moleküle wird Adsorption, deren Abgabe Desorption genannt. Zeolithe benötigen eine Desorptionstemperatur von 350°C – 400°C über einige Stunden [46].

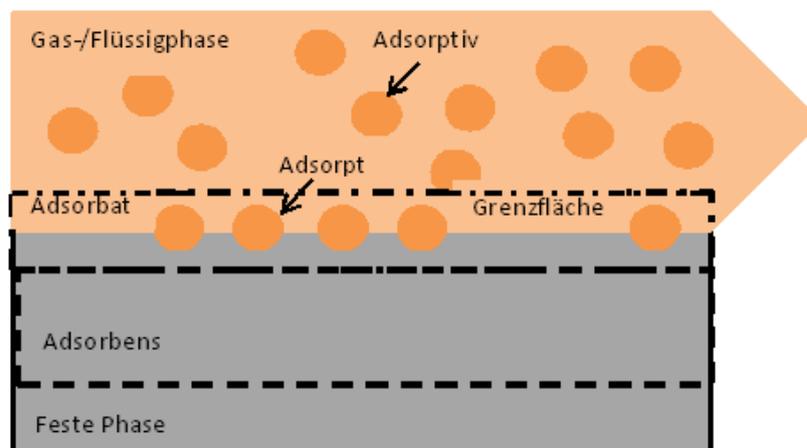


Abbildung 12: Adsorption aus der Gasphase

Während der exothermen Adsorptionsreaktion binden sich die Moleküle durch physikalische (Physisorption) oder chemische Bindung (Chemisorption) an den aktiven Zentren der Oberfläche. Im Allgemeinen können durch die Anlagerung des polaren Wasserdampfes Adsorptionseenthalpien von 105 – 150 kJ pro Mol erreicht werden. Diese Sorptionseigenschaften des Zeoliths werden bei der saisonalen Wärmespeicherung ausgenutzt. Die Wärme des Sommers kann für die Trocknung des Zeoliths verwendet

werden. Wird im Winter Wärme benötigt, kommt es zur Befeuchtung des Zeoliths und die Adsorption stellt die gespeicherte Wärme wieder zur Verfügung.

Für die Charakterisierung der Sorptionsmaterialien als Speichermaterial sind das Sorptionsgleichgewicht und die Sorptionsenthalpie ausschlaggebend. Das temperatur- und druckabhängige Sorptionsgleichgewicht korreliert stark mit der Adsorptionskapazität des Materials. Zeolithe können bis zu 30% ihres Trockengewichtes adsorbieren [46]. Die Gleichgewichtsbeladung  $X^*$  gibt das Verhältnis zwischen der Gewichtsänderung  $\Delta m_s$  und der Trockenmasse  $m_{s,0}$  an.

$$X^* = \frac{\Delta m_s}{m_{s,0}} \quad \text{Formel 2-8}$$

Die Darstellung des Sorptionsgleichgewichtes erfolgt über Adsorptionsisotherme und Adsorptionsisobare. Eine ausführliche Beschreibung von Sorptionsgleichgewichten über empirische und physikalische Gleichungen ist bei Do [50] nachzulesen.

Aus der Sorptionsenthalpie kann bei konstantem Druck die Adsorptionswärme berechnet werden. Die genaue Beschreibung und Herleitung der Enthalpie ist in den Dissertationen von Henninger [51] und Hauer [52] zu finden.

Die Adsorptionsenthalpie wird über die Clausius-Clapeyron-Gleichung für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte hergeleitet. Die Isotherme beschreibt das Gleichgewicht zwischen Gas- und Adsorbatphase, sodass für jeden Punkt auf einer Isotherme die freie Enthalpie  $\Delta G = 0$  sein muss [53].

Somit gilt:

$$d(\Delta g) = \Delta v * dp - \Delta s * dT = 0 \quad \text{Formel 2-9}$$

Durch die Substituierung der Entropie durch den Quotienten aus Adsorptionsenthalpie und Temperatur

$$\Delta s = \frac{\Delta h_{Ads}}{T} \quad \text{Formel 2-10}$$

erhält man:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta h_{Ads}}{T * \Delta v} \quad \text{Formel 2-11}$$

Durch die Annahme, dass das Volumen der Adsorbatphase gegenüber dem Volumen der Gasphase vernachlässigbar ist, d.h.

$$\Delta v = v_G - v_{Ads} \approx v_G \quad \text{Formel 2-12}$$

und das Volumen der Gasphase nach dem idealen Gasgesetz substituiert werden kann, ergibt sich:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta h_{Ads} \cdot dT}{R \cdot T^2} \quad \text{Formel 2-13}$$

bzw.:

$$\frac{d(\ln p)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta h_{Ads}}{R} \quad \text{Formel 2-14}$$

$\Delta h_{Ads}$  beschreibt die differentielle Adsorptionenthalpie, die die Steigung der Isosteren in einem  $\ln p - 1/T$  – Diagramm beschreibt. Isostere sind Kurven gleicher Beladung.

Allgemeiner setzt sich die Adsorptionenthalpie aus folgenden Enthalpien zusammen.

$$\Delta h_{ads} = \Delta h_b + \Delta h_v + \Delta h_c \quad \text{Formel 2-15}$$

Dabei ist die Bindungsenthalpie  $\Delta h_b(X)$  beladungsabhängig, die Verdampfungsenthalpie  $\Delta h_v$  beschreibt den Phasenwechsel Dampf-Flüssigkeit und die Konfigurationenthalpie  $\Delta h_c(T)$  ist temperaturabhängig.

### 2.1.3 Grundlagen zur Hydrophobierung

Die Möglichkeit ein poröses Material zu hydrophobieren wird in dieser Arbeit zum ersten Mal in Kombination mit einem Kompositmaterial vorgestellt. Aus diesem Grund wird auf die Grundlagen der Hydrophobierung eingegangen. Der Fokus der Forschungsarbeit rund um das Thema der Hydrophobierung liegt zurzeit im Zusammenhang mit Gebäuden bzw. Denkmälern. Der Forschungskreis um Wittman und Gerdes [54] beispielsweise beschäftigte sich in der jüngsten Vergangenheit sehr intensiv mit dem Thema der Hydrophobierung von Stahlbeton. Die Eigenschaften und Grundlagen der Hydrophobierung sollen im Folgenden dargestellt werden.

#### 2.1.3.1 Chemische und physikalische Vorgänge bei der Hydrophobierung

Hydrophobe Wechselwirkungen von Material korrelieren stark mit der Polarität einzelner Stoffe [55]. Ein polares Molekül besitzt ein permanentes, elektrisches Dipolmoment. Dieser

Moment entsteht aufgrund der Partialladungen der Atome in einem Molekül. So besitzt ein Dipolmolekül sowohl eine positiv als auch eine negativ geladene Molekülseite, wie zum Beispiel das Wassermolekül. Wird ein polares mit einem unpolaren Molekül zusammengeführt, kommt es zur Entmischung der beiden Moleküle. Diese Grundeigenschaft von unterschiedlichen Polaritäten wird bei der Hydrophobierung von porösen Materialien genutzt.

Ein zweiter Aspekt bei der Hydrophobierung ist die Oberflächeneigenschaft von Molekülen. Phasengrenzflächen neigen dazu, ihren Energiezustand auf einen energetisch günstigeren Zustand anzuheben. Dies erfolgt durch die Adsorption von Atomen oder Molekülen aus der Umgebung. Der entstehende Winkel zwischen den Phasengrenzen (Flüssigphase und Festphase) wird als Benetzungswinkel  $\theta$  bezeichnet.

- $\theta < 90^\circ$ : benetzbarer Feststoff  $\rightarrow$  hydrophile Eigenschaften z.B. polare Stoffe und Wasser
- $\theta > 90^\circ$ : nicht benetzbarer Feststoff  $\rightarrow$  hydrophobe Eigenschaften

Heutzutage dienen Hydrophobierungsmittel dem Schutz von porösen Materialien. Aufgrund der oben beschriebenen Oberflächeneigenschaften sind die Oberflächen der Materialien meist mit einem dünnen Wasserfilm überzogen. Hier kommt ein sogenanntes Zwittermolekülen als Hydrophobierungsmittel zum Einsatz. Bei einem Zwittermolekül gibt es eine hydrophile und eine hydrophobe Seite. Ist die Polarität der hydrophilen Seite so stark und wird sie auch durch den Wasserfilm von der Oberfläche angezogen, kommt es zur chemischen Bindung des Zwittermoleküls an der Oberfläche. Das Wasser dient der Reaktion als Katalysator. Die hydrophobe Seite des Zwittermoleküls entsteht durch die Reaktion von mehreren Silanen. Silane besitzen ein Silicium-Gerüst, an das unterschiedliche chemische Gruppen gebunden werden können [56]. Die an das Gerüst gebundenen Gruppen können sowohl aktiv als auch inaktiv sein und es besteht somit die Möglichkeit, dass sie untereinander oder mit anderen Stoffen chemisch reagieren können. In Abbildung 13 sind die möglichen Funktionalitäten von Silanmolekülen dargestellt [56].

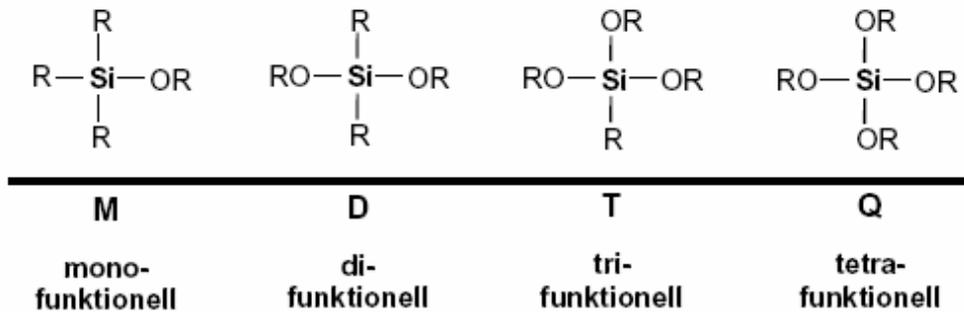


Abbildung 13: Mögliche Funktionalität von Silanmolekülen (R-Restgruppe, z.B. Alkylketten, Wasserstoffatome) [56]

Monofunktionelle Einheiten wirken dann als Kettenabschluss. Difunktionelle Einheiten bilden ein Gerüst höhermolekularer Ketten bzw. ringförmige Verbindungen. Trifunktionelle Einheiten führen zu räumlich vernetzten Molekülen [56].

Die folgende Abbildung zeigt schematisch den Ablauf der Hydrophobierungsreaktion eines Alkyltriethoxysilans mit Wasser.

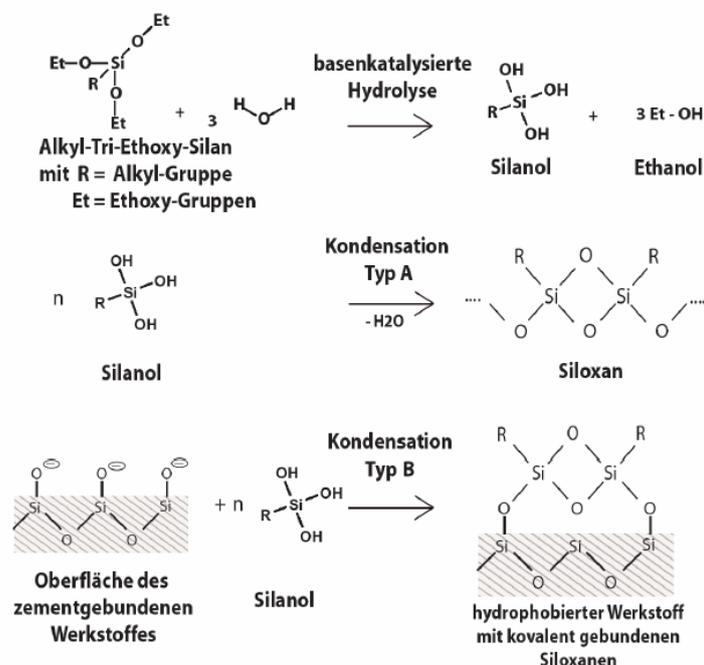


Abbildung 14: Schema der Reaktion am Beispiel von Alkyltriethoxysilan mit Wasser mit und ohne Festphase [56]

---

Das Alkyltriethoxysilan reagiert im ersten Schritt durch eine Hydrolyse mit Wasser. Hieraus folgt die Bildung von Silanol und Ethanol. Im zweiten Schritt kondensiert das Zwischenprodukt Silanol zu einer Polysiloxanbindung (Si-O-Si). Es kommt zur Bindung von zwei Siliciumatomen mittels einer Sauerstoffbrücke. Somit entsteht ein Polysiloxan, das entweder kovalent auf einem porösen Untergrund oder auf einer bereits bestehenden Schicht gebunden werden kann [56].

Wichtige Silane, die heute für die Herstellung handelsüblicher Hydrophobierungsmittel verwendet werden, sind:

- Propyltriethoxysilan
- ios-Butyltriethoxysilan
- n-Octyltriethoxysilan
- iso-Octyltriethoxysilan

Für die Verwendung der Hydrophobierungsmittel kommt es zur Verdünnung mit einem bestimmten Lösungsmittel oder mit Wasser. Aus umwelttechnischen Überlegungen werden meist wasserlösliche Stoffe anstatt organischer Lösungsmittel verwendet [57].

Die Güte der Hydrophobierung hängt von der Eindringtiefe und dem Wirkstoffgehalt ab. Dabei laufen zwei Vorgänge ab. Zuerst kommt es zum Transport an die Randzone und erst dann zur chemischen Reaktion in den Poren durch kapillares Saugen. Die Beeinflussung der Eindringtiefe und des Wirkstoffgehaltes erfolgt durch folgende Aspekte:

- Kontaktzeit zwischen Silan und Werkstoff (Saugdauer)
- Chemische Reaktivität der verwendeten Silane (abhängig vom eingesetzten Silan)
- Typus vom gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittel

### **2.1.3.2 Eigenschaften von hydrophobierten Materialien**

Nach einer kurzen Beschreibung der chemischen und physikalischen Grundlagen der Hydrophobierung werden im Folgenden die Eigenschaften von hydrophobierten Materialien dargestellt.

Der Sinn einer Hydrophobierung ist es, flüssiges Wasser vom porösen Material fernzuhalten. Jedoch besitzt die Schutzschicht die Eigenschaft Dampfdiffusion zu ermöglichen. Somit stellt die Hydrophobierung einen immensen Eingriff in den Feuchtigkeitshaushalt eines Materials dar. Beim Trocknungsvorgang nach der Hydrophobierung wird das im Material befindliche Wasser an den Rand des Materials transportiert. Jedoch kann dieses Wasser nur mehr durch Dampfdiffusion abtransportiert

werden. Somit kommt es zur Ansammlung von Wasser an der Innenseite der Hydrophobierung. Diese Ansammlung kann je nach Anwendung einen unterschiedlichen Einfluss haben.

Bei hochdosierten Silanen kann die Schutzschicht als Chloridbarriere [58] dienen. Die Stärke der Barriere ist von der chemischen Zusammensetzung des Produktes abhängig. Widersprüchliche Aussagen gibt es laut Meier [59] in Bezug auf die Korrosionsgeschwindigkeit und die Carbonatisierung bzw. die Wärmetransporteigenschaften von hydrophobierten Materialien.

### 2.1.3.3 Herstellungsarten von hydrophobierten Materialien

Im Allgemeinen gibt es zwei Möglichkeiten, ein poröses Material zu hydrophobieren:

- Massenhydrophobierung (innere Hydrophobierung) [60], [61] [62]: Hier wird das pulverförmige Hydrophobierungsmittel direkt während der Herstellung des Materials gleichmäßig eingebracht.
- Applizierte Hydrophobierung (nachträgliche Hydrophobierung): Bereits bestehende Oberflächen können im Nachhinein hydrophobiert werden. Dabei kommen sowohl in Lösungsmitteln als auch in Wasser gelöste Silane zum Einsatz.

In Abbildung 15 sind beide Arten der Hydrophobierung von Materialien dargestellt.

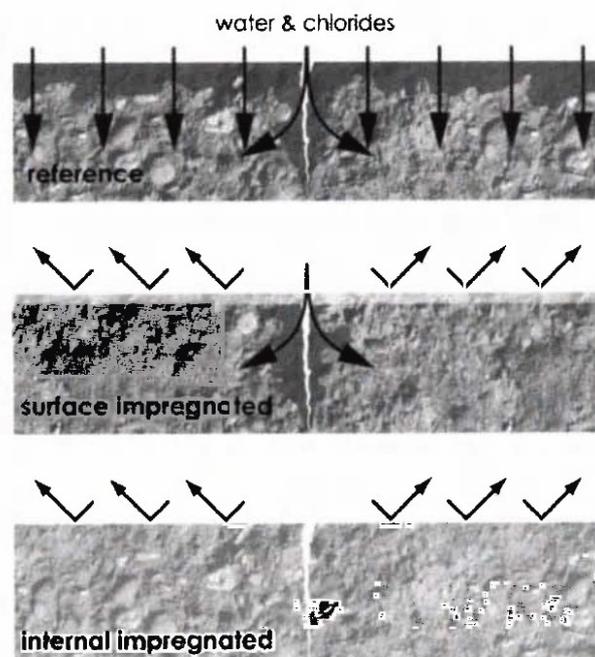


Abbildung 15: Arten der Hydrophobierung von Werkstoffen [62]

Als Referenzszenario dient das Eindringen von Wasser und Chloriden in das Bauteil. Die reine Oberflächenbehandlung des Materials zeigt trotz Hydrophobierung Fehlstellen in der Schutzschicht, wodurch unerwünschte Komponenten in das Material eintreten können. Vorteile der Oberflächenhydrophobierung sind zum einen die nachträgliche Bearbeitbarkeit der Bauteile und zum anderen Unbedenklichkeit in Bezug auf unerwünschte chemische Reaktionen mit dem Material. Zuletzt ist ein massenhydrophobiertes Bauteil dargestellt. Der Vorteil ist auf jeden Fall die gleichmäßige Verteilung des Hydrophobierungsmittels im Bauteil, wodurch ein ganzheitlicher Schutz des Bauteils ermöglicht wird. Nachteilig bei dieser Hydrophobierungsart ist die Möglichkeit von chemischen Reaktionen zwischen den Silanen und den vorhandenen Elementen während des Trocknungsvorganges.

Als Beispiel wird in Abbildung 16 das hydrophobe Verhalten des Kompositmaterials, welches in dieser Arbeit untersucht wird, dargestellt. Hierfür kam es zur Herstellung eines Gemisches aus Kompositmaterial und deionisiertem Wasser, in dem deutlich das Aufschwimmen des Materials zu erkennen ist.



Abbildung 16: Kompositmaterial in deionisiertem Wasser als Beispiel für das hydrophobe Verhalten des Materials

## 2.2 Grundlagen der thermochemischen Energiespeicherung

Unter dem Begriff der thermochemischen Energiespeicherung versteht man einen reversiblen chemischen Prozess, bei dem die Reaktionsenthalpie des Prozesses ausgenutzt wird. Im Zuge dieser Arbeit wird für die Wärmespeicherung die Adsorption von Wasserdampf an hygroskopischen Adsorbentien (Zeolith) und die Hydratation an hygroskopischen Salzen ( $\text{CaCl}_2$ ) ausgenutzt. Diese beiden chemischen Reaktionen sind für den Einsatz im

Niedertemperaturbereich unter 100 °C interessant. Die chemische Reaktion ist in der Formel 2-16 dargestellt.



Bei der Speicharentladung, auch Adsorption genannt, bildet sich aus einem hygroskopischen Feststoff  $A_{(s)}$  (Salzanhydrat oder Adsorbens) ein Salzhydrat bzw. ein Sorptionskomplex (Produkt:  $A * x H_2O$ ).  $\Delta_R H$  stellt dabei die exotherme Reaktionsenthalpie dar.

Bei der Rückreaktion kommt es zur Speicherbeladung, auch Desorption genannt, indem dem Produkt aus Feststoff und Wasser Wärme zugeführt wird und das eingelagerte Wasser entweicht. Während der Speicherung müssen Feststoff und Wasser voneinander getrennt gelagert werden.

Der Vorteil der thermochemischen Energiespeicherung sind die hohen Energiedichten und die nahezu verlustfreie Speicherung von Energie über einen langen Zeitraum hinweg. Energiespeicher werden von Adä [63] durch folgende Kenngrößen charakterisiert:

- 1.) Energiespeicherdichte:** Beschreibt die maximale ladbare Energie (Speicherkapazität) eines Speichers bezogen auf ein Volumen oder eine Masse unter gegebenen Bedingungen. Die mathematische Beschreibung erfolgt in der Dissertation von Andreas Hauer [52].

$$\rho_{Q_m} = Q_{Ads} = Q_{Kond} + Q_{Bind} \quad \text{Formel 2-17}$$

$$\rho_{Q_V} = \frac{(Q_{Kond} + Q_{Bind}) * m_{Sorb}}{V_{Sorb}} = Q_{Ads} * \rho_{Sorb} \quad \text{Formel 2-18}$$

Dabei beschreibt  $\rho_{Q_m}$  die Energiespeicherdichte auf die Masse,  $\rho_{Q_V}$  auf das Volumen bezogen und  $\rho_{Sorb}$  die Schüttdichte. Für die experimentelle Berechnung der Energiespeicherdichte ist der erreichte Temperaturhub  $\Delta T(t)$  ausschlaggebend. Durch Umformen der Gleichung kann die Energiespeicherdichte bezogen auf das Adsorbervolumen wie folgt berechnet werden.

$$\rho_{Q_V} = \frac{c_{pLuft}}{V_{Sorb}} * \dot{m}_{Luft} * \int_{t_0}^{t_1} \Delta T(t) * dt \quad \text{Formel 2-19}$$

$\Delta T(t)$  repräsentiert die Temperaturänderung aufgrund der exothermen Reaktion des Zeoliths mit feuchter Luft am Austritt des Speichers. Die Energiespeicherdichte des

Adsorbens zeigt den Haupteinflussfaktor in Bezug auf die energetische und wirtschaftliche Betrachtung eines TCS.

In Tabelle 5 sind beispielhaft einige volumetrische Energiespeicherdichten [27] angegeben.

Tabelle 5: Volumetrische Energiespeicherdichten von Hydrations- und Sorptionsprozessen

Material	Reaktion	$q_{\text{vol}}$ in kWh/ m <sup>3</sup>
Magnesiumsulfat	$MgSO_4 * H_2O + 5 H_2O \leftrightarrow MgSO_4 * 6 H_2O$	380
Calciumchlorid	$CaCl_2 + 4 H_2O \leftrightarrow CaCl_2 * 4 H_2O$	410
Magnesiumchlorid	$MgCl_2 * H_2O + 5 H_2O \leftrightarrow MgCl_2 * 6 H_2O$	410
Zeolith		130 ... 200
Komposit [28]	13 X + 24% $CaCl_2$	168 kJ/ kg

Neben der Energiespeicherdichte spielt auch die **Nutzbare Wärme** eine entscheidende Rolle. Die Nutzbare Wärme  $Q_{\text{Nutz}}$  korreliert stark mit der Nutztemperatur des Systems. Je nach Einsatzgebiet kann diese stark variieren. Die Nutztemperatur liegt beispielsweise für Heizungssysteme von gut gedämmten Häusern bei 35 – 40°C. Somit werden für die Berechnung der Nutzbaren Wärme nur Werte über dieser Grenze verwendet.

$$Q_{\text{Nutz}} = \frac{c_{p\text{Luft}}}{m_{\text{Sorb}}} * \dot{m}_{\text{Luft}} * \int_{t_0}^{t_1} \Delta T(t) * dt \quad \text{Formel 2-20}$$

Der **Temperaturhub**  $\Delta T$  ist sowohl bei der Energiespeicherdichte als auch bei der Nutzbaren Wärme die entscheidende Größe. Wird bei der Berechnung der Energiespeicherdichte noch der vollständige Temperaturhub von Beginn der Adsorption genutzt, wird bei der Nutzbaren Wärme „nur“ der Hub von der unteren Grenze zum Beispiel 35°C bis zur Maximaltemperatur verwendet. Die Messung der Temperatur für den Temperaturhub erfolgt am Luftaustritt aus dem Festbett.

**2.) Nutzungsgrad:** Der Nutzungsgrad eines Speicher wird aus dem Verhältnis zwischen der gespeicherten nutzbaren Energie und der Summe der dem Speicher zugeführten Energie gebildet. Bei sorptiver Speicherung entspricht der Nutzungsgrad dem Wärmeverhältnis.

**3.) Durchführbare Speicherzyklen:** Der Zeitraum zwischen dem Be- und Entladevorgang wird als Speicherperiode bezeichnet. Die Summe aus Beladungs-, Stillstands- und Entladungszeit stellt die Dauer eines Speicherzyklus dar. Finden bei diesem Vorgang irreversible Prozesse statt, welche die Speicherkapazität beeinträchtigen, so ist die Anzahl der ausführbaren Speicherzyklen begrenzt. Bei Sorptionsspeichern bezieht sich diese Forderung im Wesentlichen auf die Stabilität des Adsorbentien.

Die **Durchbruchskurve** ist stark mit der Zyklenzahl verbunden. Durch die Durchbruchskurve wird der Beladungszustand des Sorptionsmaterials in einem Reaktor beschrieben. Bei der Durchströmung des Festbettes mit feuchter Luft adsorbiert der Zeolith das Wasser aus dem Luftstrom. Beim sogenannten Durchbruch ist das Material vollständig gesättigt und es kommt zu keiner Feuchtigkeitsaufnahme. Der Entladungszyklus ist abgeschlossen und die Beladung des Speichers kann beginnen.

**4.) Be- und Entladeleistung:** Beschreibt den zuführbaren bzw. den entnehmbaren Energiestrom pro Zeit bei Be- und Entladung des Speichers. Diese Leistung ist abhängig von der Menge des Adsorbens und von der Luftmenge, die den Adsorber durchströmt.

Das Hauptaugenmerk der aktuellen Arbeit liegt vor allem auf der Berechnung der Energiespeicherdichten, der Nutzbaren Wärme und dem Durchbruchverhalten des Materials. Diese drei Parameter werden verwendet um das Kompositmaterial für die Eignung in einem thermochemischen Speicher beschreiben zu können.

## **3 Materialspezifische und thermochemische Charakterisierung des Kompositmaterials**

Ziel dieses Kapitels ist die Beschreibung der Charakterisierung des Kompositmaterials bestehend aus Klinoptilolith, Calciumchlorid und Silan. Die mikroskopische Charakterisierung des Materials erfolgte durch Oberflächenanalyse und experimentellen Bestimmung der Ionenaustauschfähigkeit zwischen dem Klinoptilolithen und der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung. Zur Durchführung von thermochemischen Untersuchungen wie der Vermessung der Adsorptionskapazität für Wasserdampf und der Zyklenstabilität des Materials wurde ein eigener Versuchsstand im Labormaßstab aufgebaut. Dieser wurde auch zu Aufnahme der Temperaturverläufe während der Adsorptions-/Desorptionsversuche verwendet, welche in weiterer Folge genutzt wurden, um die Energiedichte und die nutzbare Wärme zu berechnen. Vergleichend wurde Untersuchungen an einem synthetisch hergestellten bindefreien Zeolithen „13 XBFK“ der Firma Chemiewerk Bad Köstritz GmbH, der als „Stand der Technik-Material“ gilt, und dem unbehandelten Trägermaterial Klinoptilolith durchgeführt.

### **3.1 Herstellung des Kompositen**

Die Herstellung jedes Kompositmaterials, bestehend aus einem zeolithischen Trägermaterial und einem Aktivstoff, umfasst grundsätzlich zwei Verfahrensschritte: die Zeolithsynthese und die Imprägnierung mit Salz und Silan. Die Synthese, bei natürlichen

aber auch bei künstlich hergestellten Zeolithen, basiert auf hydrothermalen Bedingungen während des Prozesses, was bedeutet, dass sowohl erhöhter Druck als auch Temperatur vorherrschen müssen. Im zweiten Schritt kommt es zur Imprägnierung des Zeoliths mit dem gewünschten Salz und dem Silan.

### 3.1.1 Theoretische Herstellung eines Kompositmaterials

*Natürliche Zeolithe* werden häufig in der Nähe der Plattengrenzen von Kontinentalplatten, Vulkanen oder Salzlagerstätten [49] gefunden, wo es zur Umsetzung des Gesteines durch die Anwesenheit von alkalischen Lösungen im Zeolithen kommt [64]. Nach dem bergmännischen Abbau kann das Material für den jeweiligen Einsatz weiterverarbeitet werden.

*Künstliche Zeolithe* werden durch zwei unterschiedliche Verfahren technisch hergestellt [64].

- Umsetzung eines Tonminerals oder Gläsern
- Gelsynthese

Der hydrothermale Herstellungsprozess wird von Cundy und Cox in den Arbeiten „The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism“ [65] und „The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time“ [66] ausführlich beschrieben. Die wesentlichen Verfahrensschritte umfassen [64], [65]:

- Gelpräparation (reaktives, amorphes Gel)
- Keimbildung
- Kristallisation (Kristallwachstum)
- Rekristallisation (Abbruch beim geeigneten Zeitpunkt um gewünschtes Produkt herzustellen)

Als Einflussparameter für das Produkt zählen:

- Syntheszeit
- Zusammensetzung und Herstellung des Reaktionsgemisches
- Alterung des Reaktionsgemisches
- Kristallisationstemperatur
- Gerührte/ nicht gerührte Synthese
- Templateffekte

- pH-Wert
- Kristallisationskeim

Nach der Synthese liegt der hergestellte Zeolith pulverförmig vor und muss durch einen formgebenden Verfahrensschritt weiterverarbeitet werden.

Die Imprägnierung des Zeoliths zum Kompositmaterial wird in der Literatur von Aristov [23] in drei Teilschritten beschreiben:

- Trocknung des Trägermaterials bei 120 -180 °C
- Imprägnierung der Matrix mit der Salzlösung
- Entfernung des überschüssigen Salzes durch Trocknung bei 120 – 150 °C

Diese Auflistung ist als Grundgerüst zu sehen. Wie aber die folgende Tabelle zeigt und auch in der Literatur schon beschrieben, ist das reale Herstellungsverfahren sehr individuell gestaltbar. Zum Beispiel beschreiben die Autoren Posern [45], Mette [27] und Brösicke et al. [67] die Herstellung der Kompositmaterialien folgendermaßen:

Tabelle 6: Gegenüberstellung der Herstellungsverfahren

	<b>Posern [45]</b>	<b>Mette [27]</b>	<b>Brösicke [67]</b>	
<b>Form des Trägermaterials</b>	Pulver	Pellet	Kugel	Pulver
<b>Vorbereitung des Trägermaterials</b>	keine Angaben	Trocknung bei 180 °C	keine Angaben	Trocknung von 1-3g bei 548 K über 2 h
<b>Imprägnierung</b>	Tränkung in Salzlösung unter Anlegung eines Unterdruckes	1h in Salzlösung getränkt	Tränkung in MgCl <sub>2</sub> -Lösung Zeiträume 2, 3, 7 Tage	gesättigte Salzhidratlösung, Aufbewahrung über 24h bei Zimmertemperatur
<b>Trennung der festen und flüssigen Phase und weitere Bearbeitung</b>	Keine Trennung; Trocknung über 3 Tage bei 40°C und 10% rF	Abtrennung der Probe und Spülung mit destilliertem Wasser und Trocknung bei 180 °C	Abtrennung der Probe, teilweise chloridfreie Waschung und Trocknung bei 105 °C; Vermahlung	keine Trennung der Phasen nur Trocknung bei 523 K über 2 h

### 3.1.2 Herstellung des untersuchten Kompositmaterials

Unter der Bezeichnung eines hydrophobierten Zeoliths versteht man einen durch Silanisierung hydrophobierten Zeolithen. Der Vorteil eines hydrophobierten Zeoliths ist die Erhaltung der Adsorptionsfähigkeiten für Geruchstoffe, gasförmige Schadstoffe und Wasserdampf und die Unterbindung der Aufnahme von flüssigem Wasser. Der Fokus dieser Untersuchung liegt auf einem hydrophobierten Kompositmaterial, der sich aus einem Klinoptilolith und CaCl<sub>2</sub> zusammensetzt. Die Herstellung des Materials erfolgte folgendermaßen [68].

Der Klinoptilolith liegt im unbehandelten Zustand in zwei Korngrößen  $<50\mu\text{m}$  und  $0,3\text{-}1\text{ mm}$  für die Versuche vor. Vor der Imprägnierung mit unterschiedlichen Salzkonzentrationen von 5%, 10%, 15% 20% und 25%  $\text{CaCl}_2$  wird das Material bis zu einer Restfeuchte von 5% getrocknet. Für den weiteren Verfahrensschritt wurde eine Mischung aus der jeweiligen Salzlösung und 4% Polydimethylsiloxan mit Aminoalkylgruppe und Triethoxy-trimethylpentyl-Silan hergestellt. Der getrocknete Zeolith wird im Mischungsverhältnis zwischen Lösung und Material in 1:1 (Massenverhältnis). Die Trocknung des Gemisches erfolgt innerhalb von 12 Stunden bei  $120\text{ }^\circ\text{C}$  bis zum Gleichgewichtszustand. Das entstandene Kompositmaterial ist nicht Nachbehandlung worden.

## **3.2 Strukturanalyse des Kompositmaterials bestehend aus Klinoptilolith, Calciumchlorid und Silan**

Die folgenden Analysen sollen Aufschluss darüber geben, wie sehr sich die charakteristische Struktur bzw. Oberfläche und die Eigenschaften des Zeoliths durch die Salz-Silan-Imprägnierung verändert haben. Dabei stehen die mikroskopische Charakterisierung des neuartigen Materials und die Wechselwirkung des Zeoliths mit der Salz-Silan-Imprägnierung während der Herstellung im Mittelpunkt der Untersuchungen.

### **3.2.1 Untersuchte Proben und deren Nomenklatur**

Die Tabelle 7 gibt einen Überblick über die im Zuge der Arbeit untersuchten Materialien. Neben den neuen Kompositmaterialien werden für die Gegenüberstellung auch der synthetische Zeolith 13 XBF und unbehandelte Klinoptilolith untersucht.

Tabelle 7: Auflistung der untersuchten Proben und deren Nomenklatur

	Nomenklatur	Korngrößen	Salzbeladung
Kompositmaterialien			
Klinoptilolith mit Salz	Multi S	50 µm	5% CaCl <sub>2</sub>
Klinoptilolith hydrophobiert und mit Salz	Multi	pulverförmig 0,3 – 1 mm Körnung	5%, 10%, 15%, 20% und 25% CaCl <sub>2</sub>
Referenzmaterial			
Synthetischer Zeolith	13 XBF	1,6 – 2,5 mm	
Synthetischer hydrophobierter Zeolith	13 XBF, h	Körnung	
Klinoptilolith unbehandelt	Mono	50 µm	
Klinoptilolith hydrophobiert	Duo	pulverförmig 0,3 – 1 mm Körnung	

### 3.2.2 Mikroskopische Charakterisierung des Kompositmaterials

Die mikroskopische Untersuchung des Materials gibt einen Überblick über die Zusammensetzung des Kompositmaterials, die visuelle Beurteilung der Oberfläche und die Veränderung der Struktur aufgrund der Imprägnierung. Für die Durchführung der Charakterisierung wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Untersuchungen unter dem Auflichtmikroskop
- Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse
- Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)
- Untersuchung unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) kombiniert mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)
- Röntgenkleinwinkelstreuung

### 3.2.2.1 Charakterisierung der Oberfläche

Die Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung des Trägermaterials wurde mit Hilfe einer Röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse durchgeführt. Neben der Bestimmung der Zusammensetzung wurde die Löslichkeit der Imprägnierung vom Trägermaterial in Wasser untersucht. Das Gerät von Philips Xpert System mit Cu-Röhre – CuK $\alpha$ -Strahlung wurde mit folgenden Einstellungen betrieben: Goniometergeschwindigkeit des Strahles mit  $\frac{1}{2}^\circ/\text{min}$  über einen Winkelbereich von 2-65° (2 Theta). Zur Peak-Identifizierung dienten Standardtabellenwerke und Referenzproben. Zur Vermessung kamen die pulverförmigen Proben Mono, Multi 20 und Multi 25. Um das Löslichkeitsverhalten der Imprägnierung zu identifizieren wurden die Proben Multi 20 und Multi 25 in einem weiteren Schritt für 24 Stunden in deionisiertem Wasser gelaugt, dann gefiltert und bei Raumbedingungen (23 °C und 58% rF) getrocknet.

Das Ergebnis, in der folgenden Abbildung dargestellt, bestätigt den natürlichen Ursprung des Klinoptiloliths. Im Detail besteht das Gestein aus den Mineralphasen des Klinoptiloliths, des Cristobalits (Quarz) und des Biotits (Schichtsilikat). Ein deutlicher Intensitätsverlust der Röntgenreflexe und ein unbekannter Reflex treten bei den beladenen Proben auf, welche auf das aufgebrachte CaCl<sub>2</sub> hinweisen. Das Fehlen dieses Reflexes bei der gelaugten-getrockneten Probe bestätigt die Wasserlöslichkeit des CaCl<sub>2</sub>. Als Verunreinigung ist im Diffraktogramm noch Talk zu finden.

Durch die Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse konnte der natürliche Ursprung des Klinoptiloliths bestätigt werden. Neben der Mineralphase des Klinoptiloliths identifizierte man noch die Phasen Cristobalit und Biotit. Zweitens wurde durch die Phasenanalyse das Löslichkeitsverhalten des CaCl<sub>2</sub> nachgewiesen. Durch die zusätzliche Hydrophobierung des Kompositmaterials hätte es zur Hemmung des Löslichkeitsverhalten des Salzes vom Trägermaterial kommen sollen. Jedoch wurde bei dieser Analyse gezeigt, dass das CaCl<sub>2</sub> von der Oberfläche des Materials innerhalb von 24 Stunden in deionisiertem Wasser gelöst werden konnte.

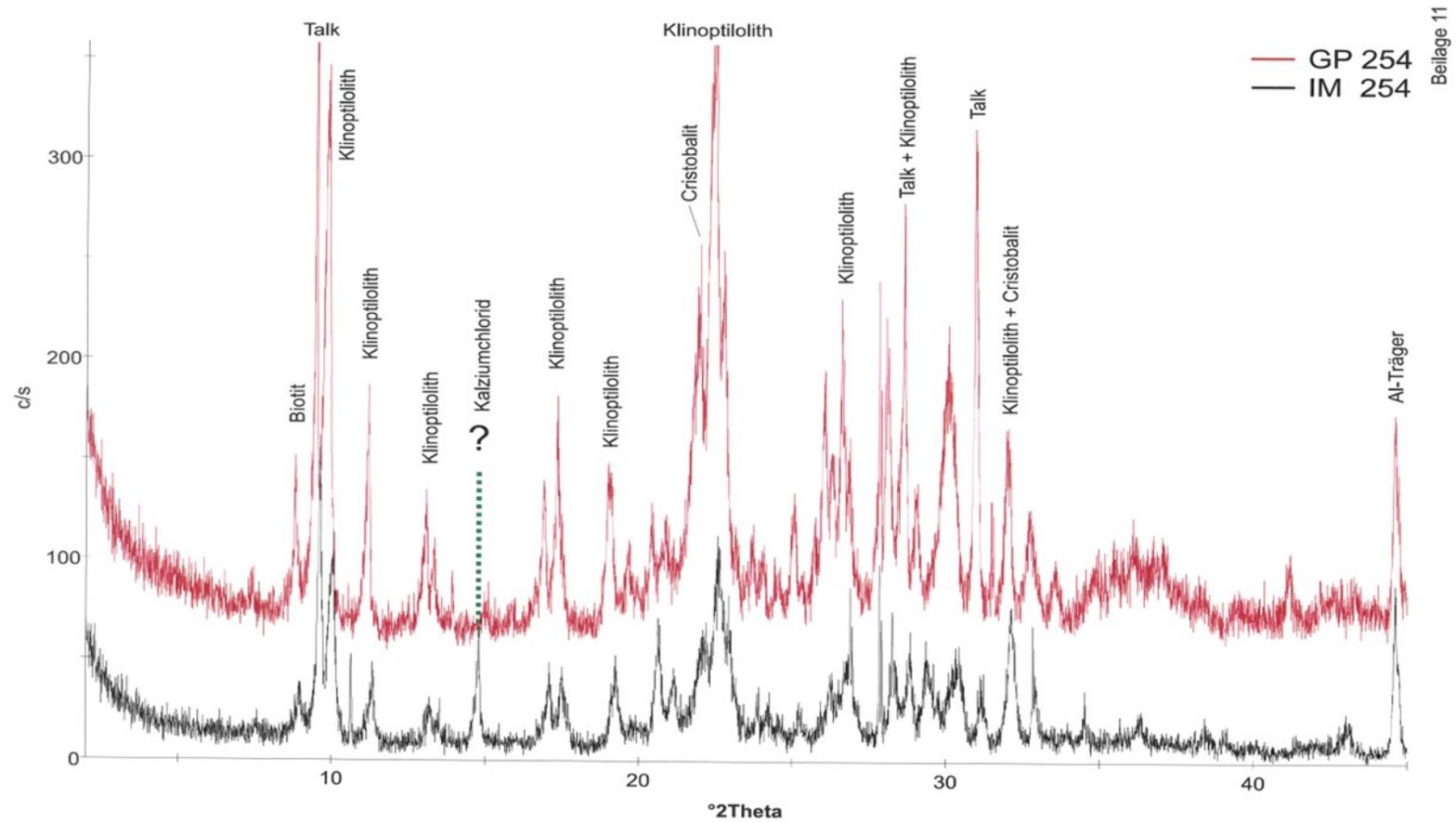
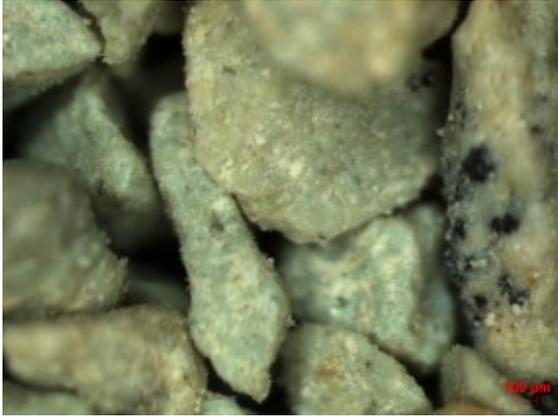


Abbildung 17: Diffraktogramm der Proben Multi 25 (IM 254) und der gelaugten Multi 25 (GP 254)

Für die Beschreibung der Oberfläche kam es im Weiteren zur Gegenüberstellung der unterschiedlichen Materialien, wie dem Trägermaterial Klinoptilolith (Mono), das nicht hydrophobierte Kompositmaterial mit 5% Salz (Multi S 5) und das Kompositmaterial mit 5% und 20% Salz (Multi 5 und Multi 20) unter dem Auflichtmikroskop. Diese Gegenüberstellung ist in Tabelle 8 zu finden.

Tabelle 8: Gegenüberstellung der Materialien Mono, Multi S 5, Multi 5 und Multi 20 unter dem Auflichtmikroskop

Abmaß	Länge x Breite: 2450 µm x 1800 µm
Mono	
Multi S 5	

Multi 5	
Multi 20	

Deutliche Salzablagerungen können nur auf der Probe Multi 20 eindeutig festgestellt werden. Die Verteilung der Salzanlagerungen ist unregelmäßig und konzentriert sich auf einzelne Stellen. Bei den drei weiteren Proben, dem Mono, Multi 5 S und Multi 5, kann durch die Aufnahme im Auflichtmikroskop keine genauere Unterscheidung zwischen dem Salz und den natürlichen Einschlüssen erfolgen.

Um eine detaillierte Aussage über den Aufbau und Topologie der Oberfläche bzw. über die Verteilung des Salzes auf der Oberfläche zu erhalten, kam es zur Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) kombiniert mit einem Energiedispersiven Röntgenspektroskop (EDX). Die Proben Mono, Multi 5 S und Multi 5 mit einer Körnung von 0,3 – 1 mm wurden mit einem REM der Firma Zeiss, Typ Evo50 und einem EDX der Firma Oxford Instruments Typ Inca untersucht. Das Vakuum im Probenraum betrug während der Messung  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar. In den jeweiligen REM – Aufnahmen sind die zusätzlichen Einstellungen (WD, EHT und Signal A) dokumentiert. Zwischen SE und BSD ist noch zu unterscheiden, wobei SE für Sekundärelektronen steht und die Topologie der Oberfläche der Probe beschreibt. Darunter versteht man, dass durch die angelegte Saugspannung auch die vom dem Detektor abgewandte Seite bzw. Vertiefungen des Materials beschrieben werden

können. BSD steht im Englischen für Backscattered electrons, die die Dichteunterschiede auf der Oberfläche darlegen. Folglich strahlen Elemente mit einer hohen Dichte in der BSD-Aufnahme weiß zurück, Elemente mit einer geringeren Dichte sind in unterschiedlichen Grautönen zu sehen. Für die Mikroskopie wurden die Proben in Harz eingebettet, wasserfrei poliert und mit Gold bedampft, um die notwendige elektrische Leitfähigkeit zu erreichen. Aus diesem Grund sind bei den vorhandenen EDX – Analysen Au – Peaks zu finden.

Der natürliche Ursprung des Trägermaterials wurde bereits in der Phasenanalyse bestätigt, deswegen liegt das Hauptaugenmerk bei der Untersuchung der Probe Mono auf der Struktur der Oberfläche. Abbildung 18 zeigt Topologie, Kornform und Korngröße des natürlichen Zeolithen. Die Form und Größe sind nicht wie bei synthetischen Materialien einheitlich, sondern besitzen einen Korngröße von 0,3-1 mm und unterschiedliche Formen.

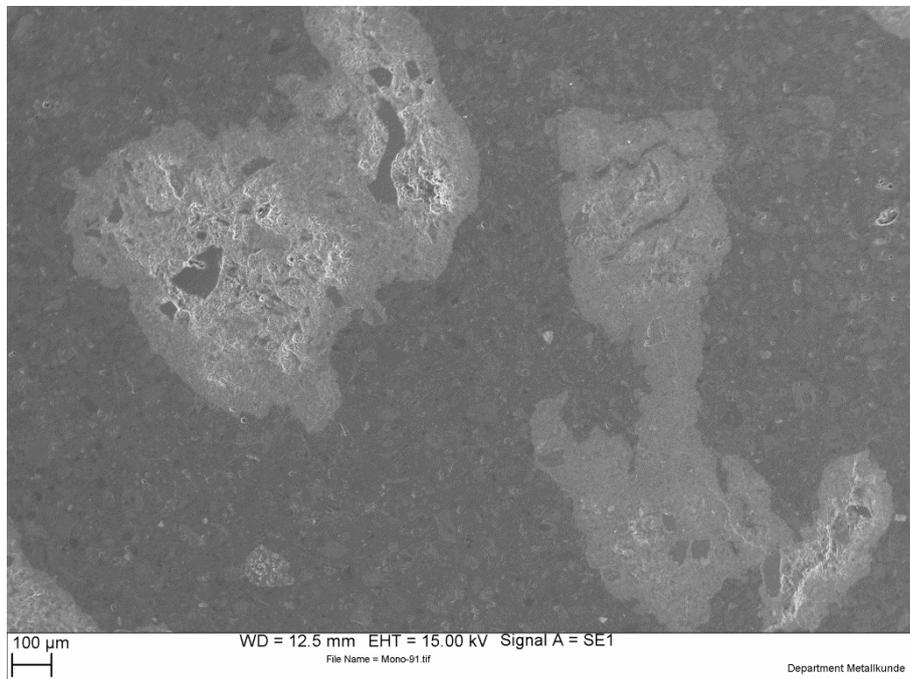


Abbildung 18: Vergrößerung der Probe Mono und Darstellung der Oberflächentopologie

Nach der Beschreibung des Trägermaterials wird die Probe Multi 5 S näher analysiert. Dieses Kompositmaterial wurde mit Salz imprägniert, jedoch fehlt die zusätzliche Hydrophobierung. Abbildung 19 zeigt erneut die Topologie, in der die Oberflächenrauheit deutlich zu erkennen ist.

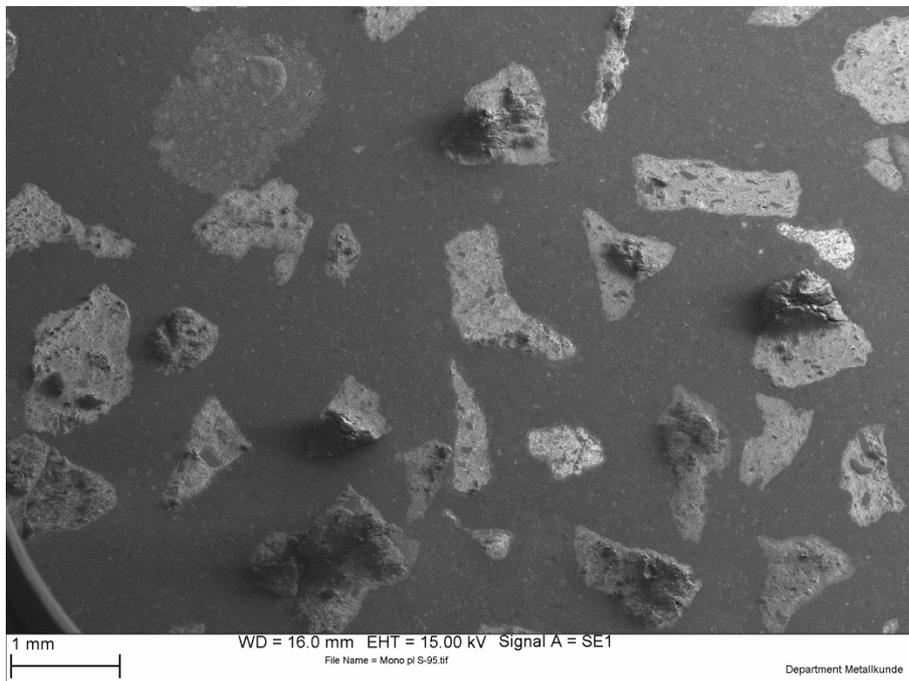


Abbildung 19: SE-Aufnahme der Probe Multi 5 S

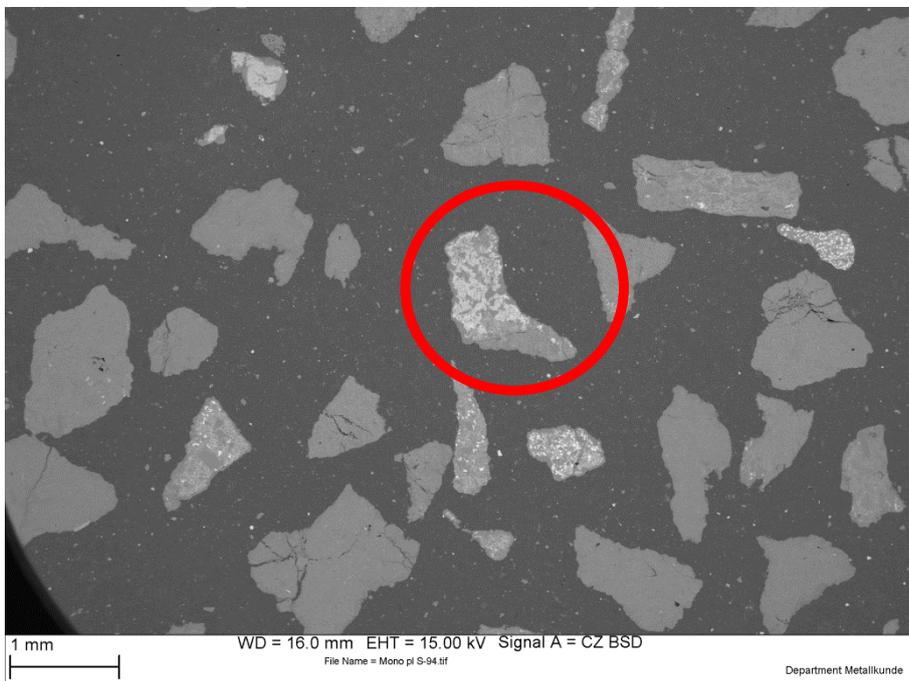


Abbildung 20: BSD-Aufnahme der Probe Multi 5 S; die rote Markierung zeigt die Stelle mit erhöhter Dichte

Vergleicht man hierzu die Abbildung 20, welche die BSD Analyse der Probe bei derselben Vergrößerung darstellt, kann eine höhere Dichte an Teile der markierten Stelle detektiert werden. Die EDX zeigt, dass es sich hierbei um eine Stelle mit  $\text{CaCl}_2$  handelt.

Vergrößert man den Bereich mit dem erhöhtem  $\text{CaCl}_2$  – Gehalt (vgl. Abbildung 21), kann eine lokale, flächendeckende Verteilung des Salzes auf der Oberfläche des Kornes detektiert werden.

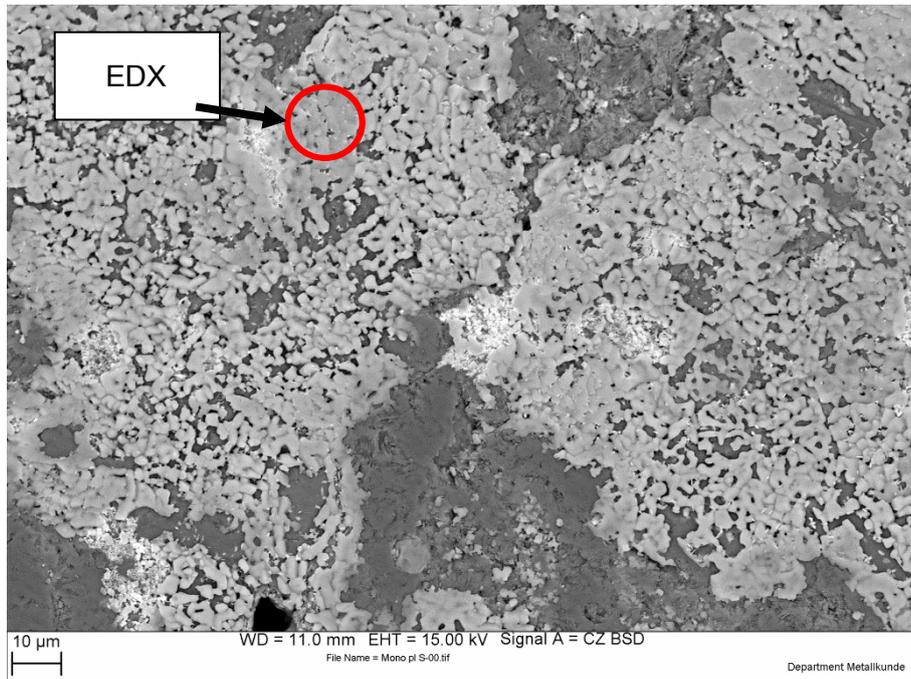


Abbildung 21: BSD-Aufnahme der Probe Multi 5 S; an der rot markierten Stelle wurde die EDX – Messung durchgeführt

Die EDX-Analyse (Abbildung 22) der markierten Stelle zeigt die Elemente Si, Al, O und K, die den Klinoptilolithen beschreiben, und die Elemente des Salzes Ca und Cl. Wie weit es zur Mitbestimmung der Matrix durch den Elektronenstrahl kommt, ist abhängig von der Eindringtiefe des Elektronenstrahls.

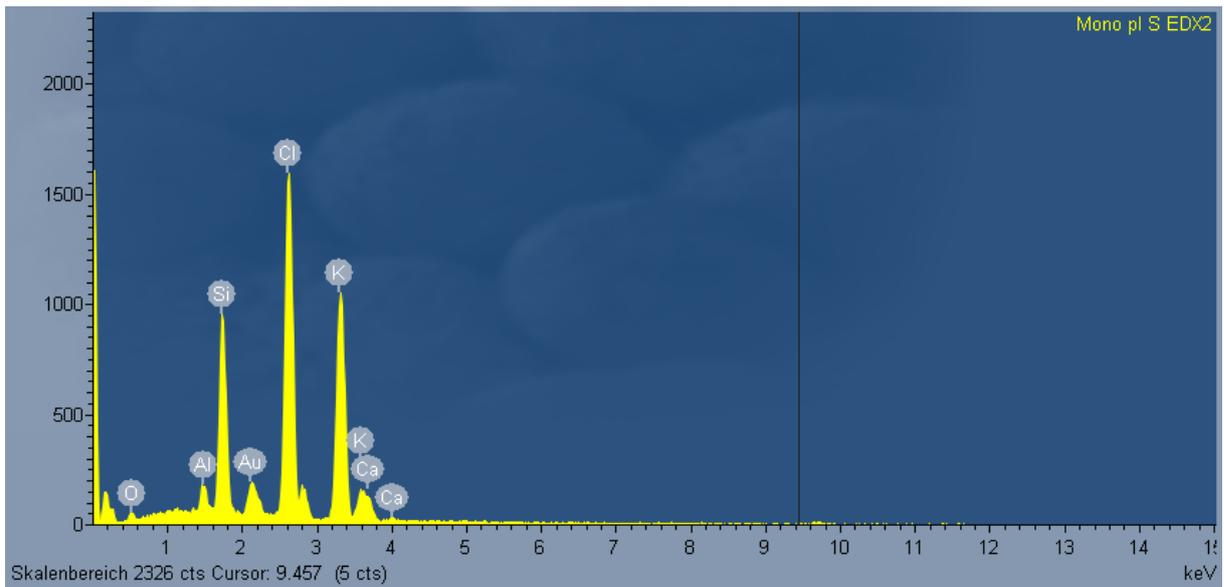


Abbildung 22: EDX-Analyse der Probe Multi 5 S an der rot markierten Stelle

Durch die Darstellung der Oberfläche der Probe Multi 5 wird der Einfluss der Imprägnierung mit Salz und der zusätzlichen Hydrophobierung gezeigt. In Abbildung 23 kann eine deutliche Veränderung bei der Salzverteilung auf der Oberfläche erkannt werden. Das Salz liegt in einzelnen Körnern vor, die regelmäßig über die Oberfläche verteilt sind (vgl. Abbildung 24).

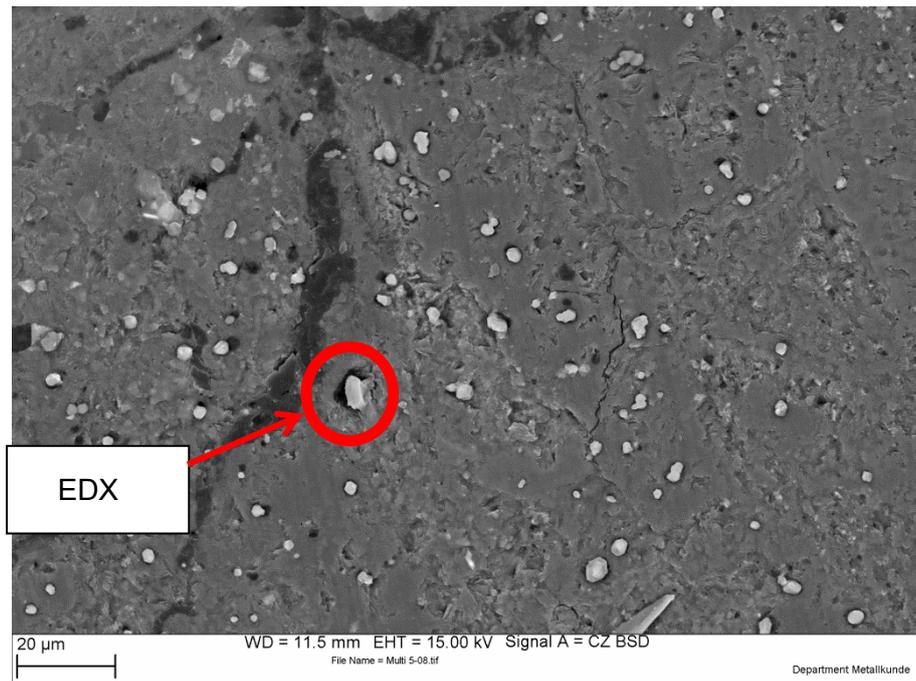


Abbildung 23: BSD-Aufnahme der Probe Multi 5; an der rot markierten Stelle wurde die EDX – Messung durchgeführt

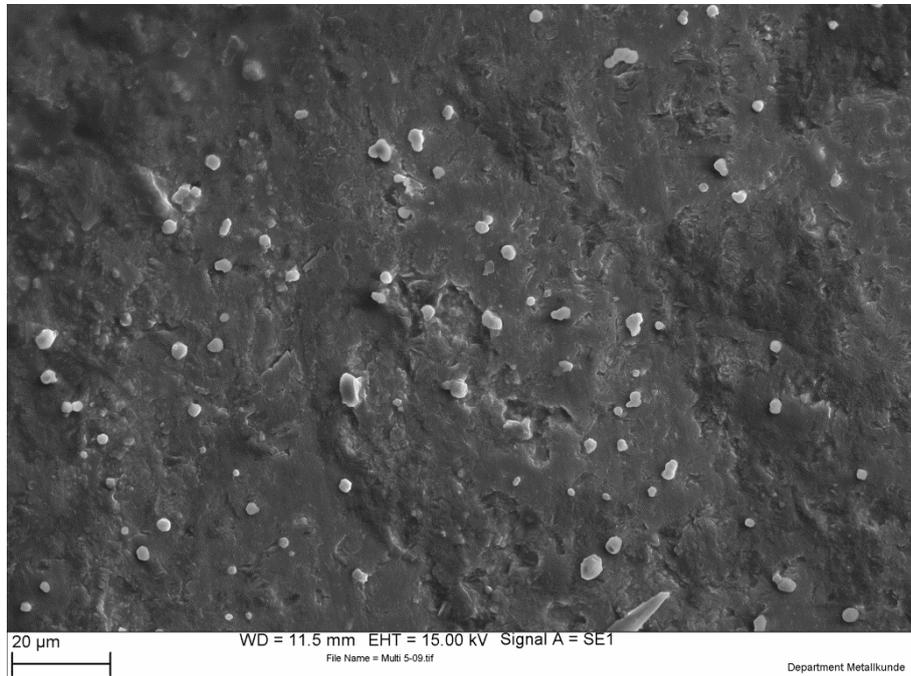


Abbildung 24: SE-Aufnahme der Probe Multi 5

Die EDX-Analyse (Abbildung 25) eines einzelnen Kornes besitzt die Elemente K und Cl und im weiteren noch Si und O.

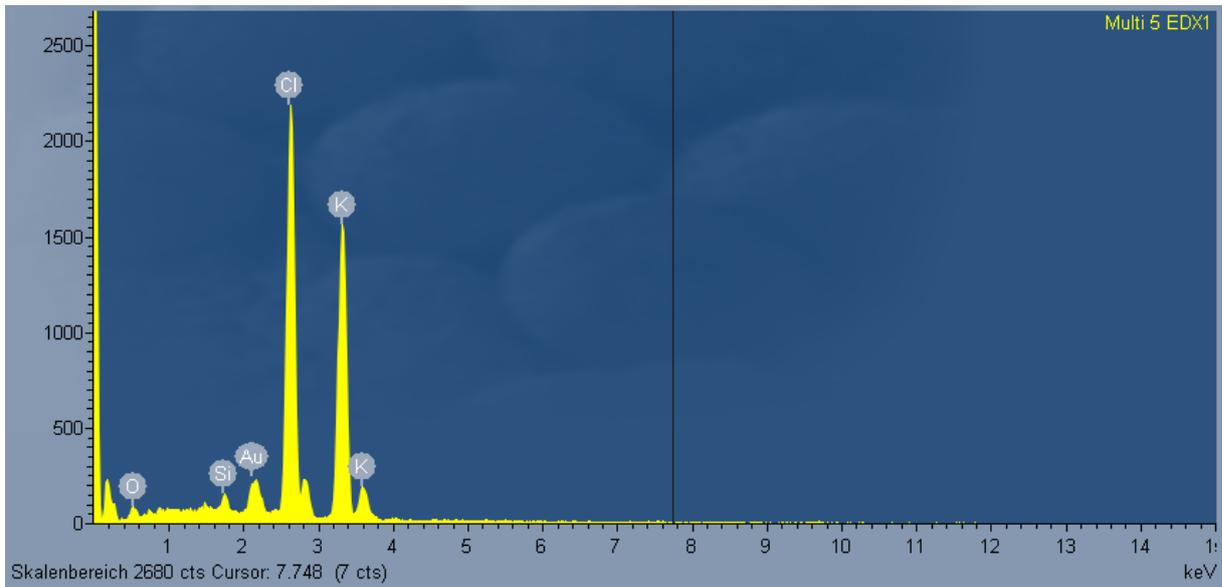


Abbildung 25: EDX-Analyse der Probe Multi 5 an der rot markierten Stelle

Zusammenfassend können nach der Analyse der Oberfläche die folgenden zwei Aussagen getroffen werden: Die Probe Multi 5 S besitzt eine lokale Anreicherung des Salzes über die Oberfläche verteilt. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Probe Multi 5 zu einer flächendeckenden Verteilung des Salzes auf der Oberfläche. Die zweite Aussage besagt, dass es bei der Probe Multi 5 zu einzelnen Salzkornbildung nach der Trocknung kommt. Im Gegensatz dazu trocknet das Salz bei der Probe Multi 5 S in einem größeren Konglomerat.

### 3.2.2.2 Vermessung der Struktur des Kompositmaterials durch Kleinwinkelstreuung

Die Kleinwinkelstreuung (engl. SAXS für small-angle x-ray scattering) stellt eine Möglichkeit dar Strukturen von porösen Material im Bereich zwischen 1-100 nm zu beschreiben. Bei derartigen Materialien ist die Kenntnis über Porengröße, Porenverteilung und Porenanordnung ausschlaggebend. Der Vorteil der Kleinwinkelstreuung ist die Beschreibung eines Zweiphasensystems durch die Dichteunterschiede der Medien (z.B. Luft/Vakuum und Solidphase) [69, 70].

Mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung soll nun festgestellt werden, wie sich die Struktur des Materials durch die zusätzliche Behandlung mit  $\text{CaCl}_2$  und Silan ändert. Die Veränderung der Porenstruktur geht einher mit der Adsorptionskapazität des Kompositmaterials. Die Adsorptionskapazität ist abhängig von den freien Adsorptionsplätzen die auf der Oberfläche zur Verfügung stehen.

Für die Durchführung des Versuches werden die pulverförmigen Proben Mono und Multi 25 als dünne Schicht zwischen zwei Kaptonfolien in den Probehälter eingebettet und dann mit einem Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht (Gerät: Bruker Nanostar, Geräteeinstellungen: Proben-Detector Abstand: 25 cm, Detector: High Star, Cu-Quelle, Lehrstuhl für Physik, DI. Morak). Die Untersuchungen erfolgten bei 0%, 55%, 80% und beim Mono mit 100% relativer Feuchte.

Die Auswertungen der Versuche sind in den beiden dargestellten Abbildungen (Abbildung 26 und Abbildung 27) zu finden. Auf der x-Achse ist hierbei die Länge des Streuvektors  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) (ein Äquivalent zum Vermessungswinkel) und auf der y-Achse die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung aufgetragen. Die Streuintensität [71] setzt sich aus der Konstanten  $K$ , die in diesem Fall proportional zum Porenvolumen ist, dem Formfaktor  $P(q)$  und den Strukturfaktor  $S(q)$  zusammen. Somit kann die Streuintensität als Kontraständerung in porösen Materialien mit veränderter Feuchtigkeit beschrieben werden [71].

$$K = (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad \text{Formel 3-1}$$

$$I(q) = K * P(q) * S(q) \quad \text{Formel 3-2}$$

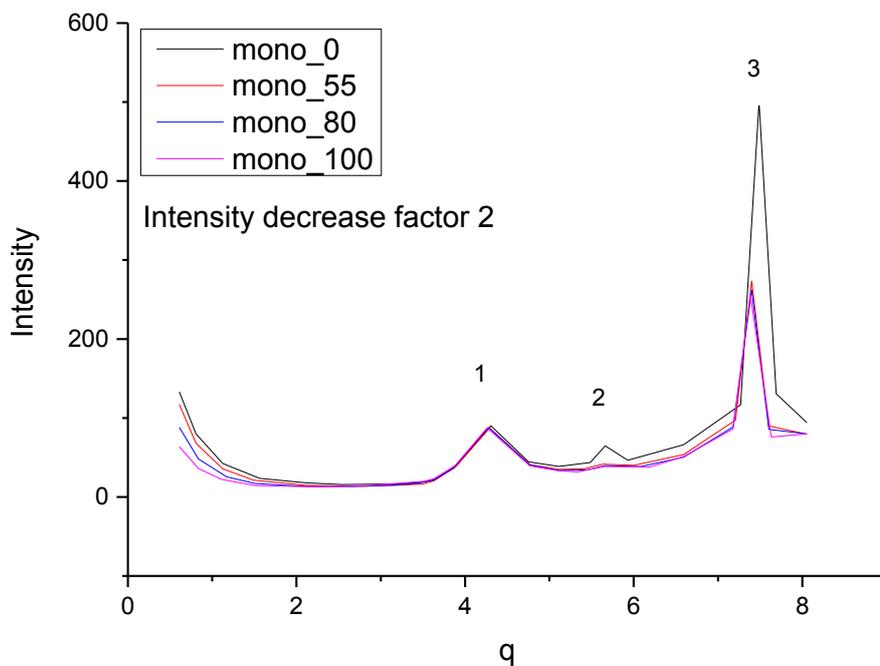


Abbildung 26: SAXS-Analyse der Probe Mono von 0 bis 100% rF

In den Verläufen sind Intensitätsveränderungen bei den gegebenen Einstellungen dargestellt.

- Peak 1 zeigt die konstante Streuung des Kaptonfensters.
- Peak 2 zeigt die erste Streuung des Zeolithen, der aufgrund von Formfaktoreffekten (Formel 3-2) nur bei der evakuierten Probe zu erkennen.
- Peak 3 repräsentiert die Mikroporen des Materials.

Während der Feuchtebehandlung (rot, blau, magenta) fällt die Intensität in den Mikroporen um ca. die Hälfte ab. Dieser Effekt ist durch die Kontrastveränderung, die durch die Wasseraufnahme im Material geschieht, erklärbar. Der Intensitätsabschwächungsfaktor, der die Aufnahmefähigkeit von Wasser in den Proben beschreibt, liegt beim Mono bei 2.

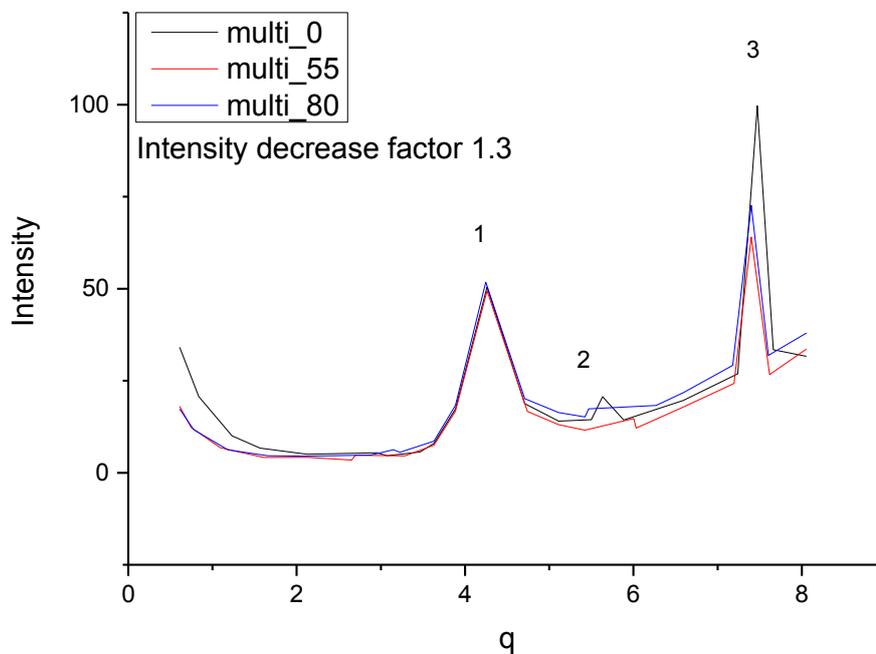


Abbildung 27: SAXS-Analyse der Probe Multi 25 von 0 bis 80% rF

Der Verlauf des Multi 25 verändert sich jedoch gegenüber dem des Monos immens. Peak 1, Peak 2 und Peak 3 repräsentieren dieselben Punkte wie für Abbildung 26. Es kommt im Allgemeinen zur Senkung der Intensität während der Messung, die sich durch die Salzbeladung in den Poren beschreiben lässt. Der Verlauf der Streukurve zwischen dem 2. und 3. Peak zeigt im Gegensatz zur Monoprobe einen leichten Anstieg, der auf die zusätzliche Imprägnierung zurück zu führen ist. Der Intensitätsabschwächungsfaktor liegt

beim Multi 25 bei 1,3. Im Vergleich beider Diagramme kann ein Verlust des Füllgrades auf 65% vom Mono auf den Multi 25 detektiert werden.

Dieses Ergebnis bedeutet für die thermochemische Verwendung des Multi 25, dass das zugängliche Porenvolumen aufgrund des zusätzlichen Verfahrensschrittes um 35% reduziert wurde.

### **3.2.3 Weiterführende Untersuchungen des Kompositmaterials**

Für den Einsatz des Kompositmaterials in einem Thermochemischen Speicher ist das Verhalten mit Wasser oder Feuchtigkeit essentiell. Für die Bestimmung dieses Verhalten wurde in der nächsten Versuchsreihe festgestellt, wie sich das hydrophobierte Material auf die Benetzbarkeit mit Wasser verhält. Im Zuge dessen wurde auch das Lösungsverhalten des Salzes von der Oberfläche detaillierter beschrieben.

Für die Beschreibung des Verhaltens des hydrophobierten Kompositmaterials in Bezug auf die Benetzbarkeit mit Wasser wurde ein Prinzipversuch durchgeführt, wobei die Beurteilung qualitativ erfolgte. Dazu wurde eine definierte Menge an Probe des jeweiligen Materials (3 g) in ein Becherglas vorgelegt, mit je 97 ml deionisierten Wasser aufgefüllt und händisch mittels Rührstab durchmischt. Dabei wird der hydrophobierte Anteil der Probe durch Lufteinschlüsse in den sich bildenden Agglomeraten an die Oberfläche getragen, nicht hydrophobierte Anteile sinken nach unten (Schwimm-Sink-Sortierung). Die Anteile an aufschwimmendem Probenmaterial im Vergleich zum Abgesunkenen erlauben eine vorläufige, qualitative Beurteilung des Hydrophobierungsgrades. Die Beurteilung erfolgte zunächst rein visuell (Abbildung 28).

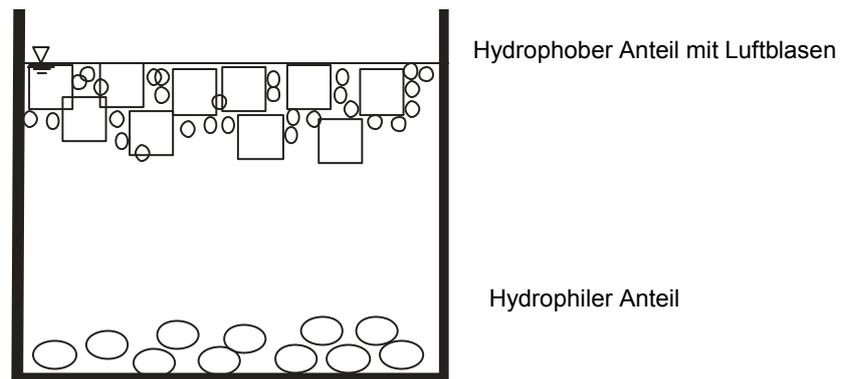


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Schwimm-Sink-Analyse

Die untersuchten Proben umfassen den unbehandelten Klinoptilolithen, den Multi 5 S, Multi 5, Multi 15 und Multi 25. Diese Proben sind in der folgenden Abbildung dargestellt (von links nach rechts gereiht in Abbildung 29).

- Probe 1: Mono, Korngröße ca. 0,3 mm
- Probe 2: Komposit Multi 5 S, Korngröße ca. 0,3 mm:
- Probe 3: Komposit Multi 5, Korngröße ca. 0,3 mm
- Probe 4: Komposit Multi 15, Korngröße ca. 0,3 mm
- Probe 5: Komposit Multi 25, Korngröße ca. 50  $\mu\text{m}$ .



Abbildung 29: Schwimm-Sink-Analyse zur Beurteilung des erreichten Hydrophobierungsgrades unterschiedlicher Proben (v.l.n.r.: Mono (0,3-1 mm), Multi 5 S (0,3-1 mm), Multi 5 (0,3-1 mm), Multi 15 (0,3-1 mm) und Multi 25 (50  $\mu\text{m}$ ))

Probe 1 beinhaltet den unbehandelten Klinoptilolithen. Die Ansammlung des gesamten Materials am Boden des Becherglases beschreibt die nicht hydrophoben Eigenschaften des Trägermaterials. Das Probenmaterial in Becherglas 2 beschreibt den nicht hydrophobierten Multi 5 S. Ähnlich wie in Probe 1 kommt es zum Absinken des gesamten Probenmaterials.

Probe 3 und 4 repräsentierten das Kompositmaterial mit unterschiedlicher Salzbeladung bei einer Korngröße von 0,3 – 1 mm. Bei visueller Beurteilung der beiden Proben kann ein vermehrter Anteil von hydrophobiertem Material bei der Probe mit weniger Salz erkannt werden. Bei der Probe mit 15% Salz konnte nur ein geringer hydrophober Anteil verzeichnet werden. Die letzte Probe beschreibt das hydrophobe Verhalten vom Multi 25 bei einer Korngröße von 50 µm. Der Anteil des aufschwimmenden Agglomerates ist deutlich höher als der bei den vorhergegangenen Proben.

Durch diese Versuchsreihe konnte erstmals gezeigt werden, welchen Einfluss die Materialverarbeitung auf die Güte der Hydrophobierung hat. Der direkte Vergleich der beiden Kompositmaterialien Multi 5 und Multi 15 bei derselben Korngröße zeigt, dass aufgrund der höheren Salzbeladung weniger Material hydrophobiert worden ist. Ein direkter Bezug auf die Korngröße und die Güte der Hydrophobierung kann nur schwer hergestellt werden, da es keine direkte Vergleichsmöglichkeit zwischen zwei Proben mit gleicher Salzbeladung aber unterschiedlicher Korngröße gibt.

Neben der Güte der Hydrophobierung wurde die Wasserlöslichkeit des Salzes von der Oberfläche des Kompositmaterials untersucht. Hierfür kam es erneut zur Probenherstellung mit 2 g Material und 98 ml deionisiertem Wasser. Untersucht wurden die pulverförmige Probe Multi 25 und die Proben Multi 5 und Multi 15 mit einer Korngröße von 0,3 – 1 mm. Als Vergleichsprobe diente die Probe mit dem reinen Klinoptilolithen pulverförmig und mit der Korngröße 0,3-1 mm. Nach der Herstellung der unterschiedlichen Proben kam es zur Durchführung folgender Arbeitsschritte:

- Erwärmen der Probe unter ständigem Rühren auf knappe 70°C (Rührer mit integrierter Heizplatte der Firma Jenway 1000 (Hotplant and Stirrer)) mit einer Aufheizrate von 8 K/min.
- Standzeit der Proben von 24 Stunden.
- Trennung der flüssigen von der festen Phase über ein Filterpapier.

Die abgetrennte Flüssigphase wurde mit Hilfe eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppelten Plasmas (engl.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, abgekürzt: ICP-MS – Screening) analysiert. Die dazugehörigen Normen und Bestimmungsgrenzen sind im Anhang dargestellt. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse für die einzelnen Proben dargestellt.

Tabelle 9: Ergebnisse der ICP-MS Messung für die Elemente Cl, Ca, Na, Mg, K und Ba für die Proben Mono (50 µm), Multi 25 (50 µm), Mono (0,3-1 mm), Multi 5 (0,3-1 mm) und Multi 15 (0,3-1 mm)

Elemente	Mono, pulverförmig [mg/l]	Multi 25, pulverförmig [mg/l]	Mono, körnig [mg/l]	Multi 5, körnig [mg/l]	Multi 15, körnig, [mg/l]
Cl	17,4	3420	15	4010	13500
Ca	164	1700	6,4	1980	8270
Na	6,4	32,7	5,7	31	92
Mg	1,7	8,7	1,11	28	34
K	7,5	152	n.b.	n.b.	n.b.
Ba	0,0077	2,2	n.b.	n.b.	n.b.

Die in der Lösung gefundenen relevanten Elemente sind die Kationen Ca, Na, K und Mg und das Anion Cl. Ca und Cl sind in kleinen Mengen auch im Grundmaterial vorhanden. Jedoch kann gezeigt werden, dass beim pulverförmigen Mono deutlich mehr Ca aus der Struktur gelaugt werden konnte als beim körnigen Mono. Nach der Imprägnierung mit  $\text{CaCl}_2$  stellen sie die Hauptelemente in der Lösung dar. Wie auch schon beim unbehandelten Material festgestellt werden konnte, ist auch hier der Einfluss der Korngröße zu erkennen. Der Multi 25 weist einen geringen Wert der Elemente Cl, Ca, Na und Mg auf als der körnige Multi 5 und Multi 15. Beim pulverförmigen Multi 25 müsste Cl und Ca aber aufgrund der höheren Beladung deutliche höher sein.

Als Schlussfolgerung dieser Versuchsreihe kann die Aussage getroffen werden, dass die die Güte der Hydrophobierung von der Salzbeladung abhängt. Die Probe Multi 5 weist einen höheren Anteil an hydrophobierten Material auf als die Probe Multi 15. Die ICP-MS Messung zeigt den Einfluss der Korngröße der Probe auf das Laugeverhalten der Elemente. Bei der pulverförmigen Probe konnte nur ein geringerer Anteil an gelaugten Elementen detektiert werden als bei der Körnung. Somit stellt auch die Korngröße einen Einflussfaktor bei der Herstellung eines Kompositmaterials dar.

### **3.2.4 Untersuchungen des Ionenaustauschs zwischen dem Klinoptilolithen und CaCl<sub>2</sub>**

Aufgrund der Ergebnisse aus dem Laugeversuch und der Beschreibungen aus der Literatur durch Gordeeva et al. [21] und Chan et al. [22], ist der Ionenaustausch zwischen dem Klinoptilolithen und CaCl<sub>2</sub> im Fokus dieser Versuchsreihe.

Für die Untersuchung des Ionenaustausches wurden jeweils 10 g des Probenmaterials, drei Proben mit reinem Klinoptilolithen (Mono) und drei Proben mit hydrophobiertem Klinoptilolithen (Duo) jeweils mit einer Korngröße von 0,3-1 mm, in einen verschließbaren Glasbehälter mit einem Volumen von 250 ml vorgelegt. Um mögliche Abnutzung des losen Materials während dem Versuch zu verhindern, wurden die Proben in Säckchen aus Filterpapier gefüllt. Danach kam es zur Auffüllung des Glases mit einer 15% CaCl<sub>2</sub> – Lösung. Alle sechs Proben wurden verschlossen und in eine Halterung gestellt. Unter permanentem Drehen mit einer Geschwindigkeit von 6 U/min wurde der Ionenaustaucherversuch durchgeführt. Nach 3, 6 und 12 Stunden wurden jeweils zwei Proben, eine mit dem Klinoptilolithen und eine mit dem hydrophobierten Klinoptilolithen, aus der Halterung genommen. Die Vermessung der abgetrennten Flüssigphase erfolgte erneut mit Hilfe einer ICP-MS– Messung. Die Ergebnisse der Messung sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse des ICP-MS – Messung für die Elemente Si, Al, Mg, Na, Ba und K für die Proben Mono (0,3-1 mm) und Duo (0,3-1 mm)

	Si [g/g <sub>Zeolith</sub> ]	Al [g/g <sub>Zeolith</sub> ]	Mg [g/g <sub>Zeolith</sub> ]	Na [g/g <sub>Zeolith</sub> ]	Ba [g/g <sub>Zeolith</sub> ]	K [g/g <sub>Zeolith</sub> ]
15% CaCl <sub>2</sub> – Lösung	0,0525	0,0125	0,2275	0,185	0,01775	<0,05
3 h Mono	0,3975	0,009	0,3725	0,44	0,02475	2,15
6 h Mono	0,3725	<0,01	0,3725	0,49	0,02725	3,45
12 h Mono	0,3725	<0,01	0,4225	0,515	0,02975	2,325
3 h Duo	0,025	<0,01	0	0,03	0,001	<0,05
6 h Duo	0,0325	<0,01	0	0,017	0,00125	<0,05
12 h Duo	0,105	<0,01	0	0,02	0,001	<0,05

In der Flüssigphase wurden die Elemente Si und Al als Hauptbausteine des Klinoptiloliths, Ca und Cl als Salz und Mg, Na, Ba und K als Kationen des Trägermaterials, die für den Ionenaustausch in Frage kommen, detektiert. Im Anhang sind die jeweiligen Normen und bestimmbare Grenzen aufgelistet. Si und Al stellen die Gitterelemente des Zeolithen dar. Beim Mono kommt es zu Lösungseffekten des Siliziums, auf den in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird. In Abbildung 30 und Abbildung 31 sind die einzelnen Elemente Mg, Na, Ba und K bezogen auf 1g Zeolith aufgelistet. Dabei beschreibt Abbildung 30 den reinen Klinoptilolithen und Abbildung 31 den hydrophobierten Klinoptilolithen.

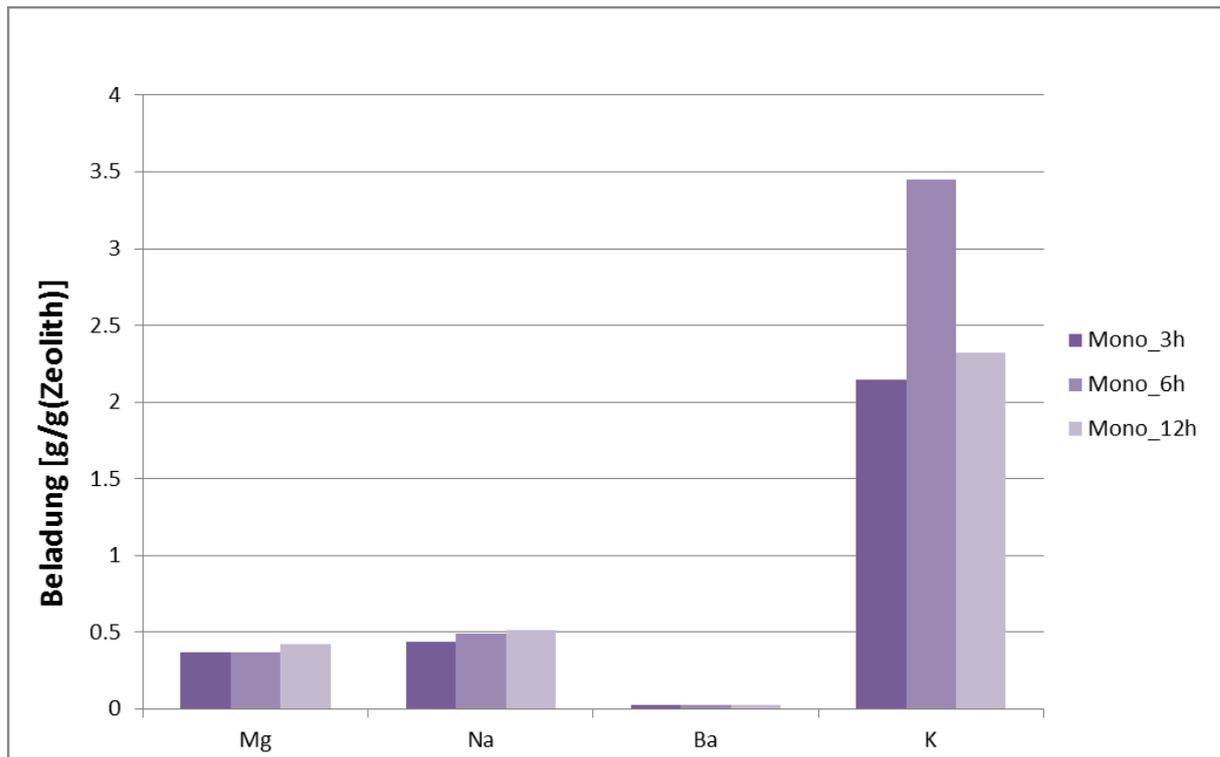


Abbildung 30: Quantitative Gegenüberstellung der ausgetauschten Ionen (Mg, Na, Ba und K) beim Klinoptilolithen und einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung

Die Abbildung zeigt den Mengenanteil der Elemente bezogen auf 1g Zeolith. Eine Steigerung der ausgetauschten Ionen kann bei den Elementen Mg und Na im Laufe des Versuches detektiert werden. Ba ist nur in sehr kleinen Mengen in der Lösung enthalten. Im Vergleich dazu ist die Ionenaustauschkapazität von K durch Ca erhöht. Der schwankende Mengenanteil von K der Probe 2 ist auf den natürlichen Ursprung des Materials zurück zu führen. Die Fähigkeit des Klinoptiloliths Ionen, die sich in der Struktur befinden, durch Ca austauschen zu können, wird mit dieser Messung bestätigt.

Abbildung 31 beschreibt die Ionenaustauschkapazität des hydrophobierten Klinoptiloliths in der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung.

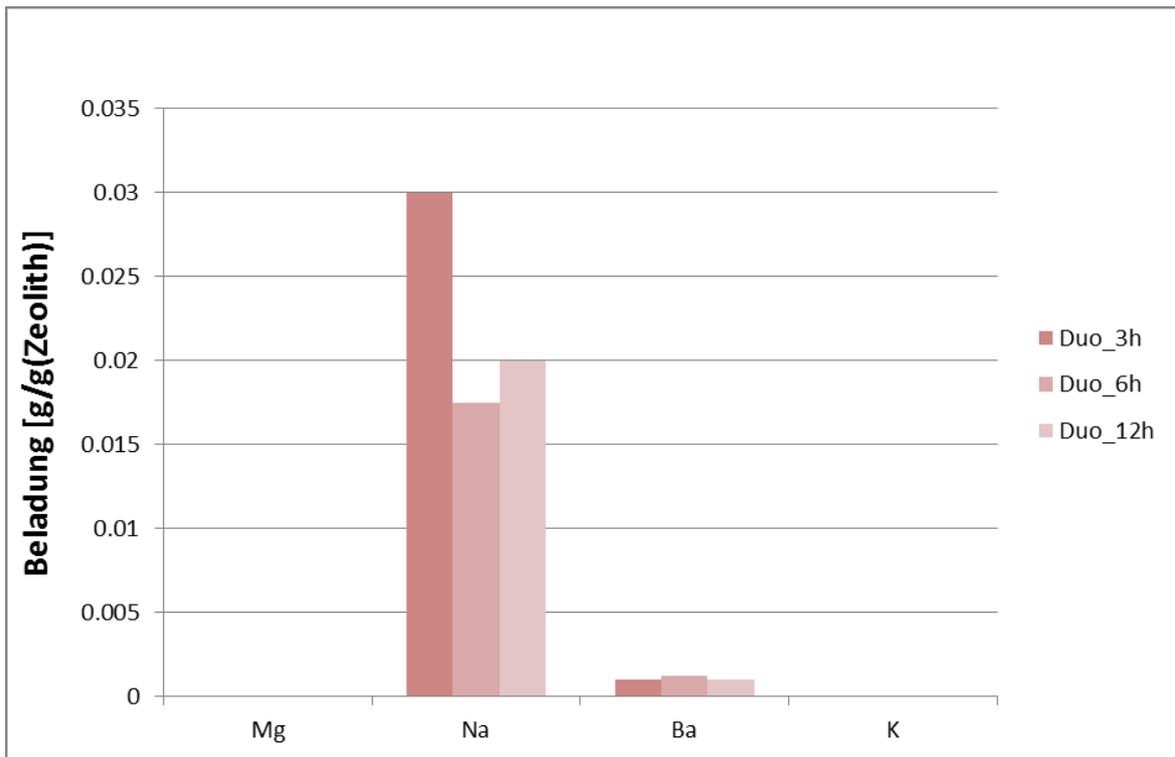
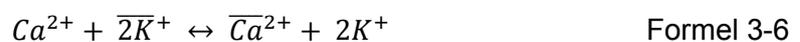
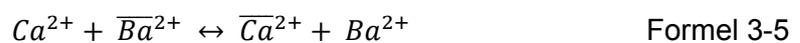
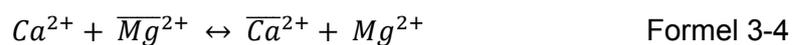
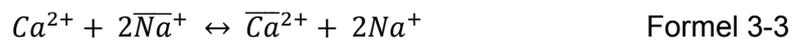


Abbildung 31: Quantitative Gegenüberstellung der ausgetauschten Ionen (Mg, Na, Ba und K) beim hydrophobierten Klinoptilolithen und einer CaCl<sub>2</sub>-Lösung

Das Ergebnis weicht stark von dem nicht hydrophobierten Material ab. Die Ionenaustauschfähigkeit des Zeoliths wird aufgrund der Hydrophobierung stark gehemmt. Na und Ba konnten in sehr kleinen Mengen detektiert werden. Jedoch fällt dieser Wert unter 0,03 g/g<sub>Zeolith</sub>. Der Austausch mit dem Kation K und Mg wird durch die Hydrophobierung gänzlich verhindert. Bei der Aufstellung der Ionenaustauschreaktionen zwischen den Kationen des Klinoptiloliths (hydrophobiert und nicht hydrophobiert) und dem Kation der CaCl<sub>2</sub>-Lösung ergeben sich folgende Reaktionen:



Diese Erkenntnis des Ionenaustausches zwischen dem Trägermaterial und der Lösung kann für die betrachtete Probe folgendes während der Herstellung des Kompositmaterials bedeuten:

- 1.) Bei der Tränkung des unbehandelten Klinoptiloliths in einer  $\text{CaCl}_2$  – Lösung kommt es zum Ionenaustausch, der nach rund vier Stunden bei den Elementen Ba, Na und Mg ein Maximum erreicht hat (vgl. Abbildung 32). Während der Herstellung des Kompositmaterials hat der Klinoptilolith 12 Stunden für den Ionenaustausch Zeit. Die Reaktionskinetik ist hierfür ausreichend um einen Sättigungszustand beim Ionenaustausch bei den Elemente Mg, Na und Ba zu erreichen.

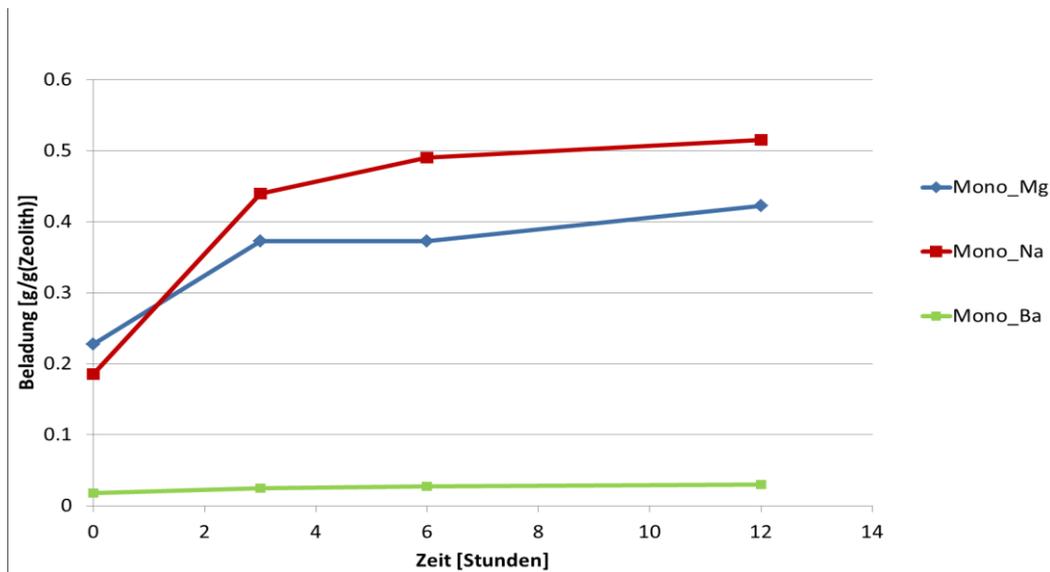


Abbildung 32: Darstellung der Menge der ausgetauschten Elementen Mg, Na und Ba über die Zeit für die Proben Mono und Duo nach 3, 6 und 12 Stunden.

Es konnte somit durch diese Untersuchung nachgewiesen werden, dass es während der Imprägnierung des Klinoptiloliths mit dem Salz  $\text{CaCl}_2$  zum Kationenaustausch kommt. Beim nachfolgenden Trocknungsschritt während der Herstellung könnte man davon ausgehen, dass sich neben  $\text{CaCl}_2$  auch andere Salzarten auf der Oberfläche des Trägermaterials bilden. Für die Betrachtung der Eigenschaften eines Kompositmaterials müssen nun auch die Eigenschaften von möglichen entstandenen Salzen in die Betrachtung miteinbezogen werden.

- 2.) Der zweite Aspekt betrifft die hydrophobierten Materialien. Für den untersuchten hydrophobierten Klinoptilolithen konnte eine Hemmung des Ionenaustausches nachgewiesen werden. Auch nach 12 Stunden gab es keine merkliche Anreicherung von Kationen in der Lösung. Jedoch muss für das Kompositmaterial festgehalten

werden, dass die Imprägnierung und die Hydrophobierung in einem Verfahrensschritt durchgeführt wurden. Wie sich diese beiden Reaktionen überschneiden konnte an dieser Stelle nicht eindeutig nachgewiesen werden.

### 3.2.5 Ergebnisse und Diskussion

Die Herstellung und die ersten Analysen des Kompositmaterials waren im Fokus dieses Abschnittes. Im ersten Teil erfolgte die Gegenüberstellung von synthetischen und natürlichen Zeolithen, basierend darauf die Erläuterung der Herstellung des Kompositmaterials mit zusätzlicher Hydrophobierung. Durch diese sollte die Oberfläche bzw. das Salz auf der Oberfläche vor flüssigem Wasser geschützt werden. Trotzdem sollte die Permeabilität für Dampf an die Oberfläche gegeben und die Eigenschaften des Sorptionsmaterials somit gewährleistet bleiben. Das Salz sollte durch die zusätzliche Hydrolysereaktion die Energiedichte des natürlichen Materials erhöhen.

Die Herstellung des Materials erfolgte in folgenden Verfahrensschritten:

- 1.) Zerkleinerung des Materials auf die gewünschte Korngröße (50 µm, 0,3-1 mm)
- 2.) Herstellung einer Mischung aus Klinoptilolithen, Salzlösung (in der gewünschten Konzentration) und 4% Hydrophobierungsmittel (Polydimethylsiloxan mit Aminoalkylgruppe und Triethoxy-trimethylpentyl-Silan) im Verhältnis 1:1 (Zeolith: Salzlösung+Silan)
- 3.) Reaktionszeit über 12 Stunden
- 4.) Trocknung des Materials bis zur Gewichtskonstanz bei 120 °C.

Für den Herstellungsvorgang dieses Kompositmaterials bedeuten die Ergebnisse dieser Arbeit folgende Punkte:

- Höhe der Salzbeladung:

Die Höhe der Salzbeladung hat bei der durchgeführten Schwimm-Sink-Analyse einen Einfluss auf die Güte der Hydrophobierung. Bei den beiden Proben Multi 5 und Multi 15 konnte festgestellt werden, dass die Probe Multi 15 weniger hydrophobiertes Material aufgewiesen hat als die Probe Multi 5.

- Einfluss der Korngröße:

Der Einfluss der Korngröße konnte durch die ICP-MS – Messung bestätigt werden. Weniger Elemente wurden aus der Struktur beim pulverförmigen Multi 25 als bei den Proben Multi 5 und Multi 15 mit einer Korngröße von 0,3-11 mm gelaugt.

- Die Trocknung des Kompositmaterials:

Die Trocknungsdauer betrug 12 Stunden bei 120°C. Die Temperatur von 120°C ist laut Phasendiagramm (vgl. Abbildung 9) zu gering, um das Anhydrat  $\text{CaCl}_2$  bereitzustellen. Es würde eine Temperatur über 260°C Abbildung 9 benötigt. Wie aber das tatsächliche Verhalten bzw. Hydratstufen in den Poren aussieht, beschreibt bereits Aristov [15] als unsicher. Fakt ist das durch die Existenz einer hohen Hydratstufe die Möglichkeit zur endothermen Reaktion besteht. Die erwartete exotherme Reaktion verläuft in abgeschwächter Form.

- Ionenaustausch zwischen dem Kation der Salzlösung und den Kationen des Zeolithen:

Der Ionenaustauschversuch hat gezeigt, dass sich die Kationen des Zeoliths Na, Mg, Ba und K mit dem Kation der Salzlösung Ca austauschen. Andererseits kommt es durch die Hydrophobierung zur Hemmung des Austausches. Dieses Resultat bestätigt das Ergebnis des Löslichkeitsversuches. In diesem konnte nämlich nachgewiesen werden, dass sich in der Lösung die Kationen Na, Mg, Ba, K und Ca befinden. Durch die Anwesenheit des Cl muss davon ausgegangen werden, dass es auf der Oberfläche des Kompositmaterials zur Bildung folgender Salze gekommen sein muss:

- Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ )
- Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ )
- Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ )
- Kaliumchlorid ( $\text{KCl}$ )
- Bariumchlorid ( $\text{BaCl}_2$ )

Dies würde für die Probe Multi 25 bedeuten, dass sich das Kompositmaterial aus 75% Klinoptilolith, 22,42%  $\text{CaCl}_2$ , 2%  $\text{KCl}$ , 0,43%  $\text{NaCl}$ , 0,11%  $\text{MgCl}_2$  und 0,03%  $\text{BaCl}_2$  zusammensetzt. Somit wurden rund 3,58% des  $\text{CaCl}_2$  durch die Ionenauschereigenschaften des Klinoptiloliths in ein „anderes“ Cl-Salz ausgetauscht (vgl. Abbildung 33).

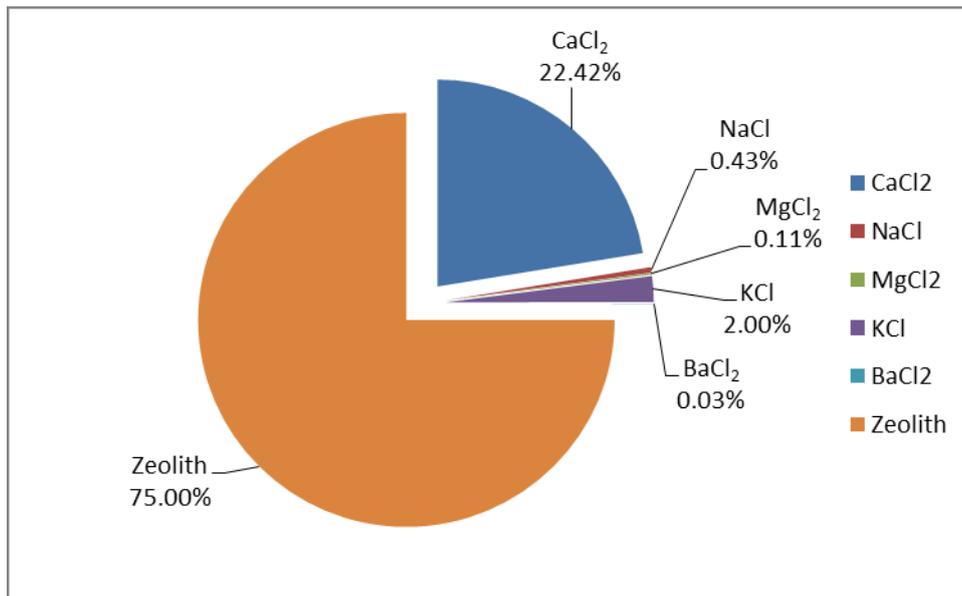


Abbildung 33: Zusammensetzung der Probe am Beispiel Multi25 in Gew. %

- Bestätigung des natürlichen Ursprungs des Trägermaterials:

Die mikroskopischen Untersuchungen bestätigten den natürlichen Ursprung des Klinoptiloliths. Die Mineralphasen des Klinoptiloliths, des Cristobalits (Quarz) und des Biotits (Schichtsilikat) wurden in den Proben analysiert. Durch die Weiterverarbeitung traten Verunreinigungen wie Talk im Material auf. Die Hauptaussage der mikroskopischen Untersuchungen ist, dass die zusätzliche Salzbeladung und Hydrophobierung des Materials zu keiner Veränderung der Struktur führten. Im Weiteren konnte festgestellt werden, dass es zur Lösung der Salzsichten durch flüssiges Wasser kam.

- Veränderung der Salzverteilung auf der Oberfläche:

Mit dem REM konnte gezeigt werden, dass es durch die zusätzliche Hydrophobierung zu einer Veränderung bei der Verteilung des Salzes kam. War beim nicht hydrophobierten Material noch eine lokale, großflächige Salzsicht zu erkennen, kam es beim hydrophobierten Material zur nahezu gleichmäßigen Verteilung der einzelnen Salzkörner auf der Oberfläche.

- Reduktion des Porenvolumens:

Die SAXS – Messung zeigte eine Reduktion des Porenvolumens um 35%. Diese geht einher mit der aktiven Oberfläche des Zeoliths und somit auch mit den möglichen

Sorptionseigenschaften, wie z.B. Temperaturhub, Energiespeicherdichte und Nutzbare Wärme des Zeoliths.

### 3.3 Thermochemische Analyse des Speichermaterials

Nach der mikroskopischen Beschreibung des Kompositmaterials wurden die thermochemischen Eigenschaften des Materials untersucht. Zu den wichtigsten Kenndaten für ein thermochemisches Speichermaterial zählen die Wasseraufnahmekapazität, die Energiedichte, die Nutzbare Wärme des Materials und die Zyklenstabilität. Alle Kenndaten wurden für die Kompositmaterialien Multi 5, Multi 10, Multi 15 und Multi 20 mit einer Korngröße von 0,3-1 mm durchgeführt. Für die Beurteilung der gewonnenen Ergebnisse sind die Materialien 13XBF, Mono, Multi 5 S und  $\text{CaCl}_2$  zusätzlich vermessen worden.

#### 3.3.1 Wasseraufnahmekapazität des Kompositmaterials

Für die Bestimmung der Wasseraufnahmekapazität des Kompositmaterials kam es zur Vermessung der massenspezifischen Beladung  $x$  mit Wasser. Durch den zusätzlichen Verfahrensschritt, der Hydrophobierung, kam es zur Veränderung dieser Eigenschaft. Für die Berechnung der Wasseraufnahme wird Formel 3-7 angewendet.

$$x = \frac{m_w - m_{tr}}{m_{tr}} \quad \text{Formel 3-7}$$

Für die Durchführung des Versuches wurden jeweils 3 g des Probenmaterials von 13XBF (hydrophobiert und nicht hydrophobiert), Mono (hydrophobiert und nicht hydrophobiert), Multi (mit unterschiedlichen Salzbeladungen) und 2g reines  $\text{CaCl}_2$  vermessen (Trockenmassen und Feuchtmassen sind im Anhang zu finden). Alle Proben durchliefen während dem Versuch folgende Schritte:

- Trocknung des Materials im Trockenschrank (Heraeus Instruments, vacuotherm) bei  $100^\circ\text{C}$  über 24 Stunden;
- Wägung der Trockenmasse bei Laborbedingungen ( $22^\circ\text{C}$  und 26% rF) mit einer Präzisionswaage (Mettler AT261, Delta Range FACT);
- Befeuchtung der Proben im Klimaschrank (ICH 110, Memmert) bei  $22^\circ\text{C}$  und 55% bzw. 80% rF über zwei Stunden;

- Wasseraufnahmeverhalten durch die Wägung der Probe in regelmäßigen Abständen;

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte für den Versuch bei 80% rF. Die Aufnahmekapazität  $x$  ist über die Zeit dargestellt. Um einen besseren Überblick zu bekommen sind die Standardmaterialien in Abbildung 34 und die Kompositmaterialien bzw. das Salz in Abbildung 35 beschrieben.

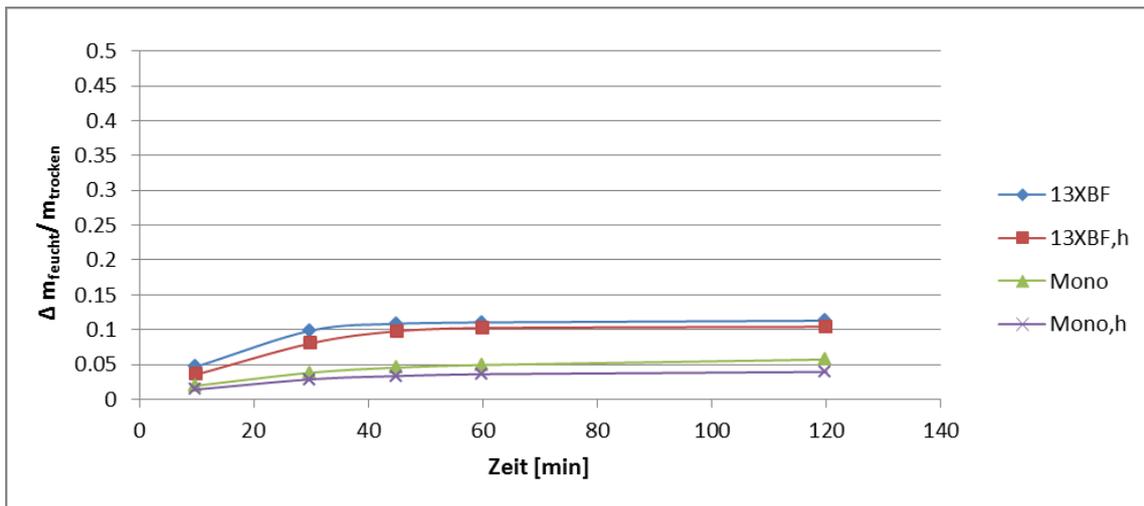


Abbildung 34: Wasseraufnahmekapazität der Standardmaterialien bei 80% RF

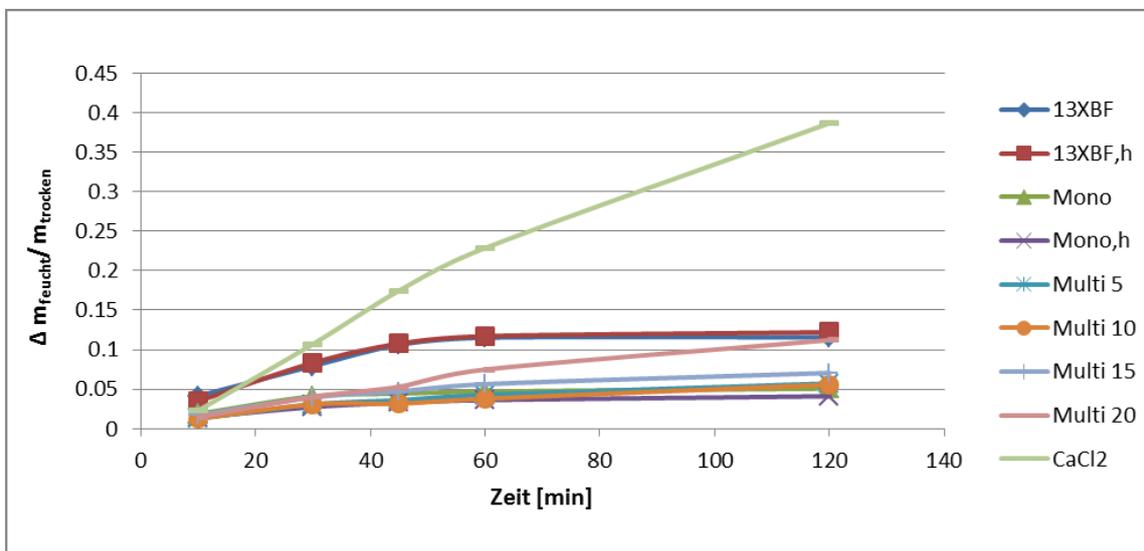


Abbildung 35: Wasseraufnahme der Komposite und von CaCl2 bei 80% RF

In beiden Abbildungen ist klar ersichtlich, dass die zusätzliche Hydrophobierung bereits bei den reinen Sorptionsmaterialien einen Einfluss besitzt. Es kommt zur Senkung der Wasseraufnahmekapazität um 8,37% beim 13XBF und um 45,44% beim Mono. Die

Aufnahmeeigenschaft der Kompositmaterialien weicht von den Standardmaterialien ab. Dies ist vor allem bei einer relativen Feuchte von 80% deutlich zu erkennen. Herkömmliche Sorptionsmaterialien bilden ein Plateau, welches signalisiert, dass keine Wasseraufnahme mehr stattfinden kann und ein Sättigungszustand erreicht ist. Im Gegensatz dazu nehmen die Kompositmaterialien in Abhängigkeit der relative Feuchten und der Salzbeladung unterschiedlich viel Wasser weiter auf. Es kommt zu keinem Sättigungszustand wie bei den Standardmaterialien, sondern zu einem weiteren Anstieg des Wassers über der Zeit im Material. Je nach Beladungsstärke wurde während dem Versuch Lösungsbildung festgestellt. Um einen Vergleich mit reinem  $\text{CaCl}_2$  herzustellen, kam es zur Vermessung des reinen  $\text{CaCl}_2$ .  $\text{CaCl}_2$  besitzt eine nahezu lineare Wasseraufnahme und während der Messung konnte bereits Lösungsbildung des Materials mit der gegebenen Feuchtigkeit beobachtet werden.

Dieses Ergebnis bedeutet für den Einsatz als Speichermaterial in einen Thermochemischen Speicher, dass es wie erwartet zu einer Steigerung der Wasseraufnahmekapazität gegenüber den Standardmaterialien gekommen ist. Sowohl beim Multi 15 als auch beim Multi 20 konnte eine Kapazität von 0,14 g/g verzeichnen werden. Im Vergleich dazu besaß der 13XBF eine Wasseraufnahme von 0,1 g/g und der Mono von 0,05 g/g. Somit konnte eine Steigerung von 0,09 g/g durchschnittlich beim Kompositmaterial gegenüber dem unbehandelten Trägermaterial durch die zusätzliche Imprägnierung erreicht werden.

### **3.3.2 Thermochemischen Eigenschaften des Kompositmaterials**

Im folgenden Kapitel kommt es zur Analyse der thermochemischen Eigenschaften des Kompositmaterials und zur Berechnung der Kennwerte Energiedichte und Nutzbare Wärme. Als Grundlage für die späteren Berechnungen diente die experimentelle Beschreibung des Materials durch den Temperaturverlauf und den Verlauf der Durchbruchkurve der einzelnen Proben.

#### **3.3.2.1 Versuchsstand**

Für die Beschreibung dieser Eigenschaften erfolgte die Errichtung eines Versuchstandes im Labor. Abbildung 36 zeigt diesen und im Anhang ist die detaillierte Übersicht mit Bezeichnungen zu finden.

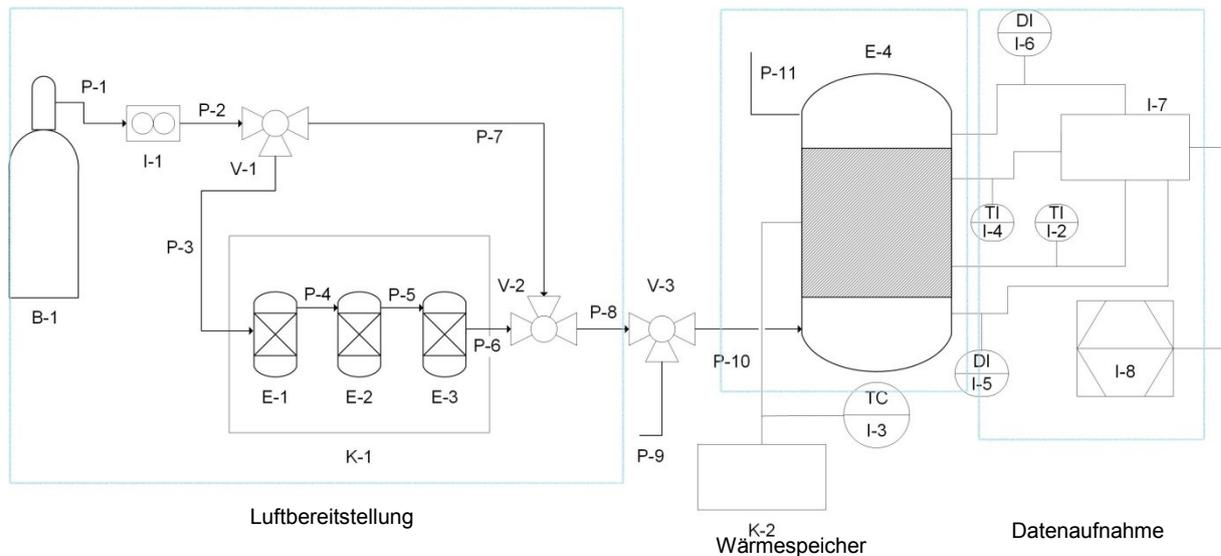


Abbildung 36: Versuchsanlage für die Vermessung der thermochemischen Eigenschaften des Kompositmaterials.

Der abgebildete Aufbau zeigt das System eines offenen Sorptionsspeichers, mit dem man die Wärmeentwicklung des Materials vermessen kann. Die drei Teilbereiche des Laboraufbaus umfassen:

- Luftbereitstellung: Zufuhr und darauffolgende Befeuchtung oder Erwärmung der synthetischen Luft;
- Wärmespeicher: Fassungsvermögen von  $1,60E-04m^3$  mit drei integrierten Temperaturfühlern; Temperatur- und Feuchtesensor am Ein- und Austritt des Speichers zur Luftdetektion;
- Datenaufnahme und Weiterverarbeitung über digitale Schnittstelle (MS-Excel);

Das Kernstück des Aufbaus ist der Speicher, der in Abbildung 37 explizit dargestellt ist. Um mögliche Wärmeverluste über die Reaktorwand zu vermeiden ist der gesamte Reaktor isoliert. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, befinden sich jeweils am Ein- und am Austritt ein Temperatur- und Feuchtesensor, die den Zustand der Luft beschreiben. An drei Positionen sind Temperaturfühler in den Speicher integriert. Der erste und der letzte Fühler beschreiben die Wärmeentwicklung im Material und der mittlere Fühler regelt die zusätzliche Mantelheizung bei der Desorption.

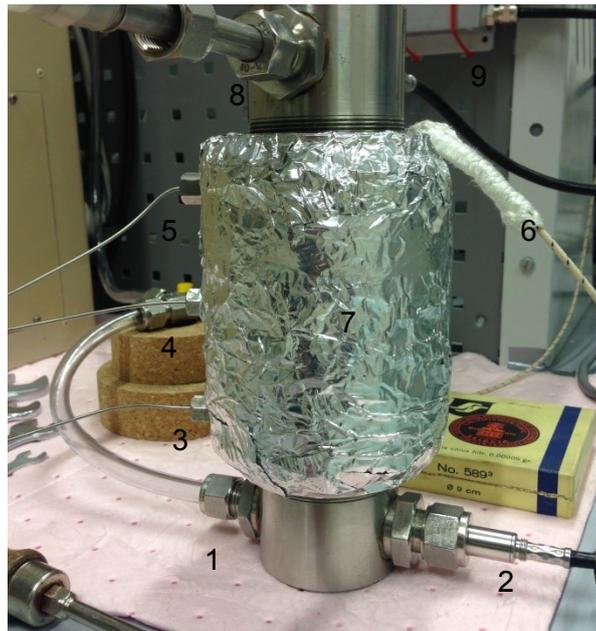


Abbildung 37: Explizite Darstellung des Versuchsreaktors (1: Reaktoreintritt, 2: Temperatur-/ Feuchtigkeitsensor für die eintretende Luft, 3: Temperaturfühler 1, 4: Temperaturfühler 2 (für Heizer), 5: Temperaturfühler 3, 6: Heizspule, 7: Isolation, 8: Reaktoraustritt, 9: Temperatur-/ Feuchtigkeitsensor für die austretende Luft)

### 3.3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Desorption des Materials erfolgte bei 80°C und 0% rF, mit einer darauffolgenden Abkühlzeit von bis zu sieben Stunden auf Raumtemperatur. Im Anschluss startete die Adsorption bei einer relativen Feuchte der Luft von 30%, 55% oder 80% rF und Raumtemperatur. Die Versuchsparameter wurden aus folgenden Gründen gewählt:

- Desorptionstemperatur: Das Material soll künftig als Speichermaterial für einen Überschusswärmespeicher von Solarenergie dienen. Herkömmliche Solaranlagen können Wärme in einen Temperaturbereich von max. 100°C bereitstellen. Die verwendeten 80°C beschreiben somit eine erreichbare Temperatur für Solaranlagen.
- Adsorptionseinstellung: Die Einstellung der relativen Feuchten von 30%, 55% und 80% erfolgten in Anlehnung von bereits bestehenden Arbeiten von Hauer [52] und Mette [27]. Dabei ist 30% rF die Deliqueszenzfeuchte von  $\text{CaCl}_2$  bei 25°C, in Anlehnung an Tabelle 11, bei der die Umwandlung vom festen hin zum flüssigen Zustand stattfindet.

Tabelle 11: Deliqueszenzfeuchte unterschiedlicher Hydratstufen von  $\text{CaCl}_2$  bei ansteigender Temperatur [72]

Deliqueszenzfeuchte der unterschiedlichen Hydratstufen von $\text{CaCl}_2$ in %						
Temperatur [°C]	0	10	20	30	40	50
$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	44,3	39,4	33,3			
$\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$				21,6	18,4	
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$						16,3

$\text{CaCl}_2$  gehört zu der Salzgruppe der niedrig deliqueszierenden Salzen, das beim Sorptionsvorgang den Vorteil hat, dass mehr Wasser aufgenommen werden kann und somit eine höhere Sorptionswärme erreicht wird [45]. Diese Eigenschaft des  $\text{CaCl}_2$  kann auch mit einem erhöhten Temperaturhub während der Adsorption einhergehen. Durch die Wahl der beiden Werte von 55% und 80% rF soll die Abhängigkeit der Wärmeentwicklung und der Höhe des Temperaturhubes, der für den Einsatz essentiell ist, abhängig vom Feuchtegehalt dargestellt werden.

Das abgewogene Material wurde in den Speicher aus Edelstahl gefüllt. Eine Lochplatte und ein Filterpapier garantierten, dass kein Material in den Eintrittsbereich der Luft gelangt und somit die Messung des Feuchte- und Temperaturfühlers beeinflusst. Die Lochplatte und ein Filterpapier begrenzten ebenfalls das Festbett nach oben. Der Filter verhinderte den Austrag des Feinmaterials aus dem Speicher.

Der Sorptionsversuch startet nach Befüllung des Materials mit der Desorption. Hierfür strömte synthetische Luft mit einer Geschwindigkeit von 8 l/min aus der Vorratsflasche. Diese wurde mit einem Heizschlauch auf 80°C erwärmt. Parallel kam es zur Beheizung des Stahlmantels auf ebenfalls 80°C. Nachteilig bei der Konstruktion war der Weg vom Heizschlauch zum Eintritt in den Speicher. Hier kühlte die Luft erneut ab. Der Temperatur- und Feuchtesensor am Eintritt des Speichers detektierte im Durchschnitt eine Eintrittstemperatur der Luft von 72°C [47]. Dieser Einfluss betraf aber nur die erste Schicht des Materials. Dieser Effekt war durch die zusätzliche Mantelheizung sehr gering und bereits am ersten Temperaturfühler besaß das Material die geforderten 80°C. Die Eintrittsfeuchte der Luft lag im Durchschnitt in allen Versuchen bei 0% rF (Messfehler Feuchte: Sensor 1 0,22% und Sensor 2 0,07%). Die Dauer der Desorption war von dem Feuchtegrad des

Materials abhängig. Der Abbruch des Ausheizvorganges erfolgte erst, wenn der Feuchte- und Temperatursensor am Austritt eine Feuchtigkeit von Durchschnittlich <0,1% rF detektierten.

Die Abkühlung des Materials dauerte je nach Material bis zu sieben Stunden. Um den Einfluss der Umgebungsfeuchte auszuschließen, wurde der Reaktor am Eintritt und Austritt verschlossen. Nach Erreichen von 22-25°C konnte der Abkühlvorgang als beendet angesehen werden. Dieser Bereich von 3 K entstand aufgrund der Wetterverhältnisse und den einhergehenden Raumheizverhalten im Labor.

Die Einstellung der relativen Feuchte in der Luft erfolgte über die Taupunkttemperatur, bei der es zur Sättigung der Luft mit Wasser kommt [42], [73].

$$f = \frac{e}{e_s} = \frac{m_W}{m_{W,S}} \quad \text{Formel 3-8}$$

$$e_s(T) = 6,1 * 10^{\frac{7,45 * T}{235 + T}} \quad \text{Formel 3-9}$$

Realisiert wurde diese über einen Thermostat, in dem sich drei Waschflaschen mit je 100 ml deionisierten Wasser befanden. Die Einstellung der gewünschte Feuchtigkeit in der Luft erfolgte je nach Temperatur des Thermoöls (Anhang: 7.2.2). Die Feuchtigkeit betrug während der Versuche genau 31%, 57% und 83% rF und benötigten für die Einstellung ca. 20 min. Ein Dreiwegeventil leitete die Luft während der Einstellung gegen Atmosphäre und beim Erreichen der Zielfeuchtigkeit in den Speicher.

Die Adsorption startete beim Erreichen der Raumtemperatur des Materials im Speicher. Je nach Material und Feuchtigkeit benötigte die Adsorption unterschiedlich lange. Der sogenannte Durchbruch kennzeichnete das Ende der Reaktion. Dies bedeutet, dass das Material keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen kann und die Feuchtigkeit der Luft am Eintritt und am Austritt ident sind. Nach jedem Versuch wurde das Kompositmaterial gewechselt, um den Einfluss des vorhergegangenen Versuches auszuschließen. Beim 13XBF und beim Mono war dieses nicht notwendig, da durch die Abwesenheit des Salzes kein weiterer Einfluss gegeben war. In einer weiteren Versuchsreihe kam es zur Durchführung von Zyklenversuchen. Hier kam es ebenfalls nicht zum Wechsel des Materials, da der Einfluss des vorhergegangenen Zyklus von großem Interesse war.

In Tabelle 12 sind die Materialien sowie die dazugehörigen Feuchten der durchgeführten Versuche aufgelistet.

Tabelle 12: Probenliste für Sorptionsversuche

Probenliste	Relative Feuchte		
<b>13 XBF</b>	30%	55%	80%
<b>13 XBF, h</b>	30%	55%	80%
<b>Mono</b>	30%	55%	80%
<b>Mono, h</b>	30%	55%	80%
<b>Multi 5</b>	30%	55%	80%
<b>Multi 10</b>	30%	55%	80%
<b>Multi 15</b>	30%	55%	80%
<b>Multi 20</b>	30%	55%	80%
<b>Multi 5S</b>	30%		80%
<b>Zyklen</b>	Multi 5 30 % 3 Zyklen		

### 3.3.2.3 Temperaturverlauf unterschiedlicher Adsorbentien über die Zeit

Im Folgenden kommt es zur Darstellung der Temperaturverläufe bei der Adsorption der einzelnen Adsorbentien über die Zeit. Der daraus resultierende maximale Temperaturhub und der nachfolgende Temperaturverlauf bei der Abkühlung sind für die Beurteilung des Speichermaterials ausschlaggebend.

Die Diagramme sind folgendermaßen zu interpretieren: Die x-Achse stellt die Zeit in einem 20 Minuten Zeitabschnitt dar. Die primäre y-Achse beschreibt die Temperaturveränderung in Grad Celsius (°C) und die sekundäre y-Achse die Veränderung der relativen Feuchte in Prozent (%) am Austritt des Reaktors.

### 3.3.2.4 Ergebnisse und Gegenüberstellung der einzelnen Versuche

Die Temperaturprofile während der Adsorption können in zwei Bereiche unterteilt werden. Zuerst erfolgt die exotherme Adsorptionsreaktion. Nach Erreichen des Temperaturmaximums kommt es erneut zur Abkühlung des Materials. Die Durchbruchkurve stellt die Veränderung der Feuchtigkeit in der Luft am Austritt des Reaktors dar.

- **Vergleich Mono und 13 XBF**

Abbildung 38 zeigt den Temperaturverlauf sowie die Durchbruchkurve der unbehandelten Sorptionsmaterialien Mono und 13 XBF bei 80 % rF. Der Temperaturverlauf ist mit der durchgezogenen Kennlinie und das Verhalten der relativen Feuchte mit der gepunkteten Kennlinie dargestellt.

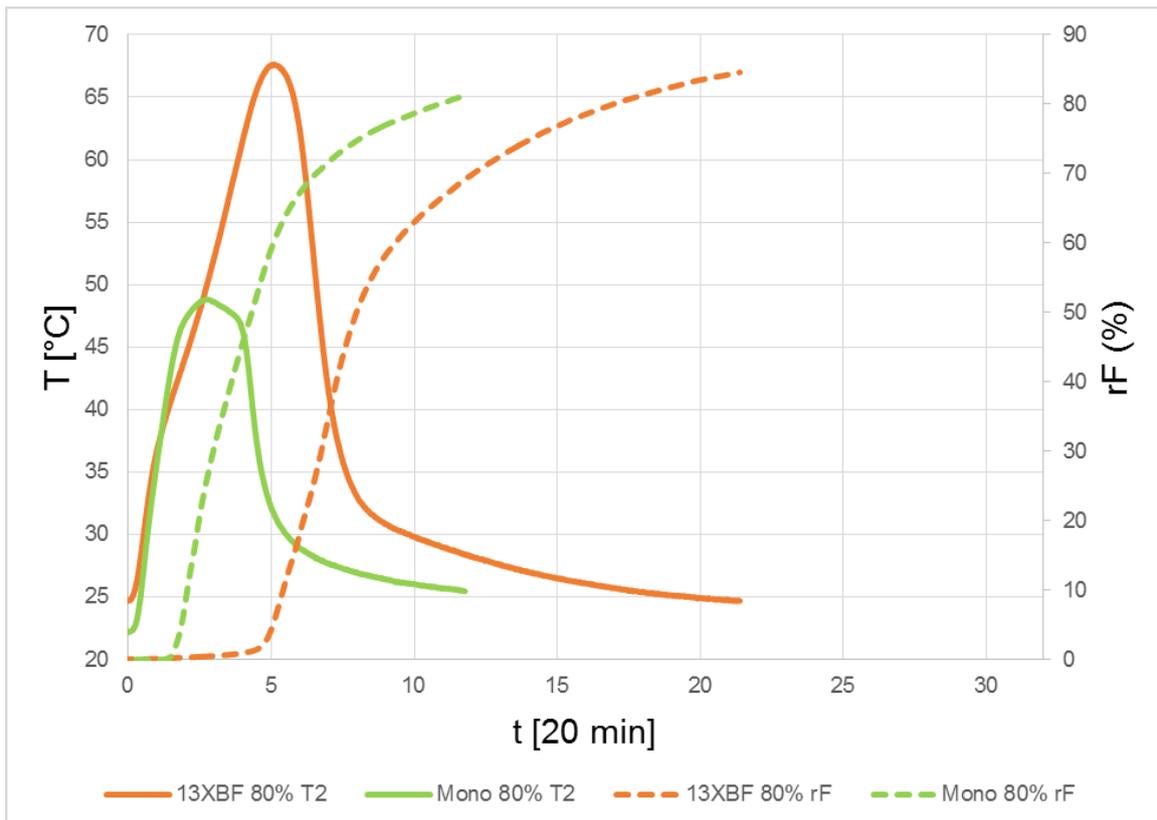


Abbildung 38: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil der unbehandelten Sorptionsmaterialien Mono und 13 XBF

Der Unterschied zwischen den beiden Materialien beim Temperaturhub ist deutlich zu erkennen. Das synthetische Sorptionsmaterial 13 XBF besitzt einen um fast 20 K höheren Temperaturhub als der natürliche Klinoptilolith. Der höhere Temperaturhub des synthetischen Zeoliths ist mit dem regelmäßigeren Aufbau und seiner Reinheit zu erklären. Der Durchbruch der Feuchtigkeit startet beim Mono bereits nach einer Stunde, der des 13 XBF erst nach fünf Stunden. Der weitere Verlauf ist stark ansteigend und erreicht nach kurzer Zeit ein Maximum, welcher den Durchbruch des Materials charakterisiert. Beide Feuchtigkeitsprofile decken sich mit dem in der Literatur beschriebenen Verhalten eines Zeoliths während der Adsorption.

- **Vergleich des unbehandelten Sorptionsmaterials Mono und des Kompositmaterials Multi 20**

In Abbildung 39 kommt es zur Gegenüberstellung des unbehandelten Klinoptiloliths und dem Kompositmaterial Multi 20. Wie im Diagramm zu erkennen ist, weicht der Temperaturverlauf des Kompositmaterials stark vom unbehandelten Material ab. Der maximale Temperaturhub beim Multi 20 liegt knapp unter 40 °C und ist somit um fast 10 K geringer als beim Mono. Vergleicht man dieses Diagramm nun mit dem Abbildung 38 fehlt dem Kompositmaterial ca. 30 K auf den maximalen Temperaturhub des 13 XBF. Das Abkühlverhalten des Kompositmaterials weicht massiv von dem des unbehandelten Materials ab. Der Klinoptilolith zeigt einen rasanten Abfall der Temperatur, im Vergleich dazu ist das Abkühlverhalten beim Multi 20 langsamer und bildet beim Erreichen von ca. 32,5 °C ein Plateau aus und fällt erst nach Stunden auf die Ausgangstemperatur ab. Neben dem Temperaturprofil verändert sich auch das Feuchtigkeitsprofil enorm. Nach einem steilen Anstieg bis zum Erreichen der Maximaltemperatur verläuft das Feuchteprofil viel flacher im Vergleich zum Feuchtigkeitsprofil des Monos. Somit konnte auch kein direkter Durchbruch beim Kompositmaterial wie beim Mono detektiert werden. Dies bedeutet, dass das Material weiterhin Feuchtigkeit aufnehmen kann.

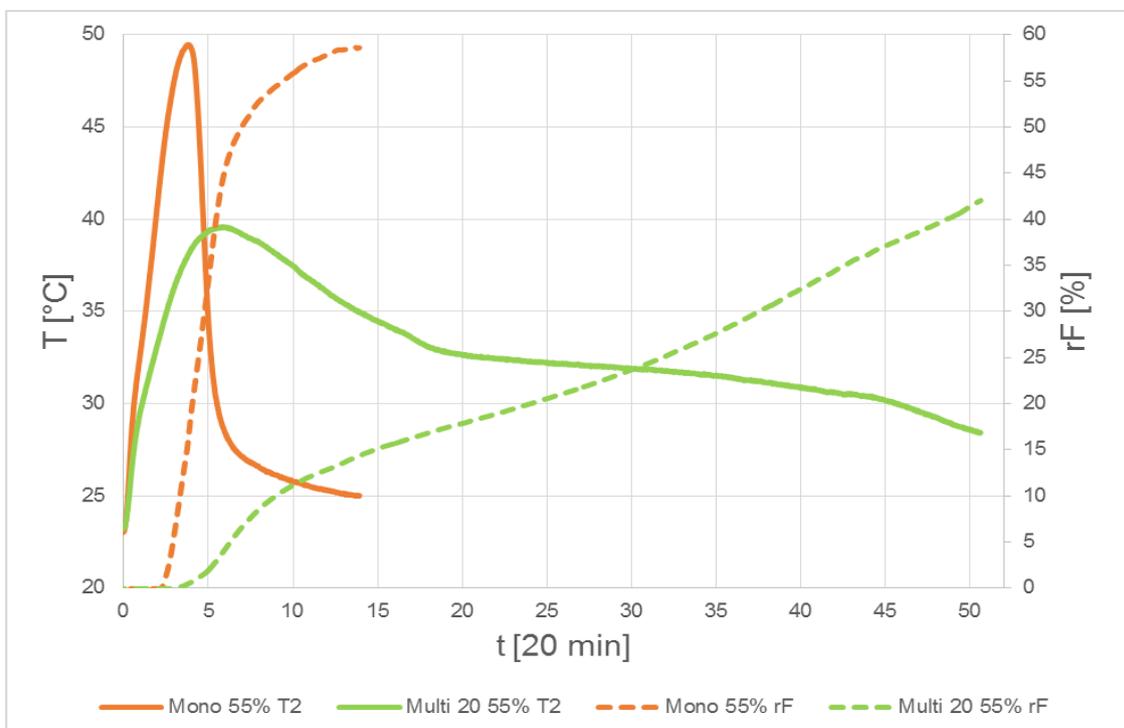


Abbildung 39: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil des unbehandelten Sorptionsmaterials Mono und des Kompositmaterials Multi 20 bei 55 % rF

• **Vergleich der unterschiedlichen Kompositmaterialien Multi 5 und Multi 20**

Nach der Gegenüberstellung des unbehandelten Klinoptiloliths und dem Kompositmaterial Multi 20, kommt es zur Beschreibung der veränderten Verläufe aufgrund der steigenden Salzbeladung des Kompositmaterials. Abbildung 40 und Abbildung 41 stellen die Temperatur- und Feuchtigkeitsprofile der Kompositmaterialien Multi 5 und Multi 20 dar.

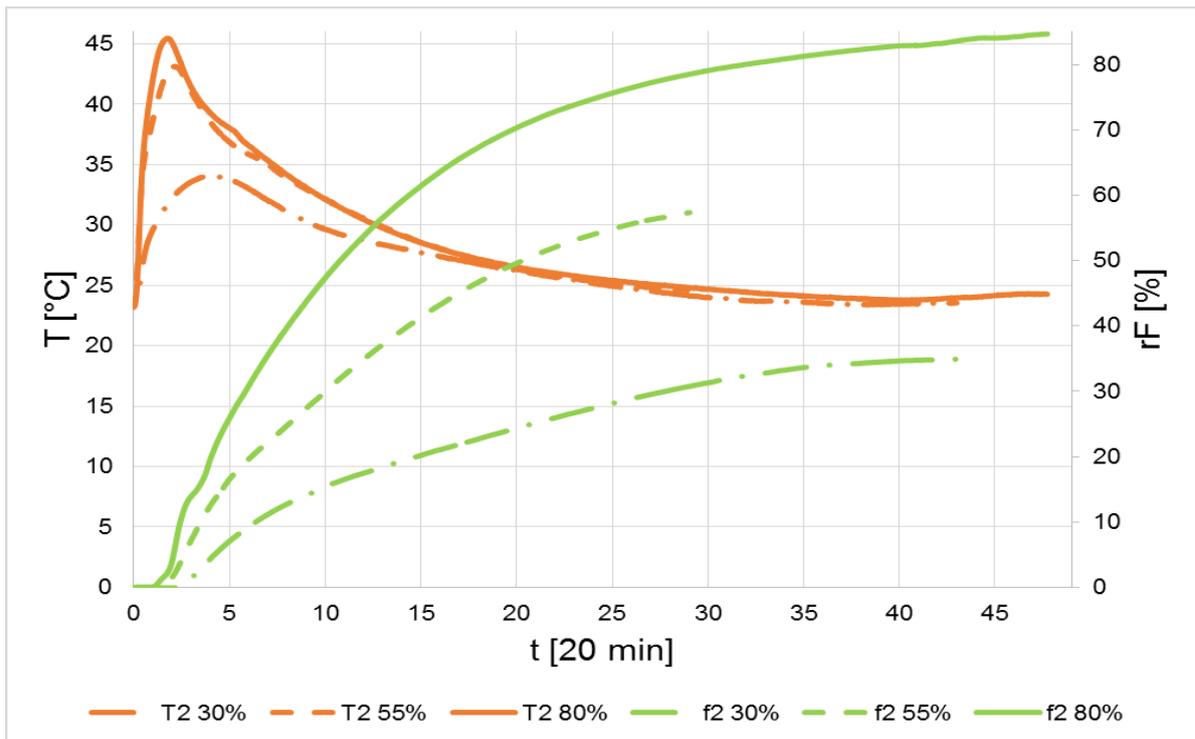


Abbildung 40: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil des Kompositmaterials Multi 5 bei unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 55%, 80%)

Bei 80% rF besitzt das Kompositmaterial Multi 5 einen Temperaturhub von 22,3 K und einen relativ raschen Abfall nach dem Erreichen der Maximaltemperatur. Vergleicht man das Temperaturprofil des Materials mit einer relativen Feuchte von 80% mit den 30 %, ist ein komplett veränderter Verlauf zu erkennen. Der Temperaturhub bei 30 % rF beträgt gerade einmal 8,5 K und der Abfall ist flacher als bei den beiden anderen Versuchen. Alle Versuche bilden im Vergleich zum Versuch des Kompositmaterials Multi 20 kein Plateau während der Abkühlung aus. Die Durchbruchkurven aller drei Versuche erreichen den Durchbruch nach einer (angemessen) Zeit von ungefähr 800 min (ca. 13,3 Stunden).

Beim Kompositmaterial Multi 20 haben sich die Verläufe verändert. Der Temperaturhub beträgt bei 80% rF maximal 17,7 K, jedoch sinkt dieser bei Reduktion der relativen Feuchte.

Neben dem sinkenden Temperaturhub kommt es zur Veränderung der Temperatur- und Feuchtigkeitsprofile. Nach Überschreiten der Maximaltemperatur kommt es zum langsamen Abfall der Temperatur und zur Ausbildung eines Plateaus. Bei der Betrachtung der Feuchtigkeitsprofile ist ein steiler Anstieg zu Beginn des Durchbruchs zu erkennen. Nach Erreichen der Maximaltemperatur wird der Verlauf der Feuchtigkeit flacher. Ist auch das Plateau des Temperaturprofils überschritten, verläuft das Feuchtigkeitsprofil wieder steiler. Es ist festzuhalten, dass keiner der drei Proben den Durchbruch innerhalb von 1000 min (16,67 Stunden) schafft.

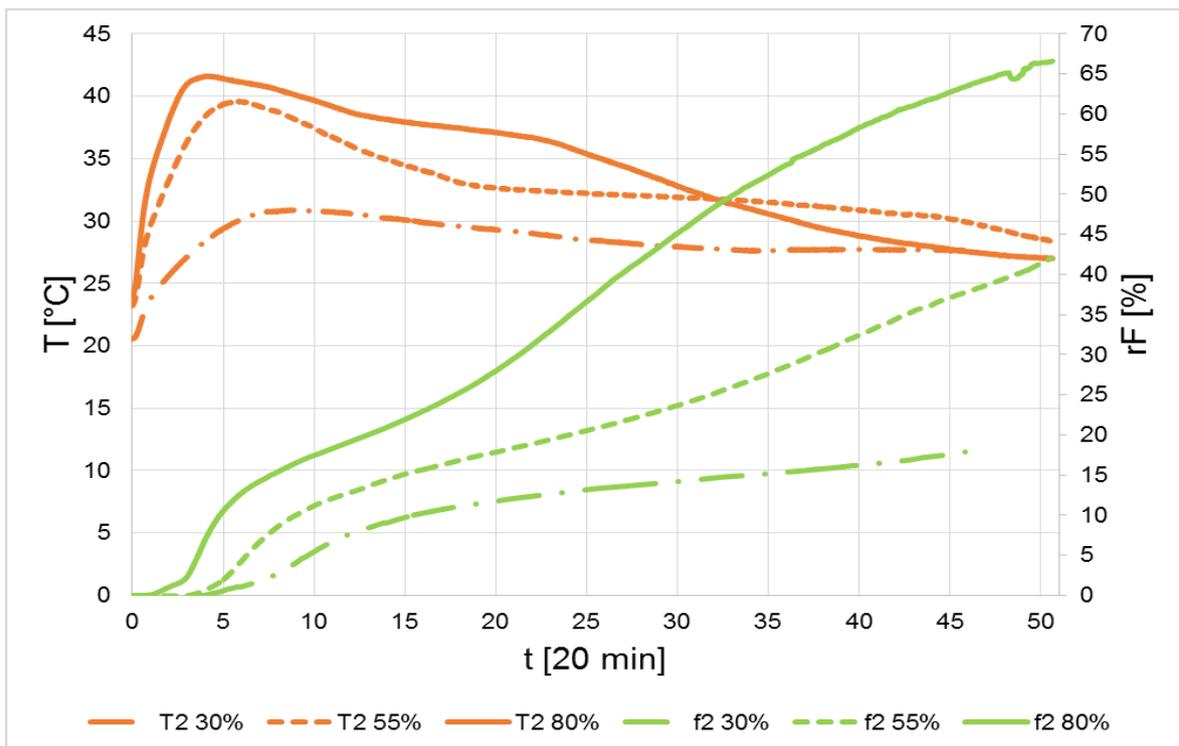


Abbildung 41: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil des Kompositmaterials Multi 20 bei unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 55%, 80%)

Vergleicht man nun beide Kompositmaterialien miteinander, ist der Einfluss der Beladungsstärke deutlich zu sehen. Das Kompositmaterial Multi 5 beschreibt noch einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf als das unbehandelte Material Mono. Ebenfalls kann bei den Feuchtigkeitsprofilen der Durchbruch des Materials detektiert werden. Im Vergleich dazu ist dies beim Kompositmaterial Multi 20 nicht der Fall. Im Weiteren kommt es auch zur Reduktion des maximalen Temperaturhubes. Im Allgemeinen steht das gesamte Temperaturprofil im starken Zusammenhang mit der gewählten relativen Feuchte während der Versuche. Zu Beginn der Reaktion kommt es zur Erhöhung der Feuchtigkeit in guter Annäherung zum Mono. In dieser Phase erreichen beide Materialien (Mono und Multi) den

maximalen Temperaturwert. Nach Erreichen von diesem verändert sich das Verhalten der Feuchtigkeit des Kompositmaterials. Der Verlauf wird während des ersten Temperaturabfalles und dem Halten der Temperatur flacher. Nach erneutem Abfall der Temperatur bis auf Raumtemperatur steigt das Profil der Feuchtigkeit an. Jedoch wird beim Kompositmaterial mit hoher Salzbeladung kein direkter Durchbruch der Feuchtigkeit, wie es bei einem Sorptionsmaterial zu erwarten ist, detektiert. Dies bedeutet, dass das Material auch weiterhin noch Feuchtigkeit aufnehmen kann. Diese zusätzliche Aufnahme an Feuchtigkeit kann durch die Hydrolyseeigenschaften des Salzes erklärt werden (vgl. 3.3.1). Das Kompositmaterial nimmt so lange Feuchtigkeit auf, bis der Gleichgewichtszustand zwischen Salz und Feuchtigkeit erreicht ist. Dies bedeutet aber, dass das Salz in Lösung geht und Salzlösung gebildet wird. Wie in Abbildung 42 zu sehen ist, kommt es an der Reaktorwand zur Anlagerung des beladenen Kompositmaterial beim Multi 5 und 80% rF.



Abbildung 42: Das Kompositmaterial Multi 5 beim Versuch mit 80% rF zeigt Anlagerungen an der Reaktorwand.

- **Einfluss der Hydrophobierung auf das Temperaturprofil**

In Abbildung 43 soll der Einfluss der Hydrophobierung untersucht werden. Es kommt zur Gegenüberstellung der Proben Mono, Multi 5 und Multi 5 S. Auffällig ist der Verlauf des Multi 5 S, der einen höheren Temperaturhub besitzt als der hydrophobierte Multi 5 und auch der Mono.

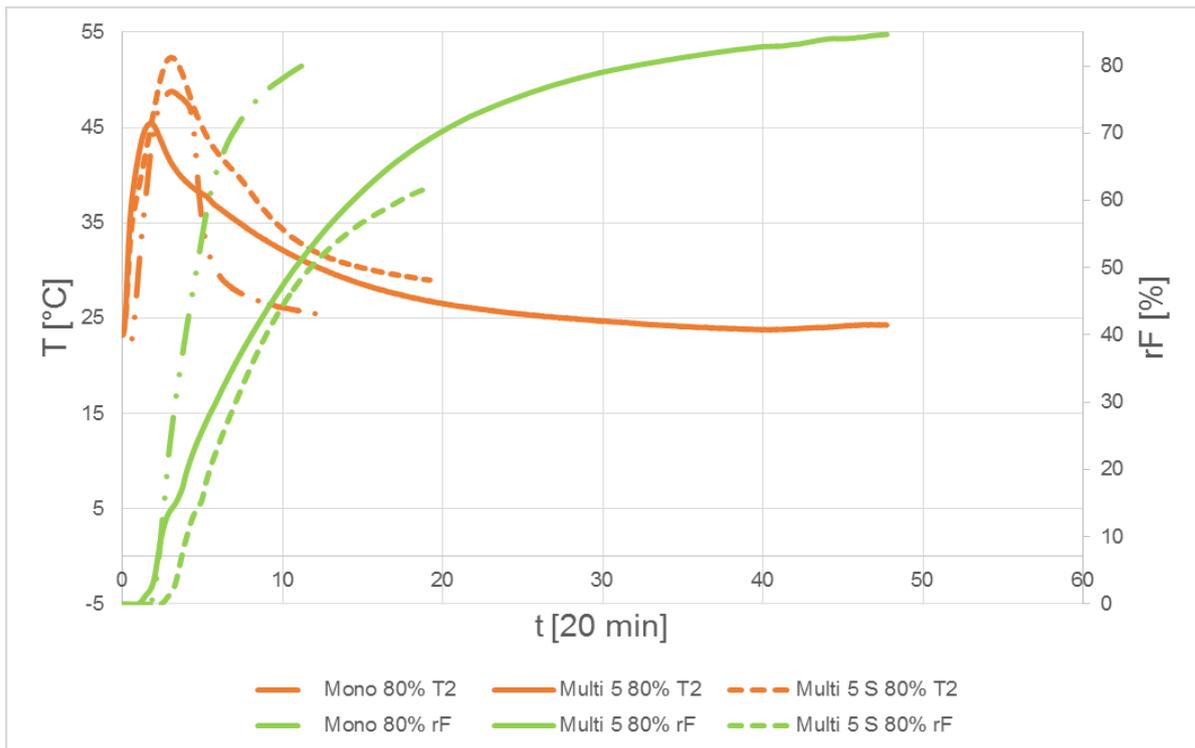


Abbildung 43: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil der Materialien Mono, Multi 5 und Multi 5 S bei einer relativen Feuchte von 80%

Bei der Betrachtung des Feuchtigkeitsprofils des Multi 5 S kommt es zuerst zum steilen Anstieg, danach zu einem Knick und schließlich zeigt das Feuchtigkeitsprofil einen ähnlichen Trend wie das des Multi 5. Der Durchbruch der Feuchtigkeit wird auch beim Multi 5 S erreicht. Somit konnte gezeigt werden, dass die Hydrophobierung einen immensen Einfluss auf die Sorptionseigenschaften besitzt.

- **Vergleich der Temperaturhübe der unterschiedlichen Materialien**

Für eine bessere Gegenüberstellung sind in den folgenden Abbildungen Säulendiagramme dargestellt, die den maximalen Temperaturhub der einzelnen Materialien beinhalten. Der Temperaturhub steht in starker Verbindung zur zugeführten Feuchtigkeit. Je mehr Feuchtigkeit zugeführt wird desto höher ist der Temperaturhub. In Abbildung 44 sind die Temperaturhübe der Standardmaterialien und auch der hydrophobierten Standardmaterialien gezeigt.

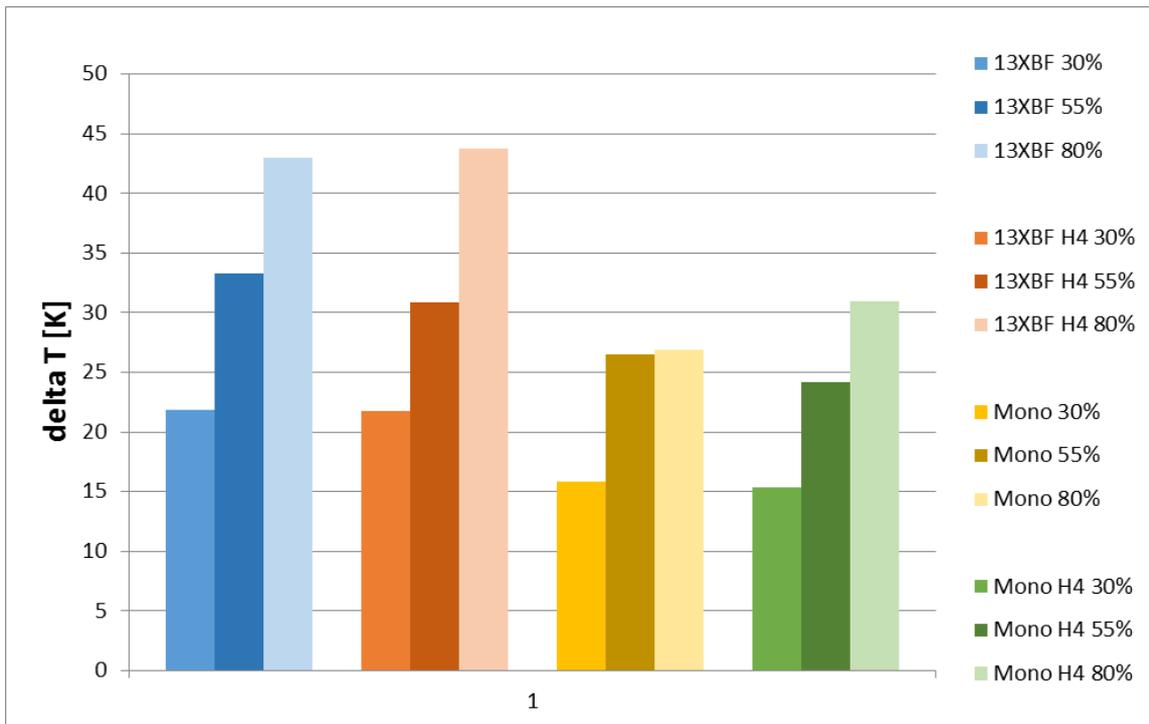


Abbildung 44: Temperaturhub der Standardmaterialien bei den unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 55%, 80%)

Der Temperaturhub beim 13 XBF bei 80% rF beträgt ca. 43 K. Vergleicht man diese Temperaturhübe mit den hydrophobierten 13 XBF ist kaum eine Veränderung des maximalen Temperaturanstieges zu detektieren. Beim unbehandelten Klinoptilolithen ist sehr wohl ein Einfluss durch die Hydrophobierung zu erkennen. Der Temperaturhub des unbehandelten Klinoptiloliths liegt bei 80% rF bei ca. 26 K. Im Vergleich dazu schafft der hydrophobierte Klinoptilolith einen Temperaturhub von 31 K. Durch die Hydrophobierung konnte eine Steigerung des Temperaturhubes von 5 K erreicht werden.

Vergleicht man nun Abbildung 45 mit der vorhergegangenen Abbildung können fallende Temperaturhübe der Kompositmaterialien bei steigender Salzbeladung identifiziert werden. Dieses Phänomen steht im Widerspruch zu den aktuellen Studien und wissenschaftlichen Publikationen. Laut Literatur und auch, wie durch den durchgeführten Versuch mit dem nicht hydrophobierten Kompositmaterial Multi 5 S bestätigt wurde, würde ein Anstieg des Temperaturhubes erwartet.

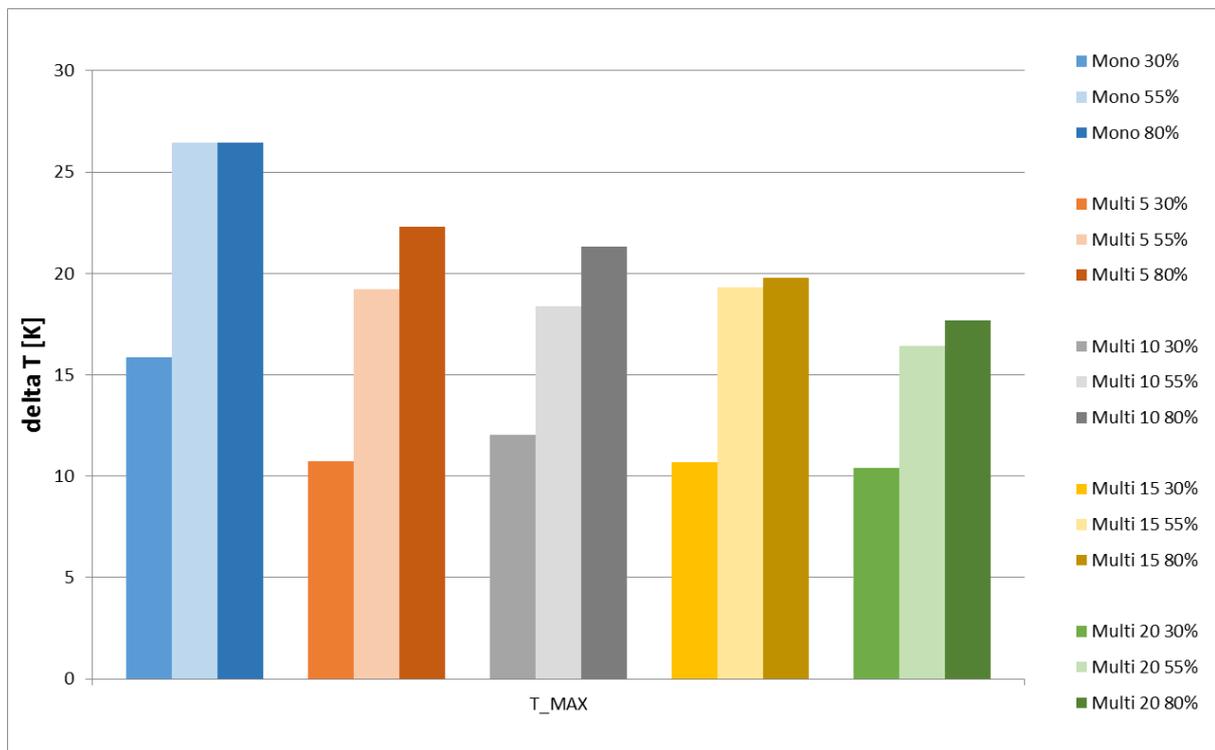


Abbildung 45: Temperaturhub der Kompositmaterialien mit steigender Salzbeladung bei den unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 55%, 80%)

Im nächsten Abbildung 46 kommt es zur Gegenüberstellung des unbehandelten Klinoptilolithen (Mono) und den beiden Kompositmaterialien (Multi 5 und Multi 5 S). Wie bereits bei der Beschreibung des Temperaturverlaufes erwähnt, besitzt der Multi 5 S mit 27 K den höchsten Temperaturhub, gefolgt vom unbehandelten Trägermaterial Mono und dem Kompositmaterial Multi 5. Somit konnte gezeigt werden, dass das nicht hydrophobierte Material Multi 5 S einen höheren Temperaturhub bei diesem Versuchsaufbau besitzt als das hydrophobierte Kompositmaterial Multi 5 bei einer relativen Feuchte von 30% und 80%.

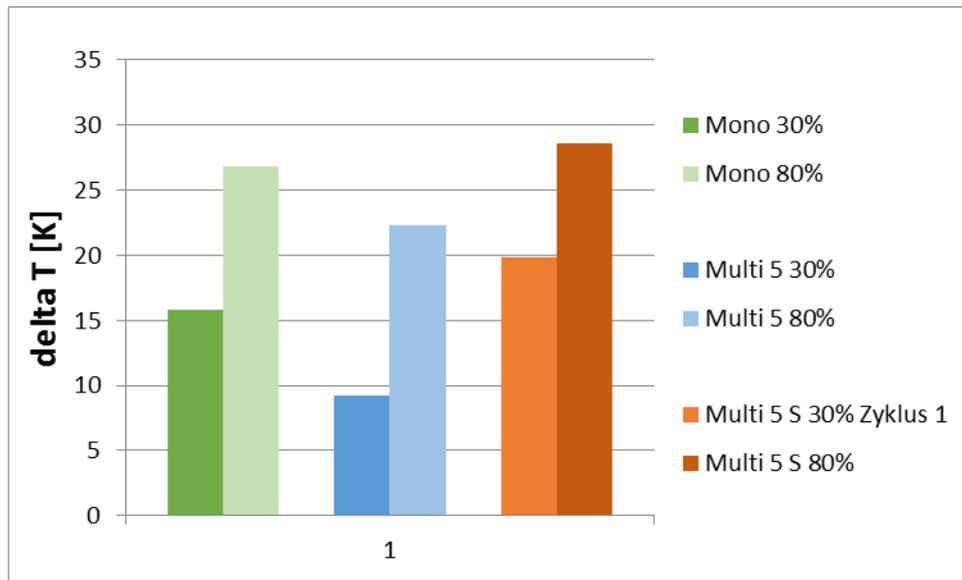


Abbildung 46: Temperaturhub des unbehandelten Klinoptiloliths (Mono), des Kompositmaterials (Multi 5) und des nicht hydrophobierten Kompositmaterials (Multi 5 S) bei den unterschiedlichen relativen Feuchten (30%, 80%)

- **Zyklusversuch beim Multi 5**

Während der letzten Versuchsreihe kam es zur Untersuchung des zyklischen Verhaltens des Kompositmaterials Multi 5. Nach Beendigung des ersten Sorptionszyklus wurde das Material nicht ausgetauscht, sondern sofort ein neuer Sorptionsvorgang gestartet. Die drei Zyklen wurden bei einer relativen Feuchte von 30% durchgeführt. In Abbildung 47 sind die Temperaturhübe der drei Zyklen und in Abbildung 48 der Temperatur- und Feuchtigkeitsverlauf dargestellt.

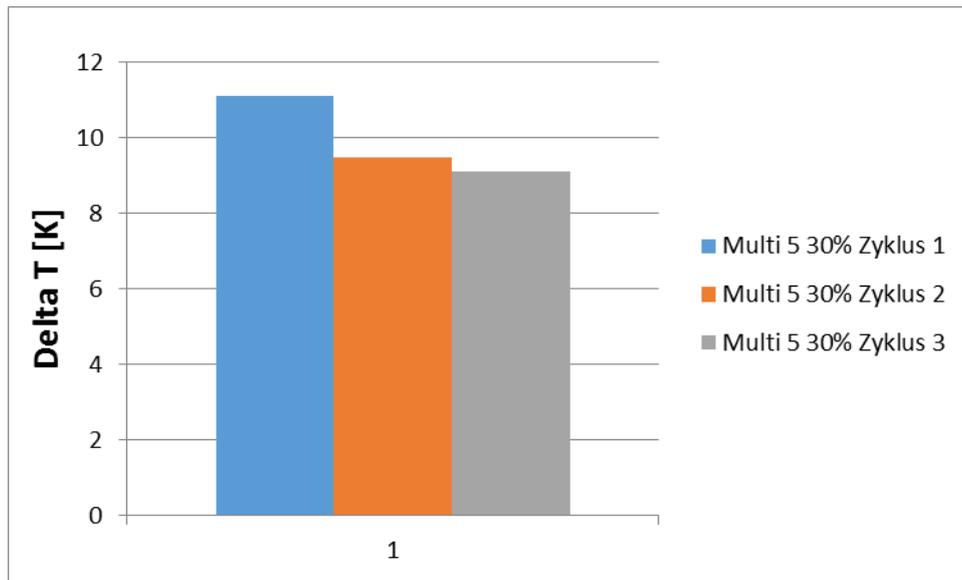


Abbildung 47: Temperaturhub des Kompositmaterials Multi 5 über drei Zyklen bei einer relativen Feuchte von 30%

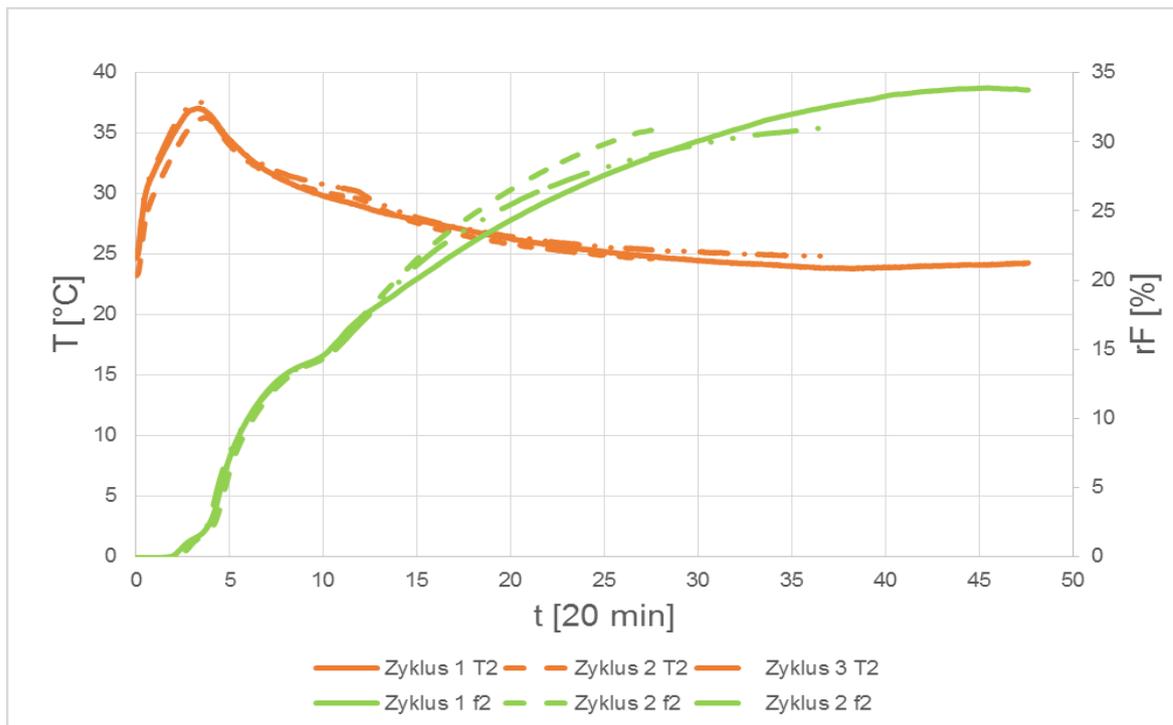


Abbildung 48: Temperaturprofil und Feuchtigkeitsprofil des Kompositmaterials Multi 5 während drei Zyklen bei einer relativen Feuchten von 30%

Der Temperaturhub sinkt kontinuierlich um ca. 1 K mit steigender Zyklenzahl. Obwohl beim Temperaturprofil der Temperaturhub des 3. Versuches höher erscheint, muss die Ausgangstemperatur mitberücksichtigt werden. Die Ausgangstemperatur entspricht beim 3. Versuch nämlich 28,5 °C und ist somit höher als die beiden andere mit ca. 26 °C. Das Verhalten des Feuchtigkeitsprofils wird von Versuch zu Versuch steiler. Behält aber immer noch den Knick während der Abkühlphase des Materials.

Im Allgemeinen verändert sich sowohl das Temperaturprofil als auch das Feuchtigkeitsprofil beim Kompositmaterial gegenüber den Standartmaterialien. Beim Temperaturprofil kommt es noch zu einem steilen Anstieg bis zur Maximaltemperatur, jedoch beschreibt das Profil während der Abkühlung einen flacheren Verlauf. Je nach der Höhe der Salzbeladung kommt es zur Ausbildung eines Plateaus. Auch das Feuchtigkeitsprofil besitzt einen viel flacheren Verlauf, wie das Feuchtigkeitsprofil bei den Standartmaterialien. Als einziges Kompositmaterial schafft der Multi 5 einen Durchbruch. Alle anderen erreichen den Durchbruch nicht.

### 3.3.3 Berechnung der Energiedichte und der Nutzbaren Wärme

Für die Berechnung der Energiedichte und der Nutzbaren Wärme ist jeweils die Temperatur des dritten Temperaturfühlers am Austritt herangezogen worden. Dies war notwendig, da die Luft aufgrund der Größe des Adsorbers nicht die tatsächliche Temperatur des Sorptionsmaterials durch die Lufttemperatur repräsentiert. (Persönliches Gespräch mit Dr. Andreas Hauer 07.12.2015).

Folgende Formeln wurden für die Berechnung der Energiedichte (Formel 3-10) und Nutzbare Wärme (Formel 3-11) verwendet.

$$p_Q = \frac{c_{p:Luft} \cdot m_{Luft}}{V_{sorb}} \sum_{i=0}^n \Delta T_{m,i} \Delta t_i \quad \text{Formel 3-10}$$

$$Q_{Nutz} = \frac{c_{p:Luft} \cdot m_{Luft}}{V_{sorb}} \sum_{i=0}^n \Delta T_{m,Nutz,i} \Delta t_i \quad \text{Formel 3-11}$$

Tabelle 13: Parameter für die Berechnung der Energiedichte und Nutzbaren Wärme [47]

$c_{p;Luft}$	1007 [J/(kg*K)]
$\rho_{Luft}$	1,18 [kg/ m <sup>3</sup> ]
$d_b$	4,3 [cm]
$h_b$	11 [cm]
$V_{Sorb}$	1,60 E-04 [m <sup>3</sup> ]
$V_{Luft}$	8 [l/min]
$m_{Luft}$	1,57E-04 [kg/s]

Die Berechnungen basieren auf den experimentellen Ergebnissen. Die folgende Tabelle 14 gibt einen Überblick über die berechneten Werte.

Tabelle 14: Berechnete Energiedichten und nutzbaren Wärmern der unterschiedlichen Materialien [47]

Material	13 XBF			13 XBF H4		
rF [%]	30	55	80	30	55	80
$\rho_Q$ [MJm <sup>-3</sup> ]	227,55	282,19	274,71	292,23	285,08	305,48
$Q_{use}$ [MJm <sup>-3</sup> ]	27,92	72,64	106,27	24,14	41070	115,24
Material	Mono			Mono H4		
rF [%]	30	55	80	30	55	80
$\rho_Q$ [MJm <sup>-3</sup> ]	108,73	139,48	151,67	95,62	128,78	105,03
$Q_{use}$ [MJm <sup>-3</sup> ]	0,00	20,96	24,52	0,00	7,78	23,10
Material	Multi 5			Multi 10		
rF [%]	30	55	80	30	55	80
$\rho_Q$ [MJm <sup>-3</sup> ]	160,92	223,70	282,60	341,64	441,07	461,79
$Q_{use}$ [MJm <sup>-3</sup> ]	0,00	4,93	10,04	0,00	0,24	8,43
Material	Multi 15			Multi 20		
rF [%]	30	55	80	30	55	80
$\rho_Q$ [MJm <sup>-3</sup> ]	356,27	571,08	613,79	439,64	579,89	607,94
$Q_{use}$ [MJm <sup>-3</sup> ]	0,00	1,80	3,64	0,00	0,00	7,66
Material	Multi 5 S					
rF [%]	30	55	80			
$\rho_Q$ [MJm <sup>-3</sup> ]	184,05	n.b.	158,56			
$Q_{use}$ [MJm <sup>-3</sup> ]	0,00	n.b.	43,32			
Material	Multi 5 / 30% rF			Multi 5 S / 30 % rF		
Zyklus	1	2	3	1	2	
$\rho_Q$ [MJm <sup>-3</sup> ]	143,86	180,49	152,91	184,08	165,33	
$Q_{use}$ [MJm <sup>-3</sup> ]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Darauffolgend sind alle Ergebnisse in Diagrammen gegenübergestellt um eine verbesserte Übersicht zu erhalten. Abbildung 49, Abbildung 50 und Abbildung 51 zeigen auf der primären y-Achse die Energiedichte und auf der sekundären y-Achse die Nutzbaren Wärmen; die x-Achse beschreibt die unterschiedlichen Materialien. Vorweg ist zu sagen, dass die Grenze für eine nutzbare Wärme mit 40 °C angenommen wurde.

Die erste Abbildung stellte die Standardmaterialien gegenüber, dann folgen der Mono und der hydrophobierte Mono.

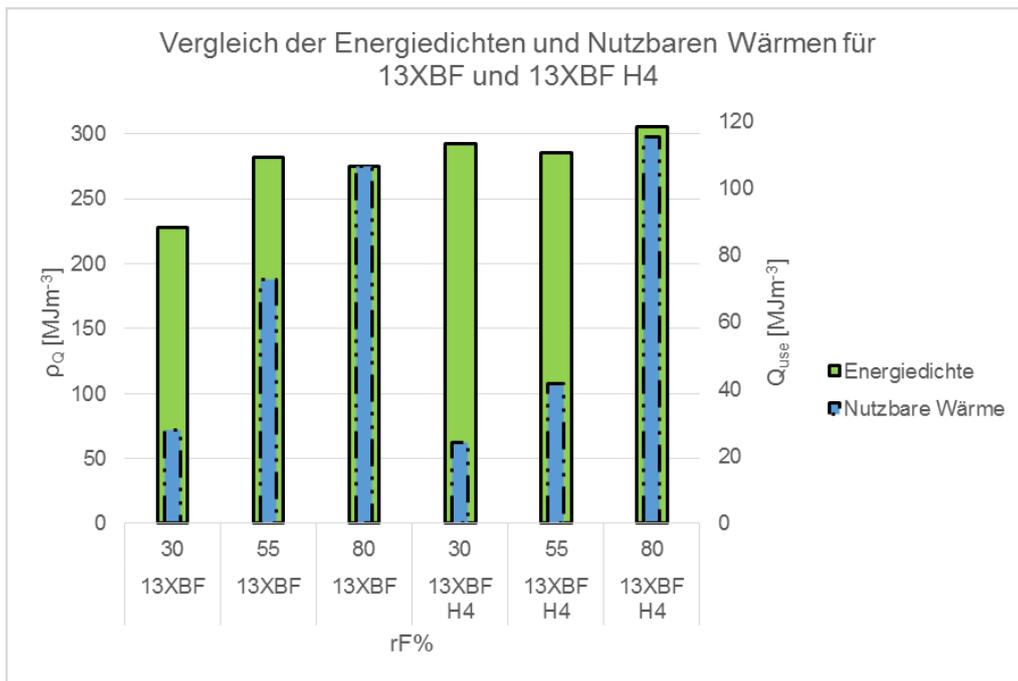


Abbildung 49: Vergleich der Energiedichten und Nutzbaren Wärmen für 13 XBF und 13 XBF H4

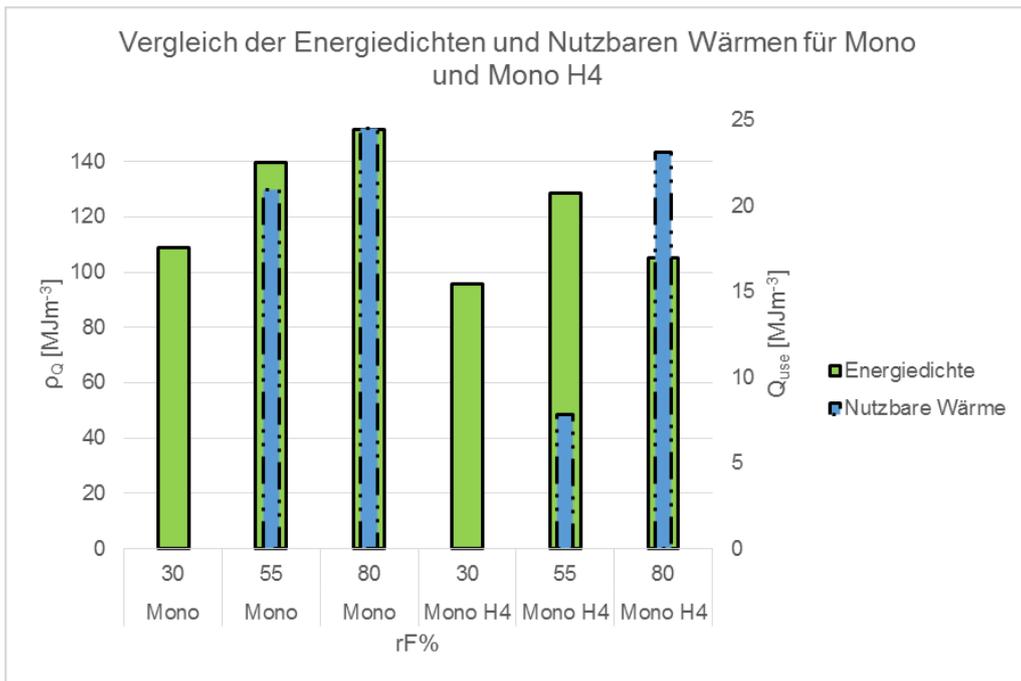


Abbildung 50: Vergleich der Energiedichten und Nutzbaren Wärmen für Mono und Mono H4

Die folgende Abbildung zeigt die Materialien Mono, Multi 5S und Multi 5.

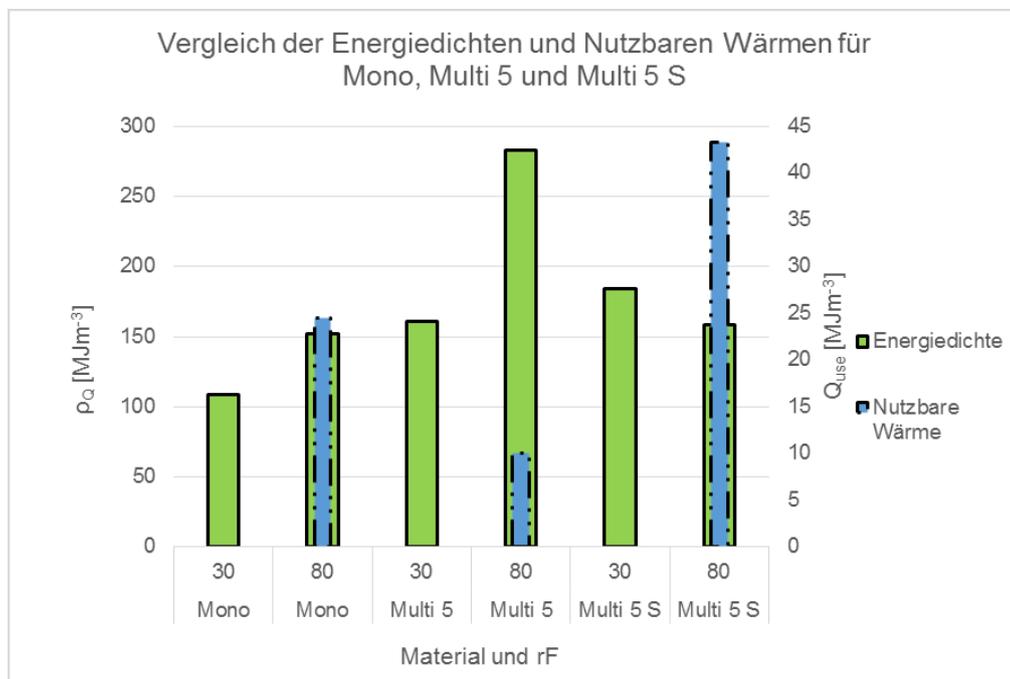


Abbildung 51: Vergleich der Energiedichten und Nutzbaren Wärmen für Mono, Multi 5 und Multi 5S

Bei dieser Gegenüberstellung wird gezeigt, dass sowohl die Energiedichte als auch die Nutzbare Wärme bei 13XBF am höchsten ist. Durch die Hydrophobierung des 13 XBF kann bei der Energiedichte und der Nutzbaren Wärme kein positiver Effekt erreicht werden. Bei der Gegenüberstellung des Mono, Multi 5 und Multi 5S kann beim Multi 5S und 80% rF eine höhere Nutzbare Wärme als bei den beiden anderen Materialien berechnet werden.

Abbildung 52 gibt einen Überblick über die Energiedichten und Nutzbaren Wärme aller Kompositmaterialien Multi 5, Multi 10, Multi 15, Multi 20 und Mono.

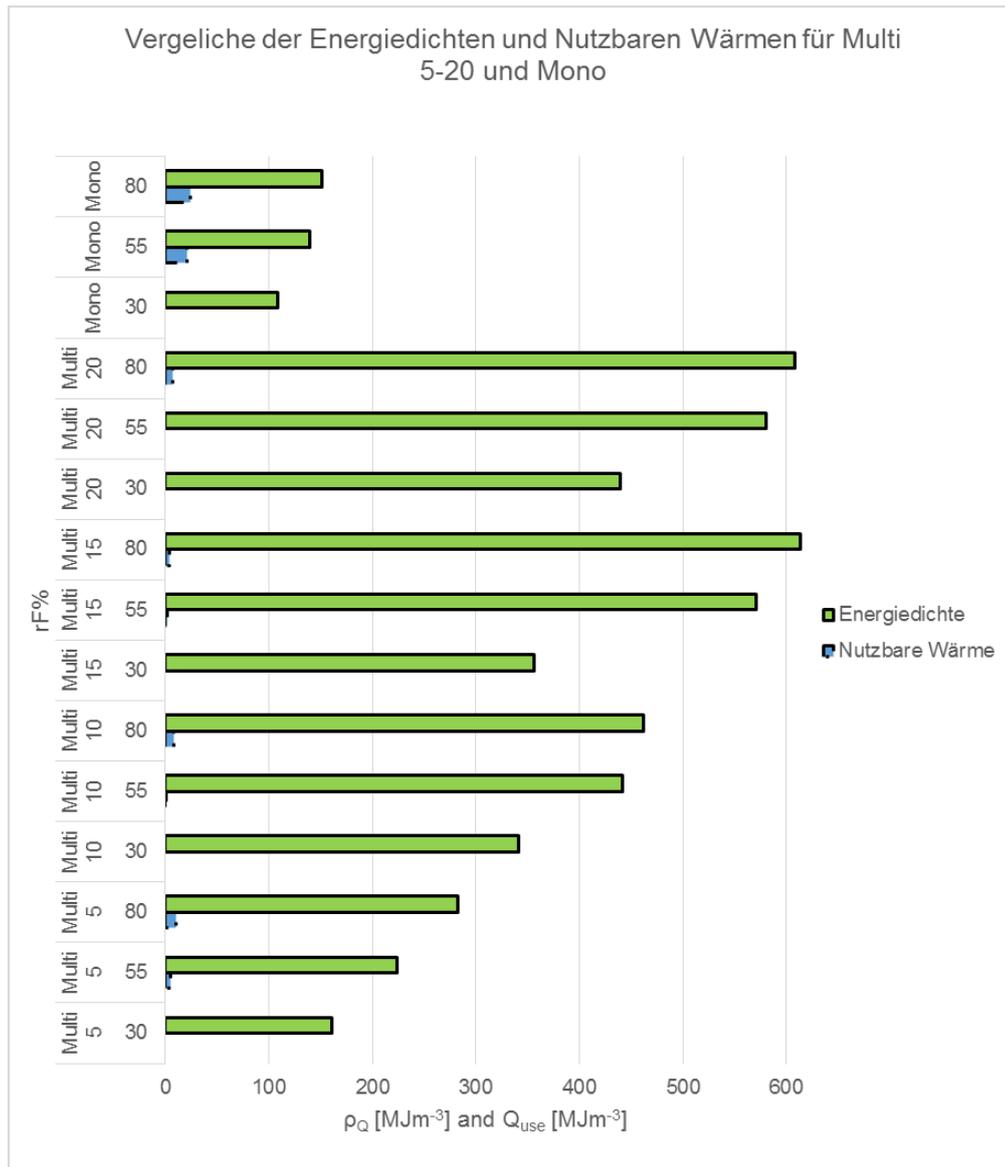


Abbildung 52: Vergleich der Energiedichten und Nutzbaren Wärmen für Multi 5-20 und Mono

Die Energiedichte konnte im Allgemeinen gesteigert werden, so wie zuvor in unterschiedlichen Literaturquellen beschrieben. Diese erhöhte Energiedichte brachte allerdings keine Erhöhung der Nutzbaren Wärme, die für die Verwendung in einem Heizungssystem ausschlaggebend ist. Kein Kompositmaterial konnte die Nutzbare Wärme des unbehandelten Klinoptiloliths Mono übertreffen.

### 3.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Beschreibung der thermochemischen Eigenschaften war im Fokus dieses Abschnittes. Im ersten Teil erfolgte die Untersuchung der Wasseraufnahmekapazität der unterschiedlichen Materialien. Hierauf kam es zur Durchführung der Adsorption-Desorption-Versuche, basierend darauf folgten die Berechnung der Energiespeicherdichten und Nutzbaren Wärme.

- Wasseraufnahmekapazität

Durch die Vermessung der Wasseraufnahmekapazität konnte der Einfluss der Hydrophobierung unter diesem Parameter beschrieben werden. Der zusätzliche Verfahrensschritt verringerte die Kapazität Wasser aufzunehmen beim unbeladenen Material. Die Wasseraufnahme ist für den Einsatz in einem Thermochemischen Speicher essentiell, da die Wasseraufnahme stark mit der Wärmeentwicklung korreliert. Ein signifikantes Problem stellt der anhaltende Anstieg der Wasseraufnahme des Kompositmaterials dar. Dies lässt eine Lösung des  $\text{CaCl}_2$  vom Material vermuten. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde eine Vergleichsmessung mit reinem  $\text{CaCl}_2$  durchgeführt. Der Verlauf der Wasseraufnahme des Kompositmaterials nähert sich dem des reinen  $\text{CaCl}_2$  an. Bei der  $\text{CaCl}_2$  – Probe konnte die Lösungsbildung unter den angeführten Laborbedingungen detektiert werden.

- Einfluss der Hydrophobierung auf den Temperaturhub

Die Hydrophobierung besaß den größten Einfluss beim Mono und 80% rF, wo eine Erhöhung des Temperaturhubs von 26 K auf 31 K detektiert wurde. Durch die Hydrophobierung kam es offensichtlich zur Verbesserung der Zugänglichkeit für Feuchtigkeit an der Oberfläche. Ohne dies wäre nicht zu erklären, warum eine Steigerung von 6 K ohne eine weitere Vorbehandlung möglich war.

Eine weitere interessante Erkenntnis ist die Hemmung der Wasserdampfdurchlässigkeit beim hydrophobierten Kompositmaterial. Der nicht hydrophobierte Multi 5 S schafft einen besseren Temperaturhub als der Multi 5. Auch bei der Zyklenstabilität konnte keine

Verbesserung durch die Hydrophobierung erreicht werden. Während der Zyklen kam es zur Reduktion des Temperaturhubes um jeweils 1 K.

- Einfluss der Salzbeladung

Das Phänomen der sinkenden Temperaturhübe bei steigender Salzbeladung widerspricht jeder Literatur (z.B. Aristov [23]), die zu diesem Thema veröffentlicht wurde. Wie bereits erwähnt, kann davon ausgegangen werden, dass es zur Reduktion der aktiven zeolithischen Oberfläche kommt (vgl. SAXS-Analyse) und somit der Temperaturhub vermindert wird. Neben den sinkenden Temperaturhüben konnte im Zuge der Arbeit auch keine Verbesserung in Bezug auf die nutzbare Wärme erzielt werden. Der Wert der nutzbaren Wärme lag unter dem Wert vom unbehandelten Klinoptilolithen.

- Einfluss der Behandlung auf die Durchbruchkurve und des Temperaturprofils

Eine vollständige Beladung des Materials, wie es bei reiner Sorption beschrieben wird, ist aufgrund der Salzbeladung nicht mehr möglich. Jedes Salz besitzt die Eigenschaft, dass es nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes bei kontinuierlicher Wasserdampfzufuhr zur Lösung des Salzes und Verdünnung der Salzlösung kommt. Das Temperaturprofil der einzelnen Kompositmaterialien verändert sich bei der Abkühlung nach Erreichen der Maximaltemperatur. Je nach Höhe der Salzbeladung kommt es zur Bildung eines Plateaus während der Abkühlung.

### 3.4 Berechnung des Temperaturhubes

Da der sinkende Temperaturhub im Widerspruch zu den Literaturquellen steht, soll in diesem Abschnitt versucht werden das Phänomen mathematisch zu beschreiben.

Ausgehend von der Energieerhaltungsgleichung für ein offenes, stationäres System

$$Q_{12} + W_{t12} = H_2 - H_1 + \frac{m}{2} * (c_2^2 - c_1^2) + mg * (z_2 - z_1) \quad \text{Formel 3-12}$$

Ohne technische Arbeit, potentieller und kinetischer Energie ergibt sich

$$Q_{12} = H_2 - H_1 \quad \text{Formel 3-13}$$

Im Weiteren gilt für alle Stoffe die Zustandsfunktion

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT = c_p dT, \text{ wenn } p = \text{const.} \quad \text{Formel 3-14}$$

Für die betrachtete Schüttung werden folgende Annahmen getroffen. Die durch die Adsorption entstandene Erwärmung der Luft kann folgendermaßen definiert werden:

$$Q_{\Delta T} = m_{Luft} * c_{pLuft} * \Delta T \quad \text{Formel 3-15}$$

Die Wärmekapazität der Luft wird für diese Überlegung konstant gehalten.  $\Delta T$  beschreibt die Temperaturänderung der Luft vom Eintritt bis zum Austritt des Reaktors. Laut Hauer hängt die Energie  $Q_{\Delta T}$  von der freiwerdenden Adsorptionenthalpie  $\Delta H_{Ads}$  und der umgesetzten Wassermenge ab.

$$Q_{\Delta T} = \Delta H_{Ads} * m_{H2O} \quad \text{Formel 3-16}$$

Wie bereits im Zuge der Arbeit beschrieben wird, kann aufgrund der Größe des Reaktors folgende Annahme getroffen werden (Andreas Hauer 07.12.2015):

$$T_{Luft,aus} - T_{Luft,ein} = \Delta T_{Luft} = \Delta T_{Sorb} = T_{Sorb,aus} - T_{Sorb,ein} \quad \text{Formel 3-17}$$

Nach Aufstellung der Energiebilanz für das Festbett während der Aufheizphase und der Annahme, dass sich der Luft und das Adsorbens als Stoffströme in gleicher Richtung bewegen, folgt:

$$0 = m_{Sorb} * c_{pSorb} * \Delta T + m_{Luft} * c_{pLuft} * \Delta T - \Delta H_{Ads} * m_{H2O} \quad \text{Formel 3-18}$$

Daraus folgt für die stationäre Berechnung des Temperaturhubes folgende Gleichung:

$$\Delta T = \frac{\Delta H_{Ads} * m_{H2O}}{m_{Sorb} * c_{pSorb} + m_{Luft} * c_{pLuft}} \quad \text{Formel 3-19}$$

Die Menge des Wassers wird über die relative Feuchte, den Massenstrom der Luft und folgenden Beziehung berechnet:

$$\frac{m_d}{m_l} = \frac{m_{H2O}}{m_{Luft}} = \frac{M_{H2O}}{M_{Luft}} * \frac{\varphi * p_s}{p - \varphi * p_s} \quad \text{Formel 3-20}$$

Tabelle 15: Bezeichnung und Werte

Bezeichnung	Wert
$M_{\text{H}_2\text{O}}$ [g/mol]	18,01528
$M_{\text{Luft,trocken}}$ [g/mol]	29,949
ps bei 20 °C [bar]	0,023392
p [bar]	1
relative Feuchte $\varphi$	0,8

Die folgenden Berechnungen erfolgen bei einer relativen Feuchte von 80%, 20 °C und einer spezifische Wärmekapazität  $c_{p,\text{Sor}}$  für synthetische Zeolithe laut Literatur [75] von 0,8-0,9 kJ/(kg\*K). Die Adsorptionenthalpie des 13XBF wird aus dem folgenden Diagramm für eine maximale Wasserdampfbeladung für 0,1 [kg/kg] herangezogen (vgl. 3.3.1).

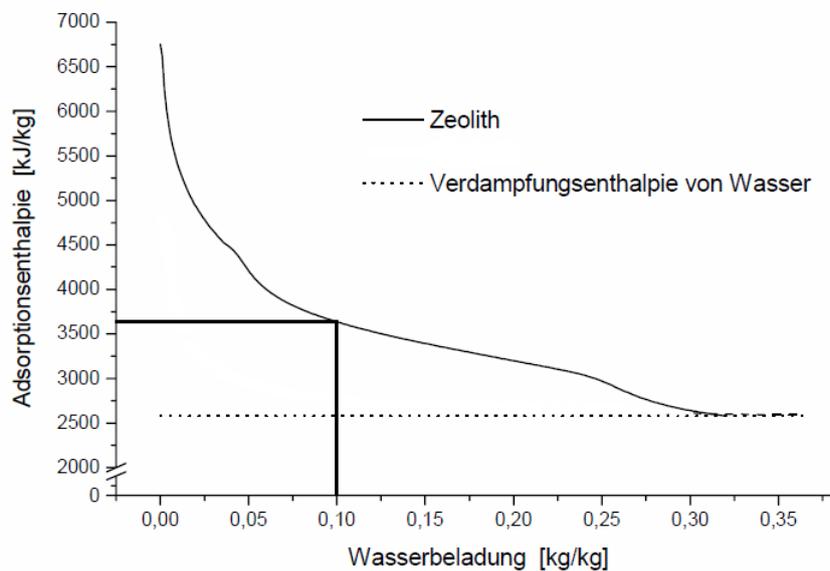


Abbildung 53: Differentielle Adsorptionenthalpie für Zeolith 13X als Funktion der Wasserbeladung des Sorbens bei 20 °C [52]

Somit kann durch das Einsetzen in die Formel 3-19, Formel 3-20 und Formel 3-21 mit der Enthalpie aus dem und unter der Berücksichtigung folgender Annahmen der Temperaturhub für die Materialien berechnet werden.

Durch die Einschlüsse im reinen Klinoptilolithen kann mit einer Adsorptionenthalpie von 90% ausgehend von der Adsorptionenthalpie des 13X für den Mono gerechnet werden [76]. Das Ergebnis der SAXS-Analyse zeigte, dass sich das Porenvolumen des Multi 25 um 35% gegenüber dem des Monos reduziert. Die Porenfüllung wird über eine lineare Regression angenähert.

$$y_{\text{Porenfüllung}} = -1,4 * x + 100 \quad \text{Formel 3-21}$$

Tabelle 16: Abschätzung des Temperaturhubes der Kompositen

Proben	$m_{Luft}$ [g]	$m_{H2O}$ [g]	$m_{Sorb}$ [g]	$c_{pSorb}$ [J/(g*K)]	Poren- füllung [%]	$\Delta H_{Ads}$ [J/g]	$\Delta T_{berechnet}$ [K]	$\Delta T_{gemessen}$ [K]
13XBF	982,55	11,27	126,1	0,9	100	3700	37,87	42,99
Mono	529,80	6,08	146,2	0,85	100	2775	25,68	26,84
Multi 5	333,30	3,82	145,8		93			22,31
Multi 10	520,17	5,97	145,6		86			21,32
Multi 15	882,37	10,12	144,9		79			19,8
Multi 20	882,37	9,11	144,5		72			17,7
Multi 25				0,813	65			

Somit ergibt sich ein Temperaturhub für den 13XBF von 37,88 °C und für den Mono von 25,68 °C. Der Wert des 13XBF weicht um 11,9% und der des Monos um 4,3% ab.

Die Berechnung der weiteren Temperaturhübe konnte aufgrund der fehlenden Stoffwerte nicht durchgeführt werden, da auch die Fehlerquelle zu groß werden würde. Die Gründe werden in folgender Auflistung dargestellt:

1. Die Adsorptionenthalpie für die unterschiedlichen Kompositmaterialien ist bis jetzt nicht analytisch bestimmt worden. Der Einfluss der Salzbeladung und Hydrophobierung auf die Enthalpie ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht abschätzbar.

Somit ist eine Berechnung aus bestehenden Werten des synthetischen Zeoliths sehr fehlerbehaftet.

2. Die Wärmekapazität ist nur für das pulverförmige Kompositmaterial Multi 25 vermessen worden. Die Arbeit zeigte, dass die Güte der Hydrophobierung stark von der Korngröße abhängt. Ob man nun für beide Korngrößen denselben Wert annehmen kann, ist fraglich. Ebenso kann der Einfluss der unterschiedlichen Salzarten und Hydratstufen der Salze auf die Wärmekapazität zurzeit nicht abgeschätzt werden.
3. Das reale Verhalten der Porenfüllung bei den unterschiedlichen Kompositmaterialien ist nicht bekannt. Die vorgeschlagene lineare Regression repräsentiert nur eine Möglichkeit, wie sich das Füllen der Poren verhalten könnte.
4. Die Wechselwirkungen zwischen dem Trägermaterial und der zusätzlichen Imprägnierung bzw. der Hydrophobierung sind unklar. Vor allem das Verhalten des Dampfes durch die dampfdurchlässige Schicht während der Adsorption aber auch während der Desorption muss im Fokus der Untersuchung stehen. Neben dem Stofftransport ist auch der Wärmehaushalt im Partikel zu betrachten, der aufgrund der Barriere durch die Hydrophobierung beeinträchtigt sein kann.
5. Neben den Wechselwirkungen ist die Beschreibung des Stoff- und Wärmetransportes am Partikel essentiell. Aufgrund der zusätzlichen Verfahrensschritte durch die Salzbeladung und Hydrophobierung muss der Stoff- und Wärmetransport eines Partikels neu beschrieben werden.

## 4 Interpretation der Ergebnisse

Diese Arbeit beschrieb die Struktur und die thermochemischen Eigenschaften eines neu entwickelten Kompositmaterials bestehend aus dem Trägermaterial Zeolith (Hauptmaterial: Klinoptilolith) und der zusätzlichen Imprägnierung durch  $\text{CaCl}_2$  und Silan. Ziel der zusätzlichen Behandlung sollte auf der einen Seite die Steigerung der Energiespeicherdichte durch das Salz des natürlichen Zeoliths und auf der anderen Seite eine Steigerung der Zyklenzahl mit Hilfe der Hydrophobierung sein. Anders formuliert bedeutet dies, dass sich die Energiespeicherdichte mit steigender Zyklenzahl nicht reduzieren darf.

Um die, im Zuge der Arbeit, gewonnen Ergebnisse besser beurteilen zu können, kommt es zur Gegenüberstellung der Erkenntnisse von bereits durchgeführten Forschungsarbeiten und der aktuellen Arbeit. Hier wird das Hauptaugenmerk auf den Ionenaustausch, Wasseraufnahmekapazität, Lösung des Salzes vom Trägermaterial, Temperaturhub, Zyklensstabilität, Verhalten der Durchbruchkurve, Energiespeicherdichte und der Herstellung des Materials gelegt. Zuerst werden die zentralen Aussagen der durchgeführten Literaturrecherche noch einmal auf die einzelnen Themen bezogen und in einem zweiten Schritt mit den erhaltenen Ergebnissen verglichen. Die verwendeten Trägermaterialien in den angeführten Publikationen sind ausschließlich synthetisch hergestellte Zeolithe. Aber in der aktuellen Arbeit ist ein natürlicher Zeolith verwendet worden, dessen natürlicher Ursprung immer zu beachten ist.

### a. Ionenaustausch:

In der Literatur befassen sich die Autoren Jänchen et al. [17], Gordeeva et al. [21] und Chan et al. [22] mit der Thematik. Jänchen et al. [17] stellen einen Zusammenhang zwischen

dem Ionenaustausch und der Wasseraufnahmekapazität her. Beispielsweise kann der Austausch der Na-Ionen des Trägermaterials durch Mg-Ionen eine Veränderung des Porenvolumens und somit eine Steigerung der Wasseraufnahme hervorrufen.

Gordeeva et al. [21] beschreiben den Ionenaustausch zwischen den Ionen des Silikagels und den Ionen der  $\text{CaCl}_2$ -Lösung. Die Menge der ausgetauschten Ionen steht im Verhältnis zum pH-Wert der Lösung.

Chan et al. [22] nennen den Ionenaustausch zwischen einem synthetischen Zeolithen 13XBF und einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung. Durch den Austausch der Na-Ionen durch Ca-Ionen kommt es zur Verkleinerung der Oberfläche aber zur Erhöhung des Porenvolumens.

In der durchgeführten Arbeit ist der Ionenaustausch zwischen dem natürlichen Zeolithen (Klinoptilolith) und einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung untersucht worden. Hier konnte festgestellt werden, dass sich die Elemente Na, K, Mg und Ba mit den Ca-Ionen der Lösung austauschen. Der Austausch des Elementes K ist mengenmäßig am Höchsten. Durch die Hydrophobierung des Trägermaterials konnte diese Eigenschaft des Zeoliths zur Gänze gehemmt werden.

Der Ionenaustausch im Allgemeinen bedeutet nun für das Kompositmaterial, dass es neben  $\text{CaCl}_2$  auch zur Bildung von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{NaCl}$  auf der Oberfläche kommt. Diese Salze besitzen folgende Eigenschaften, die in Bezug auf die thermochemische Energiespeicherung interessant sein können:

- $\text{MgCl}_2$ : Wasserfreies  $\text{MgCl}_2$  entsteht erst über  $300^\circ\text{C}$ , wobei insgesamt 5 Hydratstufen mit 2, 4, 6, 8 und 12 Mol existieren. Die Lösungsenthalpie beträgt  $-150,5 \text{ kJ/mol}$ . Verwendung findet das Salz normalerweise in der Bau- Zucker- und Erdölindustrie [42, 77].
- $\text{BaCl}_2$ : Kristallisiert aus der wässrigen Lösung als Dihydrat  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus.  $\text{BaCl}_2$  ist giftig und wird als Härtemittel und Flussmittel verwendet. [42, 43].
- $\text{KCl}$ : Beim  $\text{KCl}$  sind keine Hydrate bekannt. Genutzt wird das Salz in der Düngemittelindustrie. Die Lösungsenthalpie beträgt  $+17 \text{ kJ/mol}$  und ist somit endotherm [42, 78].
- $\text{NaCl}$ : Auch als Kochsalz bekannt, zieht an der Luft kein Wasser an und ist somit nicht hygroskopisch. Die Lösungsenthalpie beträgt  $+3,89 \text{ kJ/mol}$  und ist somit ebenfalls endotherm. Die Verwendung ist sehr vielseitig und reicht von Kochsalz, Konservierung, Streusalz bis zu optische Linsen [42, 77].

Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Salzen müssen in zukünftigen Arbeiten erarbeitet werden. Wie aber die Auflistung zeigt, ist es unumgänglich sich mit den

unterschiedlichen, gebildeten Salzen auseinander zusetzen, obwohl die Menge mit 3,58% bezogen auf die gesamte Beladung klein ist.

b. Steigerung der Wasseraufnahmekapazität:

Neben dem Ionenaustausch wird in der Literatur eine Zunahme der Wasseraufnahmekapazität von Kompositmaterialien durch die Salzimprägnierung zum Beispiel von Levitskij et al. [11] und Jänchen et al. [17] beschrieben. Dabei geben Levitskij et al. [11] für die entwickelten „Chemical Heat Accumulators“, bestehend aus einem porösen Trägermaterial und einem hygroskopischen Aktivstoff, eine Steigerung der Wasseraufnahmekapazität von bis zu 80% (22°C, rF von 75%) an.

Jänchen et al. [17] stellen eine Steigerung der Wasseraufnahmekapazität bei einem Kompositmaterial aus Aluminosilikat und 30% CaCl<sub>2</sub> von 0,28 g/g fest. Im Vergleich dazu detektieren sie beim reinen Zeolithen eine Wasseraufnahme von 0,17 g/g. Somit erzielen Jänchen et al. [17] eine Steigerung von 0,11 g/g.

Beim neu entwickelten Kompositmaterial konnte ebenfalls eine Steigerung der Wasseraufnahmekapazität festgestellt werden. Beim Multi 15 und Multi 20 waren es z.B. durchschnittlich 0,15 g/g. Dies bedeutet eine Steigerung gegenüber vom reinen Trägermaterial von 0,1 g/g. Diese Ergebnis deckt sich mit dem Ergebnis von Jänchen et al. [17], die ebenfalls eine Steigerung von 0,11 g/g erreichen. Im Weiteren ist noch zu erwähnen, dass es durch den zusätzlichen Hydrophobierungsschritt zu einer Reduktion der Wasseraufnahme gegenüber dem unbehandelten Trägermaterial (Mono und hydrophobierter Mono) um 45,44% kam.

c. Lösung des Salzes vom Trägermaterial

Die Wasseraufnahmekapazität ist eng mit der Lösung des Salzes von dem Trägermaterial verbunden. Bereits Mette [27] beschreibt einen Zusammenhang zwischen der Deliqueszenzfeuchte, der Wasseraufnahmekapazität und der Lösungsbildung auf der Oberfläche des Materials. Bei der Vermessung der Wasseraufnahmekapazität über der Deliqueszenzfeuchte von CaCl<sub>2</sub> erkennt sie Lösungsbildung auf der Oberfläche des Kompositmaterials (Zeolith + 30% CaCl<sub>2</sub>).

Durch die zusätzliche Hydrophobierung hätte die Lösungsbildung an der Oberfläche verhindert werden sollen. Die Theorie besagt, dass die hydrophobe Schicht permeabel für Wasserdampf aber undurchlässig für Wasser ist (vgl. Kapitel 2.1.3). Jedoch konnten sowohl bei der Vermessung der Wasseraufnahmekapazität, als auch bei Versuchen im Sorptionsreaktor Lösungsbildung festgestellt werden. Diese Lösung des Salzes von der

Oberfläche wurde ebenfalls beim Laugeversuch bestätigt. Somit kann die Aussage getroffen werden, dass es durch die gleichzeitige Salz- und Silanimprägnierung zu keiner Verbesserung dieser Eigenschaft gekommen ist. Neben der Lösungsbildung müssen auch die korrosiven Eigenschaften der Salzlösungen berücksichtigt werden, die bereits von N'Tsoukpoe et al. [13] und Gordeeva et al. [26] publiziert wurden. In der Arbeit konnte Lochkorrosion, die für  $\text{CaCl}_2$  typisch ist [79] beim Stahl 1.4401 nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 54).

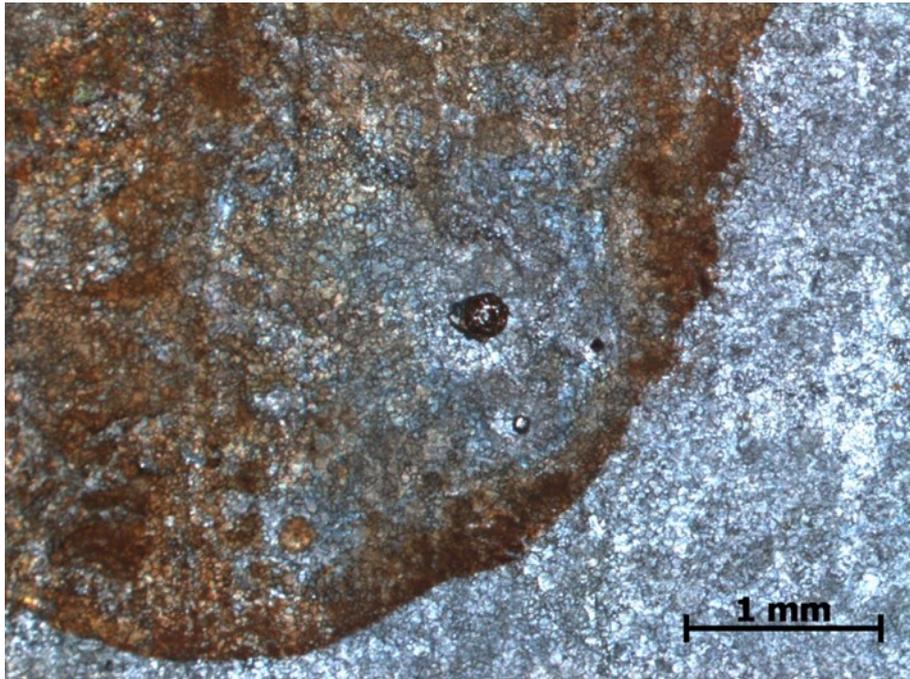


Abbildung 54: Lochkorrosion am Stahl 1.4401

#### d. Temperaturhub, Zyklenstabilität und Durchbruchkurve

Der maximale Temperaturhub während der Adsorption, die Zyklenstabilität und das Verhalten der Durchbruchkurve sind signifikante Parameter für den Einsatz eines Kompositmaterials in einem TCS. Dass diese aber bei Kompositmaterialien von den Eigenschaften un behandelter Trägermaterialien abweichen, ist bereits in unterschiedlichen Publikationen von Wu et al. [24], Gordeeva et al. [26], Mette [27] und Casey et al. [29] gezeigt worden.

Wu et al. [24] beschreiben für das aussichtsreichste Kompositmaterial aus Silikagel und 30%  $\text{CaCl}_2$  bei einer Desorptionstemperatur von  $90^\circ\text{C}$  einen maximalen Temperaturhub von  $45^\circ\text{C}$  am Ausgang des Speichers. Bei der Vermessung der Zyklenstabilität werden 50 Zyklen erreicht, ohne dass sich die Energiespeicherdichte erheblich ändert. Jedoch muss erwähnt werden, dass sich Die Dauer bis zum Durchbruch des Materials mit steigender Salzbeladung

---

ändert. Bei 10%  $\text{CaCl}_2$  dauert die Adsorption 13,5 Stunden und bei 40%  $\text{CaCl}_2$  bereits 15 Stunden.

Gordeeva et al. [26] nennen den geringen Temperaturhub des Kompositmaterials während der Adsorption als allgemeinen Nachteil für den Einsatz in TCS.

Mette [27] beschreibt in ihrer Arbeit einen maximalen Temperaturhub von 27 K für den reinen Zeolithen und für das Kompositmaterial. Somit konnte keine Steigerung durch die Salzimprägnierung erreicht werden. Im Weiteren erwähnt sie, dass der Temperaturabfall beim Kompositmaterial früher aber langsamer ist als beim reinen Zeolithen. Der Verlauf der Durchbruchskurve des Kompositmaterials steigt in ihrer Arbeit früher als beim reinen Zeolithen.

Casey et al. [29] untersuchen das Kompositmaterial aus Vermiculite und  $\text{CaCl}_2$  bei einer Desorptionstemperatur von  $90^\circ\text{C}$ . Beim ersten Zyklus konnte ein maximaler Temperaturhub von  $40^\circ\text{C}$  detektiert werden. Jedoch kam es zum Einbruch bei den folgenden Zyklen auf  $30^\circ\text{C}$ .

Der maximale Temperaturhub in der vorliegenden Arbeit erreichte beim Multi 5 bei einer rF von 80% und einer Desorptionstemperatur von  $80^\circ\text{C}$  einen Wert von 22,3 K und liegt somit um 5 K unter dem Wert von Mette [27]. Jedoch besitzt der Multi 5S, ohne zusätzliche Hydrophobierung, einen maximalen Temperaturhub von 28.64 K, der sich mit den 27 K von Mette [27] deckt. Dieses Ergebnis zeigt den Einfluss der Hydrophobierung auf den Temperaturhub und beziffert ihn mit 6 K (vgl. Abbildung 55).

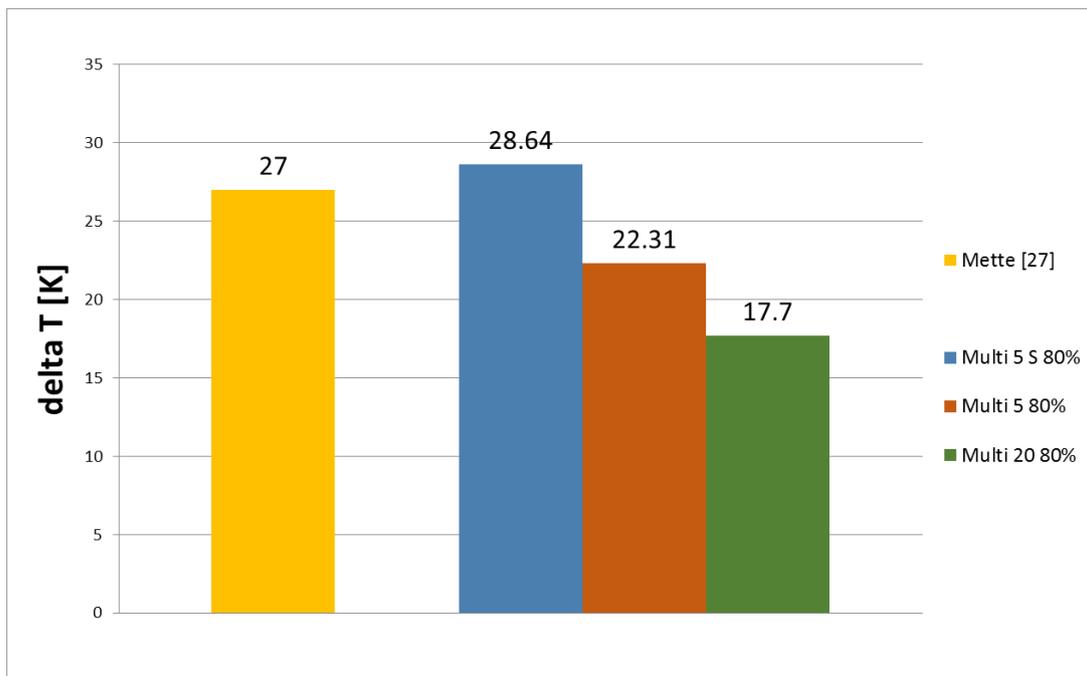


Abbildung 55: Temperaturhub der Kompositmaterialien Multi 5 S, Multi 5 und Multi 20 bei 80% rF im Vergleich zum Ergebnis von Mette [27]

Neben dem maximalen Temperaturhub kann eine Maximaltemperatur von 45,48°C detektiert werden. Dieser Wert deckt sich mit den Veröffentlichungen von Wu et al. [24] und Casey et al. [29]. Hervorzuheben an dieser Stelle sind aber die sinkenden Temperaturhübe bei steigender Salzbeladung. Besitzt der Multi 5 noch einen Temperaturhub von 22,3 K kann beim Multi 20 nur noch ein Temperaturhub von 17,7 K detektiert werden (vgl. Abbildung 56). Diese widerspricht jeder Literatur die eine hohe Salzbeladung für Kompositmaterialien fordern (z.B. Aristov [23]). Neben dem maximalen Temperaturhub ist eine Reduktion des Temperaturhubes beim Multi 5 um 1 K pro Zyklus beobachtet worden. Diese Phänomene beschreiben bereits Casey et al. [29].

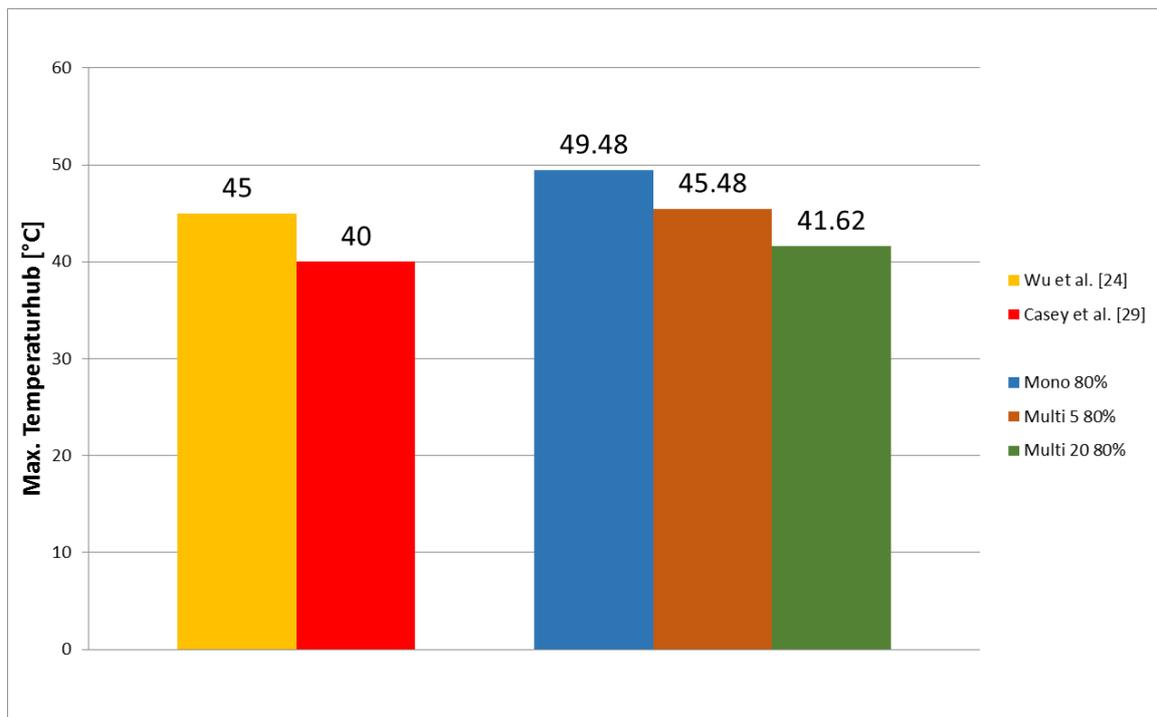


Abbildung 56: Maximaler Temperaturhub der Kompositmaterialien Multi 5 S, Multi 5 und Multi 20 bei 80% rF im Vergleich zu den Ergebnissen von Wu et al. [24] und Casey et al. [29]

Neben dem Temperaturhub spielen der Temperaturverlauf und der Verlauf der Durchbruchskurve eine ausschlaggebende Rolle. Der Temperaturabfall nach dem Erreichen der Maximaltemperatur ist beim neu entwickelten Kompositmaterial langsamer als beim Mono. Während dem Abfall kommt es beim Kompositmaterial zur Ausbildung eines Plateaus, dessen Länge von der steigenden Salzbeladung abhängig ist. Der Verlauf der Durchbruchskurve deckt sich mit den Publikationen von Mette [27] und Wu et al. [24], die eine Verlängerung bis zum Durchbruch beschreiben. In der Arbeit verlängert sich die Dauer bis zum Durchbruch mit steigender Salzbeladung. Beim Multi 5 erfolgte der Durchbruch nach 13,3 Stunden und beim Multi 20 wurde der Versuch nach 16,67 Stunden abgebrochen. Der Verlauf im Allgemeinen ist langsamer und flacher als der beim unbehandelten Zeolithen.

#### e. Energiespeicherdichte

Die Verwendung von Kompositmaterialien in TCS ist durch die verbesserte Wasseraufnahmekapazität aber auch durch die gesteigerte Energiespeicherdichte in den Fokus der Wissenschaft gerückt. Die Erhöhung der Energiespeicherdichte wird von unzähligen Autoren z.B. Weber et al. [9], Aristov et. al. [15, 16], Tokarev et al. [18], usw. beschrieben.

Weber et al. [9] geben für Kompositmaterialien Speicherdichten von ca.  $630 \text{ MJ/m}^3$  an. Dieser Wert liegt höher als der des reinen Trägermaterials (z.B.: Zeolith 4 A besitzt eine Energiespeicherdichte von ca.  $504 \text{ MJ/m}^3$ ).

Aristov et. al. [15, 16] und Tokarev et al. [18] erwähnen für ein Kompositmaterial mit  $\text{CaCl}_2$  eine Wassersorptionskapazität von  $0,75 \text{ g/g}$  und eine Energiespeicherkapazität von  $2100 \text{ kJ/kg}$ .

Die Energiespeicherdichte konnte durch die Imprägnierung des Materials bei einer rF von 80% von  $151 \text{ MJ/m}^3$  beim Mono, auf  $282,60 \text{ MJ/m}^3$  beim Multi 5 und auf  $607,94 \text{ MJ/m}^3$  beim Multi 20 erhöht werden. Jedoch muss neben der Energiespeicherdichte auch die Nutzbare Wärme beachtet werden. Diese liegt beim Mono noch bei  $24,52 \text{ MJ/m}^3$  und beim Multi 5 bei  $10,4 \text{ MJ/m}^3$  und beim Multi 20 bei  $7,66 \text{ MJ/m}^3$ . Der Einfluss der Hydrophobierung kann durch den Vergleich mit dem Material Multi 5S beschrieben werden. Die Energiespeicherdichte des Multi 5S beträgt  $185,56 \text{ MJ/m}^3$  und die Nutzbare Wärme  $43,32 \text{ MJ/m}^3$ . Im Allgemeinen kann die Aussage getroffen werden, dass die zusätzliche Hydrophobierung einen positiven Einfluss auf die Energiespeicherdichte besitzt, jedoch reduziert sie die Nutzbare Wärme enorm (vgl. Abbildung 57).

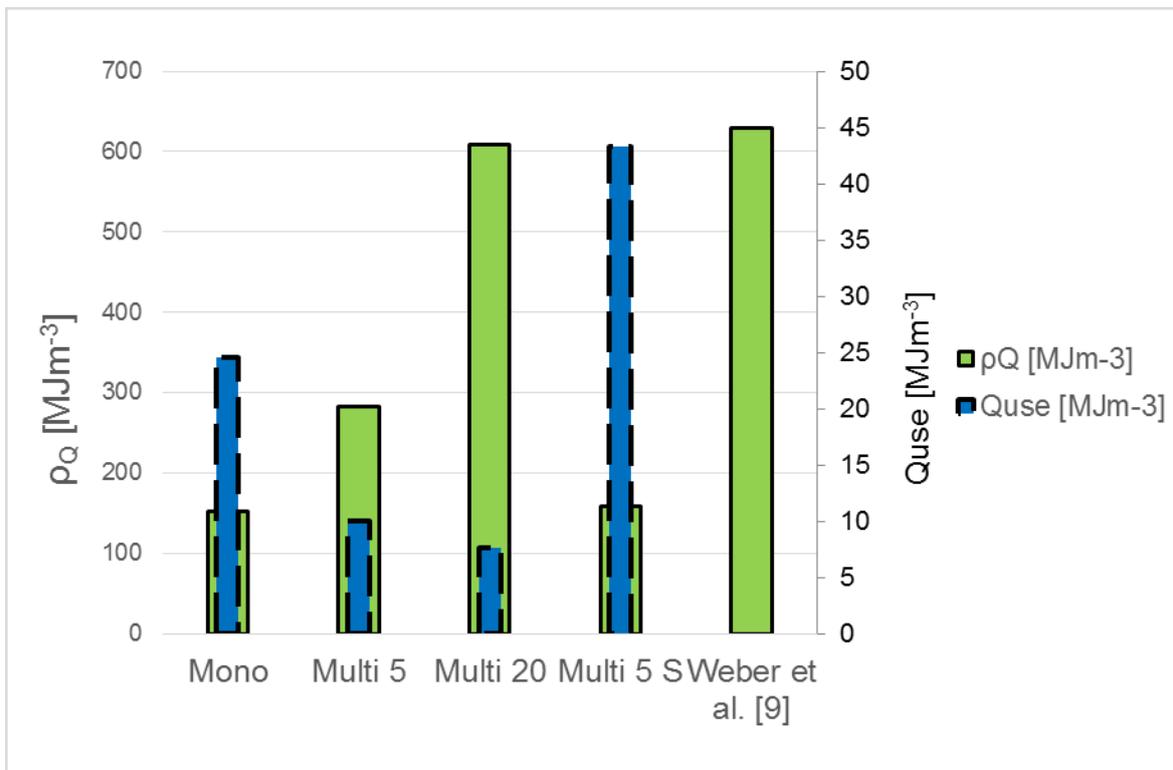


Abbildung 57: Energiespeicherdichten und Nutzbare Wärme der Kompositmaterialien Multi 5 S, Multi 5 und Multi 20 bei 80% rF im Vergleich zum Ergebnis von Weber et al. [9]

---

#### f. Herstellung des Materials

Diese Ergebnisse bestätigen die Aussage der Autoren Wu et al. [24] und Gordeeva et al. [21], die einen großen Zusammenhang zwischen der Herstellung und den Eigenschaften des Materials sehen.

Aus diesem Grund soll die Herstellung des Materials wie folgt überdacht werden:

- Zerkleinerung des Klinoptilolithen: Die Korngröße des Materials ist ein ausschlaggebender Parameter (vgl. Laugeversuch). Zukünftig muss der Einfluss der Korngröße auf die einzelnen Parameter genauer untersucht werden.
- Herstellung einer Mischung aus Zeolith, Salz und Silan: Zuvor sollte der Zeolith (natürlich aber auch synthetisch) in der gewünschten Salzlösung für die Durchführung der Ionenaustauschreaktion getränkt werden.  
Erst in einem zweiten Verfahrensschritt sollen die Tränkung des Zeoliths in der gewünschten Salzlösung und die darauffolgende Trocknung des Materials erfolgen.  
Die Hydrophobierung des Materials sollte eventuell erst nachträglich passieren. Durch eine applizierte Hydrophobierung wäre keine Tränkung in einer Lösung mehr notwendig.
- Trocknung des Materials bis zur Gewichtskonstanz: Die thermochemischen Eigenschaften des Salzes und des Hydrophobierungsmittel müssen während der Trocknung besser berücksichtigt werden um beste Resultate erzielen zu können. Während der Trocknung soll vermehrt auf die Hydratstufen des Salzes eingegangen werden, da zum Beispiel das Hexahydrat von  $\text{CaCl}_2$  endotherm reagiert. Erst niedrige Hydratstufen oder das Anhydrat reagieren exotherm. Eine Temperatur über  $180^\circ\text{C}$  wäre bei der Trocknung sinnvoll.

Die Schlussfolgerung dieser Arbeit ist, dass das neu entwickelte Kompositmaterial für den Einsatz in einem TCS noch nicht optimal ist. Die aufgetreten Herausforderungen müssen durch eine Optimierung der Herstellungsprozesse und eine ausführliche Abklärung der auftretenden Phänomene (z.B. Ionenaustausch, Güte der Hydrophobierung) gelöst werden.

## 5 Ausblick

Im Ausblick wird versucht mögliche zukünftige Herausforderungen zum Thema Kompositmaterialien herauszuarbeiten und ein Überblick über weiterführende wissenschaftliche Forschungsarbeiten gegeben.

Die Herausforderung im Bereich der Kompositmaterialien ist die detaillierte Beschreibung möglicher auftretender Phänomene während der Herstellung und während der Verwendung in einem Thermochemischen Speicher. Bei der Herstellung an sich müssen auf die Eigenschaft des Zeoliths (Ionenaustausch) und die Eigenschaft des Salzes (exotherme und endotherme Reaktionsführung) näher eingegangen werden. Zum Beispiel zeigen Chan et al. [22] Aristov [23] und Bish et al. [48], dass es aufgrund des Ionenaustausches auch zur einer Veränderung der Oberflächengröße kommt. Neben Chan et al. [22] beschreiben Gordeeva et al. [21] auch den Einfluss des pH-Wertes auf den Ionenaustausch. Bei den verwendeten Salzen müssen die einzelnen Hydratstufen in den Poren vermehrt erforscht werden.

Neben diesen Forschungsbereichen müssen zukünftig auch Phänomene während der Verwendung in einem Thermochemischen Speicher besser beschrieben werden. Hier ist die Lösung der Salze während der Adsorption die wichtigste Problemstellung. Erst wenn es zu keiner Lösung mehr kommt, kann eine ausreichende Zyklenstabilität erreicht werden. In dieser Arbeit wurde versucht dieses Problem durch eine zusätzliche Hydrophobierung zu lösen, jedoch hat die Applikation des Silan auf der Oberfläche aufgrund der Herstellungsverfahren den gewünschten Effekt verfehlt. Trotzdem wäre es sinnvoll in zukünftigen Arbeiten das Thema der Hydrophobierung erneut aufzugreifen.

---

Weiterführende wissenschaftliche Arbeiten könnten sich mit folgenden Problemstellungen auseinandersetzen:

- *Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Salz und Zeolith während der Herstellung und auch während der Verwendung*

Dabei sollte vor allem auf die Ionentauschereigenschaften des Zeoliths geachtet werden. Die durch den Ionenaustausch entstehenden Salze weisen unterschiedliche Deliqueszenzfeuchten auf. Durch die Existenz von unterschiedlichen Salzen kommt es zur Bildung einer mittleren Deliqueszenzfeuchte, auch MRH genannt, die einen Einfluss auf die chemische Reaktion der Salzmischung mit sich bringen könnte.

- *Wechselwirkung zwischen Kompositmaterial und einer zusätzlichen Hydrophobierung*

Hier steht das Verhalten des Dampfes durch die dampfdurchlässige Schicht während der Adsorption aber auch während der Desorption im Fokus der Untersuchung. Neben dem Stofftransport ist auch der Wärmehaushalt im Partikel zu betrachten, der aufgrund der Barriere durch die Hydrophobierung beeinträchtigt sein kann.

- *Wechselwirkung mit der Umgebung – Korrosion*
- *Generierung der fehlenden Stoffwerte für Ergänzung in einer Simulation*

Dies ist für jede weitere mathematische Betrachtung unumgänglich. Die fehlenden Parameter sind unter anderem die Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Adsorptionenthalpie, Kinetik,....

- *Beschreibung des Stoff- und Wärmetransportes am Partikel*

Aufgrund der zusätzlichen Verfahrensschritte durch die Salzbeladung und Hydrophobierung muss der Stoff- und Wärmetransport eines Partikels neu beschrieben werden.

Diese Auflistung beschreibt mögliche wichtige Forschungsfragen für zukünftige Arbeiten. Jedoch können je nach eingesetztem Salz und Silan weitere unterschiedliche Phänomene auftreten, die in dieser Arbeit noch nicht berücksichtigt werden konnten.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] United Nations, 2015, Framework Convention on Climate Change Adoption of the Paris Agreement. FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1. Edited by United Nations.
- [2] bmwfw (Ed.), Energiestatus Österreich 2015 Entwicklung bis 2013.
- [3] Statistik Austria, 2013, Energieeinsatz in Haushalten. Edited by Statistik Austria.
- [4] Mittelbach, W., H.M. Henning, Sorptionsspeicher - Saisonale Wärmespeicherung mit hohen Energiedichten, Erneuerbare Energien (1997), 3.
- [5] Rummich, E., Energiespeicher, expert Verlag, Renningen, 2009.
- [6] N'Tsoukpoe, K. E., H. Liu, N. Le Pierres and L. Luo, A review on long-term sorption solar energy storage, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2009), 13, 2385–2396.
- [7] Yu, N., R. Z. Wang and L. W. Wang, Sorption thermal storage for solar energy, Progress in energy and Combustion Science (2013), 39, 489–514.
- [8] Aydin, D., S. P. Casey and S. Riffat, The latest advancements on thermochemical heat storage systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2015), 356–367.
- [9] Weber, R., S. Asenbeck und H. Kerskes, 2013, Entwicklung eines kombinierten Warmwasser-Sorptionsspeichers für thermische Solaranlagen, Forschungsbericht BWPLUS.
- [10] Isobe, H., Dehydrating Substance, United States Patent Office, Tokyo, 1929.

- 
- [11] Levitskij, E.A., Y.I. Aristov, M.M. Tokarev and V.N. Parmon, "Chemical Heat Accumulators"; A new approach to accumulating low potential heat, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (1996), 219–235.
- [12] Molenda, M., J. Stengler, M. Linder and A. Wörner, Reversible hydration behavior of  $\text{CaCl}_2$  at high  $\text{H}_2\text{O}$  partial pressure for thermochemical energy storage, *Thermochimica acta* (2013), 560, 76–81.
- [13] N'Tsoukpoe, K. E., H. U. Rammelberg, A. F. Lele, K. Korhammer, B. A. Watts, T. Schmidt and W. K. L. Ruck, A review on the use of calcium chloride in applied thermal engineering, *Applied Thermal Engineering* (2015), 75, 513–531.
- [14] Tatsidjodoung, P., N. Le Pierrès and L. Luo, A review of potential materials for thermal energy storage in building applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2013), 18, 327–349.
- [15] Aristov, Y. I., M. M. Tokarev, G. Cacciola and G. Resuccia, Selective Water Sorbents for multiple applications, 1.  $\text{CaCl}_2$  confined in mesopores of silica gel: sorption properties, *React. Kinet. Catal. Lett* (1996), 2, 325–333.
- [16] Aristov, Y. I., M. M. Tokarev, G. Cacciola and G. Resuccia, Selective Water Sorbents for multiple applications, 2.  $\text{CaCl}_2$  confined in micropores of silica gel: sorption properties, *React. Kinet. Catal. Lett* (1996), 2, 335–342.
- [17] Jänchen, J., D. Ackermann, H. Stach and W. Brösicke, Studies of the Water Adsorption on Zeolites and Modified Mesoporous Materials for Seasonal Storage of Solar Heat. Edited by Jänchen, J., D. Ackermann, H. Stach and W. Brösicke (ISES Solar World Congress).
- [18] Tokarev, M., L. Gordeeva, V. Romannikov, I. Glaznev and Y. Aristov, New composite sorbent  $\text{CaCl}_2$  in mesopores for sorption cooling/heating, *Journal of Thermal Sciences* (2002), 41, 470–474.
- [19] Jänchen, J., D. Ackermann, H. Stach and W. Brösicke, Calorimetric investigation on zeolites,  $\text{ALPO}_4$ 's and  $\text{CaCl}_2$  impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat, *Thermochimica acta* (2005), 434, 37–41.
- [20] Zhu, D., H. Wu and S. Wang, Experimental study on composite silica gel supported  $\text{CaCl}_2$  sorbent for low grade heat storage, *International Journal of Thermal Sciences* (2006), 804–813.

- 
- [21] Gordeeva L.G., I. S. Glaznev, E. V. Savchenko, V. V. Malakhov and Y. I. Aristov, Impact of phase composition on water adsorption on inorganic hybrids "salt/silica", *Journal of Colloid and Interface Science* (2006), 301, 685–691.
- [22] Chan, K. C., C. Y. H. Chao, G. N. Sze-To and K. S. Hui, Performance predictions for a new zeolite 13X/CaCl<sub>2</sub> composite adsorbent for adsorption cooling systems, *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2012), 55, 3214–3224.
- [23] Aristov, Y., New Family of Solid Sorbents of Adsorptive Cooling: Material Science Approach, *Journal of Engineering Thermophysics* (2007), 2, 63–72.
- [24] Wu, H., S. Wang and D. Zhu, Effects of impregnating variables on dynamic sorption characteristics and storage properties on composite sorbent for solar heat storage, *Solar Energy* (2007), 81, 864–871.
- [25] Wu, H., S. Wang, D. Zhu and Y. Ding, Numerical analysis and evaluating on an open-type thermal storage system using composite sorbents, *International Journal of Heat and Mass Transfer* (2009), 52, 5262–5265.
- [26] Gordeeva L.G. and Y. I. Aristov, Composites "salt inside porous matrix" for adsorption heat transformation: a current state of the art and trends, *International Journal of Low-Carbon Technologies* (2012), 7, 288–302.
- [27] Babara Mette, 2014, Experimentelle und numerische Untersuchung zur Reaktionsführung thermochemischer Energiespeicher, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart.
- [28] Casey, S.P., J. Elvins, S. Riffat and A. Robinson, Salt impregnated desiccant matrices for "open" thermochemical energy storage - Selection, synthesis and characterisation of candidate materials, *Energy and Buildings* (2014), 84, 412–425.
- [29] Casey, S.P., D. Aydin, S. Riffat and J. Elvins, Salt impregnated desiccant matrices for "open" thermochemical energy storage-Hydrothermal cyclic behaviour and energetic analysis by physical experimentation, *Energy and Buildings* (2015), 92, 128–139.
- [30] Yuan, Y., H. Zhang, F. Yang, N. Zhang and X. Cao, Inorganic composite sorbents for water vapour sorption: A research progress, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2016), 54, 761–776.
- [31] Chan, K., C.Y. Chao and M. Bahrami, 2012, Heat and mass transfer characteristics of zeolite 13X/CaCl<sub>2</sub> composite sorbent in sorption cooling systems, *ASME 2012* (49-58).

- 
- [32] Ponomarenko, I. V., I.S. Glaznev, A. V. Gubar, Y. I. Aristov and S. D. Kirik, Synthesis and water sorption properties of a new composite "CaCl<sub>2</sub> confined into SBA-15 pores", *Microporous and Mesoporous Materials* (2010), 129, 243–250.
- [33] Glaznev, I., I. Ponomarenko, S. Kirik and Y. Aristov, Composites CaCl<sub>2</sub>/ SBA-15 for adsorptive transformation of low temperature heat: Pore size effect, *International Journal of Refrigeration* (2011), 34, 1244–1250.
- [34] A. Shkatulov, J. Ryu, Y. Kato and Yu Aristov, Composite material "Mg(OH)<sub>2</sub>/vermiculite": A promising new candidate for storage of middle temperature heat, *Energy* (2012), 1028–1034.
- [35] Liu, H., K. Nagano, J. Togawa, A composite material made of mesoporous siliceous shale impregnated with lithium chloride for an open sorption thermal energy storage system, *Solar Energy* (2015), 111, 186–200.
- [36] Stelzer, J., M. Paulus, M. Hunger and J. Weitkamp, Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta, *Microporous and Mesoporous Materials* (1998), 22, 1–8.
- [37] Berry, M. B., B. E. Libby, K. Rose, K-H Haas and R. W. Thompson, Incorporation of zeolites into composite matrices, *Microporous and Mesoporous Materials* (2000), 39, 205–217.
- [38] Chang, C.Y., W.T. Tsai, C.H. Ing and C.F. Chang, Adsorption of polyethylene glycol (PEG) from aqueous solution onto hydrophobic zeolite, *Journal of Colloid and Interface Science* (2003), 260, 273–279.
- [39] Erdem-Senatalar, A., J.A. Bergendahl, A. Giaya and R.W. Thompson, Adsorption of Methyl Tertiary Butyl Ether on Hydrophobic Molecular Sieves, *Environmental Engineering Science* (2004), 6, 722–729.
- [40] Restuccia, G., A. Freni, F. Russo and S. Vasta, Experimental investigation of a solid adsorption chiller based on a heat exchanger coated with hydrophobic zeolite, *Applied Thermal Engineering* (2005), 25, 1419–1428.
- [41] Sumin, L., M. Youguang, S. Shuhua and Z. Chunying, The effect of hydrophobic modification of zeolites on CO<sub>2</sub>-Adsorption in different solvents, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (2010), 02, 327–338.
- [42] A.F. Holleman, E. u. N. W., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 2007.

- 
- [43] Falbe J. und M. Regitz (Ed.), 1989, Chemie Lexikon A-Cl. 9<sup>th</sup> ed. 6 volumes, Stuttgart, Georg Thieme Verlag (1).
- [44] The Dow Chemical Company (Ed.), Calcium Chloride Handbook.
- [45] Konrad Posern, 2012, Untersuchungen von Magnesiumsulfat-Hydraten und Sulfat/Chlorid-Mischungen für die Eignung als Aktivstoff in Kompositmaterialien für die thermische Wärmespeicherung, Dissertation, Bauhaus-Universität, Weimar.
- [46] Mumpton, F. A. (Ed.), 1981, Mineralogy and geology of natural zeolites, Mineralogical society of America. 2<sup>nd</sup> ed. 9 volumes, Blacksburg, Virginia (Reviews in Mineralogy).
- [47] Ponak, C., Validation of the Suitability of a Zeolite-Salt Composite for its Use in Thermochemical Energy Storage Applications, Leoben, 2016.
- [48] Bish, D.L. and D.W. Ming (Ed.), 2001, Natural Zeolites: occurrence, properties, applications. 45<sup>th</sup> ed., Virginia, Mineralogical Society of America and the Geochemical Society (Reviews in Mineralogy).
- [49] Alan Dyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, 1988.
- [50] Do, D., Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Imperial College Press, London, 1998.
- [51] Henninger, S. K., 2007, Untersuchung von neuen hochporösen Sorptionsmaterialien für Wärmetransformationsanwendungen, Dissertation, Albert - Ludwigs -Universität, Freiburg.
- [52] Andreas Hauer, 2002, Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin.
- [53] Dieter Bathen, M. B., Adsorptionstechnik, Springer, Berlin, 2001.
- [54] Gerdes, A. und F.H. Wittmann, Hydrophobierung von Stahlbeton Teil 1: Transport und chemische Reaktionen silicium-organischer Verbindungen in der Betonrandzone, International Journal for Restoration of Buildings and Monuments 2003 (2003), 9, 41–64.
- [55] Atkins, P.W. und J. de Paula, Physikalische Chemie, Wiley-Vch, Weinheim, 2006.
- [56] Oehmichen, D. S., 2008, Mechanismen der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, Duisburg.

- 
- [57] Haag, C., 2001, Ökologische Bewertung oberflächentechnologischer Maßnahmen im Stahlbetonbau, Dissertation, ETH Zürich, Zürich.
- [58] Zhan, H, F. H. Wittmann and T. Zhao, Chloride Barrier for Concrete in Saline Environment Established by Water Repellent Treatment, *Restoration of Buildings and Monuments* 9 (2003), 5, 535–550.
- [59] Meier, S. J., 2002, Grundlagen und Möglichkeiten einer Hydrophobierung von Betonbauteilen, Dissertation, ETH Zürich, Zürich.
- [60] Wittmann, F.H., Y. Z. Xian, T. J. Zhao and S. Giessler-Blank, Moisture Diffusion and Siloxane Distribution in Integral Water Repellent Concrete, *Restoration of Buildings and Monuments* 14 (2008), 1, 15–26.
- [61] Li, W., F. H. Wittmann, T. Zhao, R. Jiang und R. Wolgseher, Integral Water Repellent Treatment of Concrete: Production and Properties, *Basic Research on Concrete and Applications* (2001), 83–102.
- [62] Meier, S. J. and M. F. Bäuml, Internal Impregnation of Concrete by Means of Silanes, *Restoration of Buildings and Monuments* 12 (2006), 1, 43–52.
- [63] Adä, W., *Energiespeicher - Handbuch Energiesparteknik*, C. F. Müller, Karlsruhe, 1983.
- [64] Andreas Veit Schwab, 2014, Kompositmaterialien auf Basis von aluminiumhaltigen Trägern und faujasitischen Zeolithen durch in situ Aufkristallisation, Dissertation, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Nürnberg.
- [65] Cundy, C.S. and P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials* (2005), 82, 1–78.
- [66] Cundy, C.S. and P.A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time, *Chemical Reviews* (2003), 103, 663–702.
- [67] Stach, H, D. Ackermann, W. Brösicke und E. Weiler, 2001, Entwicklung und Charakterisierung von mikroporösen Festkörpern für die adsorptive Langzeitspeicherung von Niedertemperaturwärme, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin (FHTW), Berlin (0329525C).
- [68] Henninger, S.K. und A. Römer, Verfahren zur Herstellung eines Sorptions-Wärmespeichers, 2015.

- 
- [69] Polarz, S. and B. Smarsly, Nanoporous Materials, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2002), 6, 581–612.
- [70] Smarsly, B. M., H. Kaper, S. Mascotto und C. Weidmann, Charakterisierung mesoporöser Materialien mittels Kleinwinkelstreuung (SAXS/SANS), *Chemie Ingenieur Technik* (2010), 6, 823–828.
- [71] Schnablegger, H. und S. Yashveer, *The SAXS Guide*, Anton Paar GmbH, 2013.
- [72] Siegesmund, S. und R. Snethlage (Ed.), 2014, *Stone in Architecture Properties, Durability*. 5<sup>th</sup> ed., Berlin, Springer.
- [73] Etling, D., *Theoretische Meteorologie*, Springer, Berlin, 2008.
- [74] Andreas Hauer, 2015, Gleichsetzung der Luftaustrittstemperatur mit dem letzten Temperaturfühler im Material, Telefonat mit Daniela Meitner, 07.12.2015.
- [75] Werner Kast, *Adsorption aus der Gasphase*, VCH, Weinheim, 1988.
- [76] Paltentaler Minerals, Inzeo Mono 100/15 Datenblatt.
- [77] Falbe J. und M. Regitz (Ed.), 1991, *Chemie Lexikon M-Pk*. 9<sup>th</sup> ed. 6 volumes, Stuttgart, Georg Thieme Verlag (4).
- [78] Falbe J. und M. Regitz (Ed.), 1990, *Chemie Lexikon H-L*. 9<sup>th</sup> ed. 6 volumes, Stuttgart, Georg Thieme Verlag (3).
- [79] Bargel, H.-J., *Werkstoffkunde*, Springer, Berlin, 2012.

## **7 Anhang**

### **7.1 Strukturbezogene Untersuchungen**

Die in der Arbeit erwähnten zusätzlichen strukturbezogenen Untersuchungen werden nun dargestellt. Diese setzen sich aus den Diffraktogramm der Röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse und den Diagrammen der ESMA zusammen.

#### **7.1.1 Diffraktogramme der Röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse**

In den folgenden Abbildungen kommt es zur Darstellung der Ergebnisse der Röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse. Die Erklärung ist im Textteil zu finden.

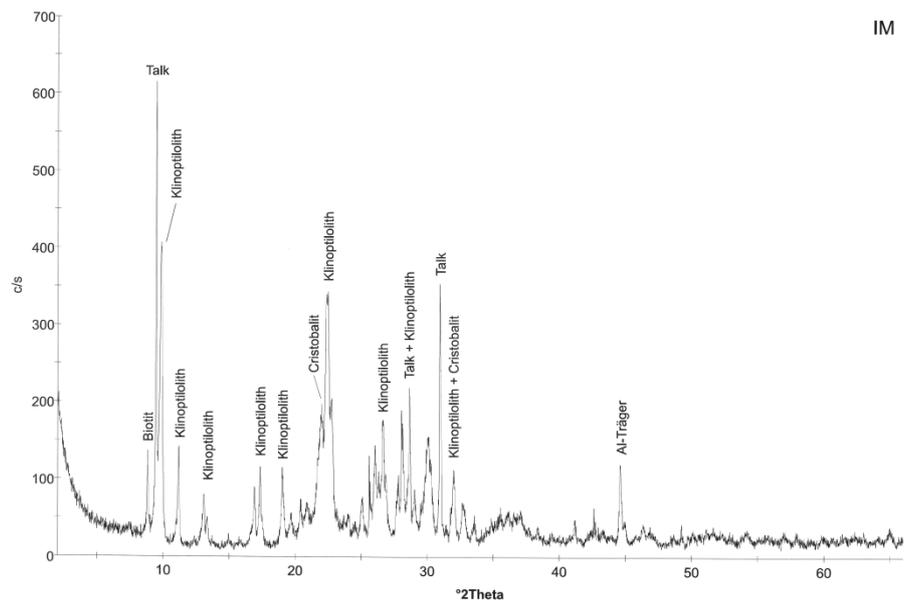


Abbildung 58: Diffraktogramm des Monos

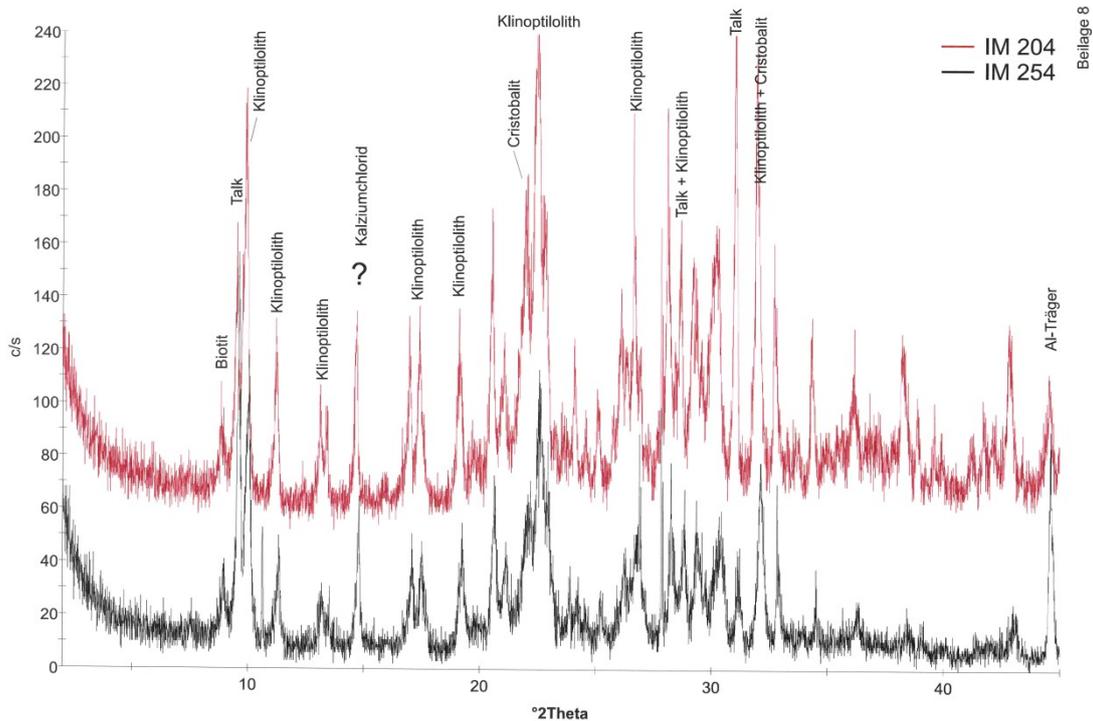


Abbildung 59: Diffraktogramm des Multi 20 und Multi 25; der nicht zuordenbare Peak ist mit einem Fragezeichen versehen.

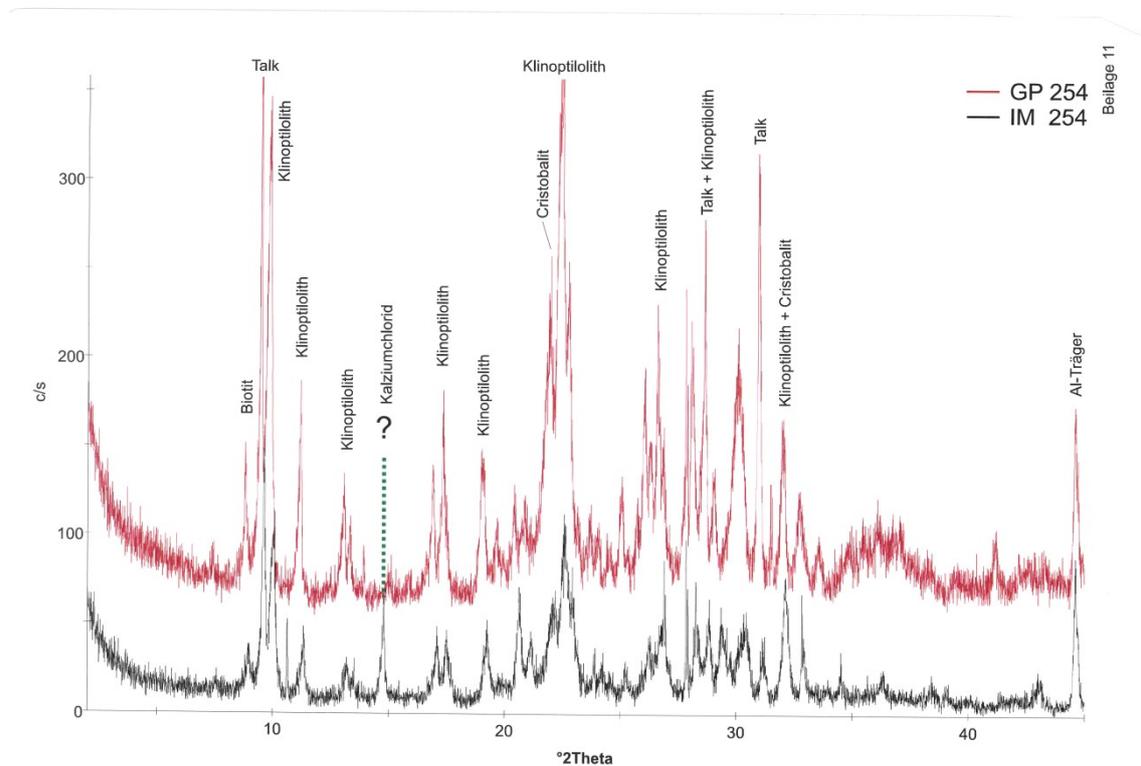


Abbildung 60: Gegenüberstellung des gelaugten Multi 25 und Multi 25. Der  $\text{CaCl}_2$  Peak ist nach der Laugung nicht mehr zu erkennen.

### 7.1.2 Ergebnisse der ESMA

Folgende Abbildungen stellen die EDX-Analyse des ESAMA dar.

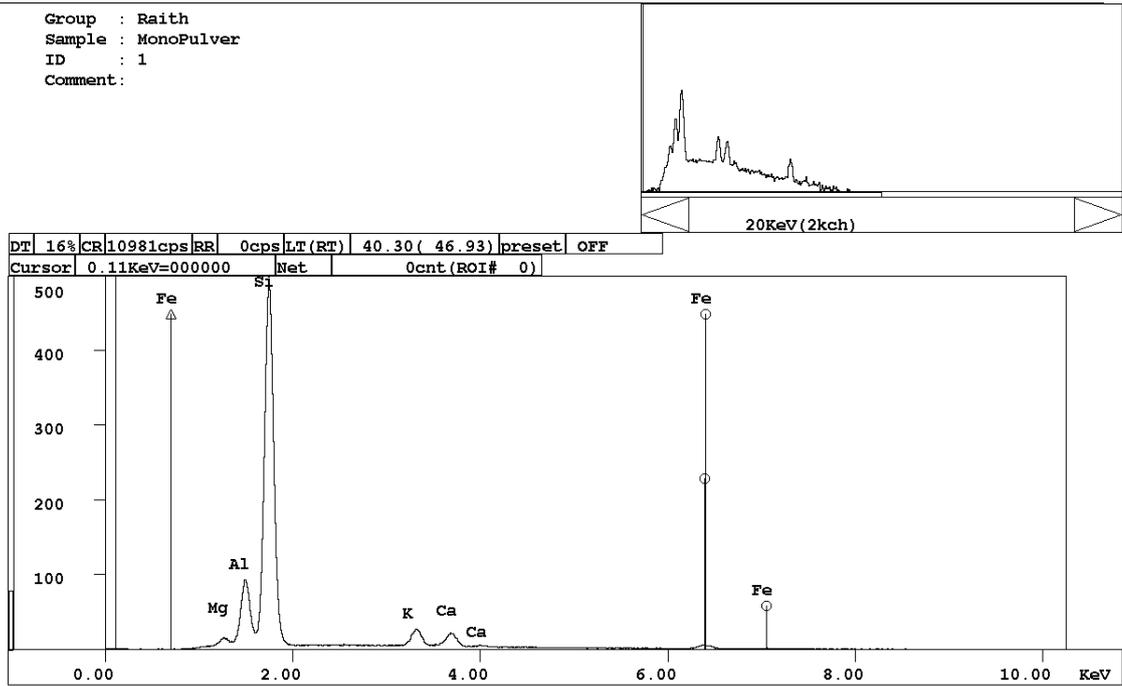


Abbildung 61: EDX des pulverförmigen Klinoptilolithen

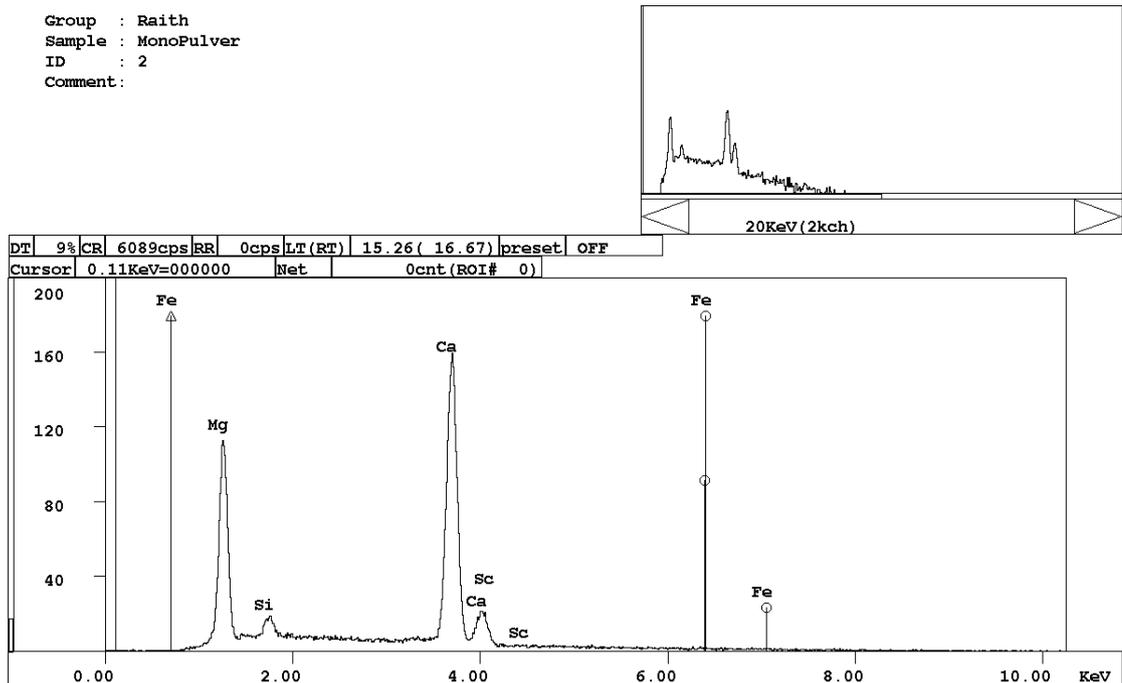


Abbildung 62: EDX des pulverförmigen Klinoptilolithen

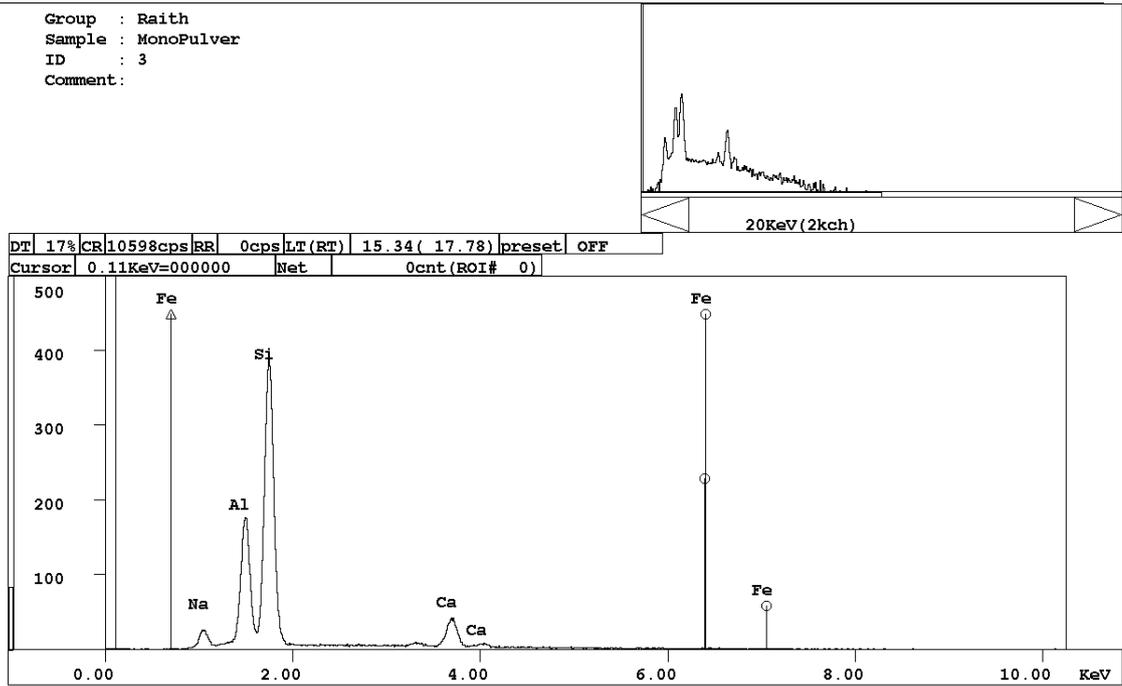


Abbildung 63: EDX des pulverförmigen Klinoptilolithen

Der natürliche Ursprung und die unterschiedlichen Kationen im Gestein sind wieder zu finden.

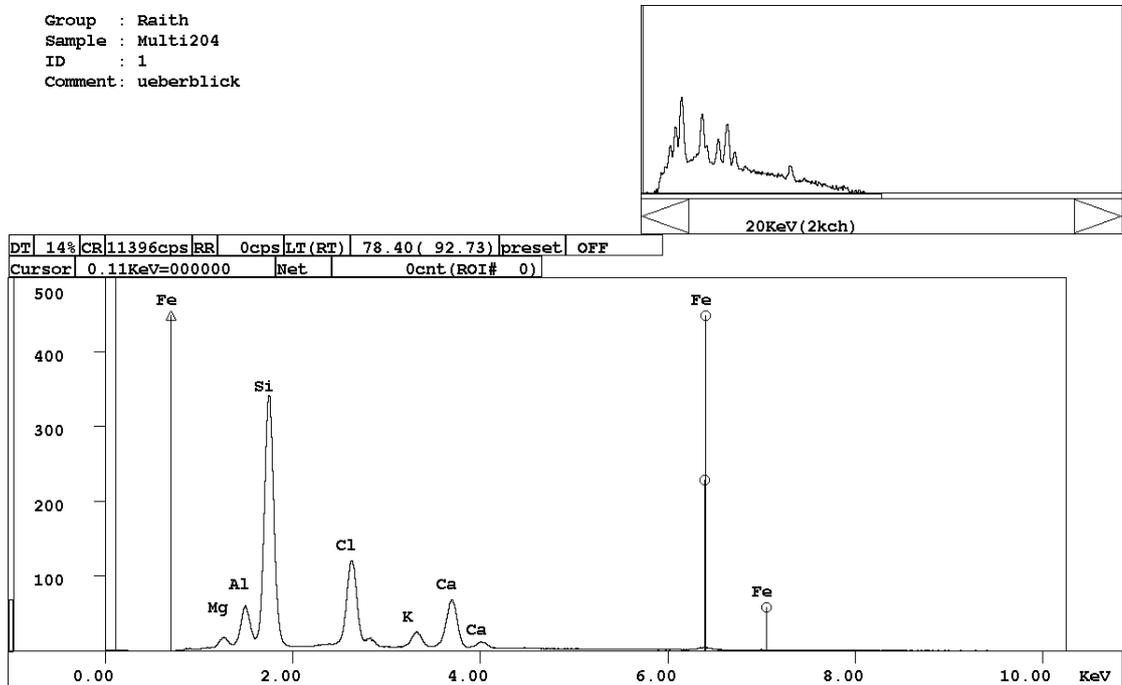


Abbildung 64: EDX des pulverförmigen Kompositmaterials Multi 20

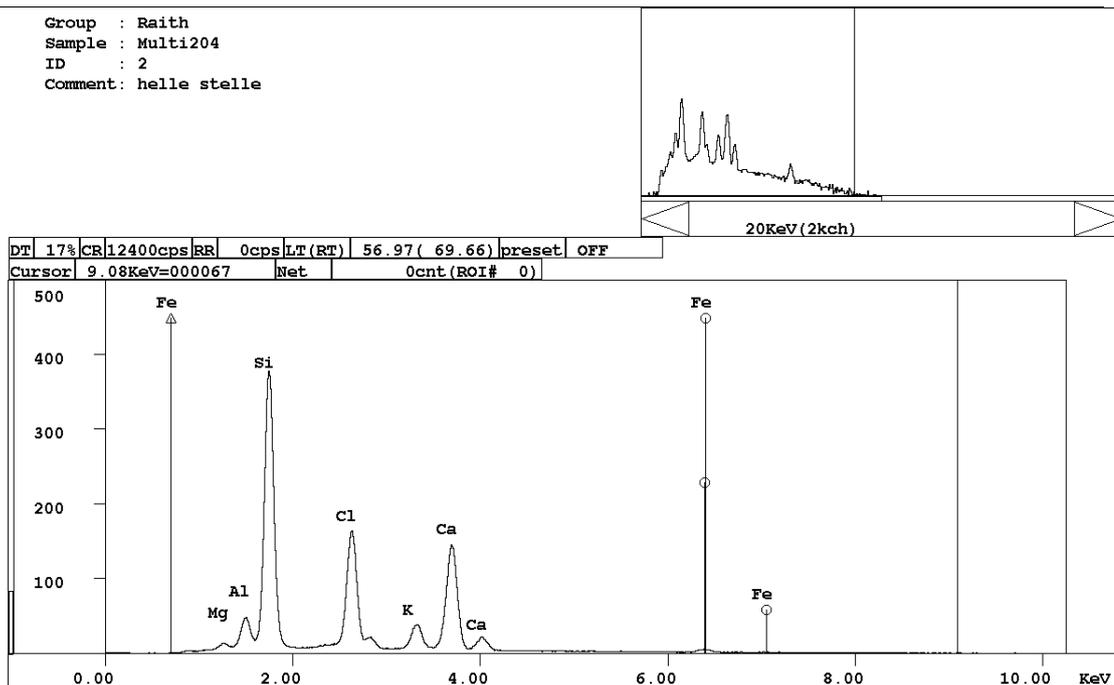


Abbildung 65: EDX des pulverförmigen Kompositmaterials Multi 20

Auch hier ist der Cl-Peak deutlich zu erkennen.

### 7.1.3 ICP-MS Screening

Folgende Tabelle gibt einen Überblick der Normen und Grenzwerte für die ICP – MS Messung.

Tabelle 17: Normen und Grenzwerte für das ICP - MS - Screening

Elemente	Norm	Best. Grenze
Al	ÖNORM EN ISO 17294-2	0,5 mg/ l
Si	in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2	50 µg/ l
Ca	DIN EN ISO 7980	0,5 mg/ l
Cl	DIN EN ISO 10304-1	0,5 mg/ l
Mg	ÖNORM EN ISO 17294-2	5 µg/ l
Na	ÖNORM EN ISO 17294-2	5 µg/ l
Ba	ÖNORM EN ISO 17294-2	1 µg/ l
Zn	DIN 38406-8	0,5 mg/ l
K	DIN 38406-13	2 mg/ l

## 7.2 Vermessung der thermochemischen Eigenschaften des Kompositen

### 7.2.1 Wasseraufnahmekapazität der einzelnen Materialien

Die Darstellung der unterschiedlichen Proben und dazugehörigen Gewichte erfolgt in der folgenden Tabelle.

Tabelle 18: Wasseraufnahme der unterschiedlichen Materialien bei 22°C und 55% bzw. 80% RF

Zeit [min]		$m_{13XBF}$	$m_{13XBF,h}$	$m_{Mono}$	$m_{Mono,h}$	$m_{Multi,5,h}$	$m_{Multi,10,h}$	$m_{Multi,15,h}$	$m_{Multi,20,h}$	$m_{CaCl_2}$
Trockenmasse		2.6197	2.9472	2.8514	2.9904	3.0049	3.0147	3.0167	3.0223	1.917
10	22°C und 55% RF	2.7279	3.0500	2.9050	3.0325	3.0430	3.0531	3.0685	3.0667	1.9610
30		2.8277	3.1930	2.9684	3.0722	3.0970	3.1076	3.1360	3.1438	2.1224
45		2.8977	3.2642	2.9778	3.0882	3.1133	3.1102	3.1588	3.1825	2.2518
60		2.9215	3.2923	2.9854	3.0985	3.1333	3.1288	3.1866	3.2486	2.3554
120		2.9230	3.3070	2.9962	3.1131	3.1770	3.1826	3.2295	3.3613	2.6585
Trockenmasse		2.3665	2.7667	2.8677	3.0103	3.0066	3.0233	3.0070	3.0098	1.9745
10	22°C und 80% RF	2.4781	2.8656	2.9242	3.0530	3.0622	3.0727	3.0861	3.0850	2.0676
30		2.6003	2.9894	2.9774	3.0966	3.1308	3.1424	3.2023	3.1922	2.2101
45		2.6232	3.0373	2.9982	3.1107	3.1657	3.1937	3.2732	3.2599	2.3175
60		2.6275	3.0500	3.0087	3.1186	3.1787	3.2197	3.2971	3.3060	2.4438
120		2.6333	3.0547	3.0314	3.1285	3.2188	3.3131	3.4367	3.4354	2.9183

## 7.2.2 Aufbau des Versuchsstands

Die folgenden Abbildungen zeigen den Aufbau und die dazugehörige Erläuterung des Versuchsstandes.

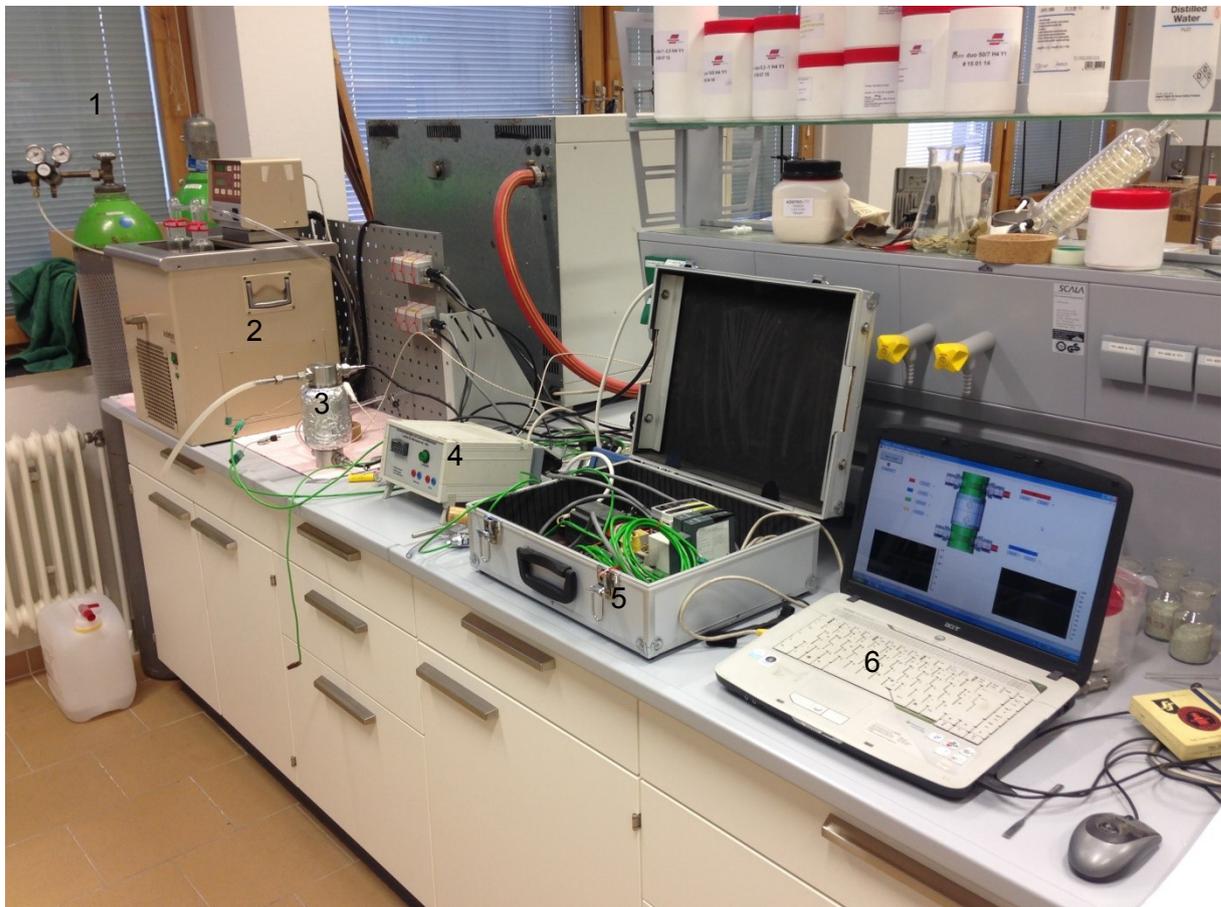


Abbildung 66: Reale Darstellung des Versuchsaufbaus für die thermochemische Beschreibung der Sorptionsmaterialien (1: Synthetische Luft, 2: Thermostat mit Waschflaschen, 3: Speicher, 4: Heizung, 5: Elektrische Datenerfassung, 6: Laptop mit visualisierter Datenerfassung)

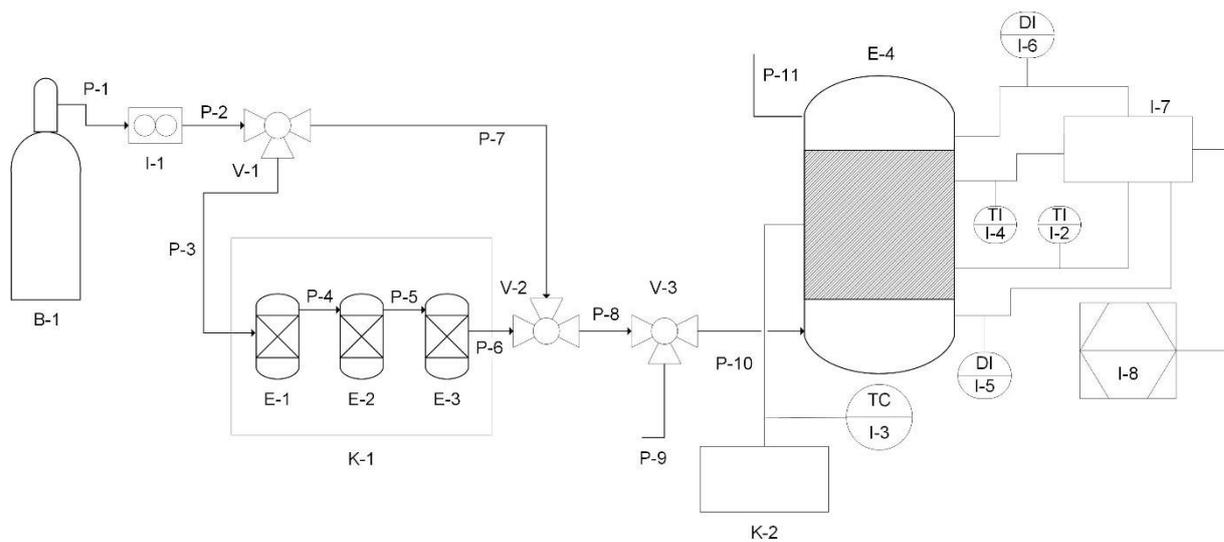


Abbildung 67: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die thermochemische Beschreibung der Sorptionsmaterialien (B1: Synthetische Luft, K1: Thermostat mit Waschflaschen, E4: Speicher, K2: Heizung, I7: Elektrische Datenerfassung, I8: Laptop mit visualisierter Datenerfassung, P-1 bis P-11: Leitungen, V-1 bis V-3: Dreiwegeventil, DI: Feuchtigkeit- und Temperatursensoren, TI: Temperatursensoren)

### 7.2.3 Feuchtigkeitseinstellung über die Temperatur für die Sorptionsversuche

Die detaillierte Einstellung der relativen Feuchte ist in der Masterarbeit von Ponak [47] zu finden. Hierbei erfolgt die Einstellung der relativen Feuchte in der Luft während des Versuches über 3 mit deionisierten Wasser gefüllte Waschflaschen und einem Thermostat. Die Feuchte konnte durch den Volumenstrom oder die Temperatur des Thermostaten variiert werden (vgl. Abbildung 68 und Abbildung 69). Alle Versuche sind mit einem konstanten Volumenstrom von 8 l/min durchgeführt worden. Die gemessenen Werte wurden bei etwa 21°C Raumtemperatur aufgenommen.

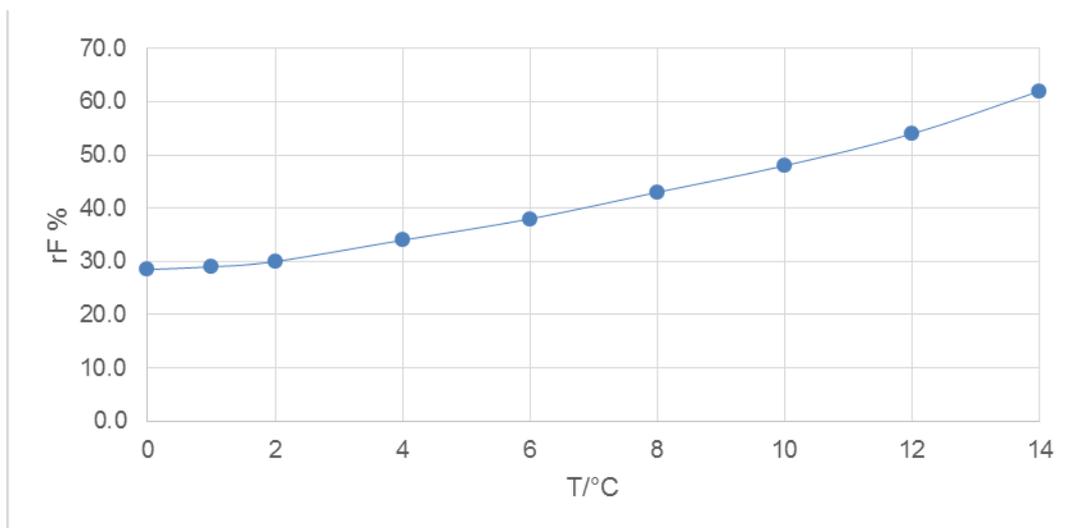


Abbildung 68: Einstellung der relativen Feuchte bei konstantem Volumenstrom von 8 l/min

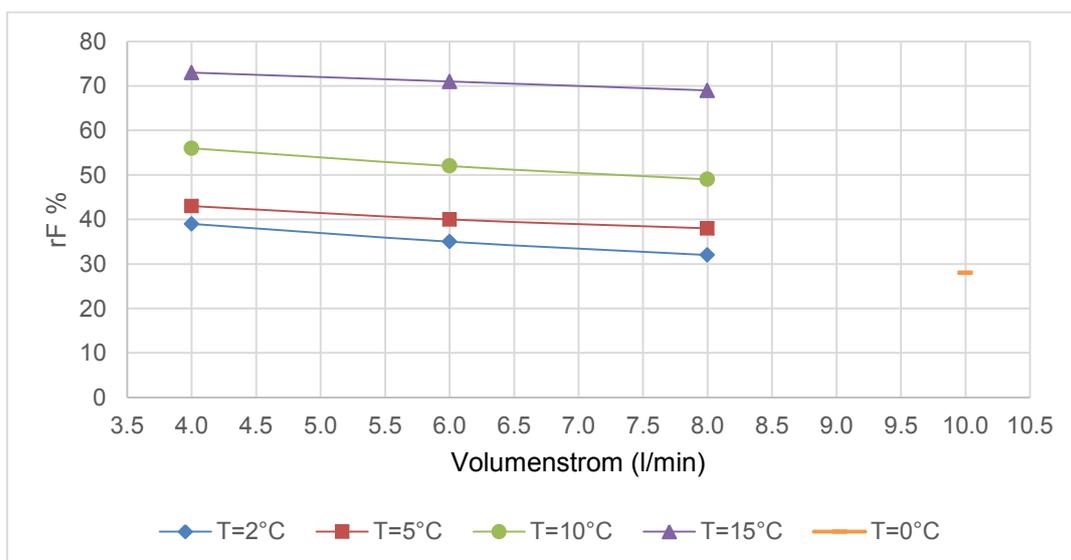


Abbildung 69: Einstellung der relativen Feuchte bei konstanter Temperatur

In der folgenden Tabelle werden die berechneten (Formel 3-8 und Formel 3-9) und gemessene Werte gegenübergestellt.

Tabelle 19: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen Werte

<b>T<sub>th</sub> [°C]</b>	4,85	13,57	19,47
<b>p<sub>s,r</sub> [hPa]</b>	8,47	15,57	83
<b>rF<sub>calc</sub> [%]</b>	31	57	83
<b>rF<sub>gemessen</sub> [%]</b>	31	57	83