Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

Diplomarbeit

Aufbau einer Makro-Thermowaage zur Untersuchung von Schüttungsreaktionen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek

(E166 - Inst. f. Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften)

Projektass. Dipl.-Ing. Christian Jordan

(E166 - Inst. f. Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften)

Projektass. Dipl.-Ing. Felix Birkelbach

(E302 - Institut f. Energietechnik und Thermodynamik)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Claus Schlägner

01125094 (E 066 473)

Markomannenstraße 18/2/18

1220 Wien

Wien, im Februar 2018 _____



Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, im Februar 2018 _____

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer Christian Jordan bedanken. Während der gesamten Arbeitszeit hat er sich stets Zeit genommen, neue Ideen und Änderungen einzubringen. Ohne seine Beteiligung und damit einhergehenden konstruktivem Input wäre es mir nicht möglich gewesen, die Arbeit in dieser Zeit abzuschließen. Das „Philosophieren“ über Probleme und deren Beseitigung wird mir mit Sicherheit noch lange gut in Erinnerung bleiben.

Natürlich gilt auch Michael Harasek großer Dank. Einerseits da er mir die Möglichkeit gab, die Diplomarbeit zu diesem Thema zu schreiben, aber auch während meiner Arbeitszeit stets sein Interesse für meine Fortschritte zeigte und jederzeit bemüht war, mir optimale Arbeitsbedingungen bereitzustellen.

Vielen Dank auch an die „SolidHeat“- Arbeitsgruppe, im Speziellen an Andreas Werner und Felix Birkelbach. Durch die gute Zusammenarbeit und den damit verbundenen Erfahrungsaustausch konnten bereits bei der Konzeptfindung Fehler vermieden und die Makro-Thermowaage fortlaufend verbessert werden.

Nicht zu vergessen ist natürlich die ganze Arbeitsgruppe rund um Michael Harasek. Bei Fragen bezüglich CFD-Simulationen oder Matlab-Plots konnte immer mit deren Hilfe gerechnet werden. Doch auch die gute Stimmung und die zahlreichen Spiele am „Wuzzeltisch“ haben jeden Tag für neue Motivation und Tatendrang gesorgt.

Größter Dank gilt meiner Mutter und meinem Stiefvater, die mich immer bei meinen Entscheidungen unterstützt, bzw. bestärkt haben und mir dieses Studium erst ermöglichten. Überdies möchte ich mich noch bei Hans bedanken, der sich die Zeit genommen hat, meine Arbeit Korrektur zu lesen. Zuletzt würde ich mich gerne bei einer Person bedanken, die seit über neun Jahren an meiner Seite ist. Nina, danke für deine Unterstützung in all dieser Zeit. Ich freue mich bereits darauf, gemeinsam mit dir einen neuen Lebensabschnitt zu beginnen.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist, ein neues Konzept für eine Makro-Thermowaage zu entwickeln, dieses umzusetzen und zu testen. Mithilfe der neuen Waage soll es möglich sein, größere Probenmassen (100 g aufwärts) zu charakterisieren.

Zunächst werden bereits bestehende Modelle, anhand von veröffentlichten Daten, auf Stärken und Schwächen analysiert und darauf aufbauend ein neues Grundkonzept entworfen. Dieses wird zunächst in Form eines Kaltmodells umgesetzt und auf grundlegende Eigenschaften hin untersucht. Neben Versuchen erfolgen begleitend auch Strömungssimulationen.

Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse fließen in den Neubau eines ersten Prototyps aus Edelstahl ein. Dieser wird ebenfalls zuerst durch Versuche und Simulationen charakterisiert. In der Simulation wird hauptsächlich auf den Wärmeübergang von der Reaktorwand auf das Fluid eingegangen. Bei den Experimenten handelt es sich hauptsächlich um Blindversuche, wobei der Einfluss der Temperatur, die eine große Rolle spielt, untersucht wird. Um bleibende Fehler der Messung durch den Temperatureinfluss auszugleichen, wird ein mathematisches Modell vorgestellt.

Nach Charakterisierung des Aufbaus erfolgen, zur weiteren Validierung, Versuche mit Magnesiumsulfat-Heptahydrat. Dieses bietet den großen Vorteil einer hohen Massenabnahme bei relativ niedrigen Temperaturen. Die Auswertung der Versuche zeigt, dass der Aufbau, auch bereits ohne Korrekturen, bei hohen Massenabnahmen eingesetzt werden kann. Bei einer Massenabnahme von etwa 50 g, konnte ein maximaler Fehler von 0,9 g festgestellt werden. Bei einem weiteren Versuch wurde sogar eine Abweichung von nur 0,02 g gemessen.

Im letzten Abschnitt werden für den vorhandenen Aufbau einige Verbesserungen vorgestellt. Zuletzt wird für eine genauere Messung auf einen Neubau eingegangen. Dieser muss eine gleichmäßigere Temperaturverteilung im Heizraum und Reaktor gewährleisten.

Abstract

The objective of the present master thesis is to build a new Macro-Thermobalance with a sample mass of 100 g and more. The purpose of this new balance is to obtain a better understanding of the behaviour of different substances.

The first part of the thesis reviews and compares different concepts of Macro-Thermobalances, which can be found in the literature. Based on that information, a new concept is introduced and tested using a cold model. In addition to experiments, supporting simulations are conducted to achieve a better understanding of the balance characteristics.

The knowledge and experience gained in the previous section helps to build a new setup and a metal reactor. The first step in this process is to characterise the system with experiments and simulations. The simulation helps to get a better insight into the heat transition between the reactor wall and the fluid. The following experiments are mainly blank tests which reveal that temperature is one of the main influence parameters in the setup. Since it is very difficult to obtain reproducible results with the blank tests, a mathematical model is introduced to compensate for measurement errors caused by the raising temperature during an experiment.

To validate the whole setup, experiments with magnesium sulphate are conducted. This substance has the advantage of a big mass decrease at a relatively low temperature. The results show that the setup can be used for substances with an expected high mass loss. Hydrated magnesium sulphate is expected to have a mass decrease of ~ 50 %. With a sample mass of nearly 100 g, a maximum discrepancy of 0,9 g between the real and the measured mass loss during the first experiment is observed. In the second experiment, the deviation is significantly lower with 0,02 g.

The final section introduces several recommendations for an improvement of the existing setup, as well as a concept for a new setup. One of the main features of the new concept is a more uniform temperature distribution in the heating area and the reactor.

1 Inhalt

Danksagung I

Kurzfassung II

Abstract III

1 Einleitung 1

1.1 Ziel 1

1.2 Thermochemische Energiespeicher 2

2 Grundlagen 3

2.1 Thermowaage 3

2.2 Makro - Thermowaage 8

2.3 Bisherige Konzepte - Literaturrecherche 10

2.4 Konzept der neuen Makro-TGA-Waage 14

2.5 Strömungssimulation 15

3 Kaltmodell 17

3.1 Simulation 18

3.2 Experimenteller Aufbau 21

3.3 Versuche 26

3.4 Zusammenfassung 38

4 Prototyp aus Edelstahl 39

4.1 Simulation 40

4.2 Experimenteller Aufbau 49

4.3 Versuche 54

4.4 Zusammenfassung 74

4.5 Verbesserungen am vorhandenen Aufbau 75

5 Neues Konzept 76

5.1 Heizraum 76

5.2 Alternative Beheizung 77
5.3 Reaktor 77
5.4 Sensoren 77
6 Abbildungsverzeichnis 79
7 Tabellenverzeichnis 84
8 Literaturverzeichnis 85
9 Anhang 87
9.1 Weitere Makro-TGA-Waagen 87
9.2 Datenverarbeitung 93
9.3 Kaltmodell 99
9.4 Prototyp aus Edelstahl 102

1 Einleitung

1.1 Ziel

Im Zentrum dieser Arbeit stehen die Entwicklung und der Aufbau einer Makro-Thermowaage.

Im Laufe der Projekte „SolidHeat-Basic“ und „SolidHeat-Kinetics“ wurden bereits zahlreiche Reaktionen bezüglich ihrer potentiellen Eignung als thermochemischer Energiespeicher (TCES) untersucht. Eine Möglichkeit dazu bietet die Untersuchung mittels Thermogravimetrie. Durch diese können Masseänderungen in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit festgestellt und dadurch die Kinetik der Reaktion bestimmt werden. Die meisten kommerziell erhältlichen thermogravimetrische Analyse-Geräte (TGA-Geräte) arbeiten jedoch mit nur sehr kleinen Probenmassen. Die in den Projekten verwendete TGA-Waage (Netzsch 443c Jupiter) bietet z.B. eine maximale Probenaufnahme von 500 mg. Die neuentwickelte Makro-TGA-Waage soll es erlauben, viel größere Probenmengen (100 g aufwärts) zu untersuchen und die dadurch gewonnenen Erkenntnisse mit denen der „klassischen“ TGA zu vergleichen.

Ein weiteres Hauptkriterium für die neu entwickelte Makro-Thermowaage stellt die Art der Anströmung dar. Bei gewöhnlichen Thermowaagen befindet sich die Probe in einem oben offenen Tiegel und wird daher lediglich von einem Gas an- bzw. umströmt. Bei dieser Neuentwicklung ist von Anfang an eine Zwangsdurchströmung der Probe vorgesehen. Dadurch soll ein möglichst vollständiger Umsatz der Probe gewährleistet werden.

In den folgenden Kapiteln wird zuerst auf die theoretischen Grundlagen eingegangen. Danach soll mithilfe eines Kaltmodells geklärt werden, ob sich der geplante Aufbau für den Einsatzzweck als Thermowaage eignet. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse sollen in den Bau eines beheizbaren Prototyps einfließen und erste „echte“ Versuche mit TCES ermöglichen.

1.2 Thermochemische Energiespeicher

Thermochemische Energiespeicher bieten eine interessante Art der dauerhaften Energiespeicherung. Der Grundbaustein solcher Energiespeicher sind reversible chemische Prozesse, die es erlauben, Energie in Form von Reaktionsenergie zu speichern. Gas-Feststoffreaktionen eignen sich besonders gut für diesen Einsatzzweck.

$$AB_s + \Delta H_R \rightleftharpoons A_s + B_G \qquad \text{Gl. (1)}$$

Zur Energiespeicherung wird der Verbindung AB Energie zugeführt und zerfällt dadurch in die Komponenten A+B (Gl. (1)). Ist die Komponente B gasförmig, lassen sich A und B leicht trennen, wodurch eine Rückreaktion vermieden wird. Im besten Fall ist B ungefährlich und leicht zugänglich (z.B. Wasserdampf). Die Komponente könnte dadurch direkt in die Atmosphäre entlassen werden und muss nicht zwischengespeichert werden. Wird die Energie zu einem späteren Zeitpunkt wieder benötigt, so werden A und B wieder zusammengeführt und reagieren exotherm zum Produkt AB. Im Idealfall kann dieser Vorgang beliebig oft wiederholt werden.

Der große Vorteil von thermochemischen Energiespeichern gegenüber anderen Energiespeichern liegt einerseits in der theoretisch verlustfreien Energiespeicherung, andererseits aber auch in der sehr langen Speicherdauer. Da es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, lässt sich auch die Bedingung der Zwangsdurchströmung der Makro-TGA-Waage erklären. Durch diese findet ein besserer Austrag der Komponente B im System statt, wodurch sich das Gleichgewicht positiv beeinflussen lässt.

Eigenschaften geeigneter Reaktionspartner:

- Möglichst hohe Reaktionsenthalpie und dadurch hohe Energiespeicherdichte
- Günstige Gleichgewichtstemperatur in Hinsicht auf den späteren Einsatzzweck
- Reversibilität
- Zyklenstabilität
- Möglichst umweltfreundlich
- Ökonomisch vertretbar

Neben chemisch reversiblen Prozessen könnten sich auch Adsorptions- oder Absorptionsprozesse eignen. Adsorptionsprozesse sind Prozesse, bei denen sich Moleküle (Adsorbat) an die Oberfläche des Adsorbens anlagern. In diesem Fall wird Energie durch Desorption gespeichert und durch Adsorption wieder freigegeben. Im Gegensatz dazu kommt es bei einer Absorption zur Einlagerung eines Moleküls (Absorbat) im Absorbens.

2 Grundlagen

2.1 Thermowaage

Die Thermowaage zählt zu den thermoanalytischen Messverfahren. Dazu werden alle Methoden gezählt, bei denen die physikalischen und chemischen Eigenschaften einer Probe als Funktion der Temperatur gemessen werden. Mithilfe einer Thermowaage ist die Veränderung einer Probenmasse in Abhängigkeit von der Temperatur feststellbar. Zur Bestimmung wird eine Heizrate in Kelvin pro Sekunde festgelegt und dann die Massenzunahme oder Abnahme einer Probe gemessen. Neben der Heizrate kann vor allem die gewählte Atmosphäre (inert oder reaktiv) das Ergebnis einer Messung beeinflussen.

Ursachen für eine Massenänderung können sein:

- Physikalische Prozesse - z.B. durch Verdampfen
- Zerfall der Probe - z.B. Dehydratisierung
- Chemische Reaktionen - z.B. Oxidation oder Reduktion

In den folgenden Abschnitten zur Thermowaage wurden hauptsächlich Informationen von Paul Gabbot aus dem Werk „Principles and Applications of Thermal Analysis“ [1] zusammengefasst.

2.1.1 Funktionsweise

Die erste Thermowaage wurde bereits 1915 von Honda Kotaro in seiner Publikation „On a Thermobalance“ und wurde 2013 erneut ausführlich von Yasutoshi Saito und Junko Morikawa [2] beschrieben. Der grundlegende Aufbau einer Thermowaage ist bis heute ähnlich geblieben.

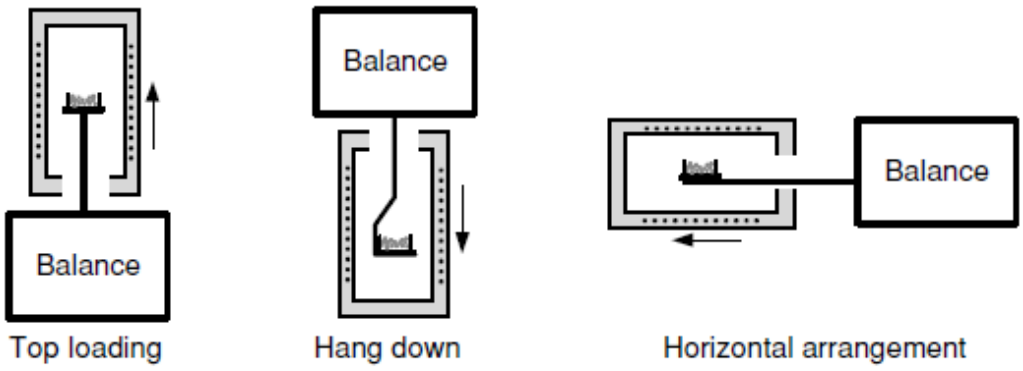


Abbildung 1: Prinzip einer Thermowaage mit verschiedenen Positionen der Waage [1]

Eine Probe wird in einen Tiegel gefüllt und danach in einem beheizbaren Bereich eingebracht. Der Tiegel ist mit einer Waage verbunden, wobei auf eine thermische Isolierung zu achten ist.

Die Position der Waage kann sich dabei über, unter oder aber auch neben der Probe befinden, wobei die verschiedenen Varianten je nach Firma angewandt werden (Abbildung 1). Wie bereits erwähnt, werden zumindest die Temperatur, in oder bei der Probe, und die Massenänderung aufgezeichnet. Moderne Thermowaagen bieten zusätzlich die Wahl einer bestimmten Atmosphäre (verschiedene Gase und Drücke) oder auch bestimmte Heizraten.

2.1.2 Auswertung

In Abbildung 2 ist eine typische Aufzeichnung einer TGA-Waage dargestellt:

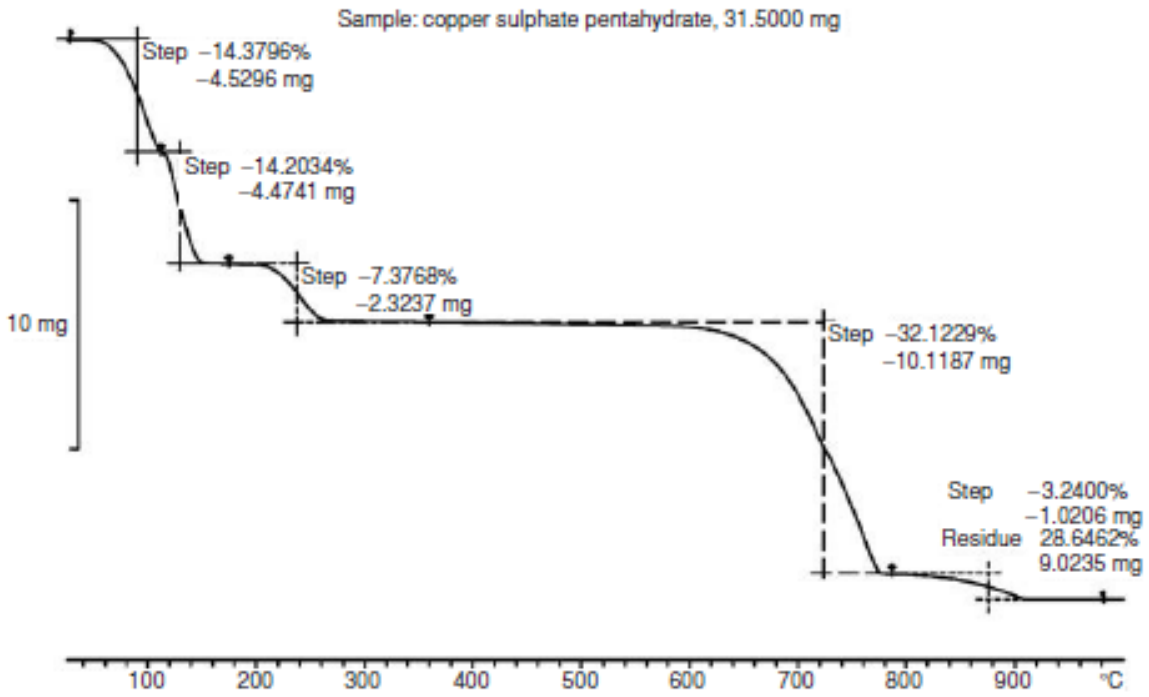


Abbildung 2: Dehydratisierung Kupfersulfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) – TGA [1]

Kupfersulfat – Pentahydrat wurde dabei einer Heizrate von 10 K/min ausgesetzt. Dabei kommt es zu mehreren Reaktionen:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O \quad \text{Gl. (2)}$$

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot H_2O + 2H_2O \quad \text{Gl. (3)}$$

$$CuSO_4 \cdot H_2O \rightarrow CuSO_4 + H_2O \quad \text{Gl.(4)}$$

$$CuSO_4 \rightarrow CuO + SO_3 \quad \text{Gl.(5)}$$

$$4CuO \rightarrow 2Cu_2O + O_2 \quad \text{Gl.(6)}$$

Die fünf Stufen sind gut im Diagramm (Abbildung 2) zu erkennen. Sobald die benötigte Temperatur für eine Reaktion erreicht wurde, kommt es durch die Abspaltung zu einer

schnellen Massenabnahme. Ist die Reaktion abgeschlossen, flacht die Massenänderung ab, bzw. verändert sich solange nicht, bis die nächste Mindesttemperatur erreicht wird. Vor allem bei der Reaktion von Kupfersulfat zu Kupfer(II)-oxid ist dies gut zu beobachten.

Vergleicht man die Messdaten mit den theoretischen Werten, berechnet aus den molaren Massen, lässt sich erkennen, dass die Reaktionen wie in den Gleichungen beschrieben ablaufen.

Tabelle 1: Vergleich Auswertung TGA

Step	**Masse [mg] (Versuch)**	**Masse [mg] (gerechnet)**	**Δ [mg]**
0	31,5	31,5	0
1	26,9704	26,9537	0,0167
2	22,4963	22,4074	0,0889
3	20,1726	20,1342	0,0384
4	10,0539	10,0349	0,0190
5	9,0333	9,0258	0,0075

Vergleicht man die Werte aus Tabelle 1, ist eine maximale Massendifferenz von 0,09 mg festzustellen. Würden sich große Unterschiede zwischen den gemessenen und den theoretischen Werten ergeben, ist entweder die Messung fehlerhaft oder die Zusammensetzung der Probe entspricht nicht der angenommenen.

Es kann auch zutreffen, dass einzelne Reaktionsstufen nicht klar voneinander zu unterscheiden sind. Diese Erscheinung tritt vor allem auf, wenn die Heizrate zu hoch gewählt wurde oder die einzelnen Reaktionen bei ähnlichen Temperaturen ablaufen. In solchen Fällen empfiehlt es sich, zusätzlich eine differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG) zu erstellen. Diese entspricht der ersten zeitlichen Ableitung der Masse. Dementsprechend ist aus diesem Diagramm direkt die Reaktionsgeschwindigkeit ablesbar. Ferner könnte eine zu groß gewählte Probenmasse für eine fehlerhafte Messung verantwortlich sein. In diesem Fall kann es innerhalb der Probe zu einer ungleichen Temperaturverteilung kommen. Bei „klassischen“ TGA-Waagen empfiehlt sich, die Probenmasse zu verkleinern und den Versuch erneut durchzuführen. Im Falle der Makro-TGA-Waage wird speziell auf diesen und ähnliche Effekte geachtet und ihre Auswirkungen untersucht.

2.1.3 Heizrate

Neben einer zu schnellen Heizrate kann auch eine zu langsame negativen Einfluss auf die Messung haben. Im Normalfall ruft dies eine längere Versuchsdauer hervor. In seltenen Fällen können dadurch auch ähnliche Fehler, wie bei einer zu schnellen Heizrate, entstehen.

Als Alternative bietet sich eine „probenkontrollierte Heizrate“ (SCTA) an. Bei dieser Methode wird die Temperaturänderung an die Massenänderung angepasst. Je schneller sich die Masse verändert, desto langsamer wird die Temperaturänderung.

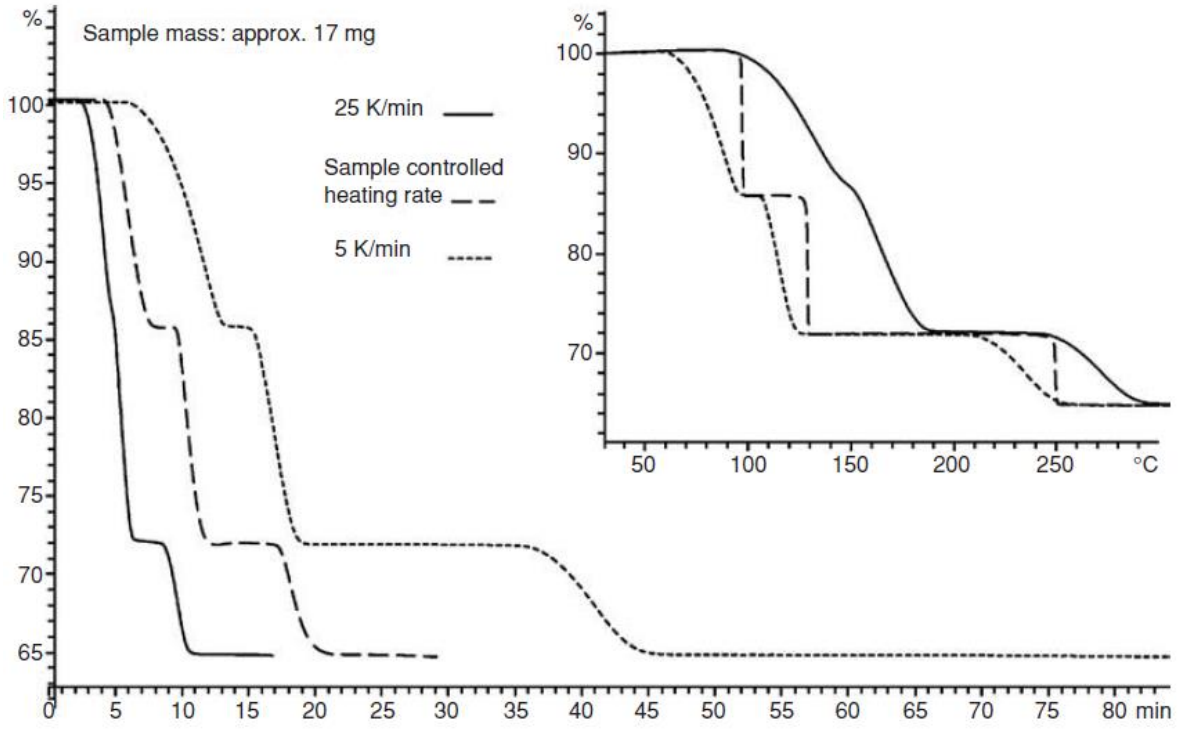


Abbildung 3: Probenkontrollierte Heizrate [1]

Die sich daraus ergebenden Vorteile sind klar in Abbildung 3 erkennbar. Durch geeignete Regler kann die Temperatur während einer Reaktion nahezu konstant gehalten werden. Obwohl die Versuchsdauer deutlich verkürzt wird, sind einzelne Reaktionsstufen eindeutig voneinander zu unterscheiden.

2.1.4 Auftriebseffekt

Durch die sich stark ändernde Temperatur während eines Versuches, muss unter anderem auf die sich ändernde Auftriebskraft geachtet werden. Wie stark sich dieser Effekt auf die Messung auswirkt, wird am folgenden Beispiel von Luft und einem Objekt mit einem Volumen von 1 L erläutert.

Aus der idealen Gasgleichung lässt sich die Dichteänderung eines Gases durch eine Temperaturänderung wie folgt beschreiben:

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0}{T} \qquad \text{Gl. (7)}$$

Die Dichte von trockener Luft bei 20 °C (= T_0) beträgt 1,189 $\frac{kg}{m^3}$ (= ρ_0). Bei einem Temperaturanstieg auf 1000 °C (= T) ändert sich die Dichte folglich auf 0,2302 $\frac{kg}{m^3}$. Im VDI-Wärmeatlas [3] ist für Luft bei 1000 °C ein Wert von 0,2735 $\frac{kg}{m^3}$ zu finden. Die ideale Gasgleichung lässt sich fundiert als Annäherung verwenden. Die Massenänderung durch das Aufwärmen ergibt sich durch:

$$F_A = \rho_{Fluid} \cdot V_{verdrängt} \cdot g \qquad \text{Gl. (8)}$$

$$F_{A1} - F_{A2} = \Delta F = (\rho_{Fluid\,1} - \rho_{Fluid\,2}) \cdot V_{verdrängt} \cdot g \qquad \text{Gl. (9)}$$

$$\frac{\Delta F}{g} = \Delta m = (\rho_{Fluid\,1} - \rho_{Fluid\,2}) \cdot V_{verdrängt} \qquad \text{Gl. (10)}$$

F_A … $Auftriebskraft$ $[N]$

ρ_{Fluid} … $Dichte\ des\ Fluids$ $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

$V_{verdrängt}$ … $durch\ Körper\ verdrängtes\ Fluidvolumen$ [m^3]

g … $Erdbeschleunigung$ $\left[\frac{m}{s^2}\right]$

Δm … $gemessene\ Massenänderung$ $[kg]$

Nach dem archimedischen Prinzip (Gl. (8)) ergibt die Dichteänderung eine veränderte Auftriebskraft von 0,0094 N. Dies bedeutet, dass nur durch den Aufheizvorgang eine Veränderung der gemessenen Masse von 0,96 g festzustellen ist. Um den Fehler durch diesen Effekt zu minimieren, sollte für jede Heizrate zumindest ein Blindwert aufgezeichnet werden. Dieser entsteht durch einen Leerversuch, ein Versuch, bei dem keine Probe im Tiegel vorhanden ist. Die daraus resultierende Grundlinie kann in den folgenden „echten“ Versuchen vom Ergebnis abgezogen und dieses somit korrigiert werden.

2.2 Makro - Thermowaage

2.2.1 Anforderungen

Bevor mit der Planung des Reaktors begonnen werden konnte, waren zuerst die Randbedingungen für die Waage festzulegen. Dazu wurden folgende Punkte erarbeitet:

1. Eine Mindestprobenmasse von 100 g aufwärts
2. Zwangsdurchströmung der Probe
3. Temperaturen im Bereich bis zu 800 °C
4. Druckbeständigkeit bis 10 bar
5. Messbare Temperaturen innerhalb des Reaktors
6. Eine Genauigkeit von 0,1 g

Die Zwangsdurchströmung soll einen vollständigen Umsatz der Probe gewährleisten. Ein hoher Temperaturbereich und ein hoher Druck ermöglichen das Untersuchen von möglichst vielen potentiellen TCES-Substanzen. Während der Versuche ist es wichtig, die Temperatur an verschiedenen Stellen zu messen. Dies gestattet eine genauere Auswertung der Ergebnisse. Um auch kleine Massenänderungen während eines Versuches feststellen zu können, muss die Wägung möglichst genau sein. Für die neue Makro-Thermowaage wird daher eine Messgenauigkeit von ±0,1 g angestrebt.

Zusätzlich wurden bereits in den 70ern Regeln zum Bau einer TGA durch C.J. Keattch in seinem Buch „An Introduction to Thermogravimetry“ [4] festgelegt, diese lauten wie folgt:

1. Der Ofen sollte 100-200 °C über der gewünschten Arbeitstemperatur erreichen.
2. Die heiße Zone des Ofens sollte eine einheitliche Temperatur im Bereich von ±5 °C haben.
3. Der Tiegel bzw. die Probenhalterung hat stets in der heißen Zone zu sein.
4. Leitende oder magnetische Proben dürfen nicht mit den umgebenden Materialien interagieren.
5. Die Heizrate sollte über den kompletten Temperaturbereich linear und reproduzierbar sein.
6. Die Sensitivität der Waage muss an die Probengröße angepasst werden.
7. Strahlung und Konvektion, hervorgerufen durch die Heizung, dürfen keinen Einfluss auf die Messung haben.
8. Die aufgezeichnete Temperatur sollte im Idealfall der Probentemperatur entsprechen.

9. Chemische Angriffe auf die Apparatur durch flüchtige Bestandteile sollten vermieden werden.
10. Es müssen zumindest Masse- und Temperaturänderungen kontinuierlich mit der Zeit aufgenommen werden.
11. Um eine Vielseitigkeit der Apparatur zu gewährleisten, sollten zusätzlich:
    a) Die Heizrate variabel eingestellt werden können.
    b) Jede Temperatur für einen gewissen Zeitbereich gehalten werden können.
    c) Die Beheizung unter verschiedenen Gasströmen möglich sein.
    d) Genügend Anschlüsse für zusätzliche Messtechnik vorhanden sein.

Es ist anzumerken, dass nicht alle Regeln für eine Makro-Thermowaage übernommen werden können. So ist z.B. durch das große Probenvolumen davon auszugehen, dass sich während eines Versuches keine gleichmäßige Temperatur innerhalb der Probe, bzw. im Inneren des Reaktors ergibt. Deshalb muss, wie bereits erwähnt, die Temperatur an möglichst vielen Stellen gemessen werden.

Um nicht nur die Waagen, sondern auch die Daten verschiedener Messungen miteinander vergleichen zu können, wurden 1967 erstmals Regeln [5] festgehalten:

1. Identifikation aller Substanzen (Probe, Referenz, Verdünnungsmittel) anhand eindeutiger Namen, empirischer Formeln oder ähnlicher eindeutiger Beschreibungen.
2. Soweit bekannt, eine Beschreibung der Herkunft aller Substanzen, Details der Historie, Vorbehandlungen und chemische Reinheiten.
3. Messung der durchschnittlichen linearen Heizrate.
4. Beschreibung der Probenumgebung durch Druck, Zusammensetzung und Reinheit, ob die Umgebung statisch, probenabhängig oder dynamisch ist. Druck und Feuchtigkeit der Umgebung sollten festgehalten werden. Falls der Druck nicht atmosphärisch ist, ist zu dokumentieren, wie dieser Druck erreicht wird.
5. Beschreibung der Dimensionen, der Geometrie und des Werkstoffs des Probenhalters. Zusätzlich muss aufgezeichnet werden, wie der Probenhalter befüllt wird.
6. Beschreibung, ob die Abszisse Zeit oder Temperatur abbildet. Die Zeit oder die Temperaturen sollen von links nach rechts ansteigen.
7. Beschreibung der Methode zur Identifizierung von Zwischenprodukten oder dem Endprodukt.
8. Gewissenhafte Aufbereitung aller originalen Aufzeichnungen.

9. Wenn möglich, sollte jeder thermische Effekt identifiziert und stichhaltig bewiesen werden.
10. Identifizierung der Thermowaage inklusive der Orte der Temperaturfühler.
11. Eine Beschreibung der Probenmasse und eine Skalierung der Masse auf der Achse.
12. Wird eine DTG durchgeführt, ist darzustellen, wie die Ableitung erlangt wird und die Einheit muss auf der Ordinate festgehalten werden.

2.3 Bisherige Konzepte - Literaturrecherche

Die Literaturrecherche zum Thema Makro-TGA zeigte deutlich, dass diese bisher vor allem im Bereich der Biomassevergasung eingesetzt wurde. Im folgenden Kapitel sind drei ausgewählte Modelle dargestellt auf deren Besonderheiten eingegangen wird.

In Abbildung 4 ist die Erste dieser Waagen veranschaulicht. Diese wurde von der Firma Höker KFT (Hungary), im Auftrag von SINTEF Energy Research, gefertigt. [6]

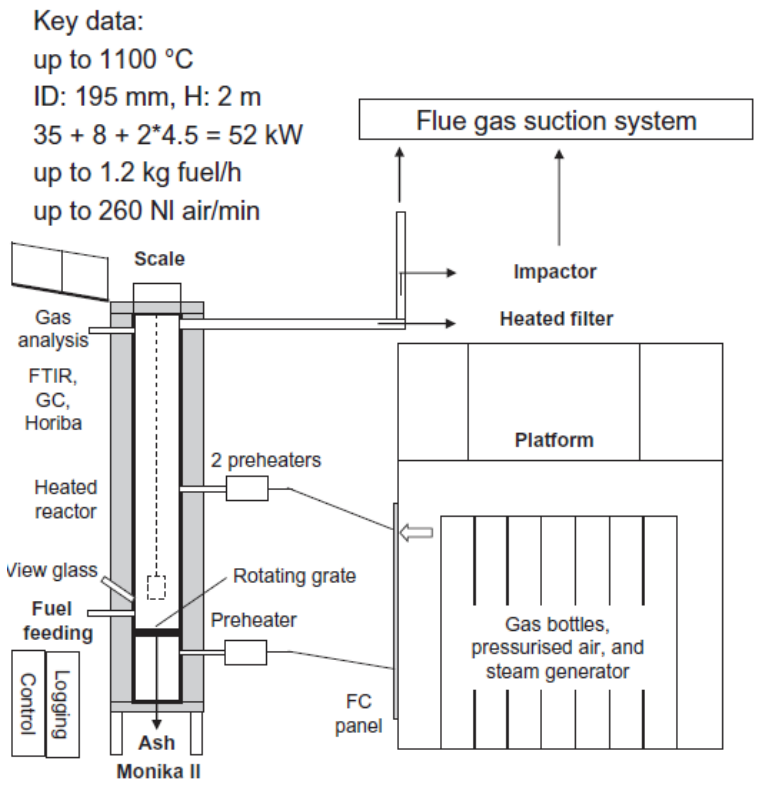


Abbildung 4: Makro-TGA SINTEF Energy Research [6]

Mit diesem Aufbau (Abbildung 4) können Biomassebrennstoffe mit einer Masse bis zu 200 g untersucht werden. Dazu wird die Probe in einen Tiegel (Gitterkorb) gefüllt und danach in den Reaktor gehängt. Durch die umliegende Heizung kann die gewünschte Temperatur erreicht werden. Die Waage befindet sich oberhalb der Apparatur und wird zusätzlich mit Stickstoff gekühlt. Der Aufbau wurde mit einer Heizrate von 5 K/min betrieben und erlaubte eine

maximale Temperatur von 900 °C. Bevor ein Versuch gestartet wurde, wurde die Apparatur eine Stunde lang mit Stickstoff gespült. Am Gasauslass befindet sich darüber hinaus ein Sauerstoffmessgerät, um den Sauerstoffgehalt in der Apparatur messen zu können.

Ein leicht veränderter Ansatz wurde an der Mines Albi umgesetzt. [7]

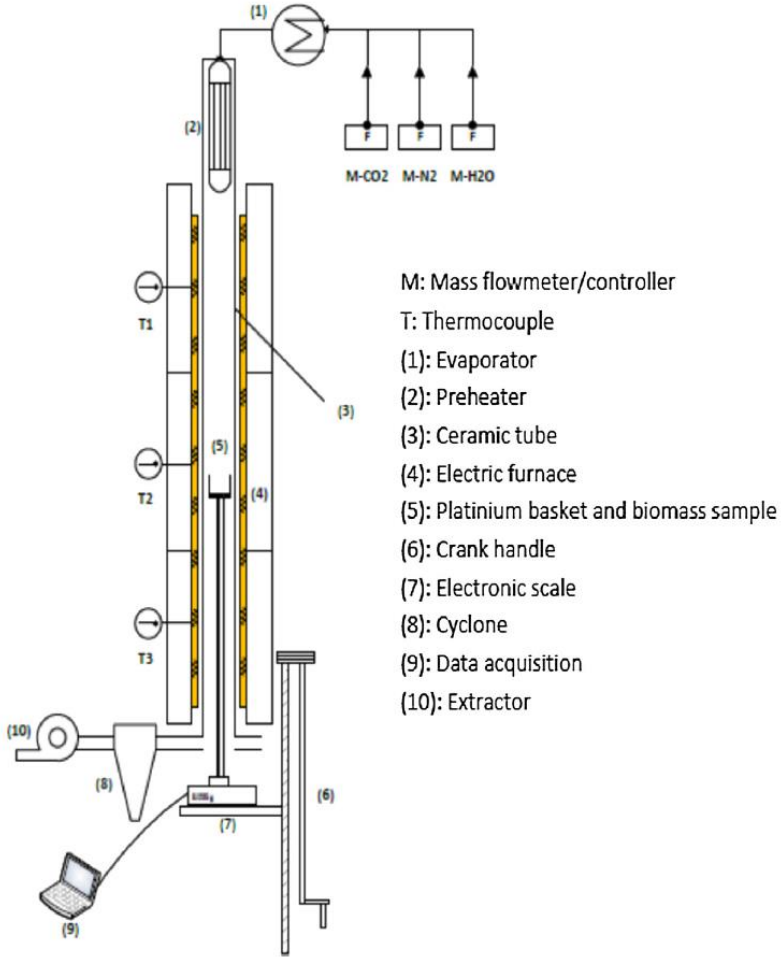


Abbildung 5: Makro-TGA Mines Albi [7]

Die Probenmasse von etwa 4 g ist zwar deutlich geringer, dennoch ist vor allem die Platzierung der Waage (siehe Abbildung 5) interessant. Diese befindet sich nicht wie beim vorherigen Modell über, sondern unter der Heizung. Die Heizröhre hat einen Durchmesser von 75 mm und eine Höhe von 1,2 m. Besonderes Merkmal dieses Modells ist die Art der Probenbeheizung. Die Probe wird nicht gleichzeitig mit der Umgebung aufgeheizt, sondern nach dem Aufheizvorgang schnell in die beheizte Zone eingebracht.

Beide Versionen weisen aber immer noch den großen Nachteil der nicht vorhandenen Zwangsdurchströmung der Probe auf. Beide verwenden einen Tiegel, um die Probe im beheizten Bereich zu platzieren. Das Gas kann daher zwischen Heizschale und Tiegel

vorbeiströmen. Für den geplanten Einsatzzweck, die Untersuchung von thermochemischen Energiespeichern, sind diese Modelle daher nicht geeignet. Zuletzt wird auf einen weiteren bemerkenswerten Ansatz eingegangen.

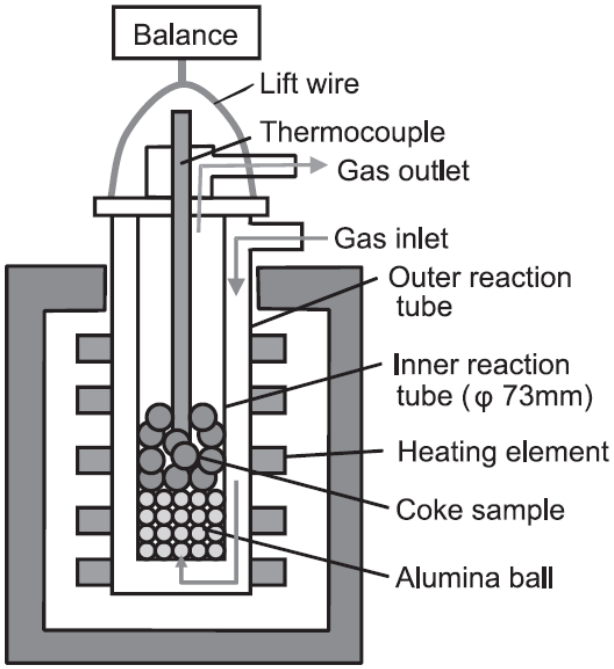


Abbildung 6: Makro-TGA „coke reaction simulator“ [8]

In Abbildung 6 ist der sogenannte „coke reaction simulator“ [8] dargestellt. Dieser ist für eine Probenmasse von bis zu 200 g ausgelegt. Besonderes Merkmal ist der doppelwandige Aufbau des Reaktors, wodurch eine Zwangsdurchströmung der Probe gewährleistet ist. Die Waage befindet sich bei diesem Aufbau wieder oberhalb.

Zusammenfassend kann angemerkt werden, dass bisher hauptsächlich Makro-TGAs entwickelt wurden, die nicht die Randbedingung der Zwangsdurchströmung erfüllen. Nur der zuletzt erwähnte „coke reaction simulator“ erfüllt diese Voraussetzung. Leider ist keine genauere Beschreibung dieses Reaktors vorhanden.

Weitere Beispiele für Makro-TGA-Waagen unterscheiden sich nur geringfügig von den hier vorgestellten und sind daher im Anhang zu finden.

2.3.1 Thermowaage – Institut für Energietechnik und Thermodynamik (IET -TU Wien)

Bereits 2014 wurde eine Makro-Thermowaage zur Messung von thermochemischen Speichern entworfen und gebaut [9]. Im Gegensatz zur hängenden Waage war hier das Ziel, eine vollständige mechanische Entkoppelung des Reaktors zu erreichen. Dadurch sollte die Messung der Massenänderung möglichst genau und ohne äußere Störeinflüsse durchführbar sein.

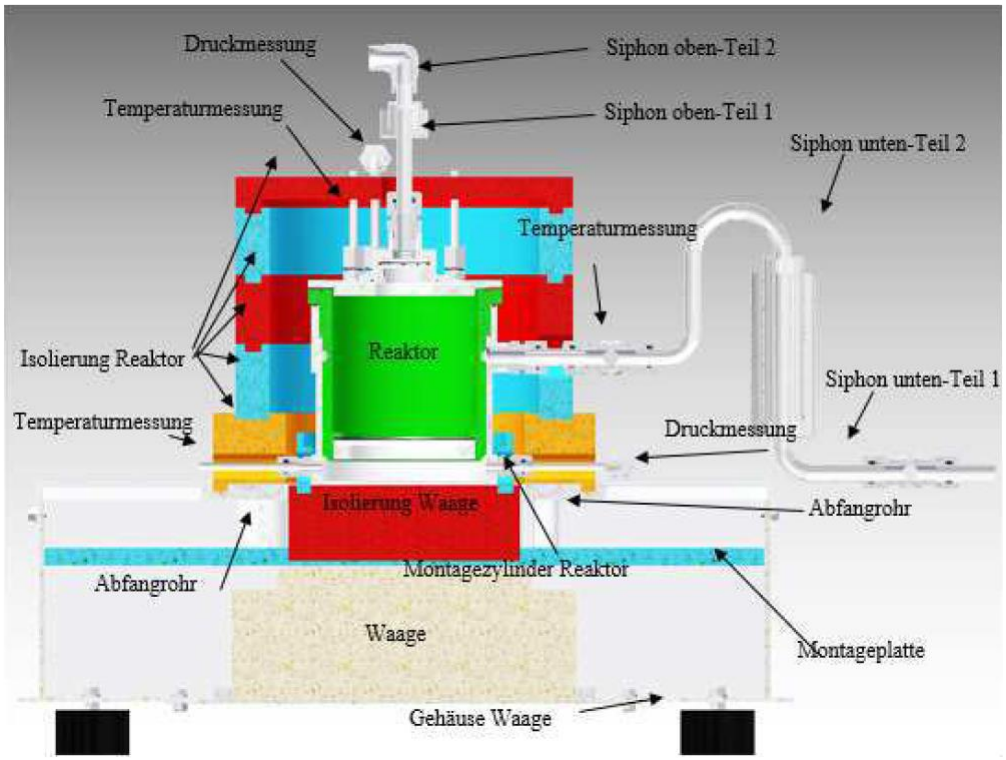


Abbildung 7: : Makro-TGA-Waage (IET, TU Wien) mit Siphonen [9]

Wie in Abbildung 7 zu erkennen ist, wurde versucht, diese mithilfe von zwei Siphonen zu realisieren. Diese sind mit Thermoöl gefüllt und bieten dadurch eine mechanische Entkopplung zwischen den Gasleitungen und dem Reaktor. Um eine ausreichende Aufheizung des Gases zu erreichen, wird dieses über eine „Hohlwand“ zum Reaktor geführt und danach durch eine Fritte in den Reaktionsraum geleitet. Um einen möglichen Austrag der Probe zu vermeiden, ist beim Ausgang des Reaktors eine zusätzliche Fritte montiert. Unter dem Reaktor befindet sich eine Isolierung um die Waage vor den hohen Temperaturen zu schützen. Die Beheizung erfolgte mithilfe von Heizbändern, welche direkt am Reaktor befestigt sind. Zusätzlich wurde versucht, das Gas vor dem Eintritt mit einem Durchflusserhitzer auf eine höhere Temperatur zu bringen.

Der Einsatz von Thermoöl als mechanische Entkopplung schließt den Einsatz von erhöhtem Druck aus. Des Weiteren stellte bereits Stephan Pfeifer im Jahr 2015 [10], im Zuge seiner Diplomarbeit fest, dass das Thermoöl zu Fehlern bei den Messungen führen kann. In den Jahren 2015 und 2016 wurde darüber hinaus, innerhalb von zwei Bachelorarbeiten am IET versucht, das System weiter zu optimieren. Letztlich konnte vor allem der Einfluss der Heizung auf das Wägesignal nicht ausreichend minimiert werden. Überdies war es nicht möglich mit der installierten Heizung, Temperaturen über 200 °C zu erreichen.

2.4 Konzept der neuen Makro-TGA-Waage

Mit den im vorherigen Kapitel gewonnenen Erkenntnissen und den Erfahrungen am IET der TU Wien wurde ein neues Konzept für eine Makro-TGA-Waage entwickelt. Beim neuen Konzept wird nicht versucht, eine vollständige mechanische Entkoppelung des Systems zu erreichen, sondern einen ähnlichen Aufbau wie beim „coke reaction simulator“ zu realisieren. Im Vordergrund steht dabei eine möglichst geringe, bzw. kompensierbare Kopplung des Reaktors mit der Umgebung. Dazu wird die Gaszu- bzw. Gasableitung möglichst flexibel ausgeführt, die Heizung berührungsfrei umgesetzt und der Reaktor hängend unter der Waage platziert. Im Gegensatz zum „coke reaction simulator“ soll das Gas bereits in der Gaszuleitung genügend vorgeheizt werden, um auf eine Doppelwand beim Reaktor verzichten zu können. Als Reaktionsraumvolumen wird ein Volumen von etwa 0,25-0,5 Liter angestrebt, um genügend Platz für eine Probenmenge von 100 g aufwärts zu haben.

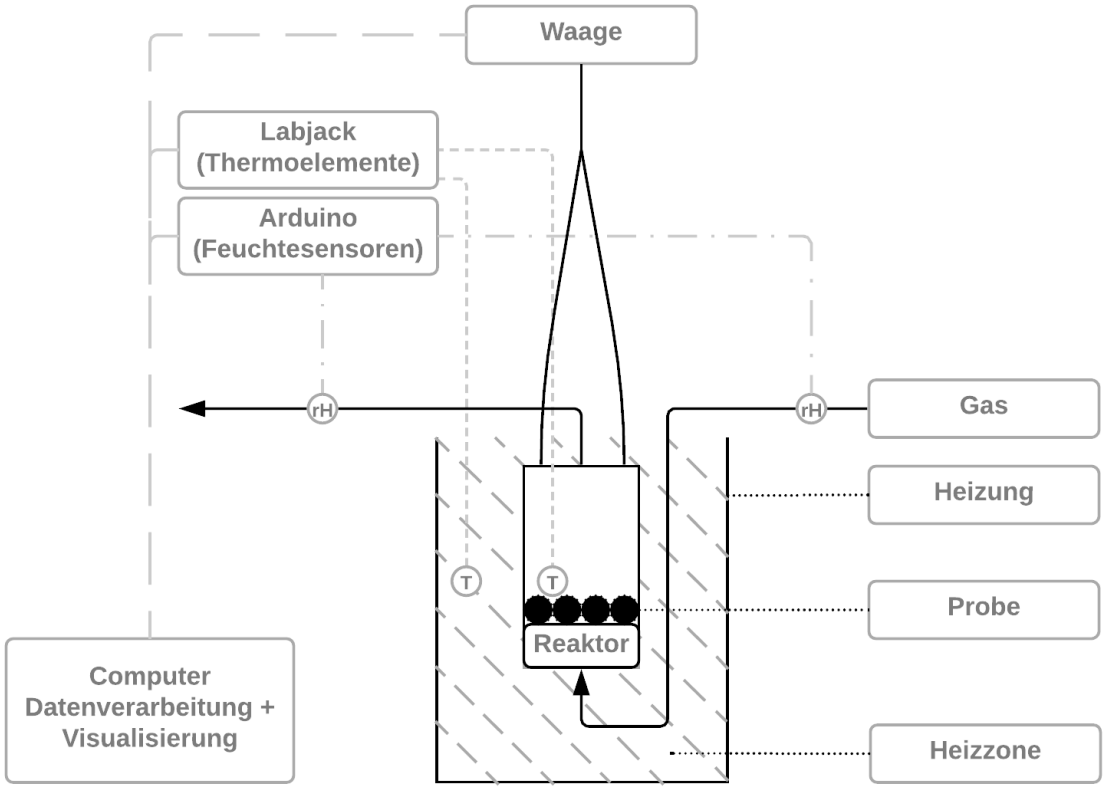


Abbildung 8: Schematische Skizze der neuen Makro-TGA-Waage inklusive Datenfluss

In Abbildung 8 ist das neue Konzept in Form einer schematischen Skizze dargestellt. Die Feuchtesensoren (rH) sind in der Gaszu- bzw. Gasableitung vorgesehen. Ein Thermoelement (T) ist im Heizraum installiert und zumindest eines innerhalb des Reaktors.

2.5 Strömungssimulation

Um einen besseren Einblick in die Strömungsverhältnisse innerhalb des Kaltmodells und des Prototyps zu bekommen, wurden zusätzlich CFD-Simulationen durchgeführt. Beim Kaltmodell wird durch die Simulation lediglich die Strömung veranschaulicht. Beim beheizten Prototypen wird zusätzlich der Wärmeübergang von der Reaktorwand auf das Fluid simuliert und genauer untersucht. Alle Simulationen wurden mithilfe des freizugänglichen Programms OpenFOAM® berechnet. Eine Simulation kann in drei Schritte unterteilt werden:

1. Pre-processing
2. Solving
3. Post-processing

2.5.1 Pre-processing

Vor dem Start einer Simulation muss zunächst ein Gitter erstellt werden, welches die zu simulierende Geometrie darstellt. In dieser Arbeit wurde für die Erstellung aller 3D-Modelle ausschließlich mit dem Programm „Autodesk Fusion 360“ gearbeitet. Dieses Programm erlaubt es einerseits die Modelle zu erstellen, gleichzeitig aber auch den Export von Oberflächenmodellen (.stl), welche für den nächsten Teilschritt benötigt werden. Die erzeugten Geometrien müssen anschließend in ein Gitter (=Mesh) umgewandelt werden. Zu diesem Zweck kann snappyHexMesh, ein Tool, das direkt mit OpenFOAM geliefert wird, verwendet werden. Der Prozess zur Mesherzeugung ist in folgender Abbildung 9 veranschaulicht.

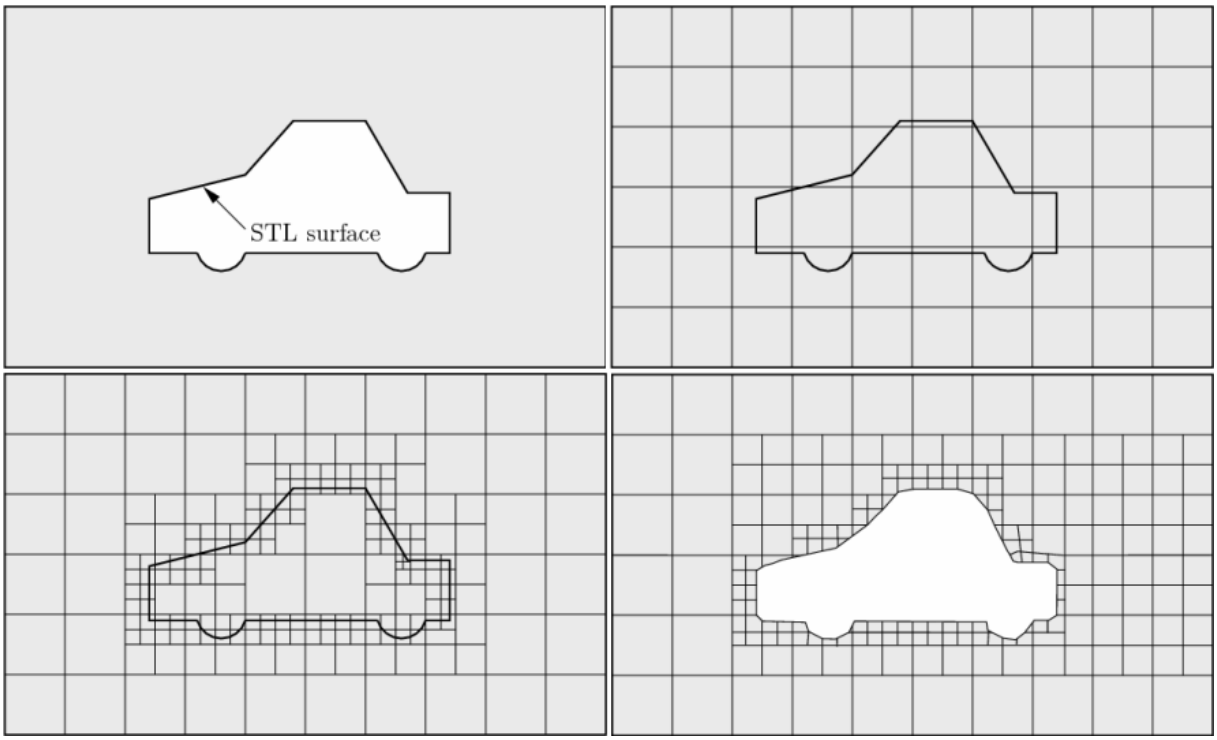


Abbildung 9: einzelne Schritte der Mesherzeugung mithilfe von snappyHexMesh [11]

Es wird zunächst eine STL-Datei, welche die Oberflächeninformationen der Geometrie beinhaltet, erstellt. Um diese wird ein sogenanntes blockMesh gelegt, welches die Grundstruktur bildet. Das Gitter wird danach an den Oberflächen oder in definierten Bereichen durch ein festgelegtes „refinement level“ verfeinert. In einem letzten Schritt werden überflüssige Zellen gelöscht und die verbleibenden Zellen an die Oberflächenstruktur angepasst. Um einen bestimmten Bereich des Gitters definieren zu können, ist es wichtig, dass die Oberfläche der Geometrie geschlossen ist.

2.5.2 Solving

Wie bereits erwähnt, wurden alle Simulationen mit dem Programm OpenFOAM durchgeführt. Dieses bietet den großen Vorteil der freien Verfügbarkeit und eines offenen Quellcodes. Neben reinen Strömungssimulationen sind zusätzliche Solver integriert, welche es unter anderem erlauben, Wärmleitungsprobleme oder chemische Reaktionen zu simulieren. Solch ein System wird in Form von partiellen Differentialgleichungen mit bestimmten Randbedingungen dargestellt. Diese können analytisch nicht gelöst und müssen daher diskretisiert werden. Vor allem im Bereich der numerischen Strömungssimulation hat sich das Finite-Volumen-Verfahren durchgesetzt. Dabei wird das Lösungsgebiet (= Geometrie) in eine endliche Anzahl kleinere Kontrollvolumina (= Zellen) aufgeteilt. Die partiellen Differentialgleichungen der Erhaltungsgleichungen können dadurch numerisch gelöst werden. Das bedeutet, dass jeder vorher festgelegte Zeitpunkt t durch mehrere Iterationsschritte gelöst wird. Sobald ein bestimmtes Konvergenzkriterium erreicht wird, wird der nächste Zeitschritt gelöst. In dieser Arbeit wurden alle Simulationen mit transient lösenden Solvern (pimpleFoam, chtMultiRegionFoam) durchgeführt. Jene ermöglichen, im Gegensatz zu steady-state Solvern, eine zeitaufgelöste Berechnung der Simulation.

2.5.3 Post-processing

Das Post-processing beschreibt die Auswertung der Simulation. Zu diesem Zweck ist das Programm Paraview in OpenFOAM vorgesehen. Dieses Programm bietet umfangreiche Möglichkeiten zur Visualisierung von Daten. Es ist daher nicht ausschließlich dem Post-processing zuzuordnen. Bereits im Pre-processing kann das Gitter zum Beispiel mithilfe von Paraview auf Fehler untersucht werden. Beim Post-Processing hilft es, die Lösung der Simulation grafisch darzustellen. Mithilfe von Paraview können verschiedene Ansichten der Geometrie erstellt werden (Schnittbilder). Des Weiteren ist es möglich, Vektoren oder einzelne Vektorkomponenten (z.B. Geschwindigkeitskomponenten), die Temperaturverteilung, die Verteilung von Substanzen und vieles mehr abzubilden.

3 Kaltmodell

Um erste Versuche und eine generelle Machbarkeitsstudie möglichst kostengünstig zu realisieren, wurde zuerst auf ein Kaltmodell zurückgegriffen. Dieses wurde nach eigenem Plan (siehe Anhang) von der Firma Acryplex gefertigt. Bei diesem wurde speziell darauf geachtet, dass das Modell aus Standardkomponenten gefertigt werden kann.

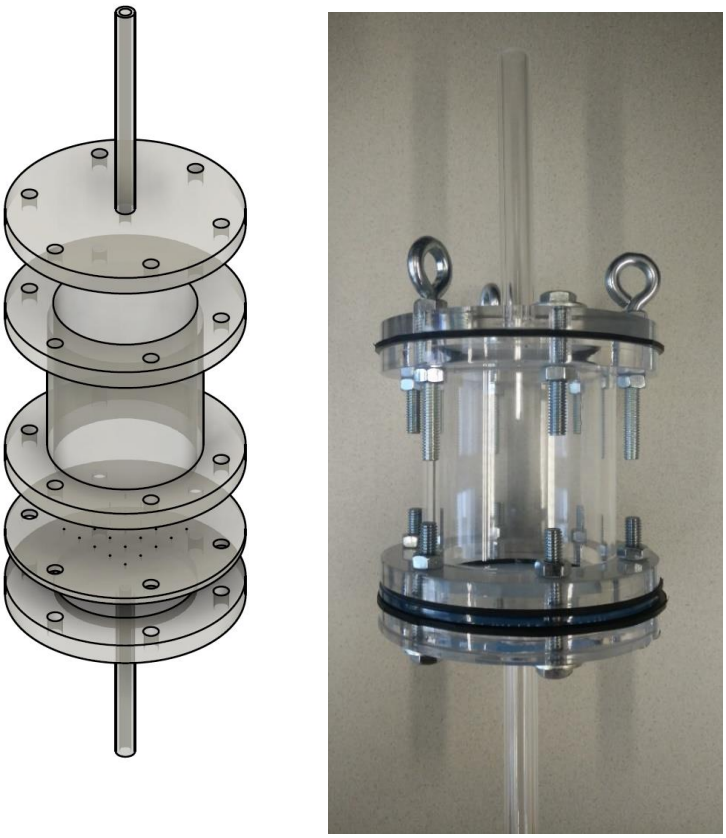


Abbildung 10: Kaltmodell – Explosionszeichnung und fertiges Modell

Wie in Abbildung 10 gut zu erkennen ist, besteht das Kaltmodell aus insgesamt vier Acrylglas-Einzelteilen. Ganz unten befindet sich der Gaseinlass, darüber eine Lochplatte, dann der eigentliche Probenraum und zuletzt wird der Reaktor mit einem Deckel inklusive Gasauslass verschlossen. In der Lochplatte befinden sich insgesamt 25 Löcher mit je einem Durchmesser von 0,5 mm. Der Probenraum hat einen Durchmesser von 60 mm und eine Höhe von 80 mm. Dies entspricht einem Volumen von 0,226 Litern. Wie in Abbildung 10 rechts zu sehen ist, wurden die benötigten Ringe für die Aufhängung direkt in die Flanschverschraubung integriert. Insgesamt wird der Reaktor auf jeder Seite mit sechs M6-Schrauben zusammengehalten. Im Laufe der Versuche wurden noch zusätzliche Löcher in den Deckel gebohrt, um mithilfe von Thermoelementen die Temperatur innerhalb des Reaktors aufzeichnen zu können.

3.1 Simulation

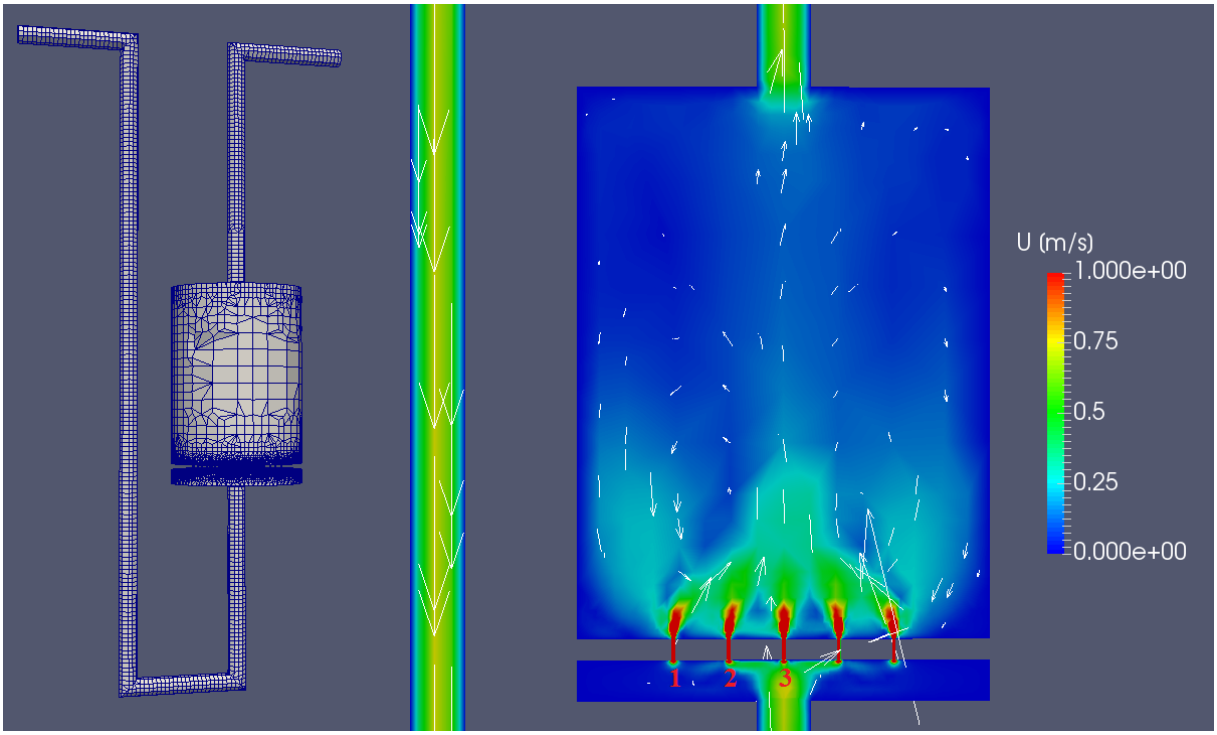


Abbildung 11: Kaltmodell: links Mesh, rechts Strömung

In Abbildung 11 ist links das erzeugte Mesh zu sehen. Dabei ist zu beachten, dass im Bereich der Lochplatte mit einem höheren „refinement level“ gearbeitet werden musste, um die Löcher ausreichend zu meshen. Insgesamt besitzt das Mesh in etwa 150.000 Zellen.

Rechts ist ein Ergebnis der Simulation dargestellt. Dieses zeigt das Geschwindigkeitsfeld nach 40 Sekunden Echtzeit. Da später noch genauer auf die Löcher eingegangen wird, sind ausgewählte Löcher von 1-3 nummeriert. Als Randbedingung für die Berechnungen wurde die Gasgeschwindigkeit am Gaseinlass mit 0,5 m/s (~1,5 l/min) festgelegt. Für die Simulation musste zusätzlich festgelegt werden, ob es sich um eine laminare oder turbulente Strömung handelt. Dies kann anhand der dimensionslosen Reynolds-Zahl (Gl. (11)) berechnet werden:

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} \qquad \text{Gl. (11)}$$

$u \dots Geschwindigkeit \left[\frac{m}{s}\right]$

$d \dots charakteristische\ Länge\ [m]$

$\nu \dots kinematische\ Viskosität \left[\frac{m^2}{s}\right]$

Mit einer kinematischen Viskosität von $18{,}48 \cdot 10^{-6}$ m^2/s von Luft bei 25 °C, folgt für die einzelnen Bereiche des Reaktors:

Tabelle 2: Reynolds Kaltmodell

	Durchmesser [mm]	Gasgeschwindigkeit [m/s]	Re-Zahl
Rohr	8	0,5	216,5
Reaktionsraum	60	0,009	28,9
Loch	0,5	5,12	138,5

Die Strömung kann in allen Bereichen (Tabelle 2) als laminar angenommen werden. Die Simulation wurde mit dem instationär rechnenden Solver „pimpleFOAM“ durchgeführt. Für eine Validierung der Ergebnisse wurde zusätzlich der Druckverlust durch die Lochplatte berechnet:

$$\Delta p_v = \frac{\rho_L}{2} \cdot u_h^2 \cdot \zeta \qquad \text{Gl. (12)}$$

$\Delta p_v \dots bleibender\ Druckverlust\ [Pa]$

$\rho_L \dots Dichte\ Luft\ \left[\frac{kg}{m^3}\right]$

$u_h \dots mittlere\ Geschwindigkeit\ im\ engsten\ geometrischen\ Querschnitt\ \left[\frac{m}{s}\right]$

$\zeta \dots Widerstandsbeiwert$

Der Widerstandsbeiwert ist dabei von der Reynolds-Zahl, dem Verhältnis von Lochfläche zur Plattengesamtfläche und dem Verhältnis der Plattendicke zum Lochdurchmesser, abhängig. Daraus folgen ein theoretisches Minimum von 1,41 und ein Maximum von 2,67 für den Widerstandsbeiwert. Für die im Reaktor verwendete Lochplatte ergibt sich damit:

Tabelle 3: Simulation Kaltmodell Ergebnisse

	berechnet	berechnet maximal	Simulation
Geschwindigkeit im Loch [m/s]	5,12	6,2-11,83	8,7
Druckverlust Lochplatte [Pa]	22-42		60

Die berechnete maximale Geschwindigkeit berücksichtigt dabei das parabolische Geschwindigkeitsprofil innerhalb einer Rohrströmung. Dieses ergibt sich durch:

$$u_{max} = \frac{R^2 (p_1 - p_2)}{4 \mu l} \qquad \text{Gl. (13)}$$

$u_{max} \dots maximale\ Geschwindigkeit\ \left[\frac{m}{s}\right]$

$R \dots Lochdurchmesser\ [m]$

$(p_1 - p_2) \dots Druckverlust\ im\ Loch\ [Pa]$

$\mu \ldots dynamische\ Viskosität\ Luft\ \left[\frac{kg}{m \cdot s}\right]$

$l \ldots länge\ Loch\ [m]$

Vergleicht man die Ergebnisse aus den Berechnungen mit jenen aus der Simulation (Tabelle 3), fällt vor allem der höhere Druckverlust in der Simulation auf. Da die Berechnung des Widerstandsbeiwerts auf empirischen Daten beruht, ist dies nicht weiter verwunderlich. Insbesondere das Verhältnis von freier Lochfläche zur Gesamtfläche der verwendeten Lochplatte ist ungewöhnlich klein. Abschließend wird auf die Geschwindigkeitsprofile der in Abbildung 11 gekennzeichneten Löcher eingegangen. Diese sind in folgender Abbildung 12 dargestellt.

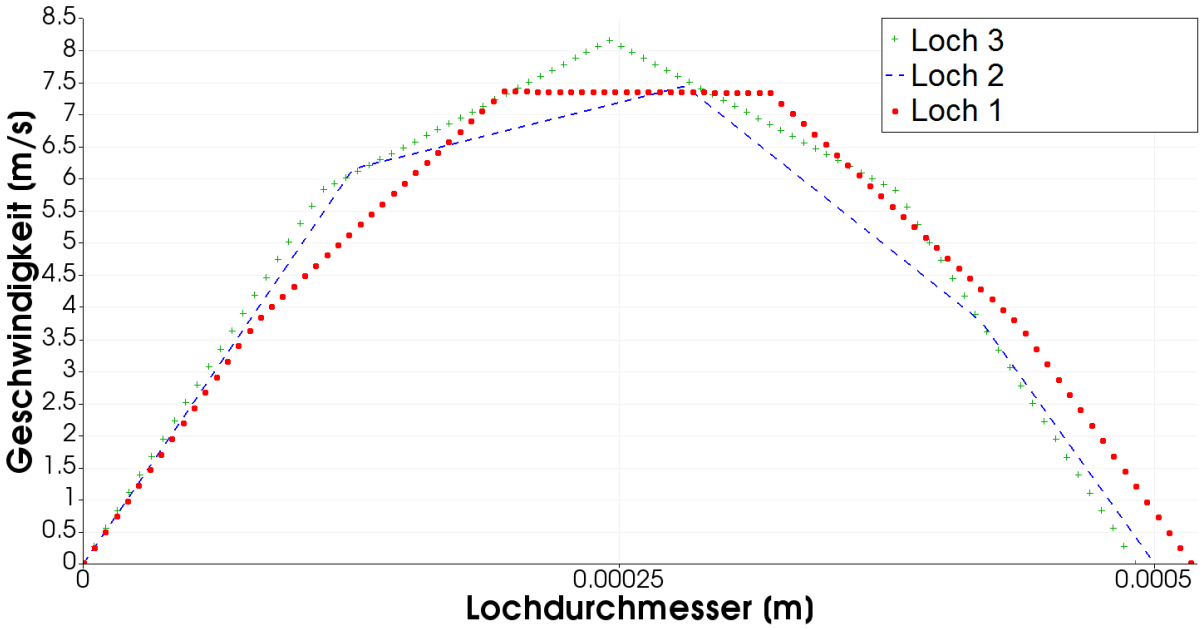


Abbildung 12: Geschwindigkeitsprofil ausgewählter Löcher der Lochplatte

Es ist zu erkennen, dass sich die Profile leicht unterscheiden. Das Loch 1 weist am deutlichsten das parabolische Geschwindigkeitsprofil auf. Auch die Löcher in der äußersten Reihe (Loch 1) zeigen dieses Verhalten. Interessant sind aber die Löcher dazwischen, da sich aufgrund der Anströmverhältnisse ein leicht asymmetrisches Profil zeigt. Die leichten Unterschiede im Lochdurchmesser sind auf das nicht perfekte Mesh zurückzuführen.

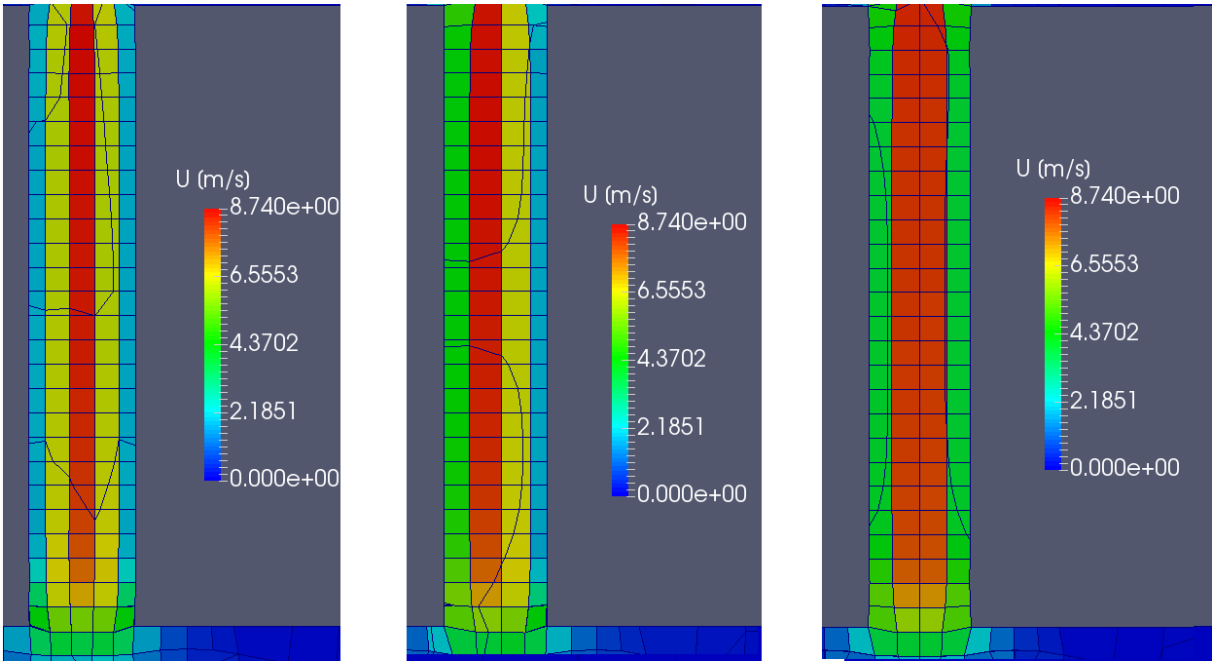


Abbildung 13: Löcher Detailansicht (links Loch 1, Mitte: Loch 2; rechts Loch 3)

Abbildung 13 zeigt die einzelnen Löcher inklusive der Zellen im Detail. Dabei ist gut zu erkennen wie unterschiedlich diese gemesht wurden. Loch 1 wird durch insgesamt fünf Zellen im Querschnitt aufgelöst, die anderen beiden hingegen nur durch vier. Außerdem ist bei Loch 2 gut das asymmetrische Geschwindigkeitsprofil zu erkennen. Für ein präziseres Ergebnis hätte innerhalb der Löcher mit einem höheren „refinement level“ gearbeitet werden müssen. Dies würde jedoch unweigerlich zu deutlich längeren Simulationszeiten führen.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Simulation gut mit den berechneten Werten zusammenpasst. Im späteren Verlauf der Arbeit soll auf diesen Ergebnissen aufgebaut und auch die Aufheizung des Gases innerhalb des Reaktors simuliert werden (Kapitel 4.1 Simulation).

3.2 Experimenteller Aufbau

3.2.1 Sensoren

Ursprünglich wurde nur die Massenänderung und die Zeit gemessen um mögliche Fehlerquellen ausschließen zu können. Nach und nach wurden mehr Sensoren verbaut, zuletzt waren insgesamt fünf Thermoelemente, zwei Feuchtesensoren (Eingang und Ausgang) und die Waage im Einsatz. Dadurch konnte sowohl die Temperatur im Heizraum und im Reaktor, als auch die aufgenommene, bzw. abgegebene Feuchte, sowie die Massenänderung während eines Versuches gemessen werden.

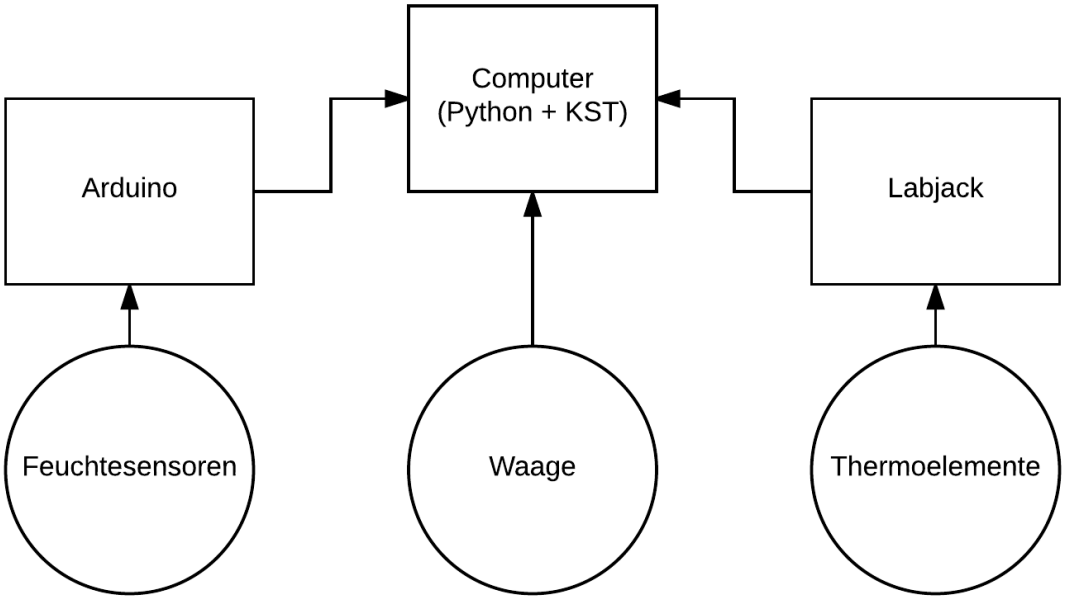


Abbildung 14: Datenfluss

In Abbildung 14 wird der Datenfluss veranschaulicht. Folgend wird genauer auf die einzelnen Komponenten eingegangen:

Feuchtesensoren

Beim Kaltmodell kamen zwei Feuchtesensoren der Firma E+E Elektronik aus der Serie E23b zum Einsatz. Diese werden mithilfe eines 12 V Netzteils betrieben. Beide Sensoren messen jeweils die Temperatur und die relative Feuchte der Luft. Das analoge Signal kann dabei wahlweise entweder in einem Bereich von 0-20 ma, 4-20 mA, 0-10 V, 0-5 V oder 0-1 V ausgegeben werden. Da die A/D Wandlung mithilfe eines Arduinos erfolgt, wurde die Ausgabe von 0-5 V gewählt. Wie bereits erwähnt, werden insgesamt vier analoge Signale gemessen, und jeweils an einen analogen Eingang des Arduinos weitergegeben.

Arduino

Zur Wandlung des analogen Signals wird ein Arduino Duemilanove verwendet. Ein Arduino ist ein Open-Source Microcontroller. Die Standardvariante besitzt 6 analoge und 14 digitale Aus- bzw. Eingänge. Die Stromversorgung kann wahlweise über USB oder ein externes Netzteil erfolgen. Die Programmiersprache basiert auf „C/C++“. Innerhalb des Programms wird immer zuerst ein Setup festgelegt, dies entspricht zum Beispiel der Zuordnung der analogen Pins. Danach wird in einem Loop das eigentliche Programm geschrieben. Im Falle der Sensoren entspricht dies der kontinuierlichen Datenaufzeichnung und Datenbearbeitung. Die analogen Eingänge arbeiten in einem Bereich von 0-5 V. Durch entsprechende

Programmierung werden die Signale in Messwerte umgerechnet und dann auf Abfrage an Python übergeben.

Temperatursensoren

Zur Temperaturmessung werden Typ-K Thermoelemente eingesetzt, diese besitzen einen Edelstahlmantel und haben einen Durchmesser von 1,5 mm. Sie generieren ein analoges Signal. Dieses wird bei Thermoelementen durch den thermoelektrischen Effekt erzeugt. Es entstehen jedoch nur sehr geringe Spannungen, wodurch eine Signalwandlung mithilfe des Arduinos nicht ohne zusätzlicher Hardware möglich ist. Die Wandlung erfolgt daher mit einem A/D-Wandler der Firma Labjack.

Labjack T7-Pro

Das Modell „T7-Pro“ der Firma „Labjack“ wurde bereits bei der alten Thermowaage (IET) verwendet. Das Gerät ist für zahlreiche Arten der Datenerfassung einsetzbar. Neben einer A/D-Wandlung besitzt es den großen Vorteil einer kabellosen Datenübertragung. Beim Kaltmodell und beim Prototyp wird allerdings auf die verkabelte Variante zurückgegriffen. Ein weiterer großer Vorteil ist die bestehende Bibliothek für Python. Im Gegensatz zum Arduino musste daher die Abfrage nicht neu programmiert werden. Für das Abfragen und Umrechnen der analogen Werte können bereits bestehende Befehle verwendet werden.

Waage

Zur Aufzeichnung der Massenänderung während eines Versuches wird beim Kaltmodell eine Sartorius ED4202S-CW eingesetzt. Diese bietet bei einer Auflösung von 0,01 g eine maximale Massenaufnahme von 4,2 kg. Diese erlaubt ein Aufhängen des Reaktors auf der Unterseite der Waage. Durch belegen der entsprechenden Pins und einer Programmierung in Python können die Messdaten im Sekundentakt abgefragt werden. Beim beheizbaren Prototyp musste aufgrund des Reaktorgewichts auf eine andere Waage zurückgegriffen werden. Es konnte eine Sartorius 6202i-1S vom alten Versuchsstand des IET übernommen werden. Die neue Waage bietet bei einer Messgenauigkeit von 0,01 g eine Maximalbelastung von 6,2 kg. Bei beiden Waagen ist darauf zu achten, äußere Störeinflüsse so gering wie möglich zu halten. Insbesondere ist es erforderlich, die Waagen vor zu hohen Temperaturen, bzw. Temperaturänderungen zu schützen. Des Weiteren muss die Oberseite der Waagen durch eine Abdeckung vor Luftzügen und anderen Störfaktoren geschützt werden.

3.2.2 Datenaufbereitung

Zur Datenaufzeichnung und Datenaufbereitung wurde ein Python-Skript erstellt. Dieses zeichnet nicht nur die Daten während eines Versuches auf, sondern war zunächst auch für eine Visualisierung der Daten verantwortlich. Im Skript wurden insgesamt sechs verschiedene Bibliotheken genutzt. Die wichtigsten sind „tkinter“ zur Umsetzung eines kleinen GUIs, „pySerial“ zur seriellen Kommunikation mit der Waage und dem Arduino, „matplotlib“ zur grafischen Darstellung der Daten und „labjack“ zur Kommunikation mit dem Labjack-Wandler. Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, dass matplotlib, vor allem in langen Versuchen, Probleme mit dem Plotten der Daten aufweist. Die Datenaufzeichnung wurde dadurch langsamer und das Skript neigte dazu abzustürzen. Als Lösung für dieses Problem wurde auf das Programm „KST“ [12] zurückgegriffen. Dieses erlaubt es, auf definierte Textdateien zuzugreifen und die darin enthaltenen Daten zu plotten bzw. die Plots während des Versuches zu manipulieren. Das Pythonscript übernimmt daher nur die Kommunikation mit Sensoren und die Aufzeichnung der Daten.

Die Vorteile dieser Datenaufzeichnung liegen in der hohen Flexibilität. Einerseits können ohne großen Aufwand schnell neue Sensoren in das Skript eingepflegt werden. Gleichzeitig lässt sich das Skript auch an einem anderen Computer durch wenige Anpassungen verwenden.
Für die spätere Auswertung der Versuche wurde entweder auf MS-Excel oder auf ein weiteres Python-Skript zurückgegriffen.

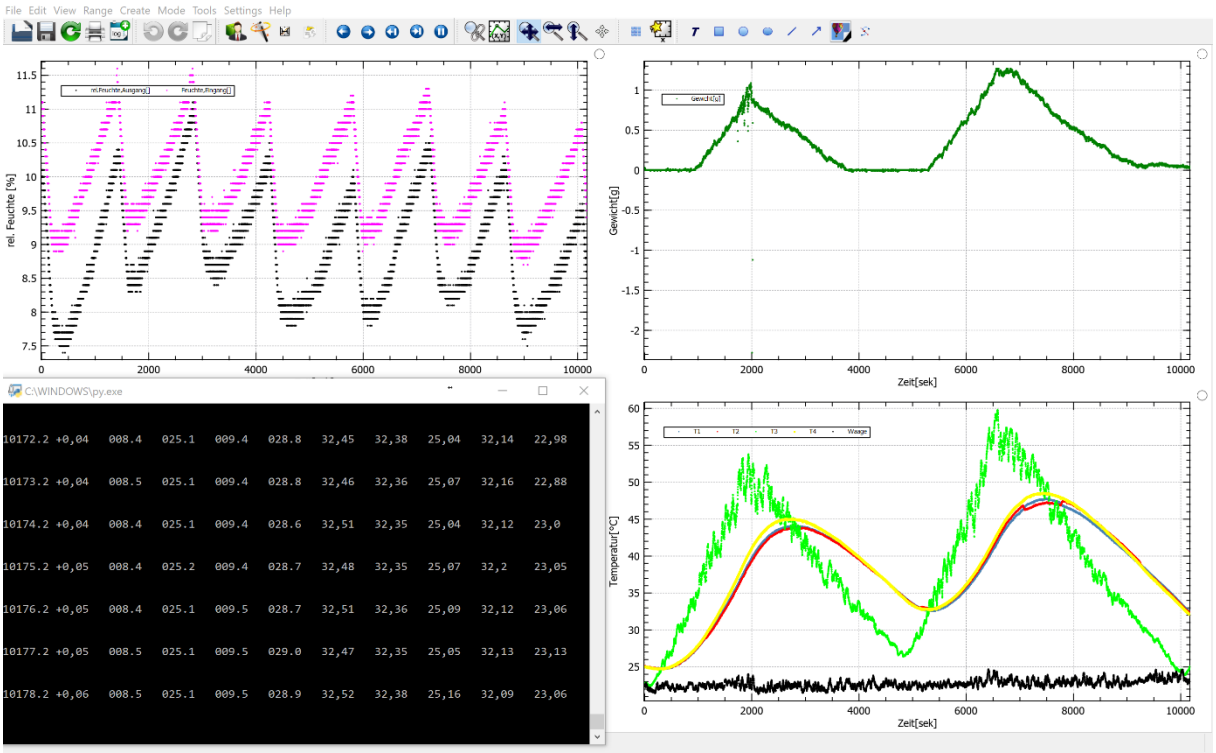


Abbildung 15: grafische Darstellung der Versuchsaufzeichnung

Die Abbildung 15 zeigt die grafische Darstellung der Versuchsaufzeichnung. In einem Terminal werden die Daten in Echtzeit durch Python dargestellt. Zeitgleich findet im Hintergrund die Visualisierung der Daten mithilfe von KST statt. Links oben sind dabei die beiden relativen Feuchten zu sehen. In der rechten oberen Ecke wird die Masse aufgezeichnet. Zuletzt sind noch die einzelnen Temperaturen in der unteren rechten Ecke dargestellt.

3.2.3 Versuchsstand

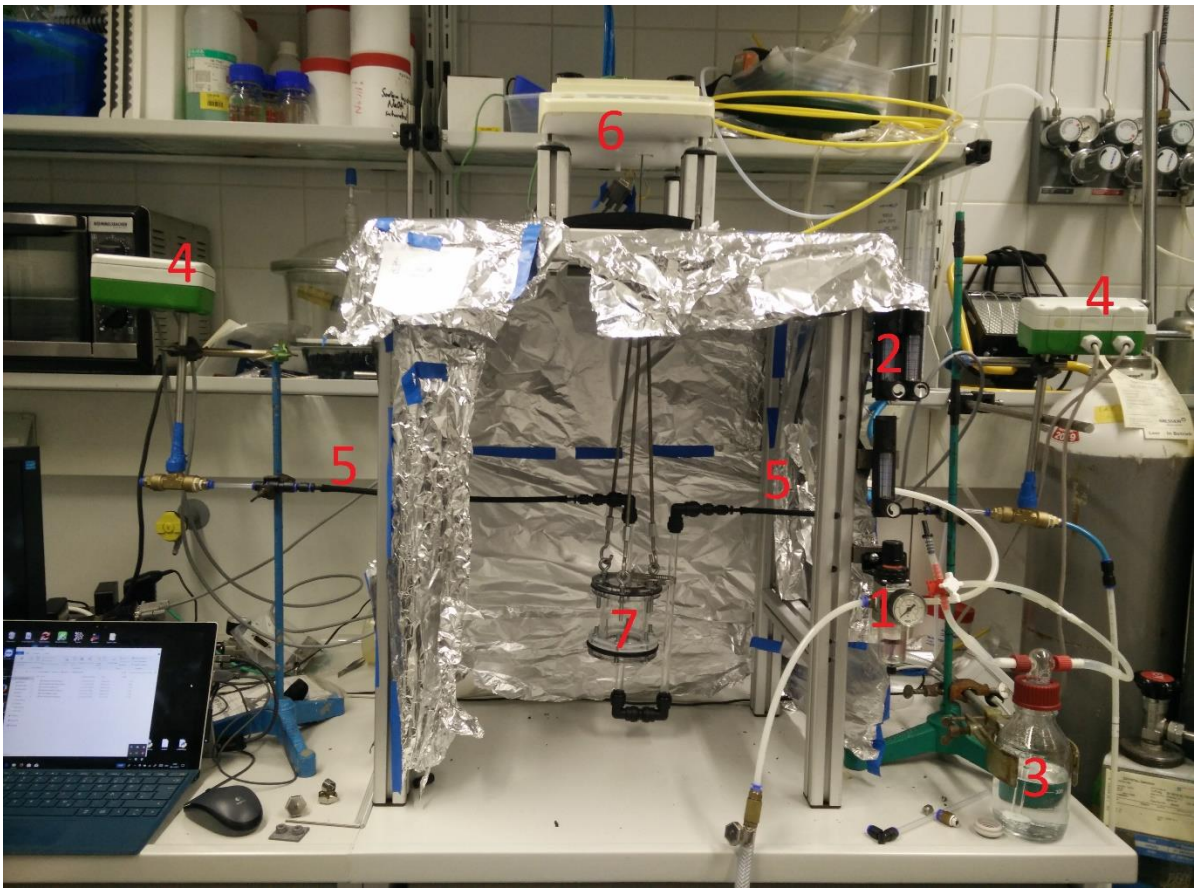


Abbildung 16: Versuchstand - Kaltmodell

Für das Grundgerüst wurden Bosch Rexroth Strebenprofile verwendet, dies ist in Abbildung 16 dargestellt. Durch die Ummantelung mit Alufolie werden äußere Einflüsse, wie z.B. Strömung durch die Klimaanlage, auf ein Minimum reduziert. Bei den Versuchen konnte dadurch eine Schwankungsbreite von weniger als ±0,05 g bei der Wägung erreicht werden. Im späteren Verlauf wurde die Position der Waage durch vier Stützen erhöht. Mittels eines Lüfters konnte verhindert werden, dass sich diese zu sehr durch die Abluft aus der Heizzone erwärmt. Insgesamt besteht das System aus folgenden Komponenten:

1 – Druckregler, um den Vordruck der Druckluftleitung zu reduzieren.

2 – drei Rotameter (0-5 l/min, 0-30 l/min, 0-100 l/min)

3 – Befeuchtung, in Form einer Gas-Waschflasche

4 – Feuchtesensoren, in Zu- und Ableitung des Reaktors

5 – Ein- und Ausgangsleitung des Reaktors

6 – Waage, mit Gewinde auf der Unterseite

7 – Reaktor

8 – Thermoelemente (in der Abbildung nicht zu sehen, siehe Kapitel 3.3.5 Heizen)

Dieser grundlegende Aufbau hat sich bis zuletzt nicht mehr geändert. Spezielle Änderungen, wie die Art der Schläuche und eine Heizung, werden in den folgenden Kapiteln noch separat behandelt.

3.3 Versuche

3.3.1 Schläuche

Ziel dieses Aufbaus ist eine kontrollierte, schwache Kopplung des Systems zu erreichen. Die Zu- und Ableitung, in Form flexibler Schläuche, ist daher besonders zu berücksichtigen. Eigenschaften wie die Flexibilität oder das Verhalten bei Temperaturänderungen haben wesentlichen Einfluss auf das System und müssen deshalb untersucht werden.

Pneumatikschläuche

Tabelle 4: Eigenschaften Pneumatikschläuche

Eigenschaft	Wert
Innendurchmesser	4 mm
Außendurchmesser	6 mm
Material	Nylon
Betriebsdruck max.	24 bar
Betriebstemperatur min.	-40 °C
Betriebstemperatur max.	+80 °C

Zunächst wurde mit den vorhandenen 6mm Pneumatikschläuchen gearbeitet. Diese zeichnen sich einerseits durch eine hohe mögliche Druckbelastung aus, besitzen aber gleichzeitig auch einen gewissen Grad an Flexibilität. Die niedrige maximale Temperaturbeständigkeit von 80 °C ist allerdings ein großer Nachteil. Durch ein standardisiertes Stecksystem können die Schläuche schnell und unkompliziert miteinander verbunden, bzw. Verbindungen wieder getrennt werden.

Schlauchlängen

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss differierender Schlauchlängen getestet. Zu diesem Zweck wurden die unterschiedlichen Schläuche an den Eingang angeschlossen und auf der anderen Seite befestigt. Es wurde versucht, die Schläuche so gerade wie möglich auszurichten und diese stets unter einer möglichst gleichen Spannung zwischen den Anschlussstellen einzuklemmen. Bei folgenden Versuchen wurde ohne Gasströmung gearbeitet.

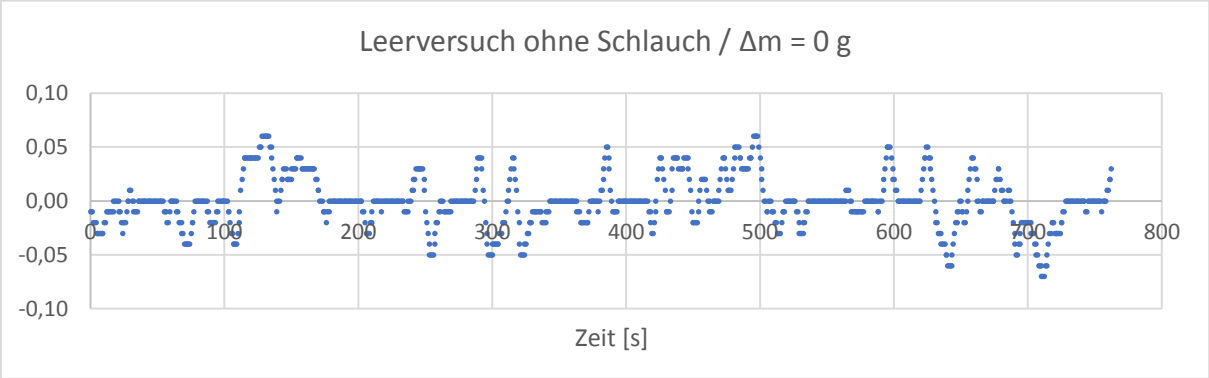


Abbildung 17: Einfluss der Schlauchlänge auf die Messung der Masse (ohne Schlauch)

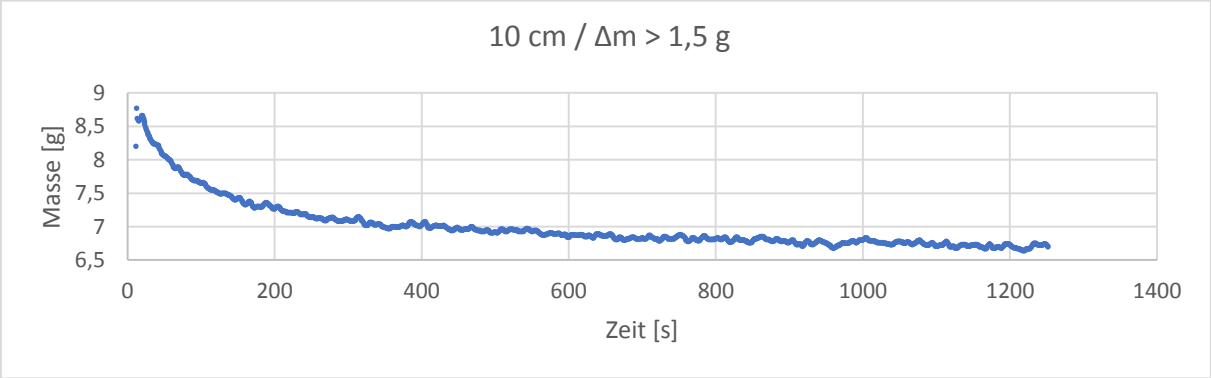


Abbildung 18: Einfluss der Schlauchlänge auf die Messung der Masse (10 cm)

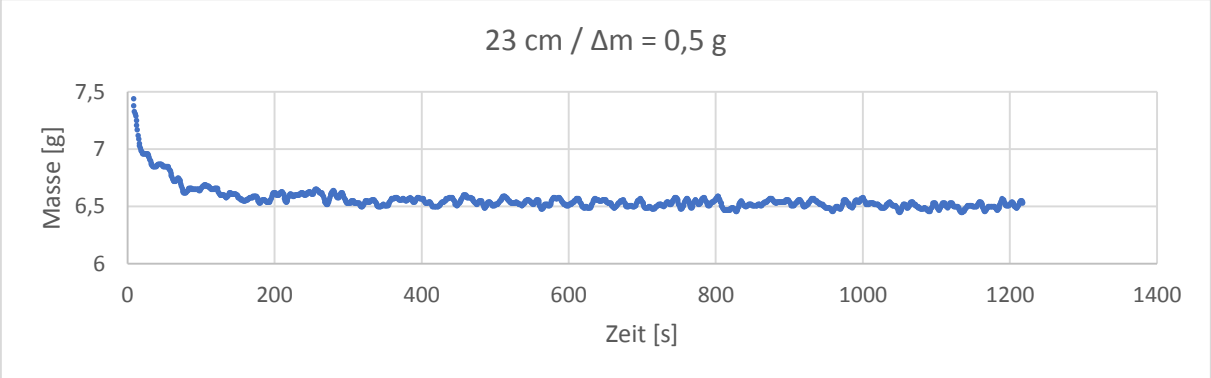


Abbildung 19: Einfluss der Schlauchlänge auf die Messung der Masse (23 cm)

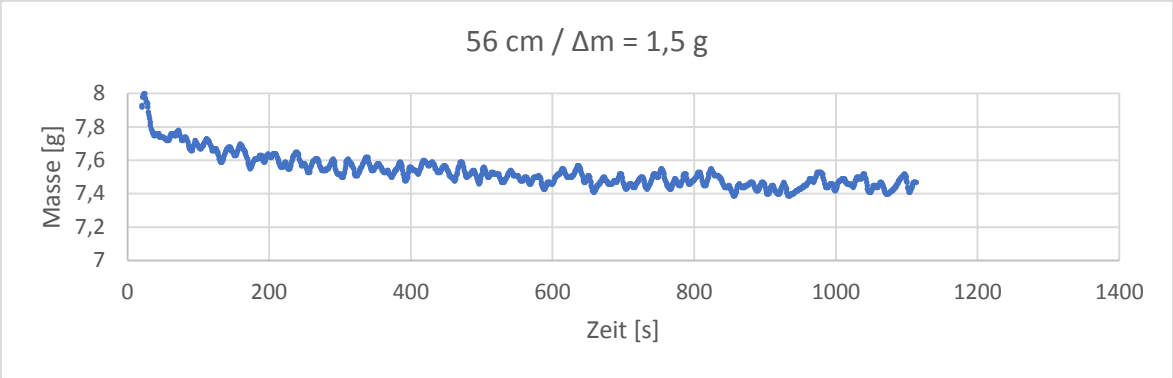


Abbildung 20: Einfluss der Schlauchlänge auf die Messung der Masse (56 cm)

Wie in den Diagrammen (Abbildung 17 - Abbildung 20)zu erkennen ist, üben die Schläuche starken Einfluss auf die gemessene Masse aus. Dabei ist zu beobachten, dass sich beim längsten Schlauch (56 cm) nach etwa 900 s ein annähernd konstanter Wert einstellt. Beim Schlauch mit der Länge von 23 cm kann ab etwa 800 s bereits von einer nahezu konstanten Masse gesprochen werden. Beim kürzesten Schlauch konnte auch nach 1200 s kein konstanter Wert erreicht werden und der Versuch wurde daher abgebrochen. Die Masse änderte sich bei den Versuchen insgesamt zwischen 0,5 g und 1,5 g. Da mit dem 23 cm Schlauch die besten Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde mit diesem auch weitergearbeitet.

Sensitivitätsanalyse – Kalibriermasse / gewogene Masse

Im folgenden Versuch wurden nacheinander verschiedene genau definierte Kalibriermassen auf den Reaktor gelegt, während dieser mit den Schläuchen verbunden war. Dadurch sollte einerseits festgestellt werden, welche minimalen Massenänderungen gemessen werden können, aber auch, ob die gemessene Masse mit der tatsächlichen übereinstimmt. Hierfür wurden Gewichte zwischen 0,1 g-200 g abwechselnd jeweils dreimal auf den Reaktor gelegt.

Tabelle 5: Sensitivitätsanalyse Pneumatikschläuche

Masse [g]	Mittelwert [g]	Abweichung [g]	rel. Abweichung [%]
0,1	0,0867	-0,0133	13,33
0,2	0,1967	-0,0033	1,67
0,5	0,4933	-0,0067	1,33
1	1,0033	0,0033	0,33
2	1,9967	-0,0033	0,17
5	5,0200	0,0200	0,40
10	10,0433	0,0433	0,43
20	20,1067	0,1067	0,53
50,02	50,2467	0,2267	0,45
100,01	100,5433	0,5333	0,53
200	201,0100	1,0100	0,50

Die Abweichung bezieht sich auf die Abweichung des Mittelwerts vom realen Wert. Vergleicht man die Abweichung mit der tatsächlichen Masse, erhält man die relative Abweichung. Vor allem bei 0,1 g ist diese noch sehr hoch. Da die Waage eine Auflösung von 0,01 g besitzt, würde aber bereits die kleinste messbare Änderung zu einer relativen Abweichung von 10 % führen. Im späteren Verlauf der Messungen pendelte sich die relative Abweichung auf einen Wert von etwa 0,5 % ein.

Im folgenden Diagramm (Abbildung 21) ist die absolute Abweichung aus Tabelle 5 von der tatsächlichen Masse und die relative Abweichung in % gegenüber der wahren Masse dargestellt.

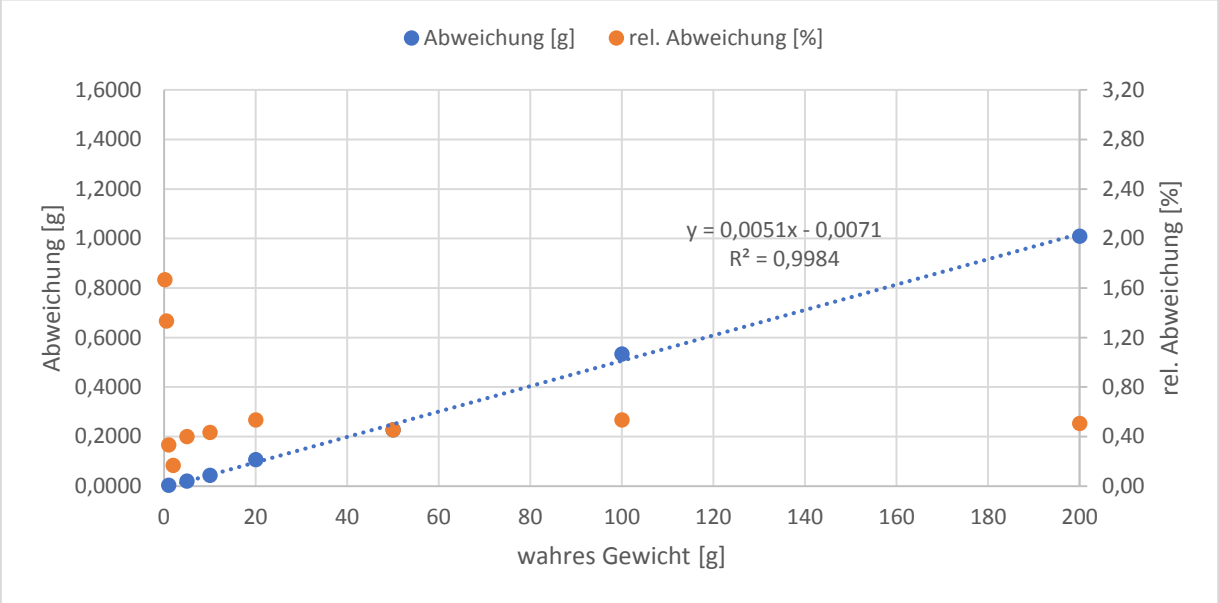


Abbildung 21: Auswertung Sensitivitätsanalyse Pneumatikschläuche – Kalibriermasse / gewogene Masse

Man erkennt gut, dass mit zunehmender Masse die Abweichung ebenfalls ansteigt. Gleichzeitig lässt sich aber ein linearer Zusammenhang (R^2 = 0,9984) erkennen. Die Abweichung kann leicht korrigiert werden.

Ergebnis - Pneumatikschläuche

Auch wenn die Pneumatikschläuche im Grunde gute Eigenschaften besitzen, eignen sie sich nicht zum Einsatz bei der Thermowaage mit den geplanten Rahmenbedingungen. Die zu große Steifigkeit führt einerseits zu einem unvorhersehbar langen „Einschwingen“. Andererseits ist es sehr schwierig die Schläuche mehrere Male vergleichbar anzuschließen, da bereits kleine Änderungen in der Ausrichtung große Auswirkungen auf das Verhalten haben. Aus diesen Gründen wurde nicht weiter mit den Pneumatikschläuchen gearbeitet.

3.3.2 Textilschläuche

Da letztlich der Einfluss der Pneumatikschläuche nicht vollständig verhindert, bzw. die Auswirkung vorhergesagt werden konnte, musste auf andere Schläuche zurückgegriffen werden. Diese hatten vor allem eine deutlich geringere Steifigkeit, aber eine dennoch ausreichende Temperatur- bzw. Druckbeständigkeit, aufzuweisen. Daher fiel die Wahl auf Textilschläuche aus dem Kraftstoffbereich. Diese besitzen eine Druckbeständigkeit bis 6 bar und sind bis ca. 150 °C einsetzbar.

Das „Einschwingen“ konnte mit diesen Schläuchen (Länge ~20 cm) deutlich reduziert, bzw. teilweise sogar eliminiert werden.

Sensitivitätsanalyse – Kalibriermasse / gewogene Masse

Die Sensitivitätsanalyse wurde analog zu den Versuchen mit den Pneumatikschläuchen durchgeführt.

Tabelle 6: Sensitivitätsanalyse Textilschläuche

Masse [g]	Mittelwert	Abweichung	rel. Abweichung [%]
0,1	0,1000	0,0000	0,00
0,2	0,1933	-0,0067	3,33
0,5	0,4900	-0,0100	2,00
1	0,9700	-0,0300	3,00
2	1,9500	-0,0500	2,50
5	4,8833	-0,1167	2,33
10	9,7800	-0,2200	2,20
20	19,5733	-0,4267	2,13
50,02	48,9767	-1,0433	2,09
100,01	97,5833	-2,4267	2,43
200	195,0400	-4,9600	2,48

Im Gegensatz zu den Pneumatikschläuchen wurde immer eine niedrigere Masse gemessen als tatsächlich aufgegeben. Zudem ist die relative Abweichung insgesamt höher, aber relativ konstant zwischen 2-3 %. In der folgenden Abbildung 22 ist nochmals die Abweichung des Mittelwerts von der wahren Masse und die relative Abweichung aufgetragen.

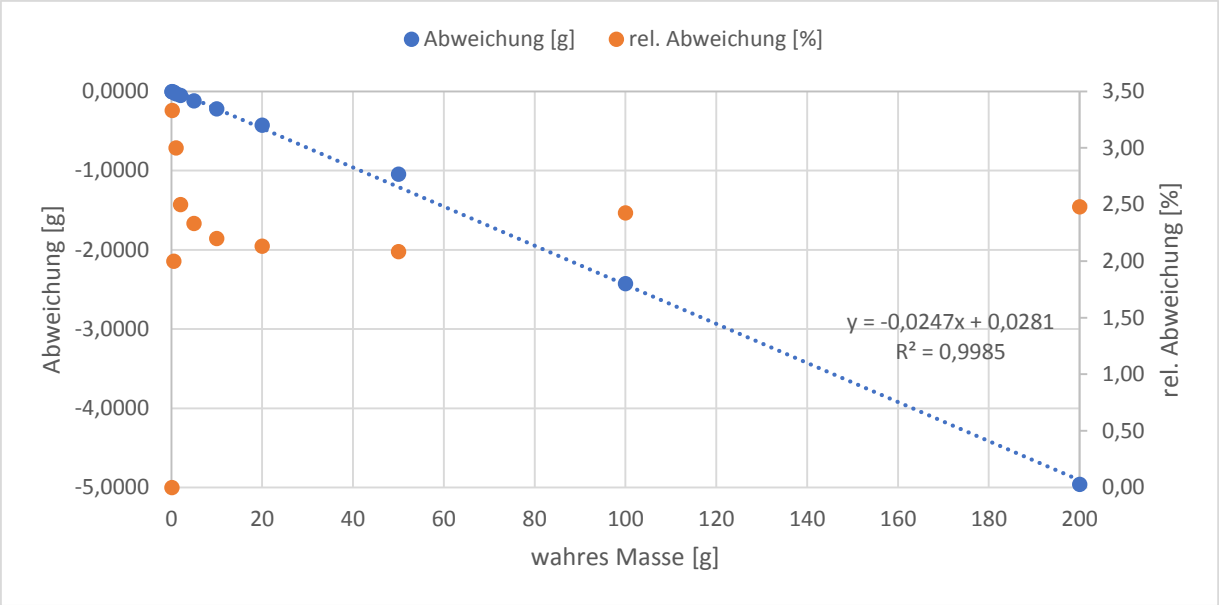


Abbildung 22: Auswertung Sensitivitätsanalyse Pneumatikschläuche – Kalibriermasse / gewogene Masse

Obwohl, wie bereits erwähnt, der Fehler insgesamt größer ist, ist dennoch ein klar linearer Zusammenhang zwischen Fehlergröße und Masse zu erkennen.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass sich die Textilschläuche weit besser für den Einsatz bei der TGA eignen. Durch ihre geringe Steifigkeit lässt sich ein Einschwingen verhindern. Während eines Versuches kann ein Drift der Masse minimiert bzw. verhindert werden. Andererseits lässt sich, wie die Sensitivitätsanalyse gezeigt hat, der Fehler der Massenmessung immer noch leicht korrigieren. Zusätzlich können die Textilschläuche bei höheren Temperaturen eingesetzt werden. Aus diesen Gründen wurde nur noch mit den Textilschläuchen weitergearbeitet.

3.3.3 Strömungsgeschwindigkeit

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wägung ermittelt werden. Dazu wurde der Reaktor wie in Abbildung 16 aufgebaut und der Volumenstrom durch den Reaktor mithilfe der Rotameter schrittweise von 0-15 l/min erhöht. Der Reaktor wurde für diese Versuche ohne Probe bei einem Vordruck von 1,5 bar betrieben.

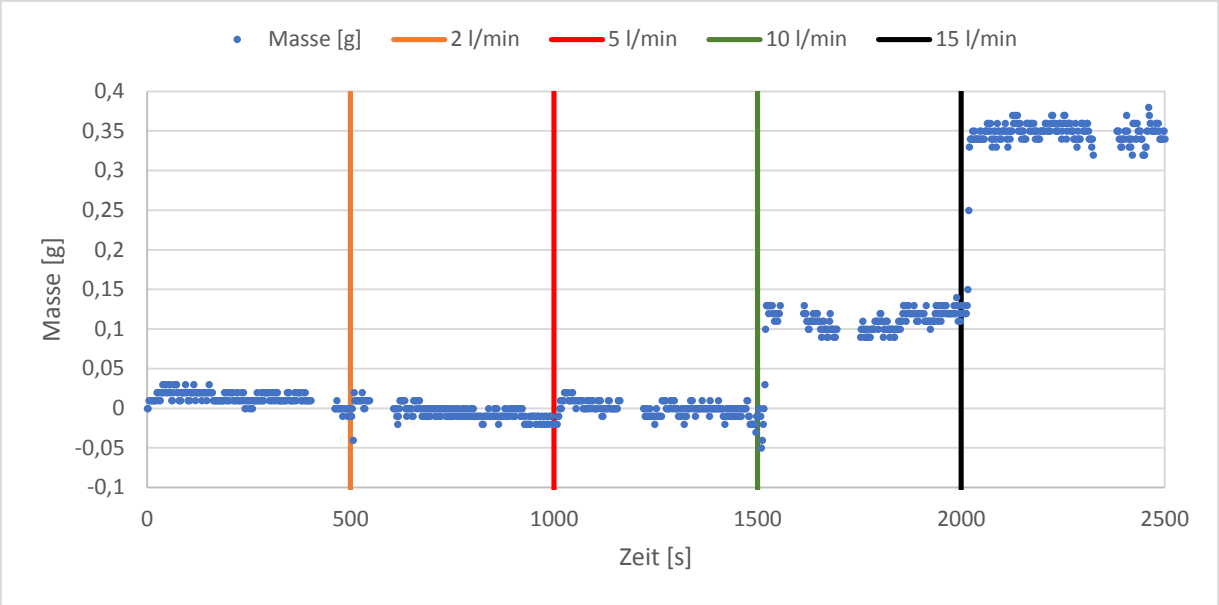


Abbildung 23: Einfluss der Strömung auf die Messung der Masse beim Kaltmodell (0 l/min, 2 l/min, 5 l/min, 10 l/min, 15 l/min)

Im ersten Bereich der Abbildung 23 ist die Messung ohne Volumenstrom zu erkennen. Der Bereich zwischen der orangen und der roten Linie zeigt den Versuch mit einem Gasstrom von 2 l/min, die darauf folgenden Volumenströme sind der Legende zu entnehmen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Einfluss erst ab 10 l/min messbar ist. Die Waage misst dadurch insgesamt etwa eine Zunahme von 0,08 g. Bei 15 l/min nimmt dieser zu, es konnte eine Massenänderung von ca. 0,3 g gemessen werden. Da für die späteren Versuche ein maximaler Volumenstrom von 0-5 l/min geplant ist, ist dieses Ergebnis positiv zu bewerten. Sollte doch mit höheren Volumenströmen gearbeitet werden, muss der entstehende Fehler korrigiert werden.

3.3.4 Kieselgel

Im folgenden Abschnitt wird auf Versuche mit Kieselgel eingegangen. Kieselgel wurde gewählt, da die zu erwartende Massenzunahme durch eine Befeuchtung ausreichend hoch ist. Gleichzeitig kann dieses aber auch sehr schnell regeneriert werden. Die notwendigen Versuche konnten in relativ kurzer Zeit durchgeführt werden, um den Versuchsaufbau zu validieren. Dabei wurde eine genau definierte Masse an Kieselgel in den Reaktor eingebracht und dann mit kontrolliert befeuchteter Luft durchströmt. Das Kieselgel nimmt die in der Luft vorhandene Feuchte auf, wodurch eine Massenzunahme feststellbar ist. Um einen Vergleichswert mit der Messung zu erhalten, wurde die Probe zusätzlich vor und nach dem Versuch gewogen.

In Abbildung 24 und Abbildung 25 ist einer dieser Versuche dargestellt, in Tabelle 7 ist zu sehen mit welchen Versuchsparametern gearbeitet wurde.

Tabelle 7: Kieselgel - Versuchsparameter

Gas:	Druckluft
Volumenstrom [l/min]:	5
Probe:	Kieselgel
Probenmasse [g]:	53,77
Probenmasse nach Versuch [g]:	55,5

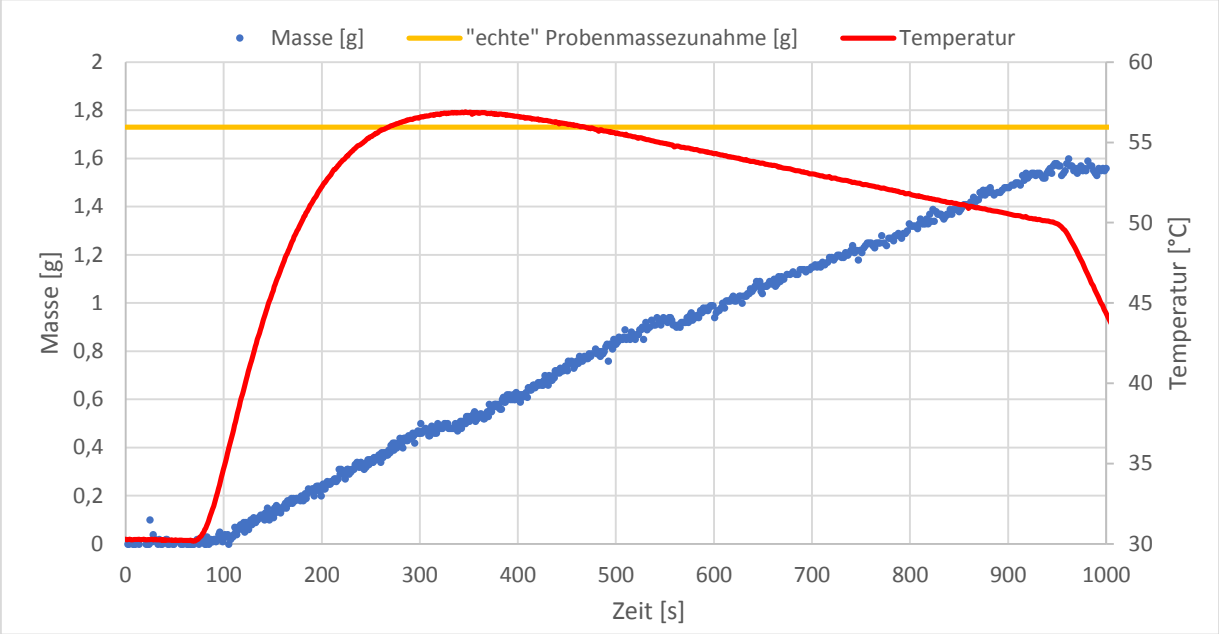


Abbildung 24: Versuch mit Kieselgel – zeitlicher Verlauf der Änderung der Masse inkl. Temperaturänderung

Die blaue Linie in Abbildung 24 zeigt die gemessene Massenänderung während des Versuches, die orangene Linie die Massenzunahme, die nach dem Versuch gemessen wurde. Zusätzlich zeigt die rote Linie die gemessene Temperatur innerhalb der Probe.

Der Temperaturanstieg lässt sich durch die exotherme Adsorption von Wasser erklären. Die höchste Temperatur innerhalb der Probe, die während des Versuchs erreicht werden konnte, beträgt 57 °C. Nach etwa 950 Sekunden wurde die Befeuchtung gestoppt und der Reaktor mit trockener Druckluft durchströmt. Es konnte daher keine weitere Massenzunahme gemessen werden. Dadurch ist auch der schnelle Temperaturabfall zu erklären.

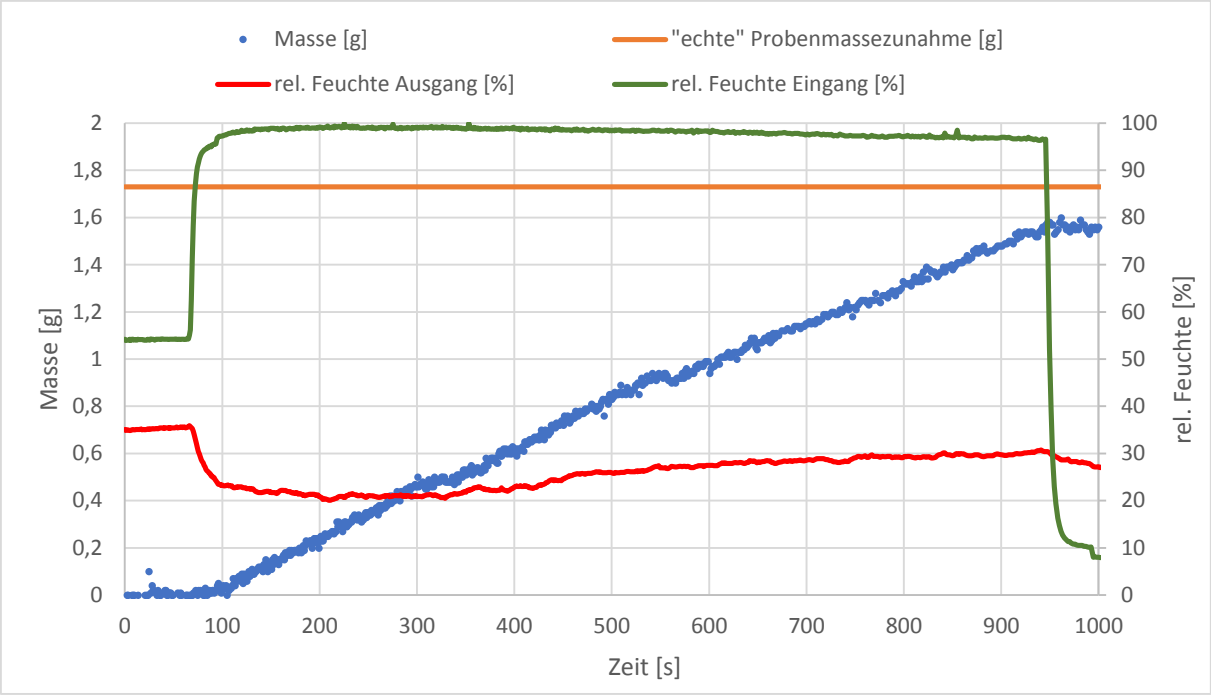


Abbildung 25: Versuch mit Kieselgel – zeitlicher Verlauf der Änderung der Masse inkl. der relativen Feuchten

Abbildung 25 zeigt die Änderungen der relativen Feuchte am Ein- bzw. Ausgang. Die genaue Position der Feuchtesensoren ist in Abbildung 16 zu sehen. Der anfängliche Unterschied der beiden Werte ist durch Restfeuchte eines vorherigen Versuches zu erklären. Es ist deutlich zu erkennen, dass gleichzeitig mit der Feuchte am Eingang die Masse zunimmt. Die Feuchte am Ausgang nimmt zuerst rasch ab, steigt dann aber wieder kontinuierlich an. Wie bereits erwähnt, wurde nach etwa 950 Sekunden auf trockene Luft gewechselt. Daraus resultiert der rasche Abfall der relativen Feuchte am Eingang.

Während des Versuchs konnte eine Massenzunahme von insgesamt 1,6 g gemessen werden. Vor dem Test wurde eine Probenmasse von 53,77 g eingewogen, diese erhöhte sich nach dem Versuch auf 55,5 g. Dies entspricht einer Zunahme von 1,73 g.

Zwischen den beiden Messungen konnte demnach eine Differenz von 0,13 g festgestellt werden. Bezogen auf die Gesamtprobenmasse entspricht dies einem Fehler von 0,2 %, bzw. bezogen auf die reine Massenzunahme, einem Fehler von 7,5 %. Ergebnisse mit ähnlichem Fehlerbereich konnten mehrfach reproduziert werden.

3.3.5 Heizen

In einem nächsten Schritt wurde das Acrylglasmodell auf etwa 60-70 °C erwärmt. Inwiefern sich dadurch neue Probleme ergeben, soll in diesem Abschnitt geklärt werden.

Ehe mit den Versuchen begonnen werden konnte, war eine passende Heizung zu konstruieren. Diese sollte gerade genügend Leistung haben, um den Reaktor aufzuheizen. Gleichzeitig durfte der Reaktor aber keine Temperatur über 70 °C erreichen, da dies sonst zu Schäden am Kunststoffreaktor führen könnte. Dafür wurde Wasser durch einen Umlaufthermostat der Firma VWR mit 2,2 kW Heizleistung erwärmt. Dieses wurde durch eine Kupferspirale, welche um den Reaktor platziert ist, geleitet. In Abbildung 26 und Abbildung 27 ist dieser Aufbau dargestellt. Zum Einen musste auf eine möglichst enge radiale Wicklung der Spirale geachtet werden, gleichzeitig durfte es aber auch keine Berührungspunkte zwischen Reaktor und Spirale geben. Um die Verluste zu minimieren, wurde eine Isolierung angebracht. Durch den Thermostat wurde das Wasser auf 95 °C aufgeheizt, womit innerhalb des Reaktors Temperaturen zwischen 50-60 °C erreicht werden konnten. In den Abbildungen sind zusätzlich die montierten Thermoelemente zu sehen. Insgesamt wurden innerhalb des Reaktors vier Temperaturen in unterschiedlichen Höhen aufgezeichnet. Ein Thermoelement misst zusätzlich die Temperatur der Luft zwischen der Heizspirale und dem Reaktor.

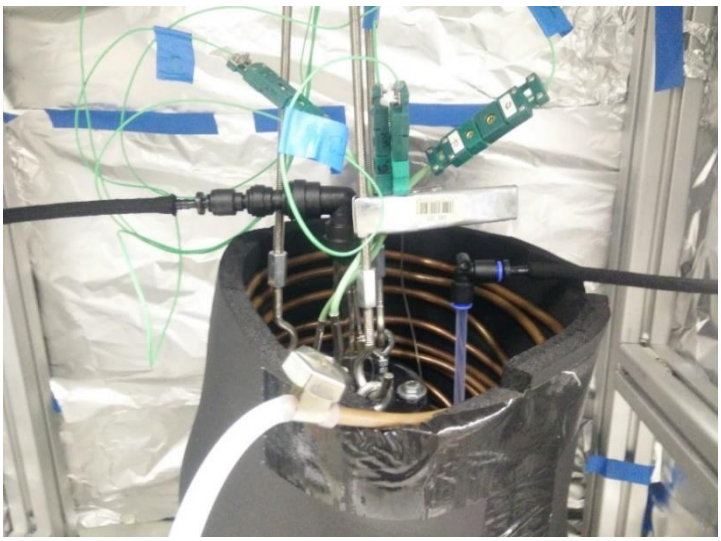


Abbildung 26: Heizung Außenansicht + Isolierung



Abbildung 27: Heizraum

In einem ersten Versuch wurde der Reaktor ohne Schlauchanschlüsse eingehängt und erwärmt. In Abbildung 28 ist die Auswertung zu sehen, dabei bezieht sich die Temperatur auf jene innerhalb des Reaktors direkt über der Lochplatte.

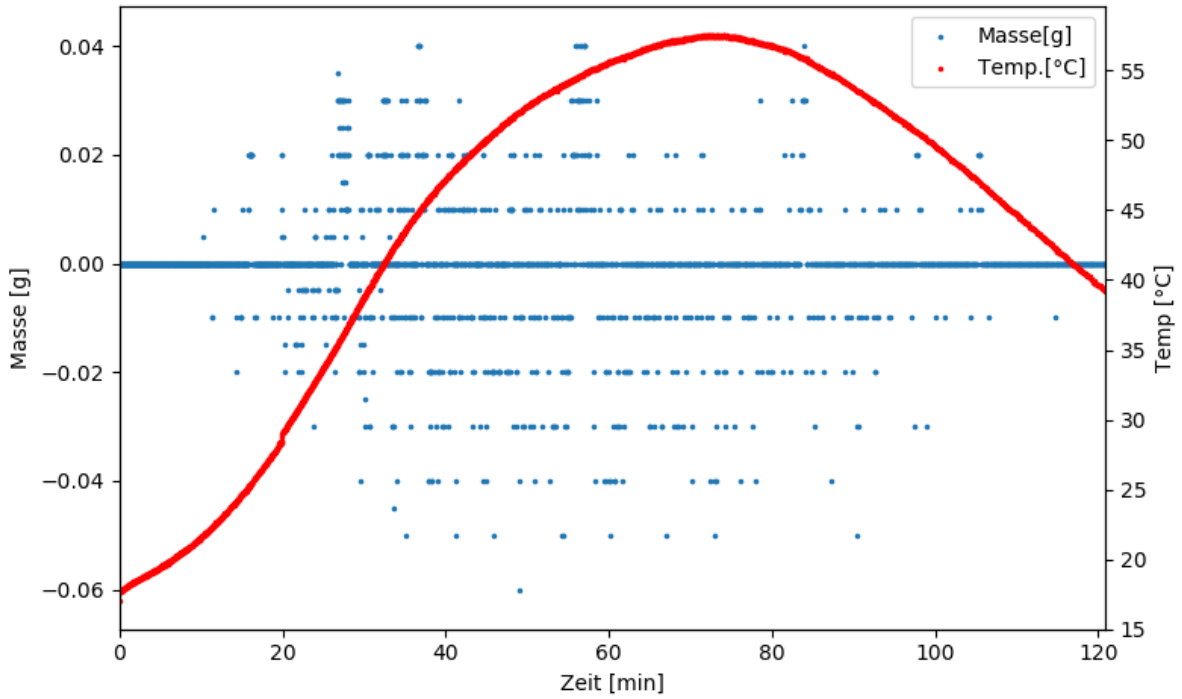


Abbildung 28: Blindversuch ohne Schläuche mit Beheizung

Es ist gut zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die Schwankung der gemessenen Masse ansteigt. Mit +0,4 g bzw. -0,6 g fällt diese aber dennoch sehr gering aus.

Nachdem eine maximale Temperatur von 58 °C erreicht wurde, wurde die Heizung ausgeschaltet. Im Anschluss daran ist gut zu erkennen, dass mit abnehmender Temperatur die Schwankung der Masse ebenfalls wieder geringer wird.

In den nächsten beiden Abbildungen sind ebenfalls zwei Blindversuche dargestellt, diesmal jedoch mit angeschlossenen Schläuchen.

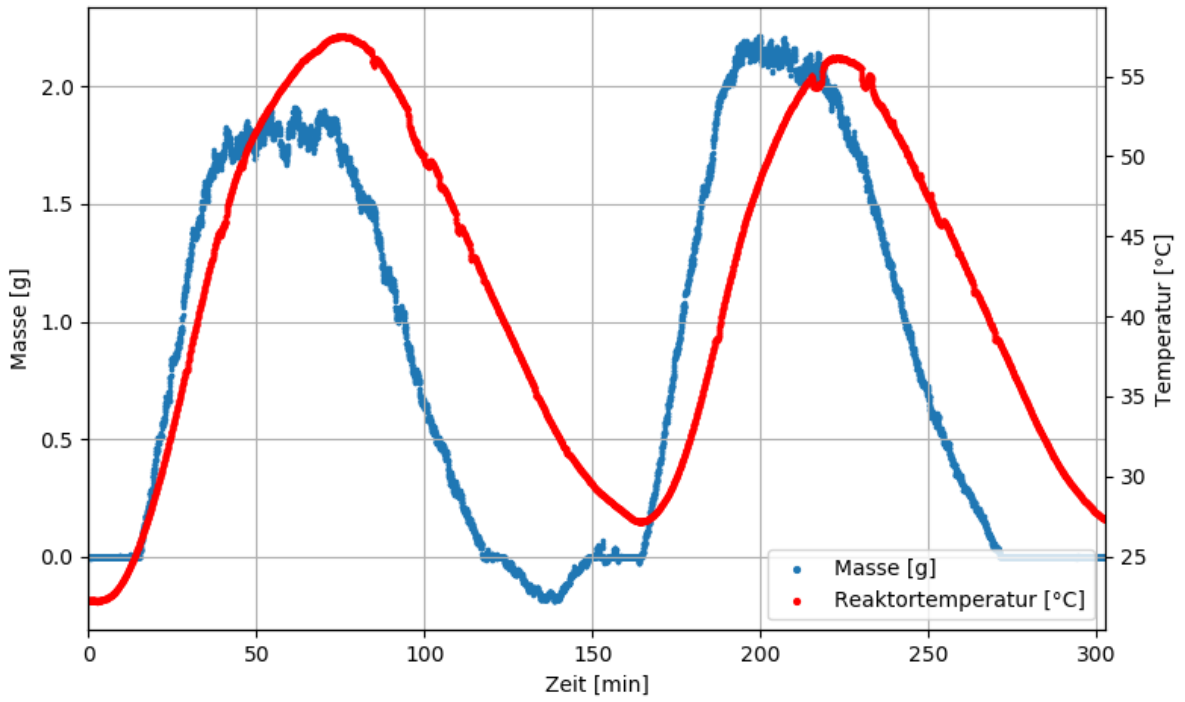


Abbildung 29: Blindversuch 1 Kaltmodell mit angeschlossenen Schläuchen ohne Gasströmung

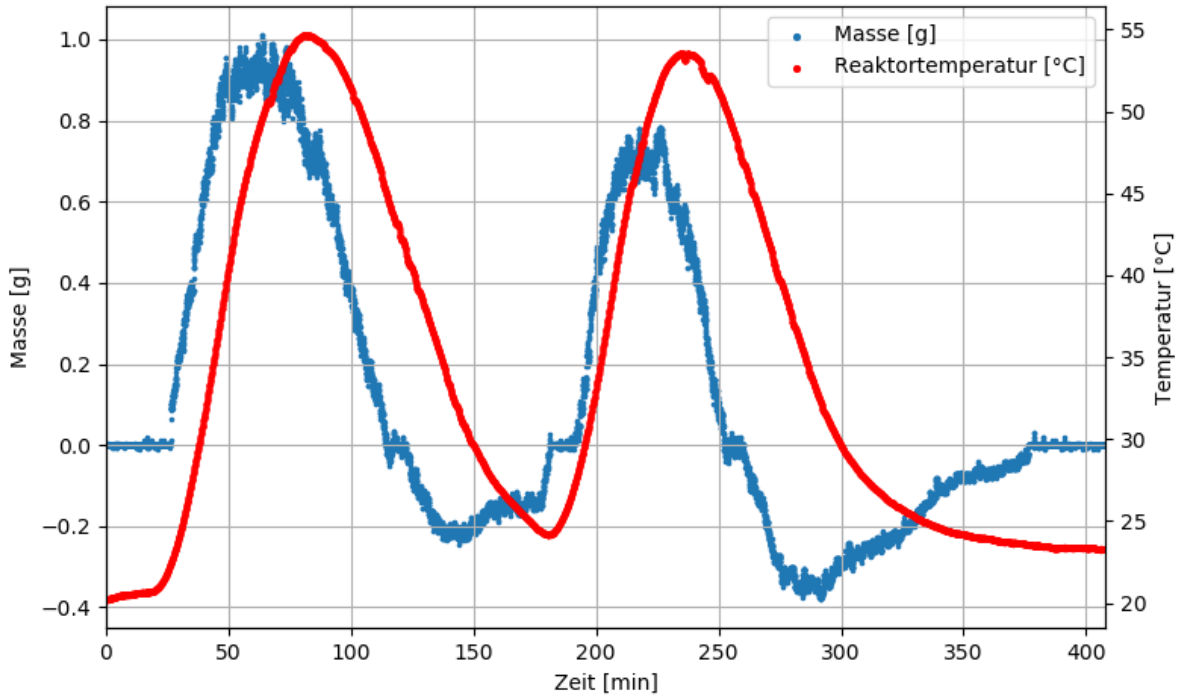


Abbildung 30: Blindversuch 2 Kaltmodell mit angeschlossenen Schläuchen ohne Gasströmung

Die Ergebnisse zeigen deutlich, wie stark sich die Erwärmung auf die Messung auswirkt. In Abbildung 29 wurde eine Massenänderung des leeren Reaktors von insgesamt fast 2 g gemessen. In Abbildung 30 konnte eine Änderung von knapp 1 g festgestellt werden. Trotz ähnlicher Maximaltemperatur unterscheiden sich die Ergebnisse auch untereinander markant mit 0,5 g. Nach mehreren Versuchen konnte die Ursache auf den zu flexiblen Aufbau des

Kaltmodells zurückgeführt werden. Besonders die Umlenkung des Gases unterhalb des Reaktors stellte sich dabei als große Problemstelle heraus (siehe Abbildung 31).



Abbildung 31: Gasumlenkung unterhalb des Reaktors

An diesem Punkt konnte der Aufbau nicht genügend stabilisiert werden, um jegliche Bewegung ausschließen zu können. Vermutlich kam es daher zu kleinen Positionsänderungen an der Stelle, an welcher der Schlauch angeschlossen ist. Dies führt unvermeidlich zu einer Änderung der gemessenen Masse und somit zu einem verfälschten Ergebnis. Auch durch weitere Veränderungen konnte das Ergebnis mit dem Kaltmodell nicht weiter optimiert werden.

3.4 Zusammenfassung

Durch verschiedene Versuche und Messungen konnte gezeigt werden, dass sich das System mit einem hängenden Reaktor für eine Makro-TGA eignen könnte. Die Versuche mit Kieselgel lieferten reproduzierbar gute Ergebnisse. Es muss jedoch festgehalten werden, dass vor allem die Anschlussschläuche starken Einfluss auf das Ergebnis haben. Infolge des Umstiegs auf Textilschläuche konnte dieser minimiert werden. Durch die Sensitivitätsanalysen war festzustellen, dass vor allem bei großen Massenänderungen ein nicht zu vernachlässigender Fehler in der Messung auftritt. Dieser nimmt linear mit der Massenzunahme zu und kann daher korrigiert werden.

Als nächstes muss ein Reaktor entwickelt werden, welcher vor allem höhere Temperaturen zulässt und dadurch erste „echte“ Messungen ermöglicht.

4 Prototyp aus Edelstahl

Der Prototyp besteht gänzlich aus Edelstahl-Normteilen. Die Teile für den Reaktionsraum sind in einer Größe von 2 Zoll, die Anschlussstellen für die Schläuche in einer Größe von ¼ Zoll ausgeführt.

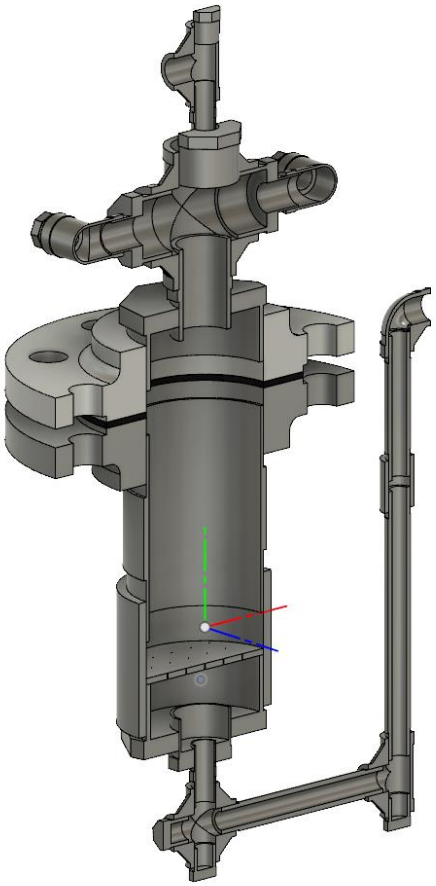


Abbildung 32: Prototyp mit Flanschverschluss

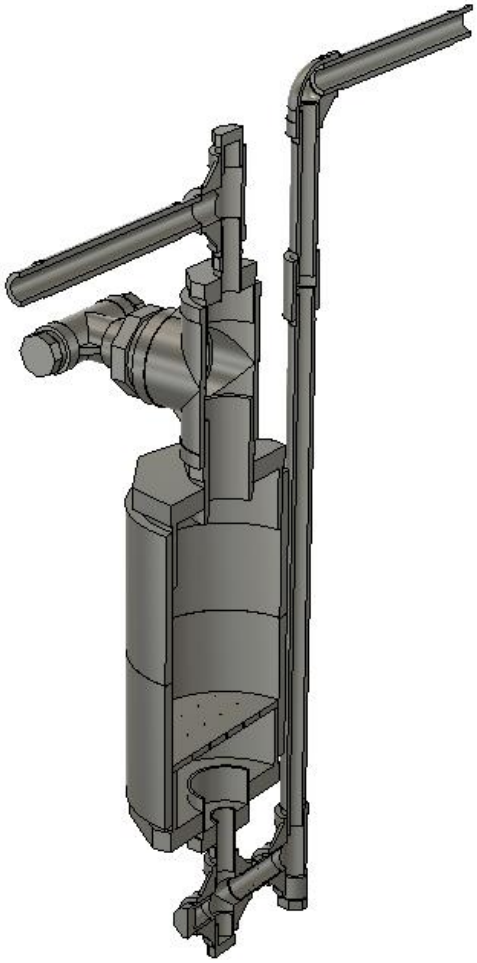


Abbildung 33: Prototyp mit Gewindeverschraubung

Das erste Modell ist in Abbildung 32 dargestellt. Dieser Prototyp besitzt zum Verschließen einen Flansch. Es erwies sich, dass dieser zu einem zu hohen Gesamtgewicht führt. Eine Seite des Flansches wiegt ungefähr 3,2 kg, die Waage vermag jedoch nur bis maximal 6 kg zu messen. Aus diesem Grund war es erforderlich, auf einen kompakteren Aufbau zurückzugreifen (Abbildung 33). Dieser setzt anstelle eines Flansches auf Gewindeverschraubungen. Im späteren Verlauf ist daher besonders darauf zu achten, ob und wie sich das Verhalten der Gewinde durch das Erhitzen (z.B. Festfressen oder Verkleben durch Probe) verändert. Für Messpunkte stehen mehrere Öffnungen zur Verfügung. Durch zusätzliche Verschraubungen besteht die Möglichkeit weitere Thermoelemente in verschiedenen Bereichen anzubringen.

Die Lochplatte wurde durch eine Aluminiumlochplatte realisiert.



Abbildung 34: Lochplatte im Prototyp

Für die Versuche mit dem Prototyp wurde, mit Ausnahme der Waage, an der Messdatenaufzeichnung nichts verändert. Diese wurde durch ein anderes Modell (siehe Kapitel 3.2.1 Sensoren) desselben Herstellers ersetzt.

4.1 Simulation

Im Gegensatz zur Simulation des Kaltmodells sollte nicht nur die Strömung, sondern auch der Wärmeübergang vom Reaktor in das Gas simuliert werden. Daraus resultieren einige Änderungen für die Herangehensweise. Es ist nötig, auf eine sogenannte Multiregion-Simulation zurückzugreifen. Eine Region beschreibt den Reaktor, die andere die strömende Gasphase. Es sei erwähnt, dass in den folgenden Abschnitten mit einem leicht abgeänderten Modell bei der Simulation gearbeitet wurde. Im Vergleich zur Abbildung 33 ist der Reaktionsraum etwas höher, dieser musste im Zuge des Aufbaus an die Höhe der Heizschale angepasst werden. Ferner wurde mit einer ähnlichen Lochplatte wie im Kaltmodell gerechnet, die Lochanzahl und Lochgröße wurde nicht verändert. Wie in Abbildung 34 erkennbar, hat sich die Geometrie der Lochplatte im echten Modell im Nachhinein noch stark verändert.

4.1.1 Mesh

Bei der Erzeugung der Gitter wurde noch kein Multiregion-Ansatz verfolgt. Es wurden zwei einzelne Gitter erzeugt und erst im Nachhinein zusammengefügt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in der Grenzschicht zwischen beiden Gittern Fehlern auftreten können. Im schlimmsten

Fall vermögen diese zu einem Abbruch der Simulation zu führen. Überdies sollten die Zellen in diesem Bereich etwa die gleiche Größe haben.

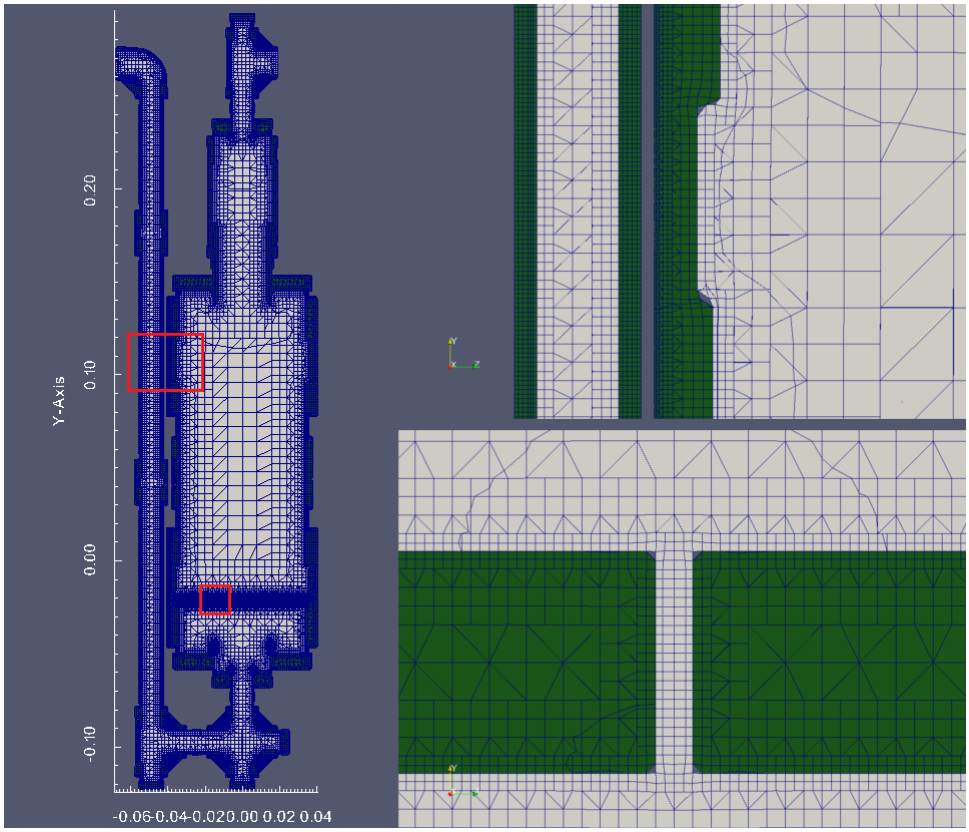


Abbildung 35: Mesh Prototyp – links: Vollansicht / rechts: Detailansicht

Insgesamt sind es etwa 5 Mio. Zellen. In Abbildung 35 ist das zusammengefügte Mesh zu sehen. Die Detailausschnitte zeigen, wie gut die beiden Geometrien zusammenpassen. Das Gitter mit dem grauen Hintergrund stellt die Luft dar, das Gitter mit dem grünen Hintergrund die Reaktorwand. Die jeweils angrenzenden Zellen passen gut zueinander, nur an kleinen Kanten sind Fehler, wie zum Beispiel an jenen der Lochplatte sichtbar.

4.1.2 Randbedingungen

Wie bereits erwähnt, soll in dieser Simulation unter anderem der Wärmeübergang vom Reaktor auf das Fluid untersucht werden. Dementsprechend mussten thermophysikalische Stoffeigenschaften festgelegt werden. Für einen Feststoff (Tabelle 8) und ein Fluid (Tabelle 9) sind folgende Werte zu definieren:

Tabelle 8: Stoffeigenschaften Reaktor [3]

	Material	**ρ [kg/m³]**	**κ [W/(m·K)]**	**c_p [J/(kg·K)]**
Reaktor	Edelstahl V4A	8000	18	500

Tabelle 9: Stoffeigenschaften Luft

	Stoff	c_p [J/(kg·K)]	μ	Pr
Fluid	Luft	1004,5	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,7

$\kappa \dots Wärmeleitfähigkeit \left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$ $c_p \dots spez. Wärmekapazität \left[\frac{J}{kg \cdot K}\right]$

$\mu \dots dynamische\ Viskosität\ [Pa \cdot s]$ $Pr \dots Prandtl - Zahl$

$$Pr = \frac{\mu \cdot c_p}{\kappa} \qquad \text{Gl. (14)}$$

Die Wärmeleitfähigkeit des Fluids wird indirekt durch die Prandtl-Zahl definiert. Diese ist eine dimensionslose Kennzahl, welche das Verhältnis von Strömungsgrenzschicht zu Temperaturgrenzschicht angibt.

Für den Volumenstrom wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,25 m/s (~2 l/min) am Eingang festgelegt.

4.1.3 Strömung

Bei einem ersten Versuch wurde von Beginn an mit einem beheizten Reaktor gerechnet. Im Zuge dessen musste die Temperatur der Reaktorwand auf 300 °C festgelegt werden. Aufgrund der nicht ausgebildeten Strömung kam es zu Fehlern und Abbrüchen in der Simulation, wobei sich zum Beispiel die Strömung nach einer gewissen Zeit umkehrte. Um diesem Problem entgegenzuwirken, wurde zunächst nur die Strömung berechnet. Es wurden alle Temperaturen (Reaktor und Luft) auf Umgebungstemperatur (20 °C) gesetzt. Da sich die Abmessungen, im Vergleich zum Kaltmodell leicht geändert haben, war die Reynolds-Zahl neu zu berechnen:

Tabelle 10: Reynolds-Zahl Prototyp aus Edelstahl

	Durchmesser [mm]	Gasgeschwindigkeit [m/s]	Reynolds-Zahl
Rohr (Eingang)	13	0,25	205,4
Reaktionsraum	60	0,012	44,5
Loch in Lochplatte	0,5	6,76	213,7

Die Strömung kann wieder als laminar angenommen werden.

In folgender Abbildung 36 und Abbildung 37 ist das Ergebnis nach 12 s Echtzeit zu sehen. Durch den geringen Volumenstrom und dem im Verhältnis recht großem Volumen, kann noch

nicht von einer stationären Strömung gesprochen werden. Die folgenden Abbildungen veranschaulichen, mit welchem Strömungsprofil weitergearbeitet wurde.

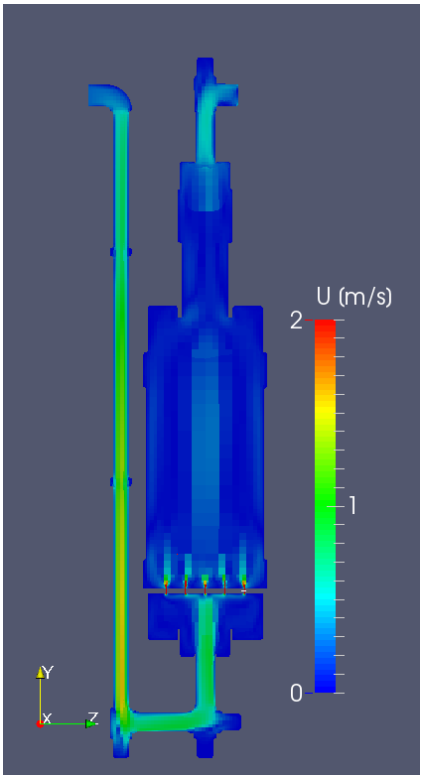


Abbildung 36: Strömungsgeschwindigkeit Prototyp nach 12 s Echtzeit

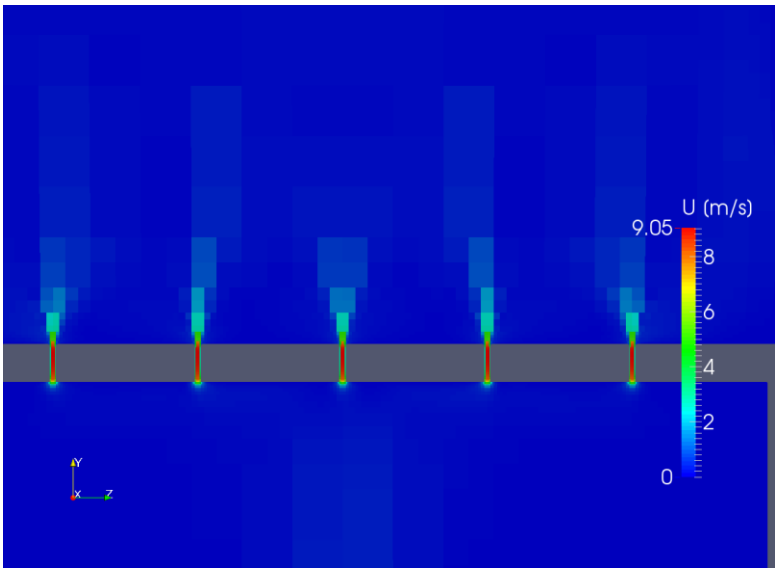


Abbildung 37: Strömungsgeschwindigkeit in den Löchern nach 12 s Echtzeit

4.1.4 Beheizung

Durch die erhöhten Temperaturen ergeben sich auch höhere Gasgeschwindigkeiten. Dementsprechend muss wieder bestimmt werden, ob die zu erwartende Strömung laminar bleibt.

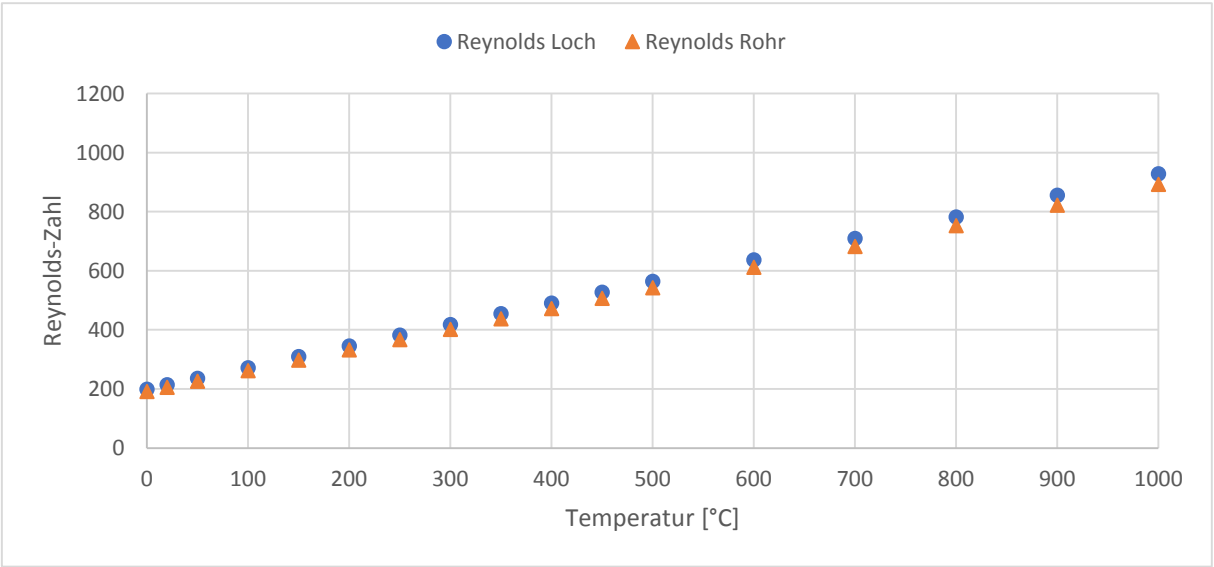


Abbildung 38: Veränderung der Reynolds-Zahl durch eine Temperaturänderung

Die Berechnungen, dargestellt in Abbildung 38, zeigen deutlich, dass für den gewünschten Temperaturbereich und der festgelegten Strömungsgeschwindigkeit am Eingang, mit einer laminaren Strömung im gesamten Reaktor gerechnet werden kann. Für die Simulation wurden 300 °C festgelegt. Bei einer ersten Simulation wurde die Temperatur an Bereichen der äußeren Reaktorwand definiert.

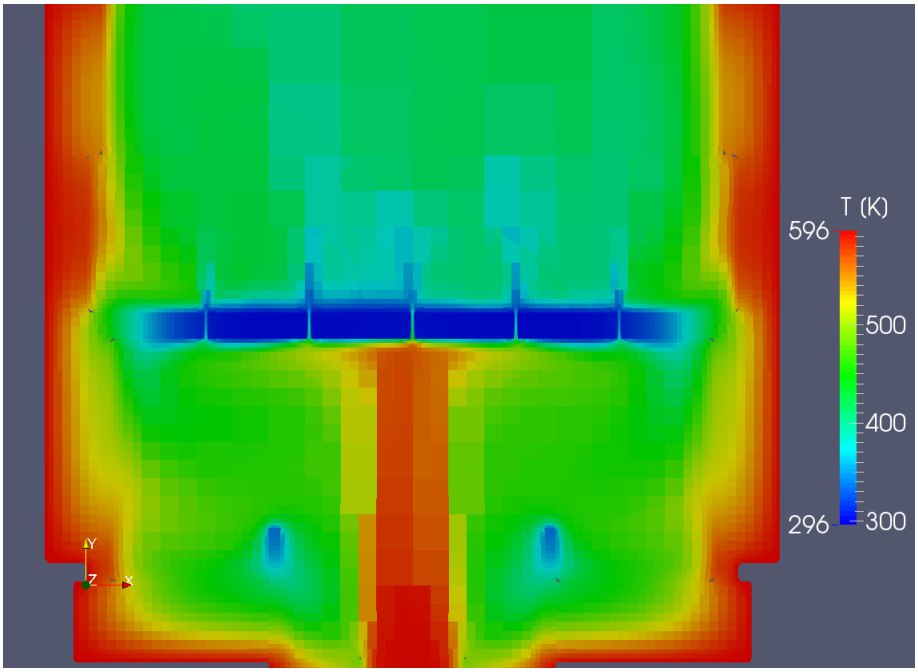


Abbildung 39: Simulation der Temperaturverteilung nach 29 s Echtzeit

Die Strömungsgeschwindigkeit stellte sich als limitierende Größe heraus. Auch nach mehreren Wochen Rechenzeit, bzw. 29 s Echtzeit, konnte kein stationäres Ergebnis erreicht werden. Die Abbildung 39 lässt erkennen, dass die Lochplatte immer noch kalt ist. Um die Ergebnisse der Simulation zu validieren und einen Fehler ausschließen zu können, wurde ein Testcase aufgesetzt und zusätzlich analytisch gelöst.

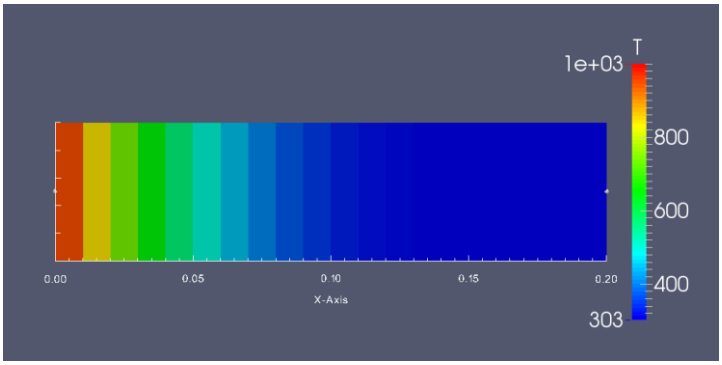


Abbildung 40: Testcase Wärmeleitung – Temperaturverteilung in einem Block

Am Rand eines unendlich langen Blocks (Abbildung 40) wird eine Temperatur T_W aufgegeben. Zusätzlich findet nach außen keine Wärmeleitung statt. Die instationäre Wärmleitungsgleichung:

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \cdot \frac{d^2T}{dx^2} \qquad \text{Gl. (15)}$$

Vereinfacht sich mit diesen Randbedingungen zu:

$$\frac{T(x,t) - T_W}{T_U - T_W} = \text{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{(\alpha \cdot t)}}\right) \qquad \text{Gl. (16)}$$

$T_W \ldots Wandtemperatur\ [K]$ $T_U \ldots Umgebungstemperatur\ [K]$

$x \ldots Länge\ des\ Stabes\ [m]$ $a \ldots Temperaturleitfähigkeit\ \left[\frac{m^2}{s}\right]\ \alpha = \frac{\kappa}{c_p \cdot \rho}$

$t \ldots Zeit\ [s]$

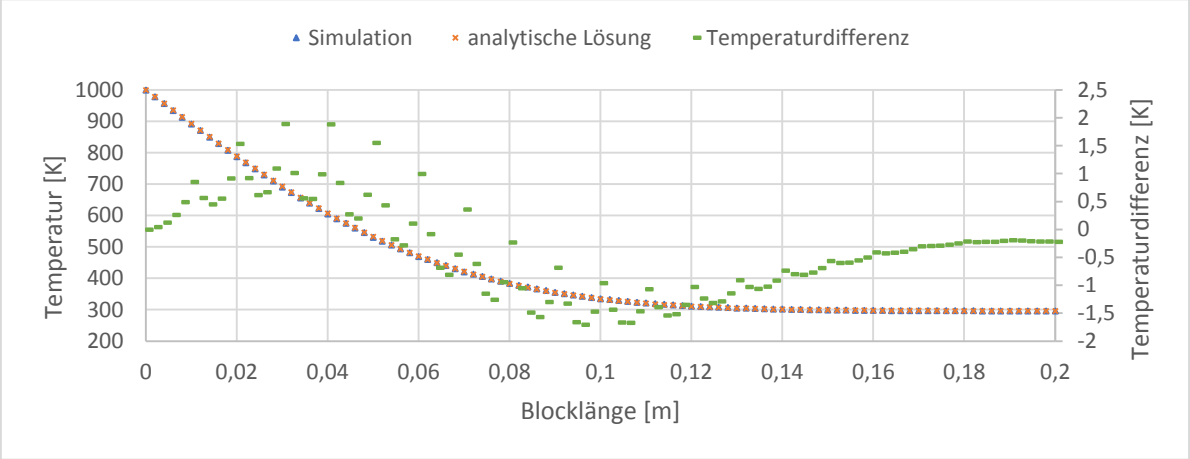


Abbildung 41: Vgl. Ergebnis der Simulation mit der analytische Lösung des Testcases

In Abbildung 41 ist ein Vergleich der Simulation mit der analytischen Lösung nach fünf Minuten zu sehen. Die X-Achse beschreibt den Abstand von der beheizten Wand, die Y-Sekundärachse bezieht sich auf die Differenz der beiden Lösungen. Die Ergebnisse weisen nur sehr geringe Unterschiede (±2 K) auf, die Simulation kann als korrekt angenommen werden. Es müssen daher Änderungen an der ursprünglichen Simulation vorgenommen werden, eine Berechnung in praktikabler Zeit ist nicht möglich. Da vor allem der Wärmeübergang von der Reaktorwand auf das Fluid von Interesse ist, wurde der Reaktor im nächsten Schritt als bereits aufgeheizt angenommen, um die Rechenzeit verkürzen zu können. Das Ergebnis der Simulation nach 56 s Echtzeit ist in den nächsten beiden Abbildungen zu sehen.

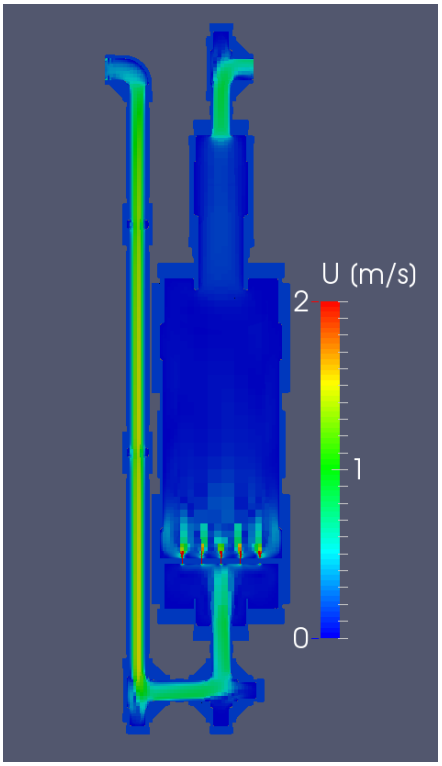


Abbildung 42: Prototyp, Simulation der Geschwindigkeit nach 56s Echtzeit

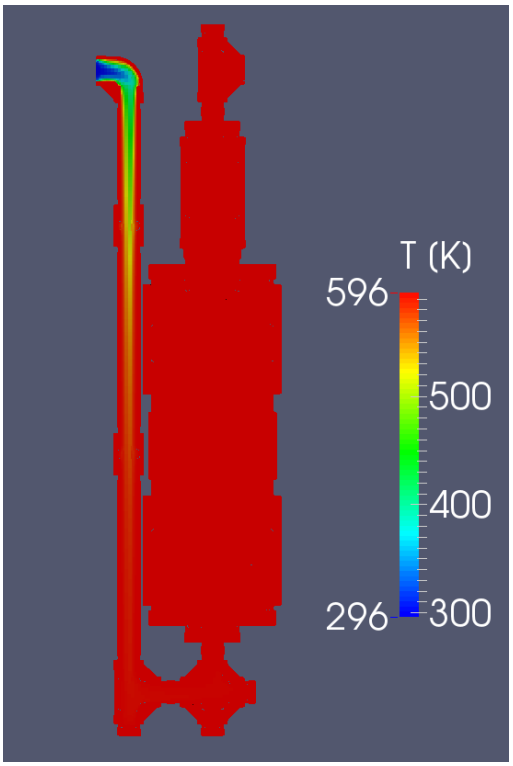


Abbildung 43: Prototyp, Simulation der Temperaturverteilung nach 56s Echtzeit

Um die einzelnen Bereiche besser erkennen zu können, wurde eine Skalierung von 0-2 m/s in Abbildung 42 gewählt. Die Geschwindigkeit nimmt bereits im Eingangsrohr durch das Aufheizen leicht zu und erreicht in den Löchern das Maximum. Die maximale Geschwindigkeit in den Löchern hat sich durch das Erhitzen von 9 m/s auf 16,7 m/s erhöht. Laut analytischer Lösung sollte diese 13,2 m/s betragen. Die Abweichung der Simulation ist, wie bereits beim Kaltmodell, auf das parabolische Geschwindigkeitsprofil zurückzuführen und ist daher nicht weiter verwunderlich.

In Abbildung 43 ist die Temperaturverteilung zu sehen. Wie bereits angemerkt, wurde der Reaktor als Randbedingung in allen Bereichen konstant auf 596 °C gestellt. Die Luft erreicht vor Auftreffen auf die Lochplatte die Wandtemperatur des Reaktors. Ist es im realen Fall ebenfalls möglich, den Reaktor gleichmäßig auf eine Temperatur aufzuheizen, kann auf eine zusätzliche Vorheizung der Luft verzichtet werden. Um die Ergebnisse der Simulation des Aufheizvorganges zu validieren, wurde erneut ein Testcase simuliert und analytisch gelöst.

Die Geometrie wurde an den Eingangsbereich des Reaktors angepasst. Als Berechnungsgrundlage wurde ein Rohr mit einem Durchmesser von 13 mm und einer Eingangsgasgeschwindigkeit von 0,5 m/s gewählt. Das Ergebnis (Temperaturverteilung) der Simulation ist in folgender Abbildung 44 dargestellt.



Abbildung 44: Testcase - Wärmeübergang vom heißen Rohr auf Luft

Um die Luft von der Eingangs- auf die Endtemperatur zu erwärmen, ist der notwendige Wärmestrom zu berechnen:

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_P \cdot (T_2 - T_1) \qquad \text{Gl. (17)}$$

$\dot{Q}$ … $Wärmestrom$ $\left[\frac{kJ}{s}\right]$

$\dot{m}$ … $Massenstrom\ Luft$ $\left[\frac{kg}{s}\right]$

c_P … $spez. Wärmekapazität\ Luft$ $\left[\frac{kJ}{kg \cdot K}\right]$

$T_2 - T_1$ … $Temperaturdifferenz\ der\ Luft$ $[K]$

Bei laminaren Rohrströmungen und langen Rohren gilt für die Nußelt-Zahl:

$$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\kappa} = 3{,}66 \qquad \text{Gl. (18)}$$

α … $Wärmeübergangskoeffizient$ $\left[\frac{W}{m^2 \cdot K}\right]$

l … $charakteristische\ Länge\ (Durchmesser\ Rohr)$ $[m]$

κ … $Wärmeleitfähigkeit\ des\ Fluids$ $\left[\frac{W}{m \cdot K}\right]$

Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient ist definiert durch:

$$\dot{Q} = A \cdot \alpha \cdot \Delta T_{mitt.log.} \qquad \text{Gl. (19)}$$

A … $Austauschfläche$ $[m^2]$

$\Delta T_{mitt.log.}$ … $mittlere\ logarithmische\ Temperaturdifferenz$ $[K]$

Die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz ist wie folgt definiert:

$$\Delta T_{mitt.log.} = \frac{T_A - T_E}{ln\frac{T_W - T_E}{T_W - T_A}} \qquad \text{Gl. (20)}$$

$T_A \dots Austrittstemperatur\ [K]$ $T_E \dots Eintrittstemperatur\ [K]$

$T_W \dots Wandtemperatur\ [K]$

Daraus lassen sich die benötigte Austauschfläche und Rohrlänge berechnen.

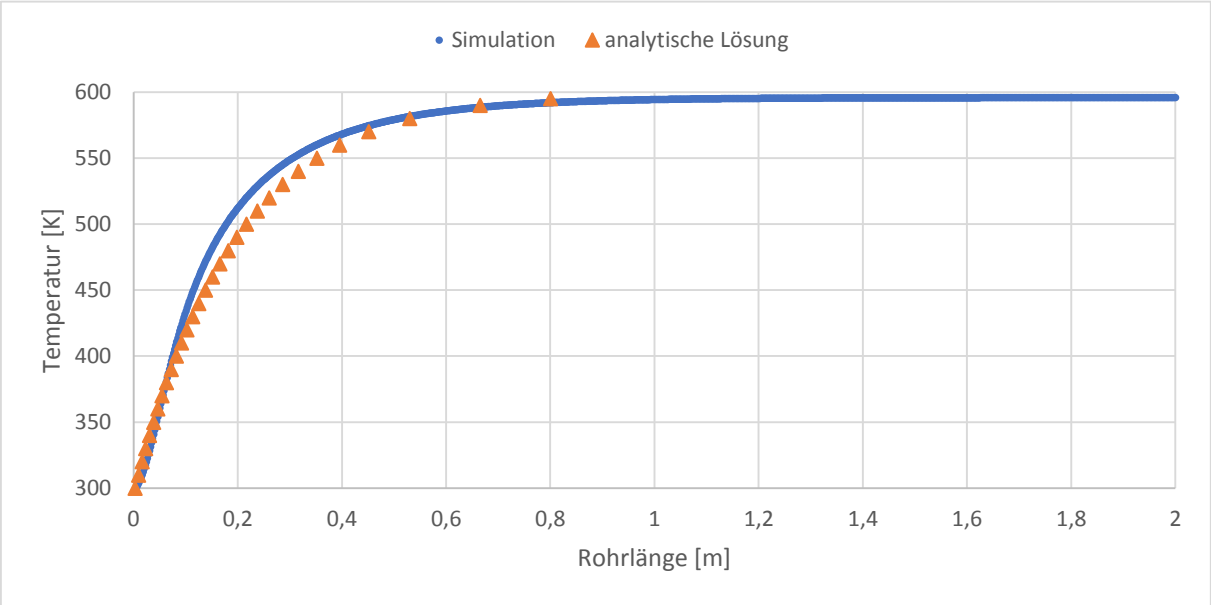


Abbildung 45: Vergleich der analytischen Lösung mit der Simulation von der Lufttemperatur entlang des Rohrs

Die analytische Lösung stimmt auch in diesem Fall sehr gut mit der Simulation überein wie in Abbildung 45 zu erkennen ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Simulation des Reaktors richtig ist. Daraus folgt, dass die Rohre im beheizten Bereich eine ausreichende Länge aufweisen, um die Luft vorzuheizen. Doch ist zu beachten, dass die Rohrwand auch in der Realität eine ausreichend hohe und gleichmäßige Temperatur besitzen muss.

4.2 Experimenteller Aufbau

Durch die Erfahrungen mit dem Kaltmodell konnten einige Verbesserungen am Aufbau (siehe Abbildung 46) erreicht werden. In einem ersten Schritt wurde das Grundgerüst stabiler und größer gestaltet. Dadurch soll zwischen der heißen Zone und der Waage ein genügend großer Freiraum gewährleistet sein, um die Waage vor zu hohen Temperaturen, bzw. Temperaturänderungen zu schützen. Um diese vor Konvektions- und Strahlungseinflüssen weiter abzuschirmen, wurde unter der Waage zusätzlich eine Aluminiumplatte angebracht. Die Platte besitzt für die Aufhängung des Reaktors mittig ein Loch. Unter der Heizschale befindet sich eine Hebebühne. Diese erlaubt es, die Heizschale abzusenken bzw. anzuheben, um ein leichteres Aufhängen des Reaktors zu ermöglichen. Über der Heizschale befindet sich eine Isolierung. Diese besteht aus Aluminiumblech, mit Dämmwolle auf der Innenseite. Seitlich der Isolierung sind sich Aussparungen für den Gaseinlass, bzw. Gasauslass positioniert. Um einen möglichst identen Aufbau bei verschiedenen Versuchen zu erreichen, wurden seitlich Fixierungen für die beiden Schläuche angebracht.

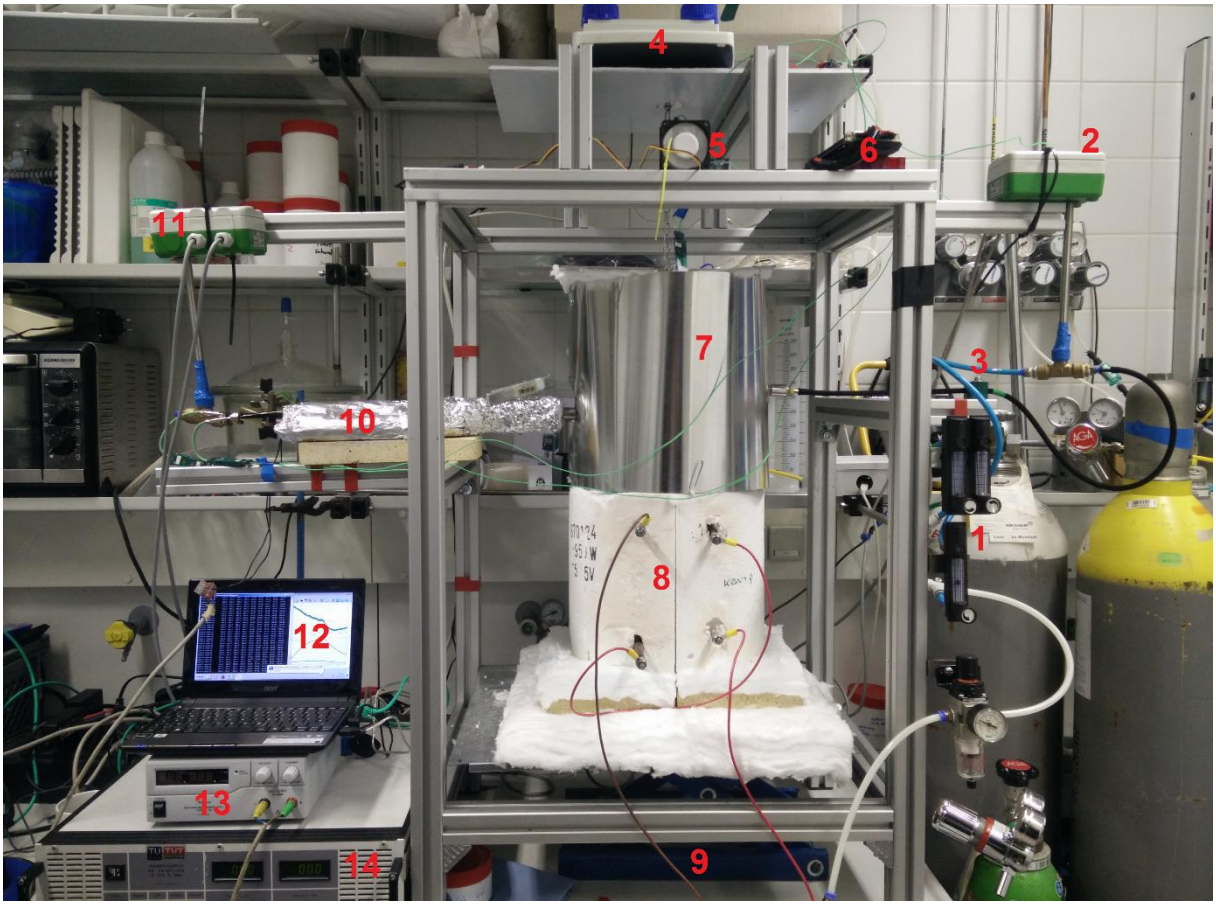


Abbildung 46: Neuer Versuchsstand für den Prototypen aus Edelstahl

Ergänzend sind in Abbildung 46 folgende Komponenten hervorgehoben:

1. Rotameter - Gaseinlass
2. Feuchtesensor – Gaseinlass
3. Fixierung des Schlauches – Gaseinlass
4. Waage
5. Zusätzlicher Lüfter, um die Waage auf einer gleichmäßigen Temperatur zu halten
6. „Labjack“ für den Anschluss der einzelnen Thermoelemente
7. Isolierung
8. Heizschale, mit darunter liegender Isolierung
9. Hebebühne
10. Abgasheizung, inklusive Schlauchfixierung
11. Feuchtesensor – Abgas
12. Computer zur Datenverarbeitung
13. Netzteil für Abgasheizung
14. Netzteil für Heizschale

4.2.1 Beheizung

Um Temperaturen von mindestens 200 °C zu erreichen, musste eine neue Heizung angebracht werden. Diese wurde mithilfe von zwei Heizschalen, mit je 950 W bei 55 V, realisiert. In Serie geschalten, ergibt sich dadurch eine maximale Leistung von 1900 W bei 110 V. Mit einem Innendurchmesser von 15 cm und einer Höhe von 25 cm konnte der Innenraum sehr kompakt gehalten werden. Die Steuerung der Heizschalen erfolgt mit einem Netzteil der Firma EA-Elektro (Modell EA-PS 9072-030). Dieses bietet die passende maximale Ausgangsspannung von 72 V. Mit den richtigen Einstellungen kann die Heizleistung über die Stromstärke am Steuergerät geregelt werden. Insgesamt wird mit diesem System eine maximale Leistung von ca. 850 W bereitgestellt. Dies entspricht einer maximalen Temperatur von 350 °C im Reaktor.

Für Versuche, bei denen dehydratisiert wird, muss mit einem hohen Wassergehalt am Ausgang gerechnet werden. Um zu vermeiden, dass es im Abgasschlauch zu Kondensation kommt, ist es notwendig auch diesen zu beheizen. Deshalb wurde an dieser Stelle zusätzlich eine berührungsfreie Heizung angebracht.

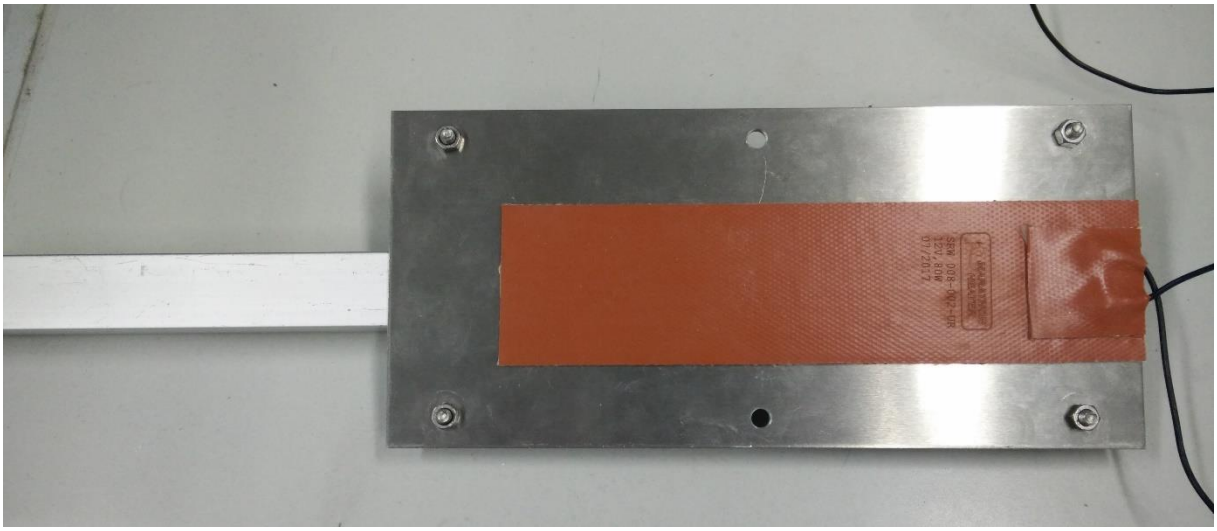


Abbildung 47: Konstruktion der Heizung für den Abgasschlauch

In Abbildung 47 ist die Abgasheizung zu sehen. An der Unterseite einer Aluminiumplatte befindet sich eine Silikonheizmatte (2x8 Zoll). Dieses liefert bei einer Ausgangsspannung von 12 V eine maximale Leistung von 80 W. Auf der anderen Seite der Platte wurde ein Aluminiumrohr angebracht. Durch dieses soll später der Abgasschlauch geführt werden. Um die Verluste gering zu halten, wurde zusätzlich eine Isolierung angebracht, welche in der Abbildung allerdings nicht zu sehen ist. Die Steuerung des Heizbandes wurde mit einem zusätzlichen Netzteil der Firma Manson (HCS – 3202) realisiert. Dieses bietet an der Frontseite einen maximalen Ausgangsstrom von 5 A. Die Leistung wurde, wie bei der Heizschale, durch die Stromstärke geregelt.

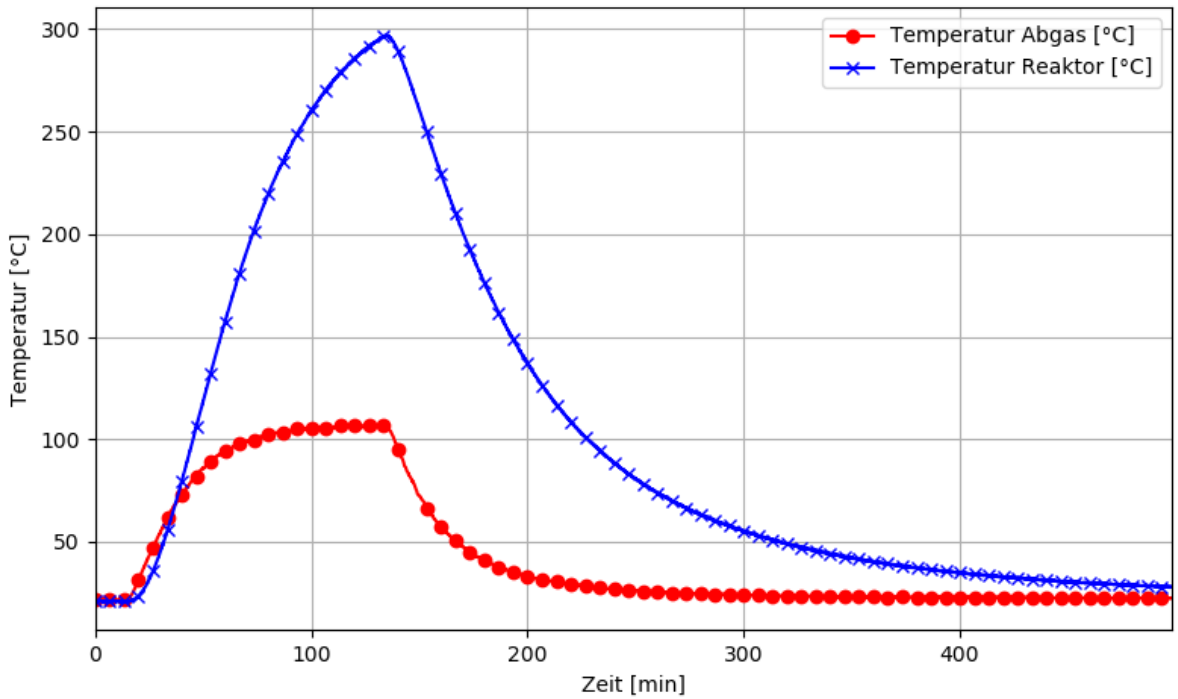


Abbildung 48: Zeitlicher Temperaturverlauf der Luft im Reaktor und im Abgasschlauch mit eingeschalteten Heizungen

Abbildung 48 zeigt den zeitlichen Temperaturverlauf des Gases im Abgasschlauch und den Temperaturverlauf im Reaktor. Dafür wurde ein Eingangsvolumenstrom (Druckluft) von 2 l/min gewählt und beide Heizungen in Betrieb genommen. Nach etwa 80 Minuten konnte bei einer Leistung von 40,5 W (4,5 A bei 9 V), eine Abgastemperatur in Höhe von 100 °C erreicht werden. Die maximale Temperatur beträgt bei diesen Einstellungen 106 °C. Gleichzeitig wurde der Reaktor aufgeheizt, dazu wurde die Heizschale mit einer Leistung von 425 W (8,5 A bei 50 V) betrieben. Nach einer Zeit von 80 Minuten entspricht dies einer Temperatur von 225 °C. Nach ungefähr 133 Minuten (8000 s) wurden die Heizungen abgedreht, die höchste Temperatur im Reaktor betrug circa 300 °C. Diese Werte bieten einen guten Ausgangspunkt für spätere Versuche. Die erreichbaren Temperaturen im Reaktor sind hoch genug um Dehydratisierungsprozesse zu starten. Zudem kann im Abgasschlauch eine ausreichend hohe Temperatur gewährleistet werden, um eine Kondensation des Wassers zu vermeiden.

Die Versuche ließen die Vermutung zu, dass durch den Stromfluss im Heizband und der Heizschale ein Magnetfeld erzeugt wird, welches die Messung beeinflussen könnte. Dieses konnte anhand eines Kompasses nachgewiesen werden. In einem der folgenden Kapitel wird genauer darauf eingegangen inwiefern sich dies auf die Messung auswirken könnte.

Der Reaktor konnte durch die kompakte Heizschale nicht vollkommen umhüllt werden. Deshalb wurde, wie in Abbildung 46 zu sehen, über der Heizschale eine Isolierung angebracht. Im Zuge der Versuchsreihen konnte festgestellt werden, dass sich durch diesen Aufbau ein Temperaturgradient innerhalb der Heizzone einstellt. Nach mehreren Versuchsläufen wurde dies auch am Reaktor (Abbildung 49) eindeutig durch Anlauffarben des Metalls sichtbar.

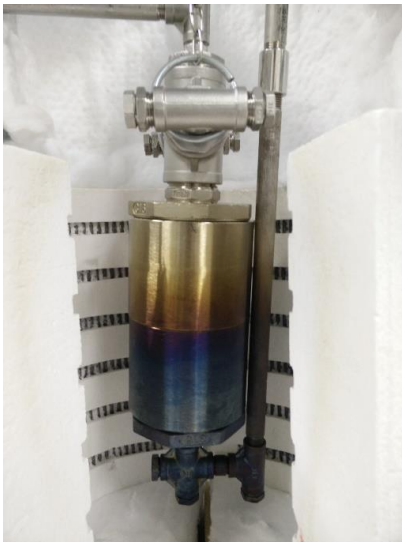


Abbildung 49: Verfärbung Prototyp nach mehreren Versuchsreihen

Farbe	Temperatur
Weißgelb	200 °C
Strohgelb	220 °C
Goldgelb	230 °C
Gelbbraun	240 °C
Braunrot	250 °C
Rot	260 °C
Purpurrot	270 °C
Violett	280 °C
Dunkelblau	290 °C
Kornblumenblau	300 °C
Hellblau	320 °C
Blaugrau	340 °C
Grau	360 °C

Abbildung 50: Zusammenhang Metallverfärbung – Temperatur [13]

Durch die hohen Temperaturen kam es vor allem an der Unterseite zu starken Verfärbungen. Im oberen Bereich waren hingegen keine Veränderungen zu sehen. In der Literatur sind diverse Tabellen (siehe Abbildung 50) zu finden, welche einen Zusammenhang zwischen Verfärbung und Temperatur herstellen. Ein Vergleich zeigt, dass der Reaktor im unteren Bereich ca. 300 °C erreicht haben muss, um einen silberblauen Schimmer zu erhalten. Dieses Ergebnis passt sehr gut mit den Messungen innerhalb des Reaktors zusammen. Die weißgelbe Farbe im oberen Bereich deutet auf eine Temperatur von etwa 200 °C hin. Es ist daher davon auszugehen, dass zumindest die Reaktorwand einen deutlichen Temperaturgradienten aufweist.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden mit einer Wärmebildkamera Bilder aufgenommen. Es handelt sich dabei nicht um präzise Temperaturmessungen da die Emissionsfaktoren nicht genauer bekannt sind und die Metalloberfläche reflektieren kann. Es sollen lediglich die Temperaturunterschiede dargestellt werden.



Abbildung 51: Bild der Wärmebildkamera nach dem Aufheizen

Für dieses Bild (Abbildung 51) wurde der Reaktor aufgeheizt, die Isolierung entfernt und die Heizschale zur Seite geschoben. Die Heizschale ist durch die weißen Flächen im Hintergrund zu erkennen. Wie erwartet zeigt der Reaktor deutliche Temperaturunterschiede. Im unteren Bereich sind ausschließlich rote bis gelbe Färbungen zu sehen, während im oberen Areal deutlich kühlere Flächen zu erkennen sind. Die Verfärbung und das Bild der Wärmebildkamera beweisen, dass der Reaktor nicht gleichmäßig erwärmt werden kann.

4.3 Versuche

Bevor mit dem Aufheizen und den Versuchen mit Proben begonnen wurde, war es erforderlich, erneut eine Sensitivitätsanalyse durchzuführen und den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit zu untersuchen. Diese Versuche fanden analog zu jenen beim Kaltmodell statt.

4.3.1 Sensitivitätsanalyse – Kalibriermassen / gewogene Masse

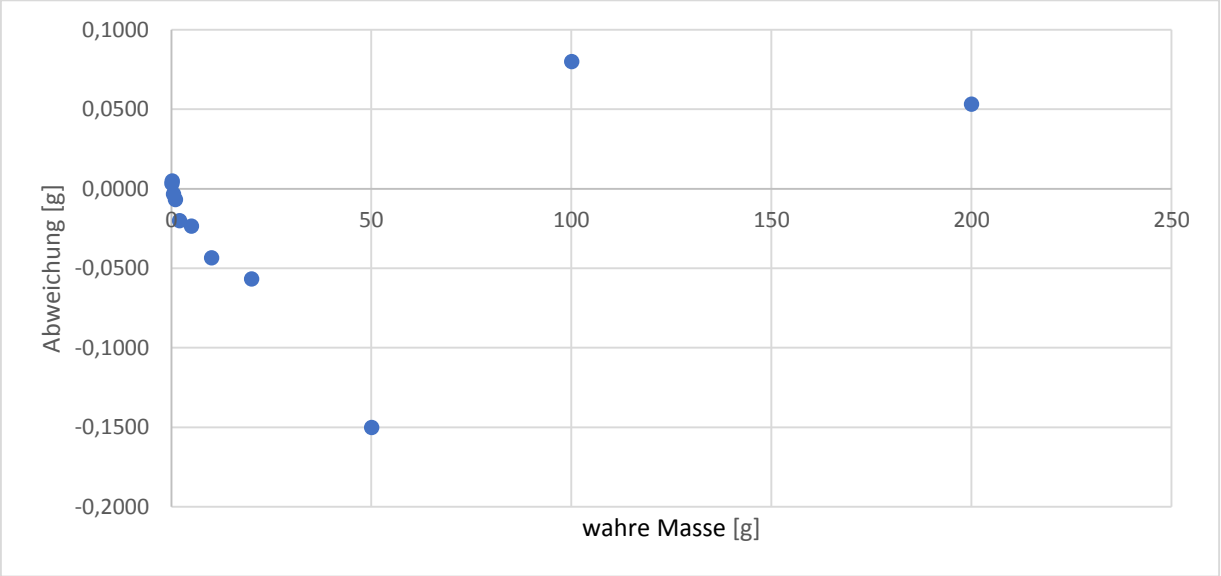


Abbildung 52: Prototyp Sensitivitätsanalyse – Kalibriermassen / gewogene Masse

Vergleicht man das Ergebnis des Kaltmodells mit dem des Prototyps, ergeben sich große Unterschiede. Die Abweichung der gewogenen zur wahren Masse zeigt beim Prototyp keinen linearen Verlauf. Der Fehler fiel geringer als beim Kaltmodell aus. Beim Kaltmodell trat bei einer Masse von 200 g eine Abweichung von beinahe 5 g auf. Beim Prototyp gab es hingegen nur eine solche im Ausmaß von 0,05 g. Dies ist vermutlich auf die deutlich höhere Gesamtmasse zurückzuführen. Des Weiteren stellte sich heraus, dass die Messungen stark positionsabhängig sind. Die Position der Masse am Reaktor hat demnach großen Einfluss auf das Ergebnis. Bei den Versuchen ist darauf zu achten, dass die Probe gleichmäßig im Reaktor verteilt ist.

4.3.2 Strömungsgeschwindigkeit

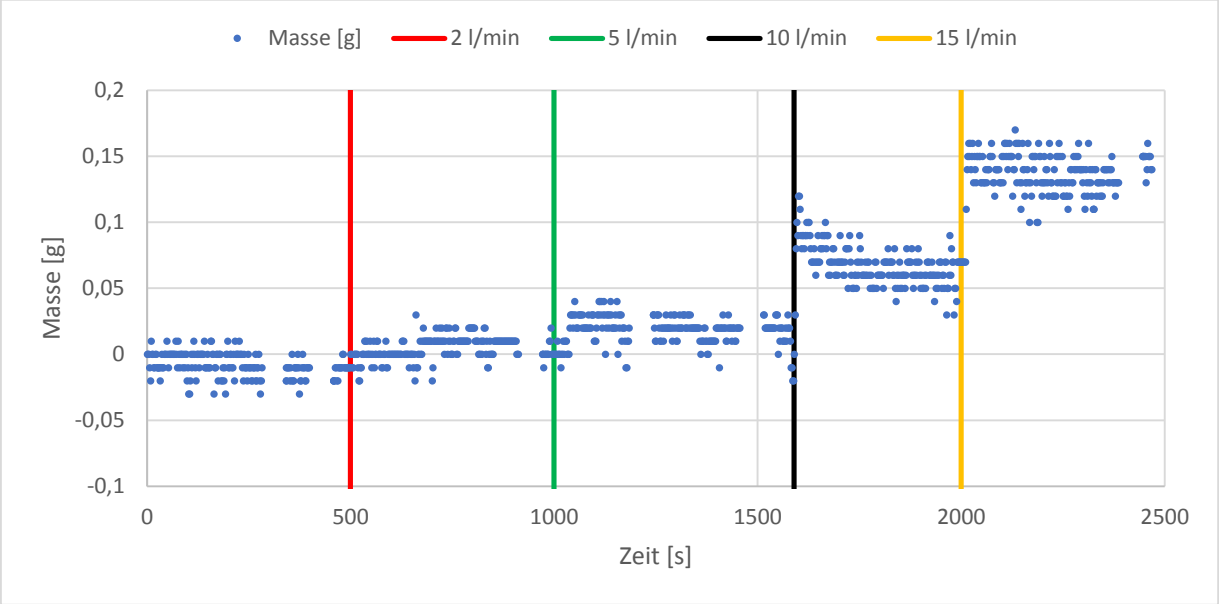


Abbildung 53: Prototyp – Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die gemessene Masse (0 l/min, 2 l/min, 5 l/min, 10 l/min, 15 l/min)

In Abbildung 53 ist das Ergebnis der Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit auf die gewogene Masse zu erkennen. Zunächst wurde die Masse ohne Gasströmung durch den Reaktor gemessen und anschließend schrittweise erhöht (siehe 3.3.3 Strömungsgeschwindigkeit). Das Ergebnis ist sehr ähnlich zu dem des Kaltmodells. Erst ab 10 l/min kann von einer messbaren Abweichung gesprochen werden. Diese bewegt sich in einem Bereich von etwa 0,05-0,1 g. Ab 15 l/min kann von einer deutlichen Abweichung gesprochen werden, weshalb der Volumenstrom auch nicht weiter erhöht wurde.

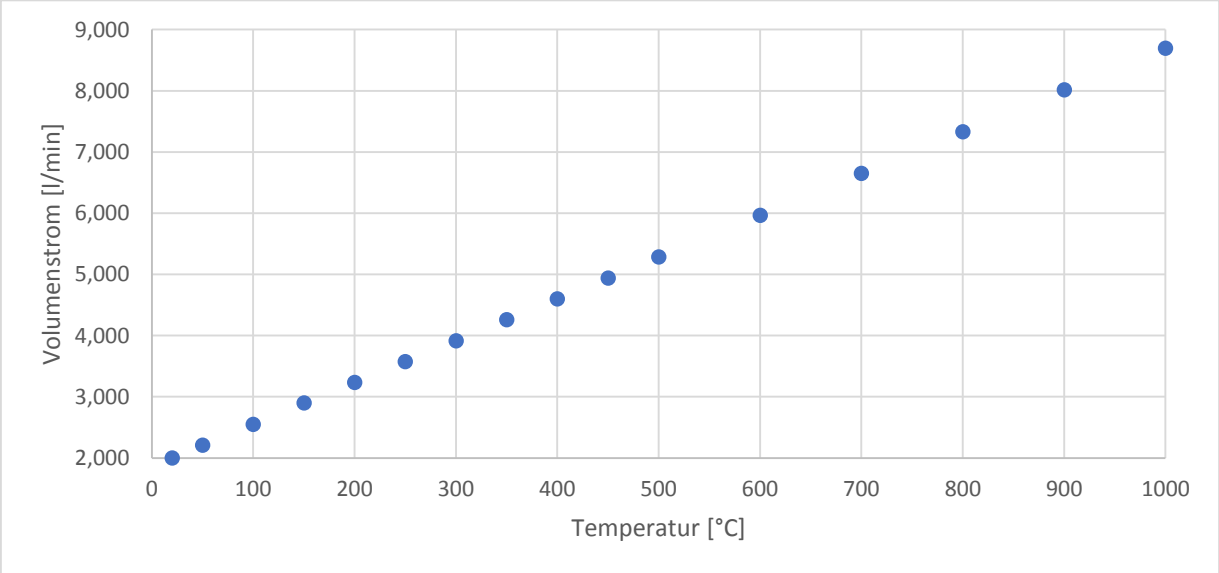


Abbildung 54: Änderung des Volumenstroms durch eine Temperaturänderung

Durch das Aufheizen nimmt die Dichte der Luft ab, wodurch der Volumenstrom proportional größer wird. Dieses Verhalten wird in Abbildung 54 veranschaulicht. Dabei wird von einem Ausgangsvolumenstrom von 2 l/min ausgegangen. Durch die Temperaturänderung steigt dieser bei 1000 °C auf 8,7 l/min an. Für den Versuchsaufbau ist eine Temperatur von etwa 300 °C vorgesehen, dadurch verdoppelt sich der Volumenstrom in etwa. Vergleicht man diese Daten mit den Ergebnissen aus Abbildung 53, kann davon ausgegangen werden, dass bei Volumenströmen von bis zu 5 l/min (Normbedingungen) durch das Aufheizen nur ein minimaler Messfehler auftritt.

4.3.3 Blindversuche

Bevor mit Versuchen mit Proben begonnen wurde, wurden zunächst zahlreiche Blindversuche durchgeführt. Durch diese sollte festgestellt werden, wie sich Messungen durch den Aufheizvorgang verändern und ob diese Veränderungen reproduzierbar sind. Dabei wurde einerseits die Leistung der Heizschale und somit die Temperatur variiert, aber auch andere Parameter, wie z.B. die Art der Schlauchbefestigung oder die Strömungsgeschwindigkeit geändert. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen wurde, falls nicht anders erwähnt, der Aufheizvorgang stets nach 800 s (~13 Minuten) begonnen und nach 8000 s (~133 Minuten) wieder beendet. Für den Gasstrom wurde in den Versuchen ausschließlich mit Druckluft gearbeitet. Durch die Isolierung und den daraus resultierenden langen Abkühlzeiten konnte pro Tag nur ein Versuch durchgeführt werden.

700W (Heizschale) – ohne Schläuche

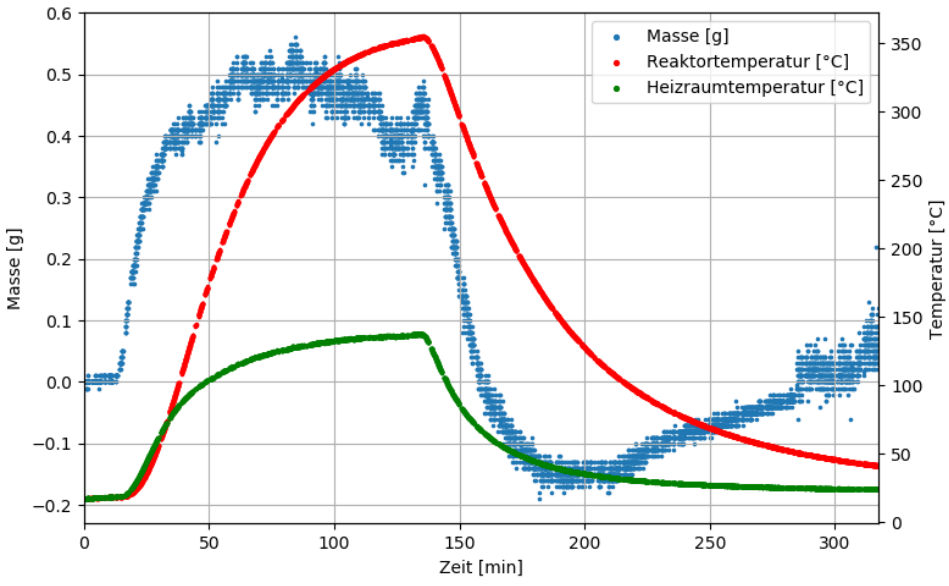


Abbildung 55: Blindversuch - 700 W (Heizschale), ohne Schläuche

In dieser Auswertung ist ein Versuch bei 700 W, ohne angeschlossene Schläuche und daher ohne Gasstrom, dargestellt. Kurz nach dem Einschalten der Heizung ist ein deutlicher Anstieg der gemessenen Masse zu erkennen. Nach 60 Minuten konnte eine scheinbare Massenzunahme von insgesamt 0,5 g gemessen werden. Darüber hinaus ist deutlich zu erkennen, dass das Rauschen mit der ansteigenden Temperatur ebenfalls zunimmt. Kurz nach dem Ausschalten der Heizung kommt es wiederum zu einem starken Abfall der Masse. Diese fällt bis auf -0,2 g ab, pendelt sich aber nach einiger Zeit nahezu auf den Anfangswert der Messung ein. Innerhalb des Reaktors wurde eine maximale Temperatur von knapp über 350 °C gemessen. Im beheizten Raum konnte zur selben Zeit lediglich eine maximale Temperatur von 150 °C erreicht werden. Dementsprechend ist zu diesem Zeitpunkt die Temperatur im Reaktor (knapp über der Lochplatte) höher als die Temperatur der umgebenden Luft in der Heizzone.

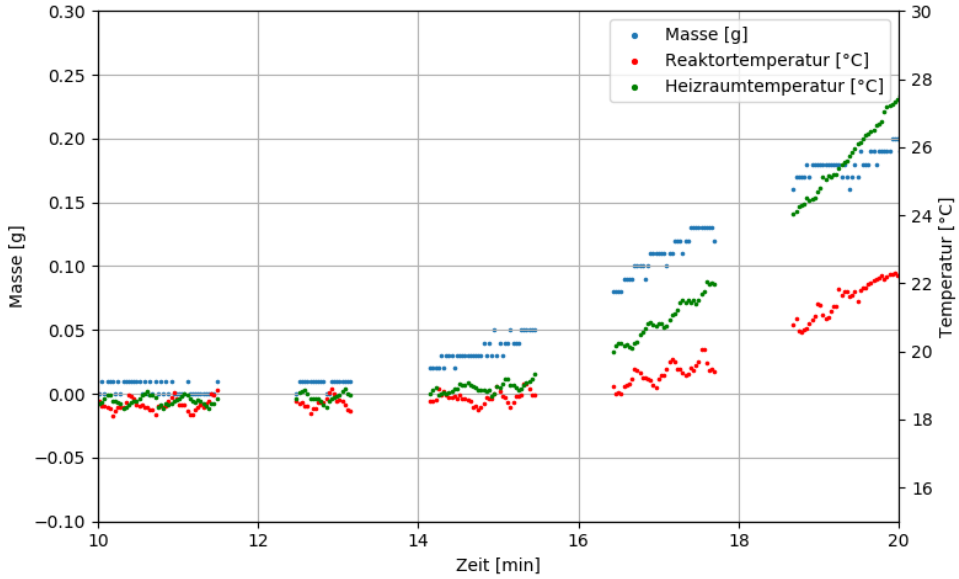


Abbildung 56: Detailansicht Heizbeginn, Blindversuch - 700 W (Heizschale), ohne Schläuche

Nach etwa 13 Minuten wurde mit dem Aufheizvorgang begonnen. Abbildung 56 zeigt diesen Zeitbereich genauer. Nach ca. 14 Minuten konnte bereits die erste Massenzunahme festgestellt werden, diese beginnt sehr schnell nach dem Einschalten der Heizung.

300W (Heizschale) – mit Gasstrom

Im Gegensatz zum Versuch „700W Heizschale – ohne Schläuche“ wurden in diesem die Schläuche am Reaktor angeschlossen und mit einem Volumenstrom von 2l/min gearbeitet.

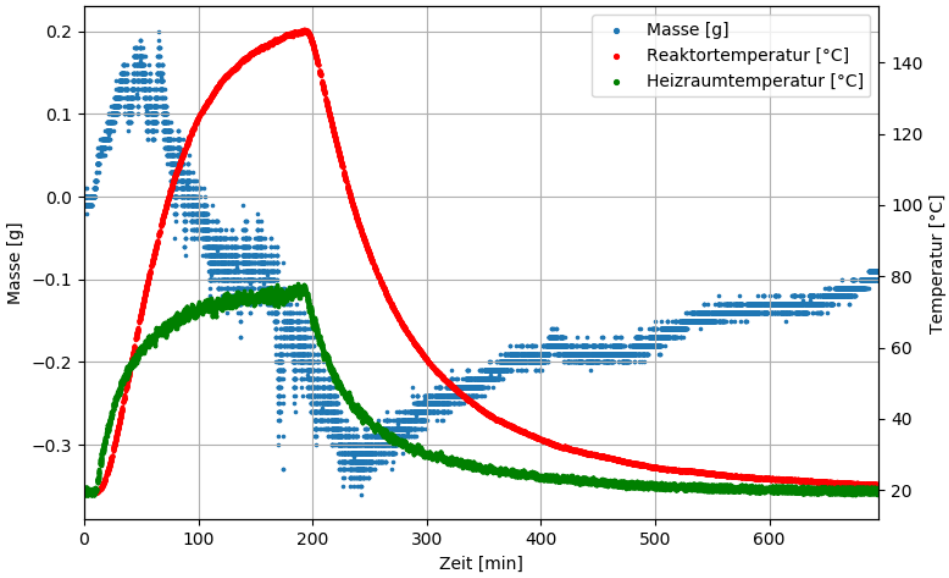


Abbildung 57: Blindversuch - 300 W (Heizschale), mit Gasstrom (2 l/min)

Kurz nach Einschalten der Heizung kommt es, wie beim vorherigen Versuch, zu einer raschen Massenzunahme, diese fällt aber mit maximal 0,2 g deutlich geringer aus. Im Vergleich zum vorherigen Versuch ist die Massenabnahme bereits während des Aufheizvorgangs zu beobachten und unterschreitet die Anfangsmasse um -0,1 g. In diesem Versuch wurde die Heizung erst nach 200 Minuten abgeschaltet, kurz darauf ist eine weitere Massenabnahme zu sehen. Im Laufe des Abkühlvorgangs nahm die Masse wieder zu. Im Vergleich zum Beginn der Messung ist am Ende eine bleibende Massendifferenz von 0,1 g festzustellen (=Offset).

700 W (Heizschale) – mit Gasstrom

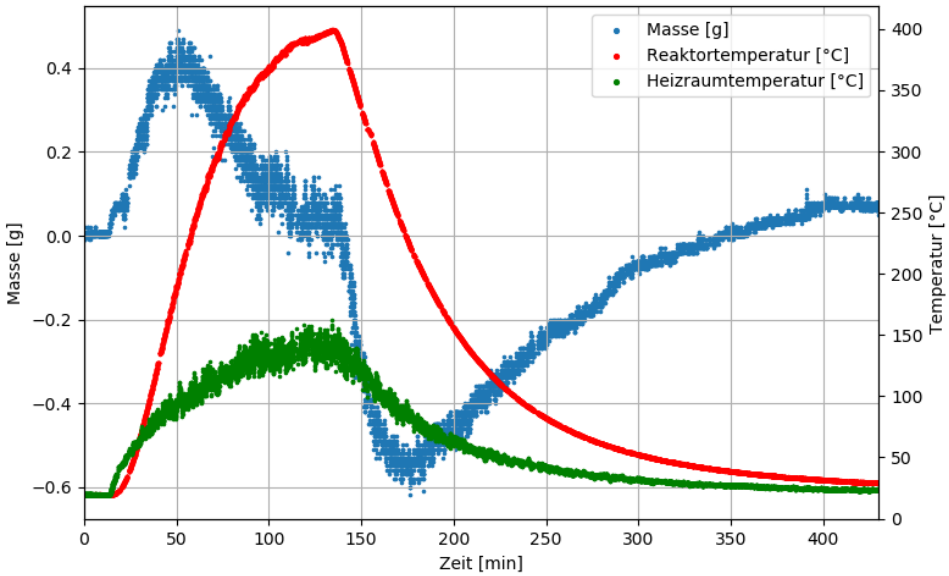


Abbildung 58: Blindversuch – 700 W (Heizschale), mit Gasstrom (2 l/min)

Wie zu erwarten, ist aufgrund der höheren Heizleistung eine deutlich höhere Temperatur (400 °C im Reaktor) festzustellen. Gleichzeitig steigt dadurch die scheinbare Massenzunahme auf ca. 0,4 g. Die Massenabnahme ist wie beim vorherigen Versuch bereits während des Aufheizens zu beobachten. Im Vergleich zum Versuch „300 W Heizschale – mit Gasstrom“ ist die Abnahme, nach Abdrehen der Heizung, deutlich stärker ausgeprägt. Während des Abkühlens kann eine Massenabnahme von 0,6 g festgestellt werden. Nach dem Versuch ist ein Offset von 0,1 g zu sehen.

420 W (Heizschale) – inklusive Abgasheizung

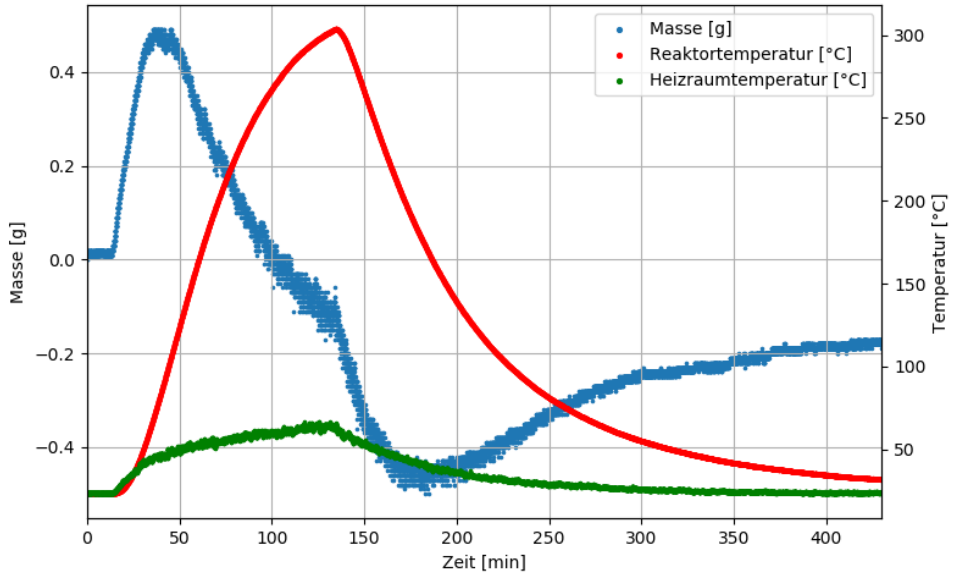


Abbildung 59: Blindversuch – 420 W (Heizschale), inklusive Abgasheizung und Gasstrom (2 l/min)

Zuletzt ist ein Versuch inklusive eingeschalteter Abgasheizung dargestellt. Dabei fällt auf, dass trotz einer geringeren Heizleistung von 420 W, eine ähnliche Massenzunahme wie im Versuch „700 W – mit Gasstrom“ festzustellen ist. Das allgemeine Verhalten bleibt unverändert. Nach einiger Zeit kommt es zu einer Massenabnahme, die durch Abschalten der Heizung deutlich zunimmt. Am Ende ist ein Offset von 0,2 g zu erkennen. Im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen ist ein deutlich rauschärmeres Signal der Waage zu erkennen. Die scheinbar geringere Heizraumtemperatur ist auf eine veränderte Position des Thermoelements zurückzuführen.

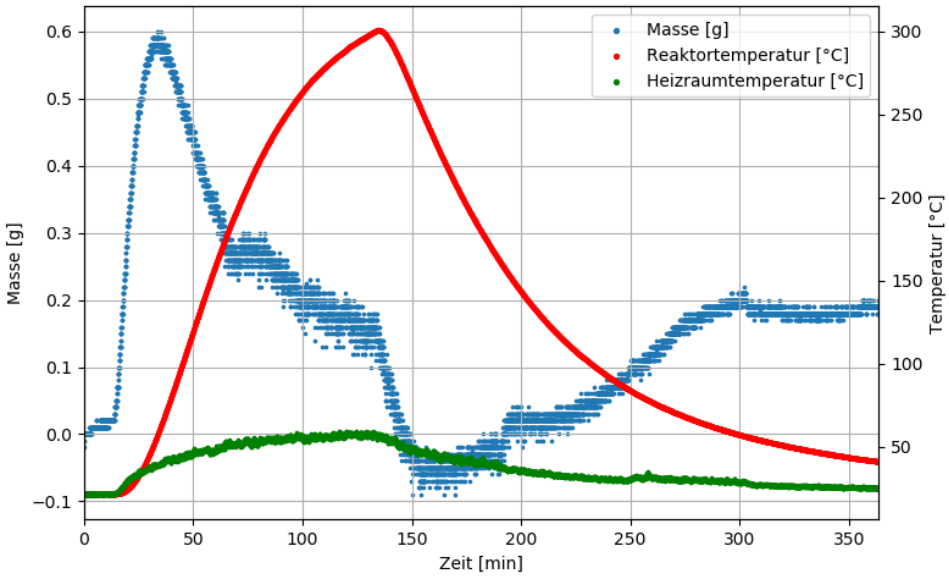


Abbildung 60: Blindversuch – 420 W (Heizschale), Veranschaulichung des Einflusses der Abgasheizung

In Abbildung 60 soll der Einfluss der Abgasheizung nochmals verdeutlicht werden. Bei einem neuen Versuch wurde diese nach 60 Minuten ausgeschaltet, die Heizschale wurde weiter betrieben. Die Veränderung der Massenabnahme ist deutlich zu erkennen. Das Signal der Waage beginnt stärker zu rauschen und sieht den Versuchen ohne Abgasheizung wieder ähnlicher. Dieser Effekt könnte einerseits durch das erzeugte Magnetfeld, aber auch durch eine homogenere Temperaturverteilung erzeugt werden.

Ergebnis

Die Versuche zeigen deutlich, dass das Aufheizen einen eindeutigen Einfluss auf das Messergebnis hat. Je höher die Heizleistung und damit auch die Temperatur gewählt werden, umso stärker fällt die scheinbare Massenabnahme bzw. Massenzunahme aus. In allen Versuchen ist kurz nach Abdrehen der Heizung ein starker Abfall der Masse zu beobachten. Vergleicht man die Massen zu Beginn und am Ende, konnte in fast allen Versuchen ein maximaler Unterschied von ±0,2 g erreicht werden. Der Einfluss der Abgasheizung ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen und muss daher bei Auswertungen beachtet werden. Einfache Versuche mit einem Kompass haben erwiesen, dass vor allem durch die Abgasheizung ein messbares Magnetfeld erzeugt wird. Da dieses jedoch direkt mit der Leistung der Silikonheizmatte in Verbindung steht, war es innerhalb dieser Arbeit nicht möglich, zwischen dem Einfluss der Temperaturänderung durch die Abgasheizung und dem Einfluss des Magnetfelds zu unterscheiden. Es ist daher ratsam, vor dem Bau eines neuen Prototyps diese Effekte genauer zu untersuchen, bzw. bei der Entwicklung zu berücksichtigen.

4.3.4 Reproduzierbarkeit

Um Blindversuche von einer „echten“ Messung mit einer Probe subtrahieren zu können, müssen reproduzierbare Ergebnisse gewährleistet werden. Dazu werden mehrere Blindversuche mit gleichen Randbedingungen (Temperatur und Heizzeiten) miteinander verglichen.

300W (Heizschale)

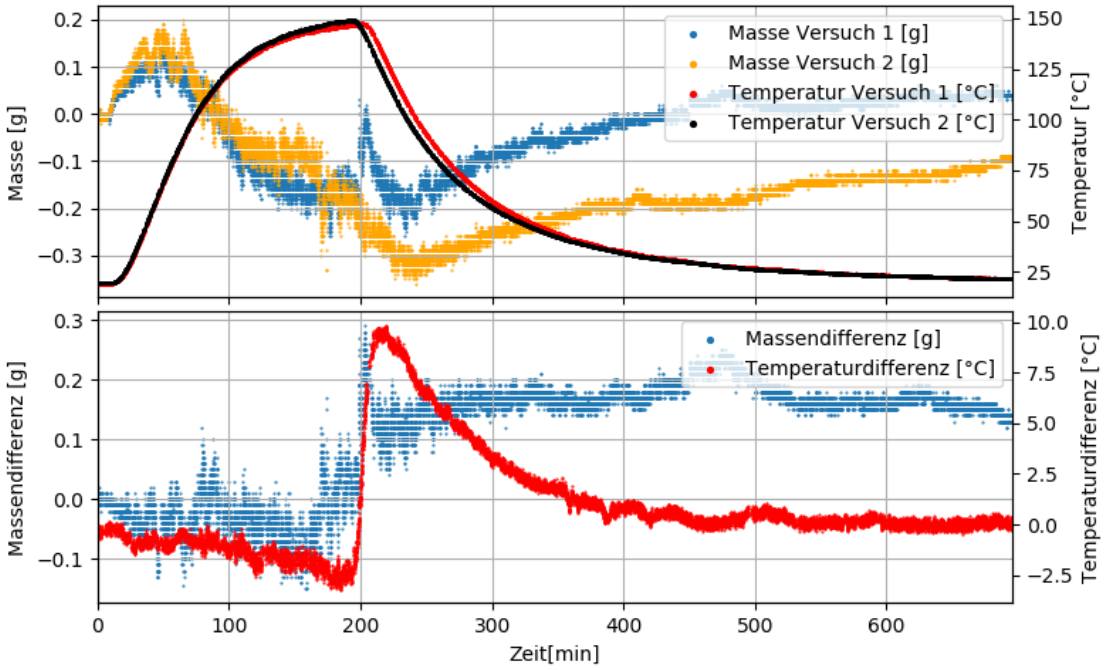


Abbildung 61: Vergleich zweier Blindversuche – 300 W (Heizschale)

In Abbildung 61 sind zwei Versuche bei einer Heizleistung von 300 W dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass der Aufbau zwischen den Versuchen nicht geändert wurde. Während des Aufheizens unterscheiden sich die beiden Versuche um maximal 0,1 g. Die obere Abbildung zeigt erkennbar, dass die Heizung beim ersten Versuch etwas früher abgeschaltet wurde. Dies ist ebenfalls in der Temperaturdifferenz zu sehen, welche nach 200 Minuten sprunghaft auf 10 °C ansteigt. Gleichzeitig ändert sich dadurch die Massendifferenz, wodurch sich diese auf 0,2 g erhöht. Da in Versuch 2 bis zuletzt ein Offset von 0,2 g vorhanden ist, ändert sich auch die Massendifferenz nicht mehr.

700W (Heizschale)

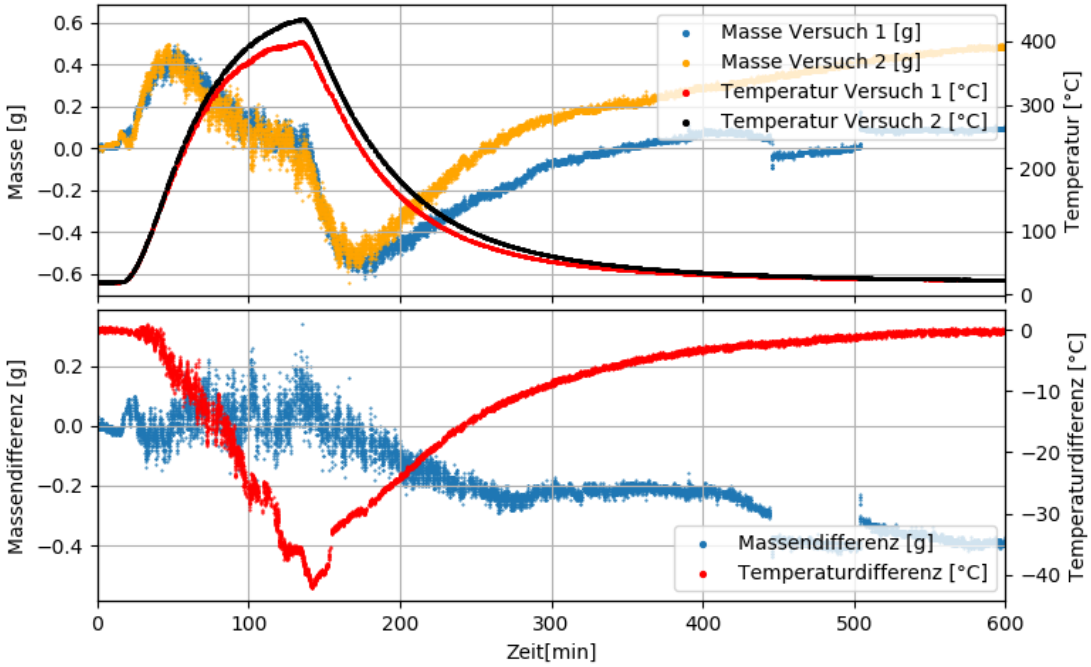


Abbildung 62: Vergleich zweier Blindversuche – 700 W (Heizschale)

Abbildung 62 zeigt zwei Versuche mit einer Heizleistung von 700 W. Im Gegensatz zu den vorherigen Tests wurde hier der Aufbau zwischen den Versuchen ab- und wieder aufgebaut. Während der Aufheizphase ist zwischen den Versuchen kaum ein Unterschied zu erkennen. Beim Abkühlen zeigt Versuch 2 jedoch ein deutliches Offset (0,6 g am Ende).

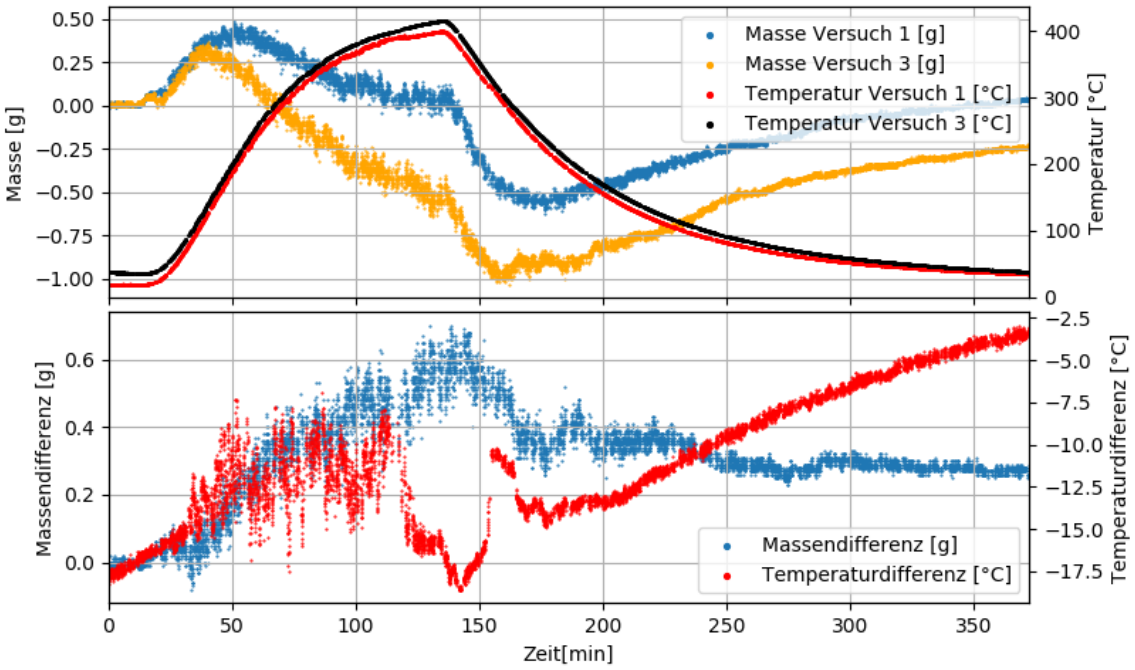


Abbildung 63: Vergleich eines weiteren Blindversuchs – 700 W (Heizschale)

In Abbildung 63 ist ein Vergleich von Versuch 1 aus Abbildung 62 mit einem weiteren Versuch dargestellt. Von Beginn an war eine Temperaturdifferenz von 17 °C vorhanden. Dennoch ist der Vergleich sehr interessant, da bei den Massenänderungen ein deutlicher Unterschied zu erkennen ist. Der Vergleich verdeutlicht, wie wichtig ein zuverlässiger Aufbau, bzw. ein zeitlich identes Temperaturprofil für die Reproduzierbarkeit sind. Bereits kleine Änderungen bei den Anfangsbedingungen vermögen relativ große Auswirkungen auf die Vergleichbarkeit zu haben. Vor allem die Positionierung des Reaktors, der Temperatursensoren und der Schlauchanschlüsse sind dabei von besonders großer Bedeutung.

420W (Heizschale)

Der letzte Vergleich (Abbildung 64), zeigt zwei Versuche, inklusive Abgasheizung. Trotz nahezu identer Reaktortemperatur ist auch hier eine Massendifferenz zu sehen. Während des Aufheizvorgangs fällt diese mit 0,2 g gering aus. Durch das Abschalten der Heizungen vergrößert sich die Differenz auf 0,3 g. Ungeachtet annähernd gleicher Versuchsführung konnte die Temperaturdifferenz nicht ganz eliminiert werden. Bei Versuch 2 ist eine etwas höhere Heizrate zu erkennen, diese führt zu einer maximalen Differenz von 8 °C.

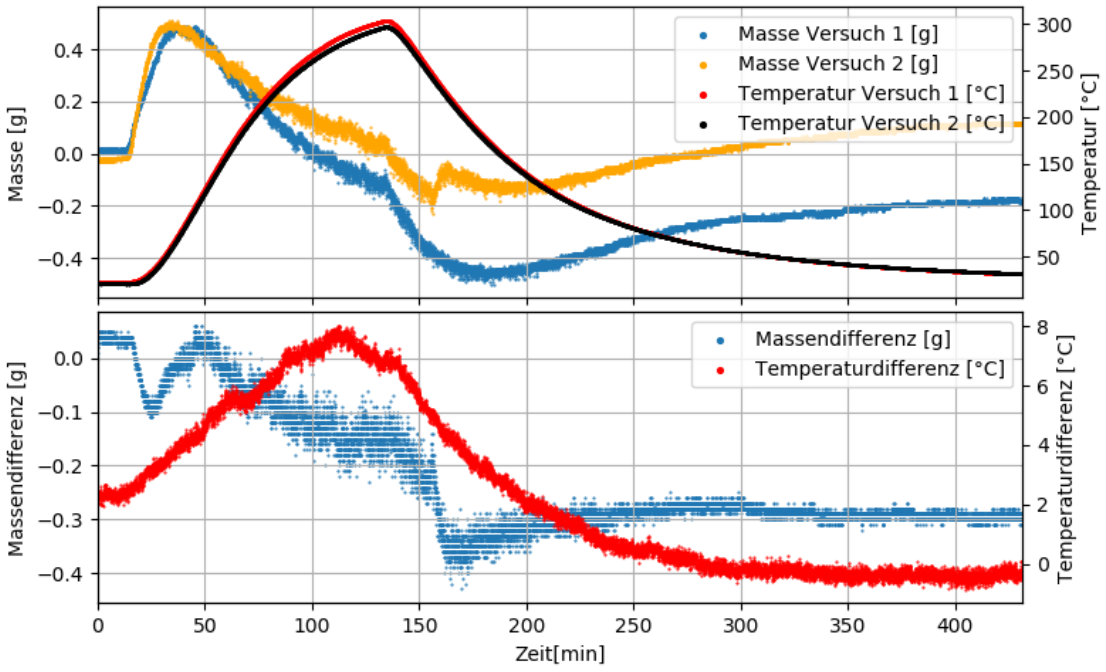


Abbildung 64: Vergleich zweier Blindversuche – 420 W (Heizschale), inklusive Abgasheizung

Ergebnis

Die Vergleiche veranschaulichen deutlich, dass mit diesem Aufbau noch nicht von einer sicheren Reproduzierbarkeit ausgegangen werden kann. Durch leichte Änderungen der Anfangsbedingungen, wie z.B. dem Aufbau, können deutliche Unterschiede in den Ergebnissen

zum Vorschein. Daraus folgt ein nicht reproduzierbares Temperaturprofil, bzw. eine nicht reproduzierbare Massenänderung. Im nächsten Abschnitt wird der Zusammenhang dieser beiden Werte weiter untersucht und eine alternative Möglichkeit zur Fehlerkompensation aufgezeigt.

Abschließend muss erwähnt werden, dass ein Offset von einzelnen Versuchen nicht zur Gänze verhinderbar ist. Je nach Probenmenge, bzw. der zu erwartenden Massenänderung ist dieser Fehler in einem tolerierbaren Ausmaß.

Zusammenhang Temperaturänderung – Massenänderung

Die Blindversuche legen dar, dass es einen Zusammenhang zwischen Temperatur- und Massenänderung gibt. Dieser wurde bereits im Kapitel 2.1.4 Auftriebseffekt erwähnt. Für kleine Reaktor- bzw. Probenvolumen kann der Fehler durch Blindversuche kompensiert werden. In diesem Abschnitt soll eine Alternative vorgestellt werden. Zu diesem Zweck wurde eine Funktion entwickelt, welche statt einer experimentellen, eine mathematische Korrektur ermöglicht.

Annahmen

Die Messungen im Kapitel 4.3.3 Blindversuche demonstrieren, dass die Temperatur im Reaktor ab einem gewissen Zeitpunkt höher ist, als die Temperatur im Heizraum. Dieser Effekt ist durch die nicht ideale Isolierung zu erklären. Durch natürliche Konvektion kommt es im Heizraum zu einem permanenten Austausch mit der Umgebung. Durch die Luft als umgebendes Gas ergibt sich eine Gleichgewichtstemperatur, die niedriger ist, als die Temperatur der Reaktorwand, welche durch die Strahlung der Heizschale erwärmt wird. Wie die Simulation zeigt, wird das Gas innerhalb des Reaktors bis auf die Wandtemperatur aufgeheizt. Demnach kommt es im Inneren des Reaktors zu höheren Temperaturen als außen.

Die Aufheizphase kann in drei Bereiche aufgeteilt werden:

1. Heizraumtemperatur steigt schneller als Reaktortemperatur an
2. Die Reaktortemperatur nähert sich der Heizraumtemperatur an
3. Die Reaktortemperatur übersteigt die Heizraumtemperatur

Mit dieser Annahme folgt, dass die Dichte der Luft außen zunächst schneller als innen abnimmt. Dies führt zu einer scheinbaren Massenzunahme. Sobald die Innentemperatur die Außentemperatur übersteigt, kehrt sich dieser Effekt um. Die Dichte nimmt innerhalb des Reaktors kontinuierlich ab, bleibt außen aber konstant. Die Masse des Reaktors scheint

abzunehmen. Zur Vereinfachung wurde die Aufheizphase für die folgenden Berechnungen in einen Bereich mit einem Massenanstieg und einer Massenabnahme, aufgeteilt.

Funktionen

Die Dichte wurde mit einem Polynom vierten Grades approximiert. Die benötigten Werte der Luftdichte wurden aus dem VDI-Wärmatlas [3] entnommen.

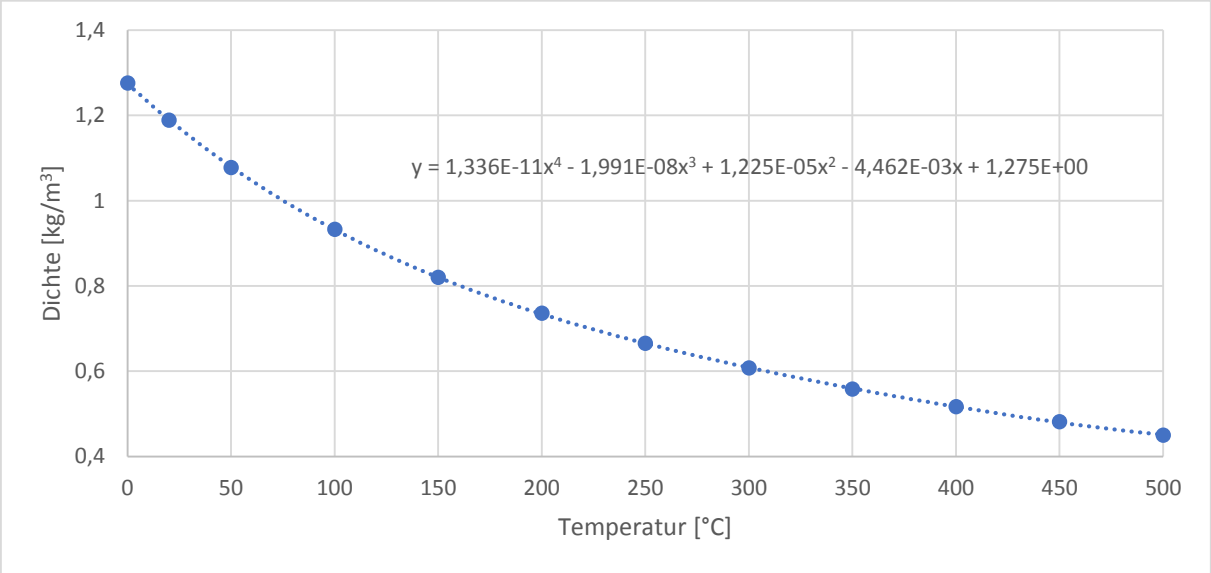


Abbildung 65: Luft – Änderung der Dichte durch eine Temperaturänderung

Dieses Polynom (siehe Abbildung 65) ist nur von der Temperatur zum Zeitpunkt t abhängig und wird folgend als $f(T(t))$ bezeichnet. Durch das archimedische Prinzip ist die Auftriebskraft definiert als (siehe Gl. (8) – Gl. (10)):

$$F_A = \rho_{Fluid} \cdot V_{verdrängt} \cdot g \qquad \text{Gl. (21)}$$

Ändert sich die Dichte des Fluids, kann eine Differenz definiert werden:

$$F_{A1} - F_{A2} = \Delta F = (\rho_{Fluid\,1} - \rho_{Fluid\,2}) \cdot V_{verdrängt} \cdot g \qquad \text{Gl. (22)}$$

$$\frac{\Delta F}{g} = \Delta m = (\rho_{Fluid\,1} - \rho_{Fluid\,2}) \cdot V_{verdrängt} \qquad \text{Gl. (23)}$$

Die Zustände 1 und 2 beschreiben die Dichte bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Da der Prototyp ein Volumen von ca. 1L besitzt, vereinfacht sich die Gleichung weiter zu:

$$\Delta m\,[g] = (\rho_{Fluid\,1} - \rho_{Fluid\,2}) \cdot 1m^3 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 \qquad \text{Gl. (24)}$$

$$\Delta m\,[g] = (\rho_{Fluid\,1} - \rho_{Fluid\,2}) \cdot 1m^3 \qquad \text{Gl. (25)}$$

Die Änderung der Masse [g] ist nur von der Änderung der Dichte abhängig.

Die Massenzunahme kann in der „Aufheizphase 1“ wie folgt berechnet werden:

$$\Delta m_1\,[g] = f(T(0)) - f(T(t)) \qquad \text{Gl. (26)}$$

Die Funktion $f(T(0))$ gibt die Dichte vor dem Aufheizvorgang an. $f(T(t))$ beschreibt die Dichte bei einer bestimmten Temperatur, zum Zeitpunkt t, des Versuches.

Für die „Aufheizphase 2“ muss ein bestimmter Zeitpunkt „n“ gefunden werden, ab welchem die Reaktortemperatur die Heizraumtemperatur übersteigt. Für die Berechnungen wird jener Zeitpunkt gewählt, ab dem die maximale Massenzunahme in der Messung erreicht ist. Ab diesem Moment ändert sich die Berechnung der Massenänderung zu:

$$\Delta m_2\,[g] = f(T(0)) - f(T(n)) - (f(T_R(n)) - f(T_H(n)) - (f(T_R(t)) - f(T_H(t)))) \qquad \text{Gl. (27)}$$

$T_R \ldots Reaktortemperatur$ $T_H \ldots Heizraumtemperatur$

$f(T(0)) - f(T(n)) \ldots Startwert\ für\ zweite\ Berechnung$

$f(T_R(n)) - f(T_H(n)) \ldots Korrektur -\ bzw. Referenzwert$

$f(T_R(t)) - f(T_H(t)) \ldots Änderung\ der\ Dichte$

Die beiden Funktionen wurden in ein Python-Skript (siehe Anhang) eingepflegt und für verschiedene Blindversuche berechnet. Die drei nächsten Abbildungen zeigen einen Vergleich der gemessenen mit den berechneten Masseänderungen.

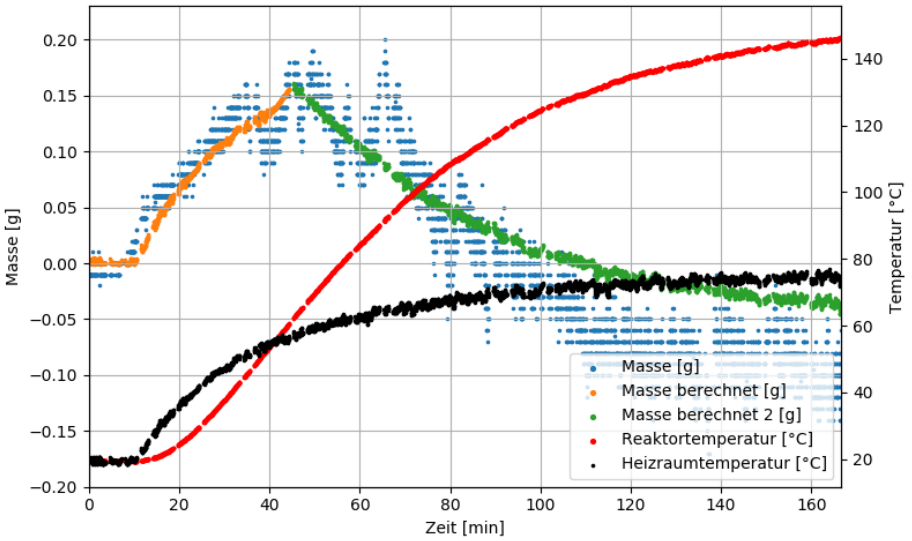


Abbildung 66: Blindversuch inklusive berechneter Massenänderung bei 300 W (Heizschale)

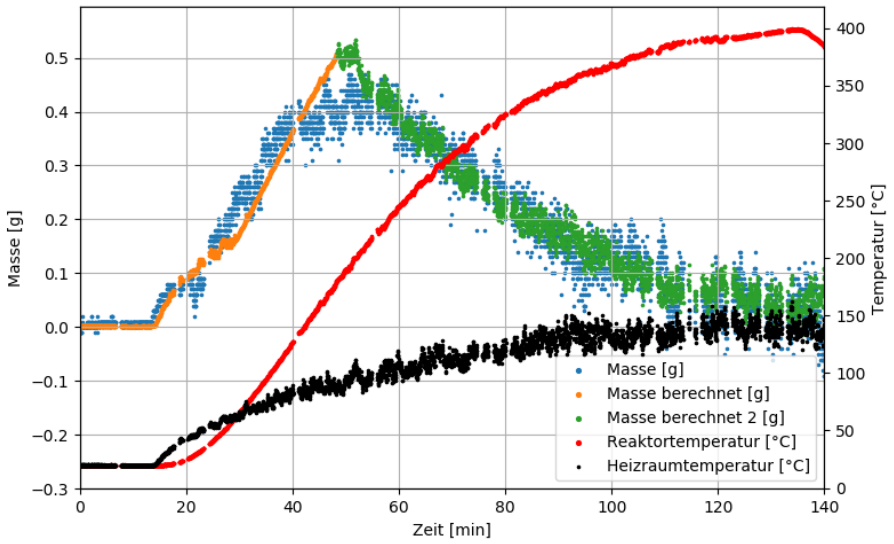


Abbildung 67: Blindversuch inklusive berechneter Massenänderung bei 700 W (Heizschale)

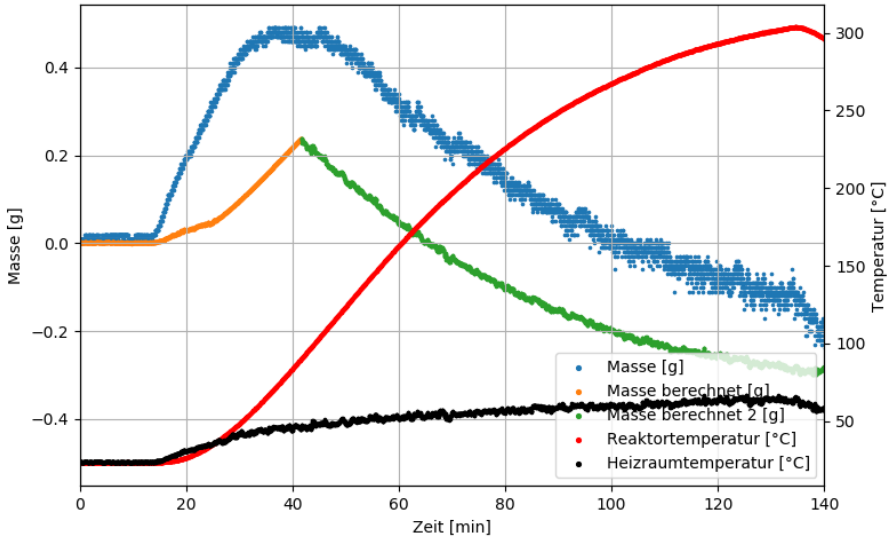


Abbildung 68: Blindversuch inklusive berechneter Massenänderung bei 420 W (Heizschale) inkl. Abgasheizung

Ergebnis

In Abbildung 66 und Abbildung 67 sind zwei unterschiedliche Blindversuche ohne Abgasheizung dargestellt. Diese zeigen klar, dass die Berechnungen mit den gemessenen Werten gut zusammenpassen. In Abbildung 67 ist die Gewichtsabnahme durch die Berechnungen mit den Messwerten nahezu ident.

Die Abbildung 68 verdeutlicht erneut den Einfluss der Abgasheizung. Es ist ein sichtlicher Unterschied zwischen Messung und Berechnung zu erkennen. Die Messdaten zeigen eine wesentlich höhere Massenzunahme (0,2 g Differenz). Bemerkenswert ist, dass die Differenz zwischen der Messung und der Berechnung während der Massenabnahme konstant bleibt.

Die Annahme, dass die Temperaturen im Heizraum und im Reaktor großen Einfluss auf die Messung haben, konnte bestätigt werden. Die Versuche werden von folgenden vier Werten stark beeinflusst:

- Heizrate
- Temperatur im Heizraum
- Temperatur im Reaktor (Probenraum)
- Probenraumvolumen

Da die zu untersuchenden Reaktionen starken Einfluss auf die Temperatur innerhalb des Probenraums haben können, ist es nur schwer möglich, Blindversuche von „echten“ Versuchen einfach nur wie üblich abzuziehen. Trotz identer Heizrate kann sich der Fehler eines Blindwerts deutlich von einem Fehler eines „echten“ Versuchs unterscheiden. Wie bereits erwähnt, kann beim derzeitigen Aufbau nicht von einer einheitlichen Temperatur entlang des Reaktors ausgegangen werden. Es ist mit Sicherheit davon auszugehen, dass sich nicht nur im Heizraum, sondern auch innerhalb des Reaktors ein Temperaturgradient und damit auch ein Dichtegradient ausbilden. Diese wurden in den Berechnungen nicht weiter berücksichtigt. Ein weiterer Unterschied zu Blindversuchen und „echten“ Messungen entsteht durch das Volumen der Probe. Je größer das Probenvolumen ist, umso kleiner wird das Gasvolumen innerhalb des Reaktors. Der Einfluss der Probenraumtemperatur auf die Massenänderung nimmt ab. Die Berechnungen belegen, dass eine mathematische Korrektur des Fehlers (durch Dichteänderungen) möglich ist. Dazu ist aber ausschlaggebend, den Temperaturgradienten innerhalb des Heizraumes zu eliminieren.

Auf eine Abgasheizung könnte verzichtet werden, sofern es möglich ist, den Gasvolumenstrom so hoch zu wählen, dass eine Kondensation vermieden und die Messung dadurch aber nicht beeinflusst wird.

4.3.5 Magnesiumsulfat

Zuletzt wurden Zersetzungsversuche mit Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) durchgeführt.

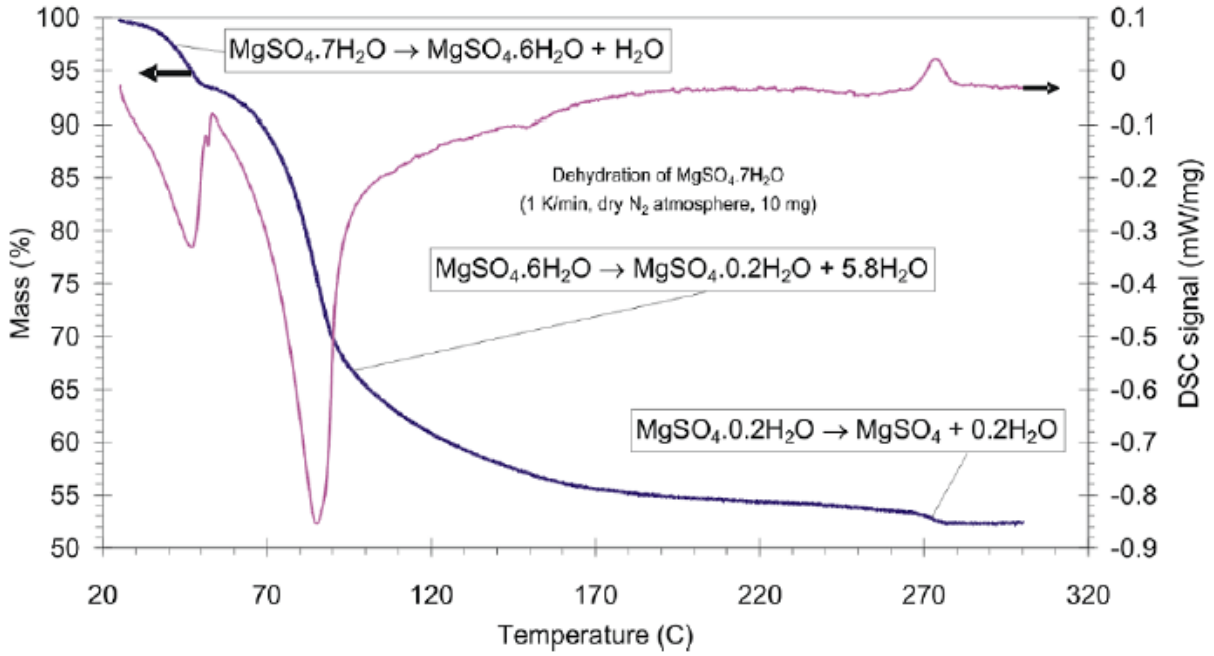


Abbildung 69: TGA/DSC Analyse $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [14]

Zum Vergleich ist in Abbildung 69, eine Auswertung eines konventionellen TGA-Versuchs dargestellt. Dieser macht sichtbar, dass die Dehydration in drei Stufen stattfindet. Die erste Stufe findet knapp über Raumtemperatur statt. Die zweite Stufe beginnt ab etwa 50 °C und das DSC-Signal erreicht ein Maximum bei 85 °C. In der Abbildung sind zudem die einzelnen Reaktionsschritte dargestellt, aus welchen der theoretische Massenverlust berechnet werden kann:

Tabelle 11: theoretischer Massenverlust $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

	Masse nach Dehydration [%]
Beginn ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	100
1. Stufe ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$)	92,7
2. Stufe ($MgSO_4 \cdot 0{,}2H_2O$)	50,3
3. Stufe ($MgSO_4$)	48,8

Die Ergebnisse in Abbildung 69 zeigen einen etwas geringeren Massenverlust, diese werden dennoch als Vergleichswerte herangezogen. Nach der zweiten Stufe bleibt eine Masse von 53,5 % zurück, nach der letzten Stufe reduziert sich dieser Wert auf 52 %.

Bei den folgenden Versuchen ist zu beachten, dass bei dem vorhandenen Aufbau noch keine Heizratenregelung vorhanden ist. Es kann daher nur die maximale Massenabnahme verglichen werden und nicht der Verlauf der Kurven. Da es sich beim hydratisierten Magnesiumsulfat um

sehr feine Kristalle handelt, musste ein zusätzliches Vlies im Reaktor angebracht werden, um ein Durchrieseln zu vermeiden.

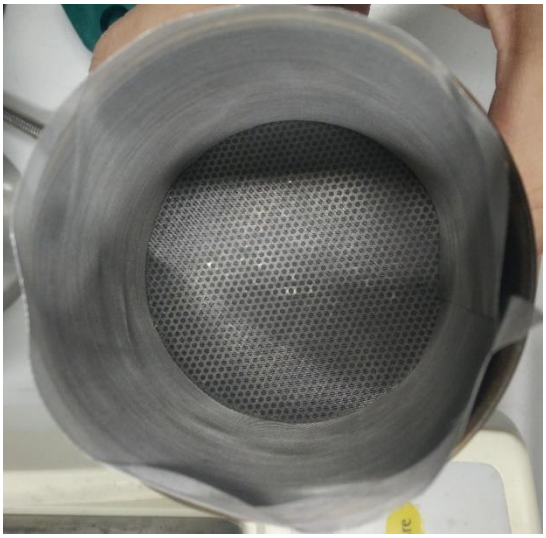


Abbildung 70: zusätzliches Vlies über der Lochplatte im Prototypen



Abbildung 71: Veränderung des Magnesiumsulfats: links vorher - rechts nachher

In Abbildung 71 ist ein Vergleich der Probe vor und nach dem Versuch zu sehen. Durch die Dehydration wurde aus feinen Kristallen ein poröser fester Klumpen. Folgend sind zwei Versuche mit je etwa 100 g Probenmasse dargestellt.

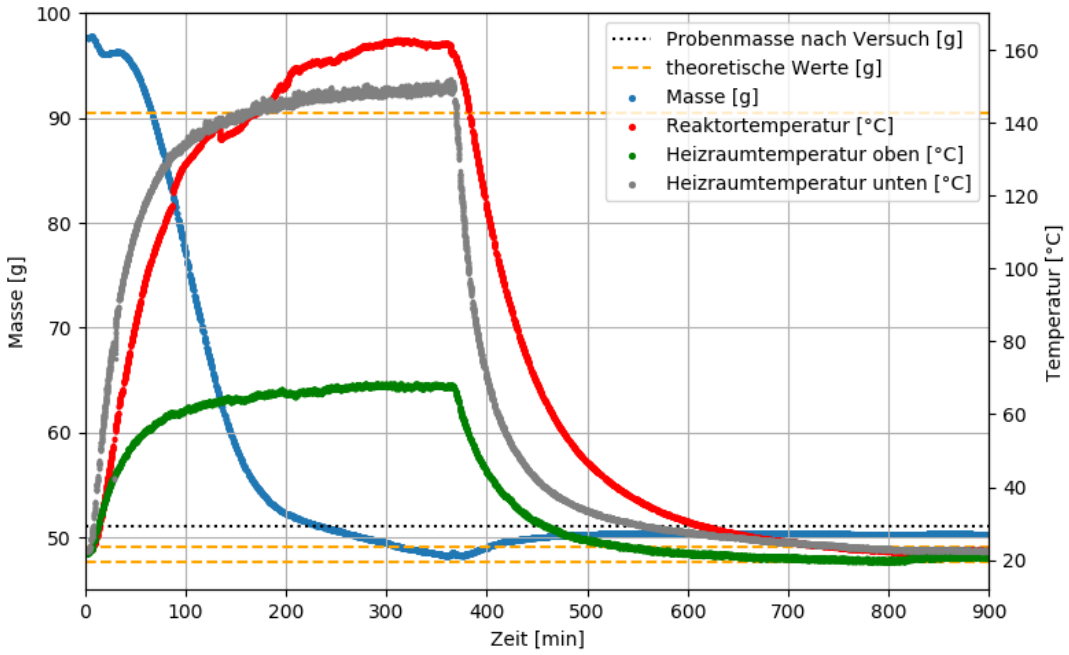


Abbildung 72: Versuch mit Probe 1 - Dehydratisierung von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)

Tabelle 12: Ergebnis Versuch mit Probe 1 - Dehydratisierung von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)

Probenmasse [g]	Probenmasse nach Versuch [g]	Masse Makro-TGA [g]	Differenz [g]
97,76	51,04 (52,2 %)	50,16 (51,3 %)	0,88

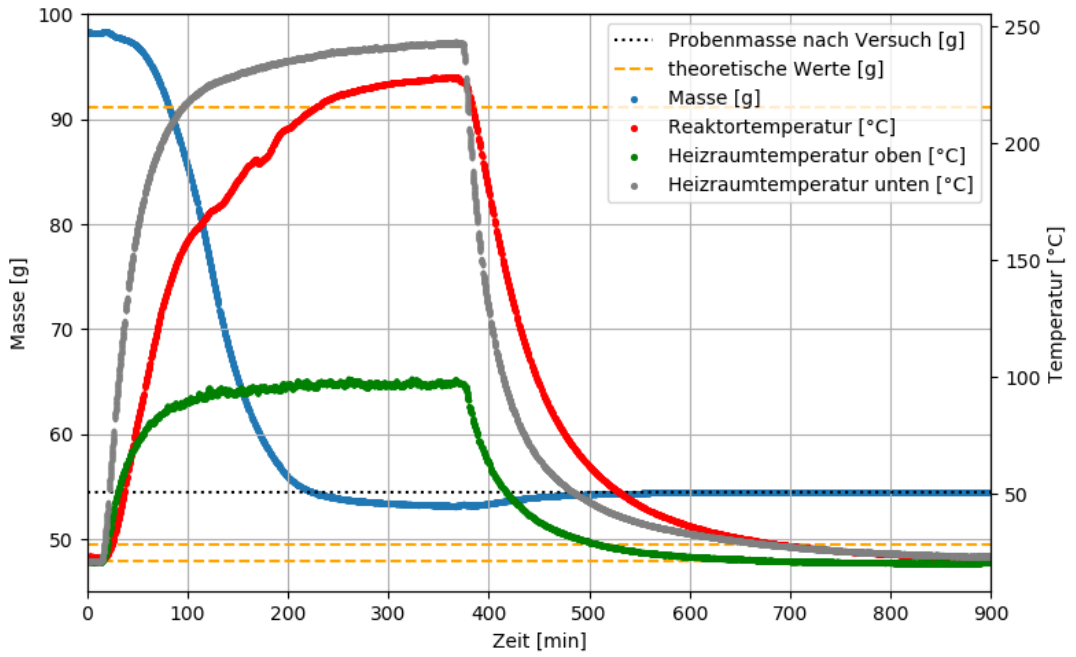


Abbildung 73: Versuch mit Probe 2 - Dehydratisierung von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)

Tabelle 13: Ergebnis Versuch mit Probe 2 - Dehydratisierung von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)

Probenmasse [g]	Probenmasse nach Versuch [g]	Masse Makro-TGA [g]	Differenz [g]
98,27	54,43 (55,4%)	54,45 (55,4%)	-0,02

Wie zuvor erwähnt, findet die erste Stufe der Dehydration knapp über der Raumtemperatur statt. Bei beiden Versuchen liegen die theoretischen Werte deutlich unter den gemessenen. Der Unterschied liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an der Probe, bei dieser kann nicht garantiert werden, dass sie zum Zeitpunkt der Versuche noch vollständig hydratisiert, bzw. wie weit die Dehydratisierung fortgeschritten ist. Dadurch lässt sich auch erklären, weshalb in Versuch 2 keine eindeutige Stufentrennung zu erkennen ist. Die Werte in der Tabelle 12 und Tabelle 13 beziehen sich auf folgende Massen:

- Probenmasse = Probenmasse, die in den Reaktor eingebracht wurde
- Probenmasse nach Versuch = Probenmasse, die nach dem Versuch gewogen wurde
- Masse TGA = Probenmasse, die laut Wägung während des Versuchs im Reaktor zurückgeblieben ist (= erster Wert der Aufzeichnung - letzter Wert der Aufzeichnung)
- Differenz = Probenmasse nach Versuch - Masse TGA

Der Wert „Probenmasse nach Versuch“ dient als Kontrollwert des Versuchs. Die Ergebnisse wurden nicht korrigiert und zeigen die „echten“ Messwerte.

Mit einer Differenz von 0,88 g ist während des Versuchs 1 ein deutlicher Fehler aufgetreten. Bezogen auf die Massenabnahme entspricht das einem Fehler von 1,9 %. Bei Versuch 2 konnte

mit 0,02 g hingegen keine signifikante Differenz festgestellt werden. Bezogen auf die Ausgangsmasse reduzierte sich die Masse bei Versuch 1 auf 52,2 % und bei Versuch 2 auf 55,4 %.

Im Verlauf der Versuche ist der Einfluss der Temperaturen unverkennbar festzustellen. Während der Aufheizphase ist bei beiden Versuchen die Masseabnahme höher als sie sein sollte. Erst mit Abschalten der Heizungen (Heizschale + Abgasheizung) nehmen die Massen wieder zu und nähern sich den wahren Werten an. Bei Versuch 1 ist der Effekt bedeutend ausgeprägter als bei Versuch 2.

Trotz identer Heizleistung bei beiden Versuchen unterscheiden sich die Temperaturen markant. Bei Versuch 2 sind wesentlich höhere Temperaturen gemessen worden. Dies liegt vermutlich an unterschiedlichen Positionen der Thermoelemente. Des Weiteren wurde der große Temperaturgradient innerhalb des Heizraums erneut sichtbar. Die graue und die grüne Linie zeigen die Temperaturen im Heizraum an unterschiedlichen Positionen. Bei beiden Versuchen tritt eine Differenz von mindestens 100 °C auf. Im Gegensatz zu den Blindversuchen steigt die Temperatur innerhalb des Reaktors deutlich langsamer an. Dieser Effekt ist auf den Energieverbrauch im Reaktor durch die endotherme Dehydratisierung zurückzuführen.

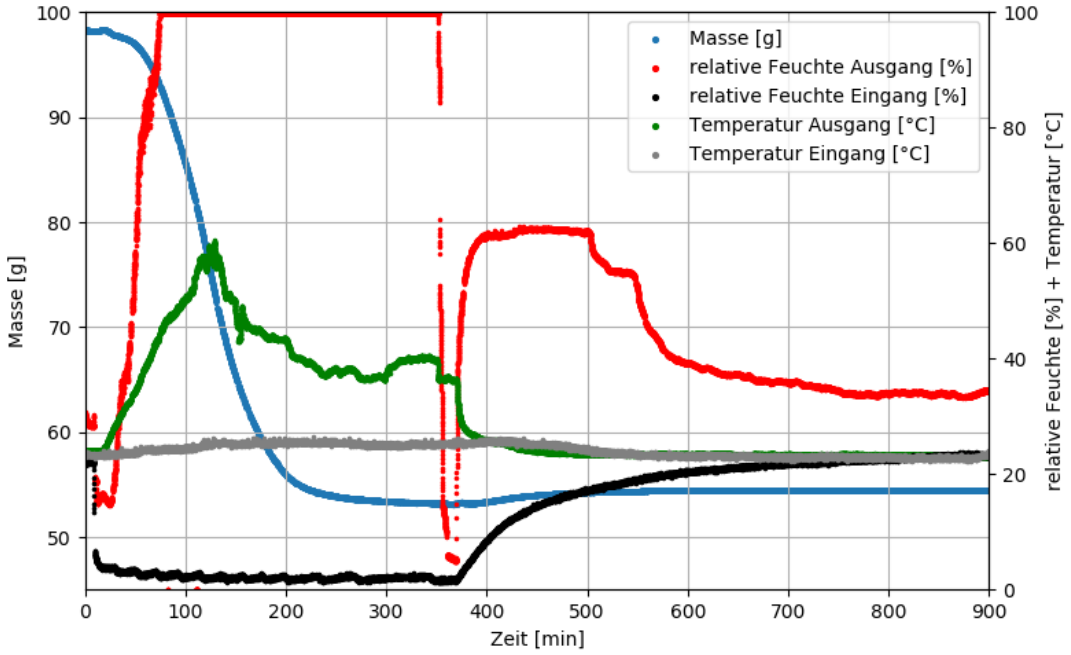


Abbildung 74: Versuch mit Probe 2 – zeitlicher Verlauf der relativen Feuchten am Ein- und Ausgang

Abbildung 74 zeigt die Auswertung der relativen Feuchte für den Versuch 2. Da der Reaktor nicht von Beginn an mit Druckluft durchströmt wurde, ist zunächst ein schneller Abfall der relativen Feuchte am Eingang und am Ausgang zu erkennen. Am Eingang kann im Verlauf des

Versuchs eine relative Feuchte von etwa 2 %rH erreicht werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Reaktor mit trockener Luft durchströmt wird. Wie zu erwarten, steigt die relative Feuchte am Ausgang, kurz nach Beginn der Aufheizphase. Zu erwähnen ist, dass der Abgassensor nicht durch die Abgasheizung aufgeheizt, sondern lediglich vom heißen Abgas angeströmt wird. Bei einer hohen relativen Feuchtigkeit kann das Wasser in der Nähe des Sensors kondensieren, wodurch es zu verfälschten Werten kommt. Daraus resultiert der starke Abfall am Ende der Dehydratisierung. Um die Auswertung der relativen Feuchte zu verbessern, muss entweder ein höherer Volumenstrom gewählt oder der Sensor mitbeheizt werden.

4.4 Zusammenfassung

Durch die Versuche mit dem Prototyp aus Edelstahl konnten einige neue Erkenntnisse gewonnen werden. Die Simulation zeigt, wenn es gelingt, den Reaktor auf eine gleichmäßige Temperatur aufzuheizen, ist das Vorheizen des Gases nicht notwendig. Dieses erreicht die Wandtemperatur bereits vor dem Auftreffen auf die Probe.

Eine gleichmäßige Reaktortemperatur kann aber, wie die Verfärbung des Reaktors und die Wärmebildkamera zeigen, mit dem derzeitigen Aufbau nicht garantiert werden. Messungen haben ergeben, dass durch die Heizung Reaktionsraumtemperaturen im Bereich von 300 °C und darüber, erreicht werden können.

Die zahlreichen Blindversuche bestätigen, dass die Temperatur außerhalb und innerhalb des Reaktors großen Einfluss auf die Massenmessung hat. Als maßgebliche Faktoren stellten sich dabei die Temperatur im Heizraum, das Volumen des Reaktors bzw. das Volumen des Reaktionsraums und die Temperatur im Reaktor heraus. Die Temperaturen und das Gasvolumen im Reaktor sind stark von der zu messenden Substanz abhängig und machen daher einen Ausgleich durch einen Blindwert nur schwer möglich. Insgesamt kann von einer maximalen Abweichung während einer Messung von ±0,5 g ausgegangen werden. Des Weiteren kann nicht von 100 % reproduzierbaren Blindversuchen gesprochen werden. Durch eine leichte Veränderung des Aufbaus kann sich der Temperaturverlauf in den verschiedenen Bereichen ändern, wodurch sich auch die Ergebnisse des Blindversuchs verändern.

Als Alternative wurde eine mathematische Korrektur des Fehlers vorgestellt. Es zeigte sich, dass dies generell möglich ist. Für eine genaue Berechnung müssen noch Verbesserungen am Aufbau vorgenommen werden.

Die Versuche mit Magnesiumsulfat sind dennoch äußerst positiv zu bewerten. Der Aufbau kann für Proben mit einer relativ hohen Massenabnahme eingesetzt werden und liefert dabei akzeptable Ergebnisse. Die Bestimmung von sehr kleinen Massenänderungen wird, aufgrund fehlender Kompensierung temperaturabhängiger Effekte, von einem augenscheinlichen Fehler begleitet.

4.5 Verbesserungen am vorhandenen Aufbau

Wie bereits mehrfach erwähnt, verursachen vor allem unterschiedliche Temperaturen in den verschiedenen Bereichen des derzeitigen Aufbaus die meisten Probleme. Beim vorhandenen Aufbau ist speziell bei der Isolierung oberhalb der Heizschale, Verbesserungspotential vorhanden. Durch eine bessere Isolierung kann der Temperaturgradient mit Sicherheit deutlich minimiert, allerdings nicht ganz eliminiert werden. Wie in Abbildung 75 zu sehen ist, könnte diese in Form von zwei stabilen Halbzylindern ausgeführt sein.

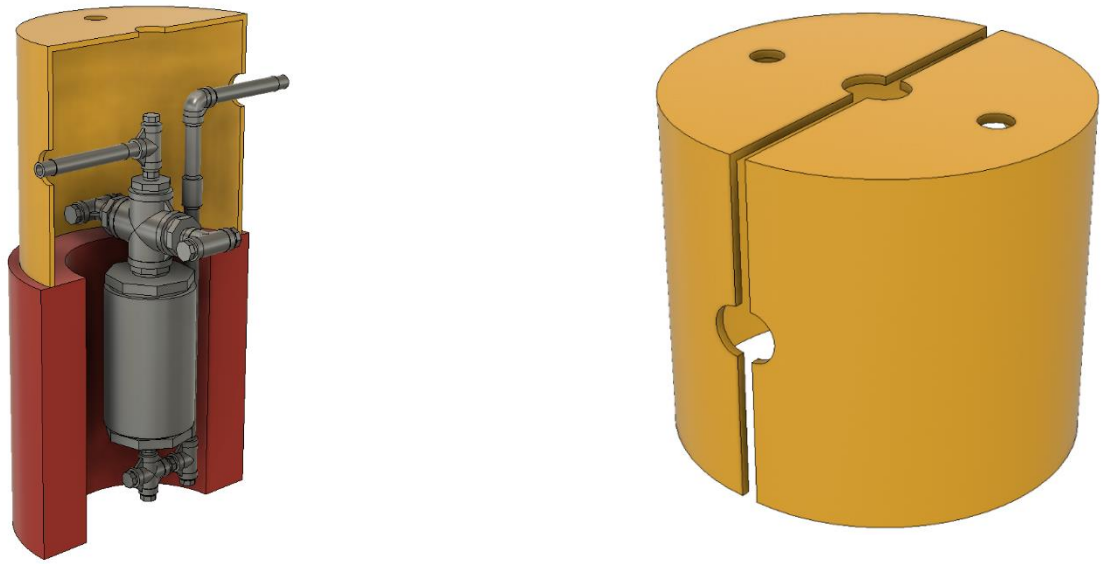


Abbildung 75: Verbesserte Isolierung für den vorhandenen Aufbau

Der rote Körper stellt die vorhandene Heizschale dar, der orange gefärbte Körper zeigt das Konzept für die verbesserte Isolierung. Es ist vor allem wichtig, die Aussparungen für die Gasleitungen und die Kette, bzw. das Thermoelement, möglichst klein zu halten. Die seitlichen Löcher im Deckel sollen veranschaulichen, dass dort Thermoelemente eingeführt werden, um die Temperatur bei jedem Versuch an derselben Stelle messen zu können. Es ist relevant, den „leeren“ Bereich, welcher nicht direkt von der Heizschale umgeben ist, möglichst klein zu halten. Beim derzeitigen Aufbau ist dieser noch relativ groß. Der stabilere Aufbau gewährleistet einen leichteren Umgang mit der Anlage, dadurch ist es möglich die Versuche reproduzierbarer durchzuführen. Um die Messung der relativen Feuchte am Ausgang zu verbessern, sollte der Sensor zusätzlich in einem beheizten Bereich eingebracht werden. Kann an dieser Stelle die Kondensation des Wassers vermieden werden, ist die Messung deutlich genauer.

5 Neues Konzept

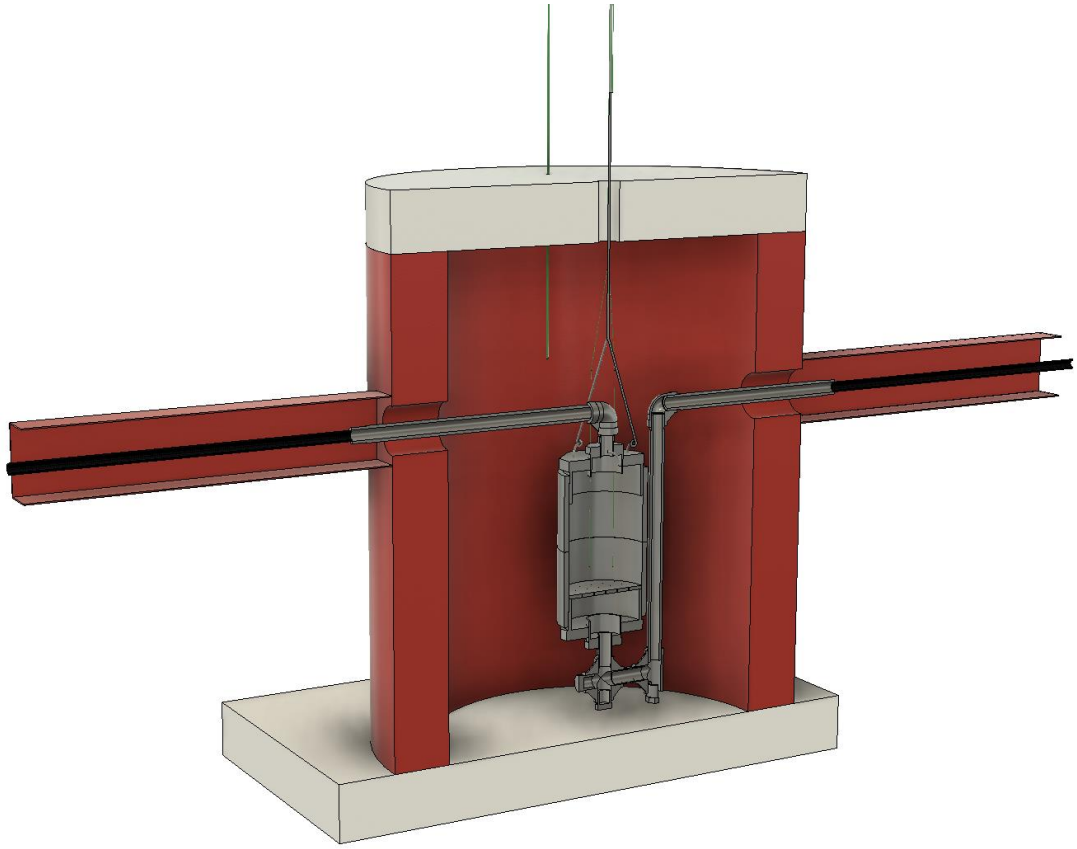


Abbildung 76: Verbessertes Gesamtkonzept für einen Neubau

5.1 Heizraum

In Abbildung 76 ist das Grundkonzept für einen verbesserten Aufbau zu sehen. Der wichtigste Unterschied zum vorhanden Aufbau besteht im Heizraum. Die Heizschale sollte den Reaktor vollkommen umschließen und daher deutlich größer ausfallen. Der Boden und der Deckel der Isolierung müssen eine möglichst gute Abschirmung bieten, um die Temperaturverluste so gering wie möglich halten zu können. Dadurch kann die Heizraumtemperatur in allen Bereichen auf einen gleichmäßigen Wert gebracht werden. Durch einen solchen Aufbau kann gleichzeitig eine einheitliche Reaktortemperatur erreicht werden. Im Idealfall reicht die Isolierung aus, um ohne zusätzlicher Abgasheizung auszukommen.

Der Deckel besteht aus zwei Hälften, wobei in zumindest einer Hälfte Löcher für Thermoelemente vorgesehen sind. Diese sollten die Temperatur in mindestens zwei verschiedenen Höhen des Heizraumes messen.

5.2 Alternative Beheizung

Statt einer größeren Heizschale könnte auf alternative Heizkonzepte zurückgegriffen werden. Ideale Eigenschaften bieten z.B. Brennöfen, wie sie von der Firma „Rohde“ hergestellt werden.



Abbildung 77: Alternative Beheizung - Ofen (Hersteller - Rohde)

Öfen dieser Art sind speziell darauf ausgelegt, eine gleichmäßige Temperatur im Heizraum zu erzeugen und würden sich deshalb ideal für den Einsatz bei der Makro-TGA-Waage eignen. Die maximale Temperatur ist mit 1300 °C ausreichend und lässt sich durch ein zusätzliches Steuergerät regeln. Es müssten jedoch Änderungen am Mantel und im Deckel vorgenommen werden, um die Gasleitungen bzw. die Aufhängung aus dem Ofen führen zu können.

5.3 Reaktor

Der vorhandene Reaktor kann grundsätzlich, ohne Bedenken, weiter verwendet werden. Es ist allerdings nötig zusätzliche Thermoelemente in verschiedenen Höhen des Probenraums anzubringen. Das Kreuzstück (siehe Abbildung 33) im oberen Bereich könnte durch ein einfaches Reduzierstück ersetzt und die nötigen Verschraubungen für die Thermoelemente direkt im Deckel angebracht werden. Um ein Durchrieseln durch den Lochboden zu vermeiden, muss für feine Proben, wie bereits beim Magnesiumsulfat, mit einem zusätzlichen Vlies gearbeitet werden.

5.4 Sensoren

Für eine notwendige Korrektur der Messung aufgrund von Temperaturgradienten ist es erforderlich, die Temperatur an möglichst vielen Stellen genau zu ermitteln. Im Heizraum sollten an zumindest zwei definierten Stellen Thermoelemente angebracht werden. Es wäre ratsam, die Temperatur des Gases im Reaktor unmittelbar vor der Lochplatte zu messen. Innerhalb der Schüttung sollten weitere Thermoelemente in verschiedenen Höhen positioniert werden. Zuletzt ist zumindest ein weiteres Thermoelement über der Schüttung anzubringen. Des Weiteren wäre es sinnvoll, Drucksensoren vor und nach dem Probenraum anzubringen.

Durch diese können Vorgänge, wie z.B. Änderungen in der Schüttung, während eines Versuchs besser festgestellt und untersucht werden. Der Feuchtesensor am Ausgang sollte beheizt werden, wobei auf die maximale Arbeitstemperatur des Sensors zu achten ist. Kommt es an dieser Stelle zu keiner Kondensation, kann die Messung für weitere Berechnungen verwendet werden.

6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prinzip einer Thermowaage mit verschiedenen Positionen der Waage [1] 3
Abbildung 2: Dehydratisierung Kupfersulfat ($CuSO4 \cdot 5H2O$) – TGA [1]..... 4
Abbildung 3: Probenkontrollierte Heizrate [1] 6
Abbildung 4: Makro-TGA SINTEF Energy Research [6] 10
Abbildung 5: Makro-TGA Mines Albi [7]..... 11
Abbildung 6: Makro-TGA „coke reaction simulator“ [8]..... 12
Abbildung 7: : Makro-TGA-Waage (IET, TU Wien) mit Siphonen [9]..... 13
Abbildung 8: Schematische Skizze der neuen Makro-TGA-Waage inklusive Datenfluss..... 14
Abbildung 9: einzelne Schritte der Mesherzeugung mithilfe von snappyHexMesh [11]..... 15
Abbildung 10: Kaltmodell – Explosionszeichnung und fertiges Modell..... 17
Abbildung 11: Kaltmodell: links Mesh, rechts Strömung..... 18
Abbildung 12: Geschwindigkeitsprofil ausgewählter Löcher der Lochplatte 20
Abbildung 13: Löcher Detailansicht (links Loch 1, Mitte: Loch 2; rechts Loch 3)..... 21
Abbildung 14: Datenfluss..... 22
Abbildung 15: grafische Darstellung der Versuchsaufzeichnung..... 24
Abbildung 16: Versuchstand - Kaltmodell..... 25
Abbildung 17: Einfluss der Schlauchlänge auf die Messung der Masse (ohne Schlauch) 27
Abbildung 18: Einfluss der Schlauchlänge auf die Messung der Masse (10 cm)..... 27
Abbildung 19: Einfluss der Schlauchlänge auf die Messung der Masse (23 cm)..... 27
Abbildung 20: Einfluss der Schlauchlänge auf die Messung der Masse (56 cm)..... 28
Abbildung 21: Auswertung Sensitivitätsanalyse Pneumatikschläuche – Kalibriermasse / gewogene Masse 29
Abbildung 22: Auswertung Sensitivitätsanalyse Pneumatikschläuche – Kalibriermasse / gewogene Masse 31
Abbildung 23: Einfluss der Strömung auf die Messung der Masse beim Kaltmodell (0 l/min, 2 l/min, 5 l/min, 10 l/min, 15 l/min)..... 32
Abbildung 24: Versuch mit Kieselgel – zeitlicher Verlauf der Änderung der Masse inkl. Temperaturänderung 33
Abbildung 25: Versuch mit Kieselgel – zeitlicher Verlauf der Änderung der Masse inkl. der relativen Feuchten 34
Abbildung 26: Heizung Außenansicht + Isolierung..... 35
Abbildung 27: Heizraum..... 35
Abbildung 28: Blindversuch ohne Schläuche mit Beheizung..... 36

Abbildung 29: Blindversuch 1 Kaltmodell mit angeschlossenen Schläuchen ohne Gasströmung 37
Abbildung 30: Blindversuch 2 Kaltmodell mit angeschlossenen Schläuchen ohne Gasströmung 37
Abbildung 31: Gasumlenkung unterhalb des Reaktors 38
Abbildung 32: Prototyp mit Flanschverschluss 39
Abbildung 33: Prototyp mit Gewindeverschraubung 39
Abbildung 34: Lochplatte im Prototyp 40
Abbildung 35: Mesh Prototyp – links: Vollansicht / rechts: Detailansicht 41
Abbildung 36: Strömungsgeschwindigkeit Prototyp nach 12 s Echtzeit 43
Abbildung 37: Strömungsgeschwindigkeit in den Löchern nach 12 s Echtzeit 43
Abbildung 38: Veränderung der Reynolds-Zahl durch eine Temperaturänderung 43
Abbildung 39: Simulation der Temperaturverteilung nach 29 s Echtzeit 44
Abbildung 40: Testcase Wärmeleitung – Temperaturverteilung in einem Block 44
Abbildung 41: Vgl. Ergebnis der Simulation mit der analytische Lösung des Testcases 45
Abbildung 42: Prototyp, Simulation der Geschwindigkeit nach 56s Echtzeit 46
Abbildung 43: Prototyp, Simulation der Temperaturverteilung nach 56s Echtzeit 46
Abbildung 44: Testcase - Wärmeübergang vom heißen Rohr auf Luft 47
Abbildung 45: Vergleich der analytischen Lösung mit der Simulation von der Lufttemperatur entlang des Rohrs 48
Abbildung 46: Neuer Versuchsstand für den Prototypen aus Edelstahl 49
Abbildung 47: Konstruktion der Heizung für den Abgasschlauch 51
Abbildung 48: Zeitlicher Temperaturverlauf der Luft im Reaktor und im Abgasschlauch mit eingeschalteten Heizungen 51
Abbildung 49: Verfärbung Prototyp 52
Abbildung 50: Zusammenhang Metallverfärbung – Temperatur [13] 52
Abbildung 51: Bild der Wärmebildkamera nach dem Aufheizen 53
Abbildung 52: Prototyp Sensitivitätsanalyse – Kalibriermassen / gewogene Masse 54
Abbildung 53: Prototyp – Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die gemessene Masse (0 l/min, 2 l/min, 5 l/min, 10 l/min, 15 l/min) 55
Abbildung 54: Änderung des Volumenstroms durch eine Temperaturänderung 55
Abbildung 55: Blindversuch - 700 W (Heizschale), ohne Schläuche 56
Abbildung 56: Detailansicht Heizbeginn, Blindversuch - 700 W (Heizschale), ohne Schläuche 57

Abbildung 57: Blindversuch - 300 W (Heizschale), mit Gasstrom (2 l/min) 58
Abbildung 58: Blindversuch – 700 W (Heizschale), mit Gasstrom (2 l/min)..... 58
Abbildung 59: Blindversuch – 420 W (Heizschale), inklusive Abgasheizung und Gasstrom (2 l/min) 59
Abbildung 60: Blindversuch – 420 W (Heizschale), Veranschaulichung des Einflusses der Abgasheizung 60
Abbildung 61: Vergleich zweier Blindversuche – 300 W (Heizschale) 61
Abbildung 62: Vergleich zweier Blindversuche – 700 W (Heizschale) 62
Abbildung 63: Vergleich eines weiteren Blindversuchs – 700 W (Heizschale) 62
Abbildung 64: Vergleich zweier Blindversuche – 420 W (Heizschale), inklusive Abgasheizung 63
Abbildung 65: Luft – Änderung der Dichte durch eine Temperaturänderung..... 65
Abbildung 66: Blindversuch inklusive berechneter Massenänderung bei 300 W (Heizschale) 66
Abbildung 67: Blindversuch inklusive berechneter Massenänderung bei 700 W (Heizschale) 67
Abbildung 68: Blindversuch inklusive berechneter Massenänderung bei 420 W (Heizschale) inkl. Abgasheizung..... 67
Abbildung 69: TGA/DSC Analyse $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ [14]..... 69
Abbildung 70: zusätzliches Vlies über der Lochplatte im Prototypen..... 70
Abbildung 71: Veränderung des Magnesiumsulfats: links vorher - rechts nachher 70
Abbildung 72: Versuch mit Probe 1 - Dehydratisierung von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 70
Abbildung 73: Versuch mit Probe 2 - Dehydratisierung von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 71
Abbildung 74: Versuch mit Probe 2 – zeitlicher Verlauf der relativen Feuchten am Ein- und Ausgang..... 72
Abbildung 75: Verbesserte Isolierung für den vorhandenen Aufbau..... 75
Abbildung 76: Verbessertes Gesamtkonzept für einen Neubau..... 76
Abbildung 77: Alternative Beheizung - Ofen (Hersteller - Rohde) 77

Abbildung A. 1: Makro-TGA-Waage - “Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes” [15] 87
Abbildung A. 2: Makro-TGA-Waage - “Pyrolysis and simulation of typical components in wastes with macro-TGA” [16] 88
Abbildung A. 3: Makro-TGA-Waage - “Interactions among biomass components during co-pyrolysis” [17] 89
Abbildung A. 4: Makro-TGA-Waage - “Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples” [18] 90
Abbildung A. 5: Makro-TGA-Waage - “Torrefaction of Corn Stover in a Macro-thermobalance: Influence of Operating Conditions” [20] 91
Abbildung A. 6: Makro-TGA-Waage - “Pyrolysis and gasification of a thermally thick wood particle – Effect of Fragmentation” [21] 92
Abbildung A. 7: Kaltmodell - Maße 99
Abbildung A. 8: Kaltmodell - Blindversuch 1 100
Abbildung A. 9: Kaltmodell - Blindversuch 1 100
Abbildung A. 10. Kaltmodell - Blindversuch 3 101
Abbildung A. 11: Kaltmodell - Blindversuch 4 101
Abbildung A. 12: Prototyp aus Edelstahl - Hauptabmessungen 102
Abbildung A. 13: Prototyp 300 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 1 103
Abbildung A. 14: : Prototyp 300 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 2 103
Abbildung A. 15: Prototyp 700 W (Heizschale), ohne Schläuche - Blindversuch 1 104
Abbildung A. 16: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 1 104
Abbildung A. 17: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 2 105
Abbildung A. 18: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 3 105
Abbildung A. 19: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 4 (niedrige Temperatur durch schlechtere Isolierung) 106
Abbildung A. 20: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min), Schläuche nicht fixiert - Blindversuch 5 106

Abbildung A. 21: Prototyp 420 W (Heizschale) inkl. Abgasheizung, mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 1 107
Abbildung A. 22: Prototyp 420 W (Heizschale) inkl. Abgasheizung, mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 2 107
Abbildung A. 23: Prototyp 420 W (Heizschale) inkl. Abgasheizung (während Versuch abgedreht), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 3 108

7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich Auswertung TGA 5
Tabelle 2: Reynolds Kaltmodell 19
Tabelle 3: Simulation Kaltmodell Ergebnisse 19
Tabelle 4: Eigenschaften Pneumatikschläuche 26
Tabelle 5: Sensitivitätsanalyse Pneumatikschläuche 28
Tabelle 6: Sensitivitätsanalyse Textilschläuche 30
Tabelle 7: Kieselgel - Versuchsparameter 33
Tabelle 8: Stoffeigenschaften Reaktor [3] 41
Tabelle 9: Stoffeigenschaften Luft 42
Tabelle 10: Reynolds-Zahl Prototyp aus Edelstahl 42
Tabelle 11: theoretischer Massenverlust $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 69
Tabelle 12: Ergebnis Versuch mit Probe 1 - Dehydratisierung von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 70
Tabelle 13: Ergebnis Versuch mit Probe 2 - Dehydratisierung von Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 71

Tabelle A. 1: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Untersuchung von Leiterplattenresten [15] 87
Tabelle A. 2: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Untersuchung von Biomasseabfällen [16] 88
Tabelle A. 3: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Untersuchung der Interaktion von Biomassebestandteilen [17] 89
Tabelle A. 4: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur thermischen Analyse von Energiepflanzen [18] 90
Tabelle A. 5: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Torrefizierung von Maisstroh [20] ... 91
Tabelle A. 6: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Pyrolyse von großen Holzpartikeln [21] 92

8 Literaturverzeichnis

[1] P. Gabbot, Principles and Applications of Thermal Analysis, Wiley-Blackwell, 2007.

[2] J. Morikawa and Y. Saito, "Honda's thermobalance," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* pp. Vol.113(3), pp.1157-1168, 2013.

[3] VDI Gesellschaft, VDI-Wärmeatlas, Springer Berlin Heidelberg, 2013.

[4] C. J. Keattch, Introduction to Thermogravimetry, Heyden, 1975.

[5] H. G. McAdie, "Recommendations for reporting thermal analysis data," *Analytical Chemistry,* vol. 39, pp. 543-543, 4 1967.

[6] A. Skreiberg et al., "TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures," *Fuel,* vol. 90, pp. 2182-2197, 6 2011.

[7] S. Septien et al., "Steam gasification of char from wood chips fast pyrolysis: Development of a semi-empirical model for a fluidized bed reactor application," *Biomass and Bioenergy,* vol. 77, pp. 64-74, 6 2015.

[8] K. Higuchi et al., "Enhancement of Low-temperature Gasification and Reduction by Using Iron-coke in Laboratory Scale Tests," *ISIJ International,* vol. 51, pp. 1308-1315, 2011.

[9] K. Daniel, "Redesign eines Reaktors zur Analyse thermochemischer Speichermaterialien," 2014. [Online]. Available: http://katalog.ub.tuwien.ac.at/AC11636987. [Accessed 2017].

[10] S. Pfeiffer, "Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur thermochemischen und sorptiven Energiespeicherung," 2015. [Online]. Available: http://katalog.ub.tuwien.ac.at/AC12662007. [Accessed 2017].

[11] "cfd.direct," [Online]. Available: https://cfd.direct/openfoam/user-guide/snappyhexmesh/. [Accessed 11 11 2017].

[12] B. Netterfield et. al, "Kst - Visualize your data," [Online]. Available: https://kst-plot.kde.org/. [Accessed 2017].

[13] “de.wikipedia.org,” [Online]. Available: https://de.wikipedia.org/wiki/Anlauffarbe#cite_note-Tabellenbuch_Metall-1. [Accessed 12 2017].

[14] H. Zondag et al., “Materials for thermochemical storage; characterization of magnesium sulfate,” ECN Efficiency & Infrastructure, 2009.

[15] C. Quan et al., “Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes,” *Waste Management,* vol. 29, pp. 2353-2360, aug 2009.

[16] A. Meng et al., “Pyrolysis and simulation of typical components in wastes with macro-TGA,” *Fuel,* vol. 157, pp. 1-8, oct 2015.

[17] Y. Long et al., “Interactions among biomass components during co-pyrolysis in (macro)thermogravimetric analyzers,” *Korean Journal of Chemical Engineering,* vol. 33, pp. 2638-2643, jun 2016.

[18] M. Becidan et al., “Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 78, pp. 207-213, jan 2007.

[19] R. A. Khalil et al., “Thermal analysis of energy crops,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* vol. 81, pp. 52-59, jan 2008.

[20] F. Marias and C. Casajus, “Torrefaction of Corn Stover in a Macro-thermobalance: Influence of Operating Conditions,” *Waste and Biomass Valorization,* vol. 5, pp. 157-164, apr 2013.

[21] K. Kwiatkowski et al., “Pyrolysis and gasification of a thermally thick wood particle - Effect of fragmentation,” *Fuel,* vol. 132, pp. 125-134, sep 2014.

9 Anhang

9.1 Weitere Makro-TGA-Waagen

Folgend sind weitere Makro-TGA-Waagen und ihre grundlegenden Eigenschaften aufgelistet:

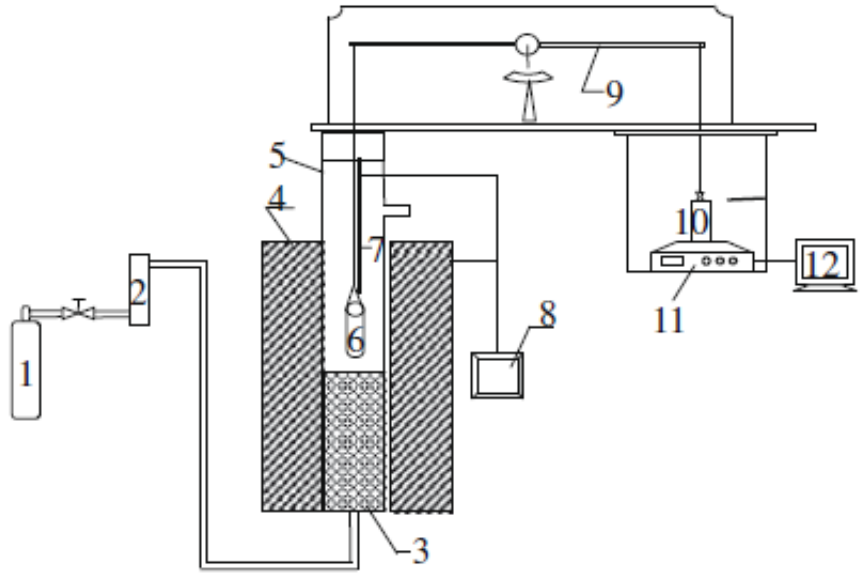


Fig. 1. Diagram of the laboratory scale thermobalance (Macro-TG). 1. N_2 cylinder, 2. Flow meter, 3. Porous ceramic, 4. Furnace, 5. Steeliness steel reactor, 6. Sample basket, 7. Thermocouple, 8. Furnace controller, 9. Level, 10. Weights, 11. Electronic balance, 12. Computer.

Abbildung A. 1: Makro-TGA-Waage - "Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes" [15]

Tabelle A. 1: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Untersuchung von Leiterplattenresten [15]

Einsatzzweck	Untersuchung von großen Leiterplattenresten
Probenmasse	60 g
Max. Temperatur	800 °C
Quelle:	"Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes" [15]

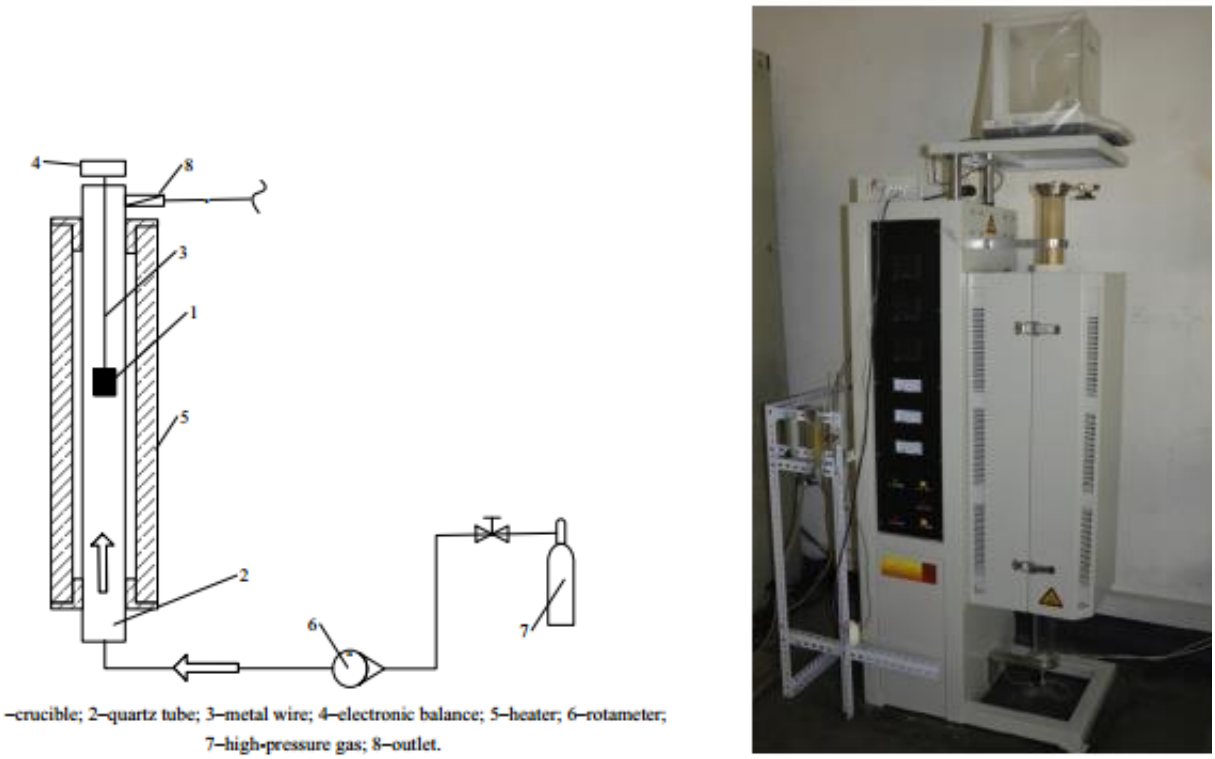


Abbildung A. 2: Makro-TGA-Waage - "Pyrolysis and simulation of typical components in wastes with macro-TGA" [16]

Tabelle A. 2: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Untersuchung von Biomasseabfällen [16]

Einsatzzweck	Untersuchung von Biomasseabfällen
Probenmasse	1,5-2 g
Max. Temperatur	1200 °C
Quelle:	"Pyrolysis and simulation of typical components in wastes with macro-TGA" [16]

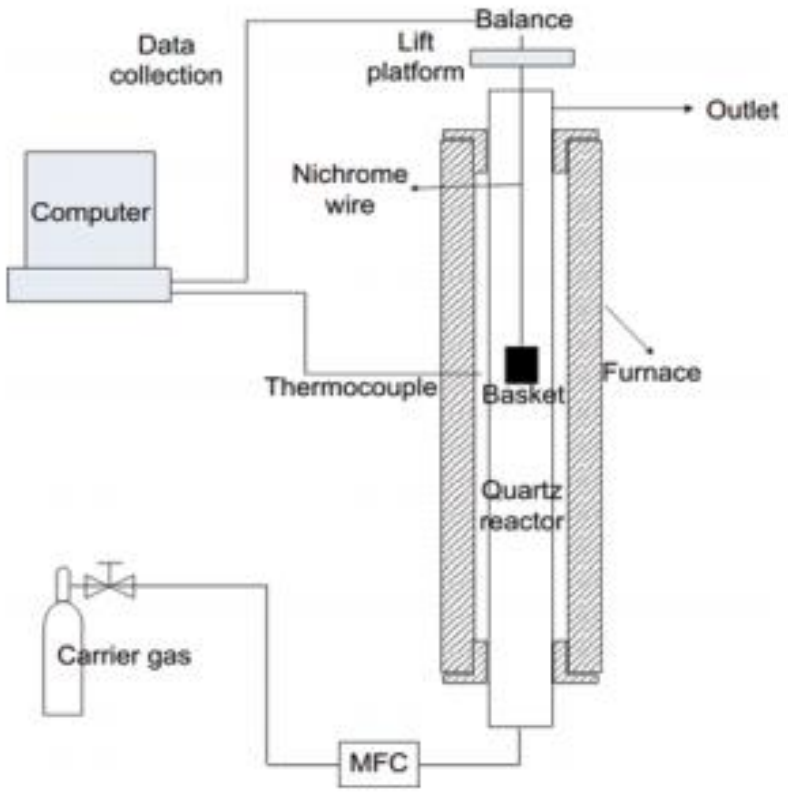


Abbildung A. 3: Makro-TGA-Waage - "Interactions among biomass components during co-pyrolysis" [17]

Tabelle A. 3: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Untersuchung der Interaktion von Biomassebestandteilen [17]

Einsatzzweck	Untersuchung der Interaktion von Biomassebestandteilen (Pyrolyse)
Probenmasse	1,5 g
Max. Temperatur	800 °C
Quelle:	"Interactions among biomass components during co-pyrolysis" [17]

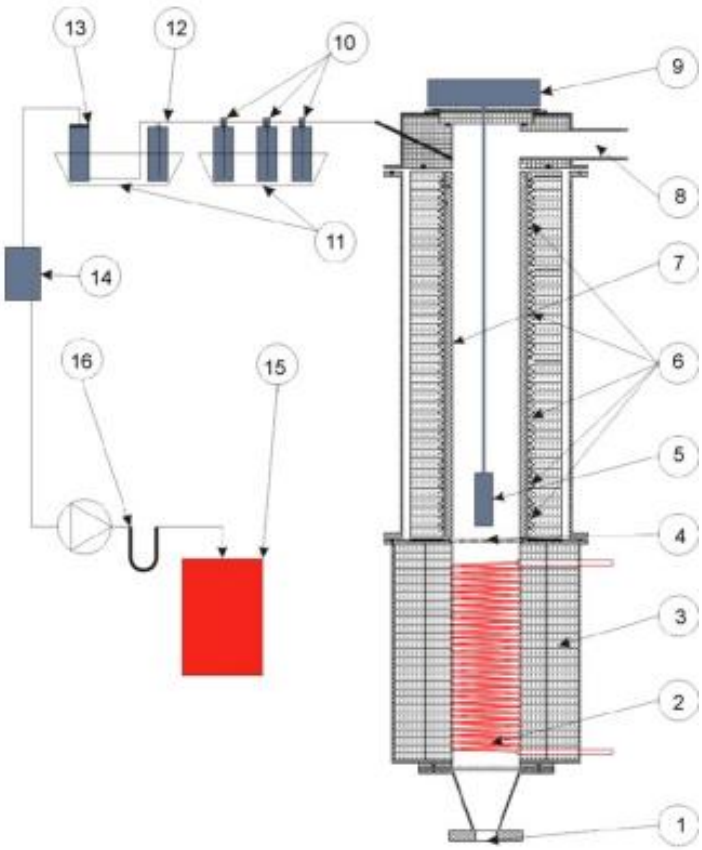


Abbildung A. 4: Makro-TGA-Waage - "Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples" [18]

Tabelle A. 4: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur thermischen Analyse von Energiepflanzen [18]

Einsatzzweck	Thermische Analyse von „Energiepflanzen"
Probenmasse	60 g
Max. Temperatur	900 °C
Quelle:	"Thermal analysis of energy crops Part I: The applicability of a macro-thermobalance for biomass studies" [19] und "Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples" [18]

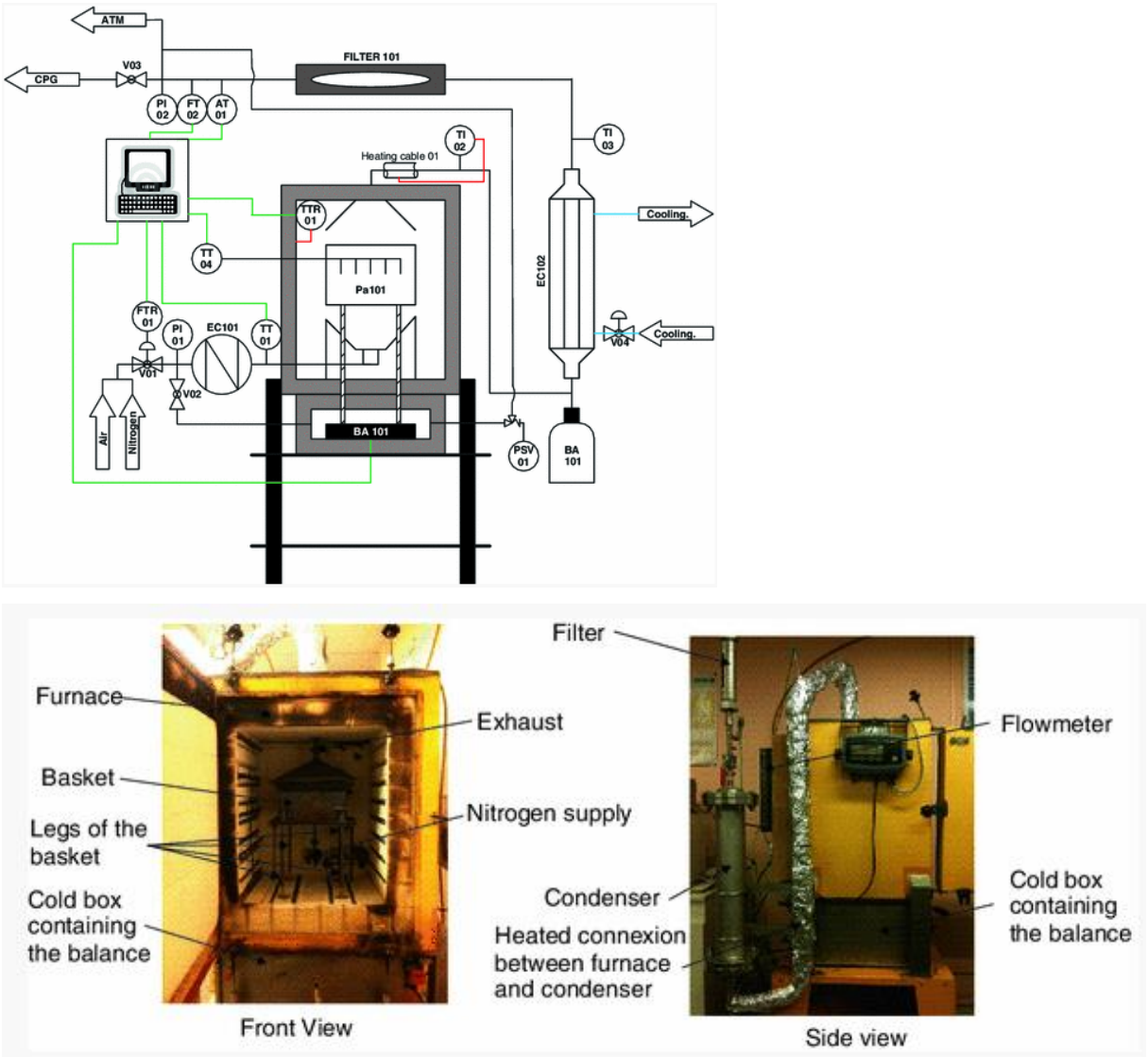


Abbildung A. 5: Makro-TGA-Waage - "Torrefaction of Corn Stover in a Macro-thermobalance: Influence of Operating Conditions" [20]

Tabelle A. 5: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Torrefizierung von Maisstroh [20]

Einsatzzweck	Torrefizierung von Maisstroh
Probenmasse	1 kg
Max. Temperatur	850 °C
Quelle:	"Torrefaction of Corn Stover in a Macro-thermobalance: Influence of Operating Conditions" [20]

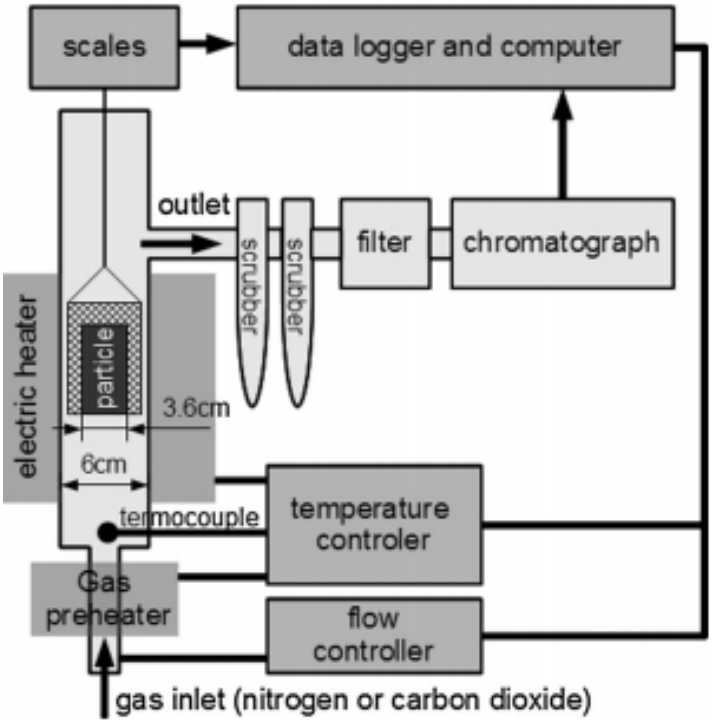


Abbildung A. 6: Makro-TGA-Waage - "Pyrolysis and gasification of a thermally thick wood particle – Effect of Fragmentation" [21]

Tabelle A. 6: Eigenschaften Makro-TGA-Waage - zur Pyrolyse von großen Holzpartikeln [21]

Einsatzzweck	Pyrolyse von großen Holzpartikeln
Probenmasse	27 g
Max. Temperatur	≥ 930 °C
Quelle:	"Pyrolysis and gasification of a thermally thick wood particle – Effect of Fragmentation" [21]

9.2 Datenverarbeitung

9.2.1 Datenaufzeichnung – Python 3.6

In diesem Skript werden alle Daten gesammelt, verarbeitet und in Form einer „.txt“-Datei gespeichert. Durch das Ausführen des Skripts wird ein kleines GUI gestartet. In diesem können die Versuchsparameter eingetragen und die Datenaufzeichnung gestartet werden.

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Created on Wed Jun 14 13:10:13 2017

@author: Claus Schlägner
"""

import tkinter as Tk
from tkinter import *
import serial
import sys
import time
from time import strftime, localtime
import labjack
from labjack import ljm

root = Tk()
master = root
root.title("Aufzeichnung")

def Daten():
    if collect:
        #Zeitmessung
        elapsed = time.time()-start
        elamilli = int(round(elapsed * 1000))
        #elapsed = 1
        printtime = "{:.1f}".format(elapsed)
        pt = printtime.replace(".",",")
        if (ser.isOpen()==False):
           ser.open()
        if (fs.isOpen()==False):
            fs.open()
        elapsed = time.time()-start
        elamilli = int(round(elapsed * 1000))
        #elapsed = 1
        printtime = "{:.1f}".format(elapsed)
        pt = printtime.replace(".",",")

        #Feuchtesensoren
        fs.write(b'1')
        x = fs.readline()
        y = x.decode('unicode_escape')
        feuchte = y[:5]
        temp = y[6:11]
        feuchte2 = y[12:17]
        temp2 = y[18:23]
        feuchte1 = feuchte.replace(".",",")
        temp1 = temp.replace(".",",")
        feuchte22 = str(feuchte2).replace(".",",")
        temp22 = temp2.replace(".",",")

        #Waage
        ser.write('P\r\n'.encode('ascii'))
        g = ser.readline()
        b = g.decode('unicode_escape')
```

```
56.         c = b.replace("g", "").replace("   ","").replace("  ","").replace(" ","").re
    place("N","")
57.         e=c.replace(".",",").replace("\n","").replace("\r","")
58.
59.         #Temperaturen, Labjack
60.         #Wert für Kalibration
61.         cjt = ljm.eReadAddress(handle, 60050, labjack.ljm.constants.FLOAT32)
62.
63.         #Thermoelemente
64.         V1 = ljm.eReadAddress(handle, 8, labjack.ljm.constants.FLOAT32)
65.         T1 = ljm.tcVoltsToTemp(6004, V1, cjt)-273.15
66.         T1s = str(round(T1,2))
67.         T1p = T1s.replace(".",",")
68.
69.         V2 = ljm.eReadAddress(handle, 10, labjack.ljm.constants.FLOAT32)
70.         T2 = ljm.tcVoltsToTemp(6004, V2, cjt)-273.15
71.         T2s = str(round(T2,2))
72.         T2p = T2s.replace(".",",")
73.
74.         V3 = ljm.eReadAddress(handle, 12, labjack.ljm.constants.FLOAT32)
75.         T3 = ljm.tcVoltsToTemp(6004, V3, cjt)-273.15
76.         T3s = str(round(T3,2))
77.         T3p = T3s.replace(".",",")
78.
79.         V4 = ljm.eReadAddress(handle, 14, labjack.ljm.constants.FLOAT32)
80.         T4 = ljm.tcVoltsToTemp(6004, V4, cjt)-273.15
81.         T4s = str(round(T4,2))
82.         T4p = T4s.replace(".",",")
83.
84.         V5 = ljm.eReadAddress(handle, 16, labjack.ljm.constants.FLOAT32)
85.         T5 = ljm.tcVoltsToTemp(6004, V5, cjt)-273.15
86.         T5s = str(round(T5,2))
87.         T5p = T5s.replace(".",",")
88.
89.         #Daten in .txt schreiben
90.         f.write (pt+"\t"+e+"\t"+feuchte1+"\t"+temp1+"\t"+feuchte22+"\t"+temp22+"\t"+
91.                  T1p+"\t"+T2p+"\t"+T3p+"\t"+T4p+"\t"+T5p+"\t"+"\n")
92.
93.         #Frequenz der Datenaufzeichnung
94.         intervall = 2000
95.         if(elapsed>0.5):
96.             corr = float(printtime)-int(round(float(printtime)))
97.             corrp = "{:.1f}".format(corr)
98.             corre = float(corrp)
99.
100.                #Ausgabe in Terminal
101.                    print (printtime+"\t"+e+"\t"+feuchte+"\t"+temp+"\t"+feuchte2+"\t"
    +temp2+"\t"+
102.                       T1p+"\t"+T2p+"\t"+T3p+"\t"+T4p+"\t"+T5p+"\t"+"\n")
103.
104.                   #Korrektur damit Frequenz eingehalten wird
105.                    end = int(intervall-((time.time()-start)-elapsed)·1000-
    corre·1000)
106.                    if(end<intervall):
107.
108.                        root.after(end, Daten)
109.                    else:
110.                        root.after(0, Daten)
111.                else:
112.                    print (printtime+"\t"+e+"\t"+feuchte+"\t"+temp+"\t"+feuchte2+"\t"
    +temp2+"\t"+
113.                    T1p+"\t"+T2p+"\t"+T3p+"\t"+T4p+"\t"+T5p+"\t"+"\n")
114.
115.                    end = int(intervall-((time.time()-start)-elapsed)·1000)
116.                    if(end<intervall):
117.
```

```
                        root.after(end, Daten)
                    else:
                        root.after(0, Daten)


        global collect
        collect = False
        #Parameter Waage
        global ser
        ser = serial.Serial('COM9', baudrate=9600, bytesize=7, stopbits=1, timeout=0.
    5)
        #Parameter Arduino (Feuchtesensoren)
        global fs
        fs = serial.Serial('COM3', baudrate=9600)
        #Parameter labjack
        global handle
        handle = ljm.open(ljm.constants.dtANY, ljm.constants.ctANY, "ANY")

        #GUI
        dn = Entry()
        dn.pack()
        dn.insert(0, "Dateiname eingeben")

        gas = Entry(master)
        gas.pack()
        gas.insert(0, "Gas")

        vp = Entry(master)
        vp.pack()
        vp.insert(0, "Volumenstrom [l/min]")

        pr = Entry(master)
        pr.pack()
        pr.insert(0, "Substanz")

        g1 = Entry(master)
        g1.pack()
        g1.insert(0, "Probenmasse [g]")

        def tara():
            ser.write('T\r\n'.encode('ascii'))

        tara = Button(master, text="Tara", command=tara)
        tara.pack()


        def starten():
            name = dn.get()
            gas1 = gas.get()
            vp1 = vp.get()
            pr1 = pr.get()
            g11 = g1.get()
            global f
            f = open(name+".txt", 'a', 1)
            f.write("Gas:\t" +gas1 + "\n" + "Volumenstrom[l/min]:\t" + vp1 + "\n" + "
    Probe[g]:\t" + pr1 + "\n" + "Probenmasse[g]:\t" + g11 + "\nProbenmasse nachher[g]:"
    "\n\n")
            f.write(strftime("%a, %d %b %Y %H:%M:%S\t\n" + "Zeit[sek]\tGewicht[g]\tre
    l.Feuchte,Ausgang[]\tTemp.Ausgang[°C]\tFeuchte,Eingang[]\tTemp.Eingang[°C]\t"+
            "T1\tT2\tT3\tT4\tWaage\n", localtime()))
            #mwlist = []
            global start
            start = time.time()
            global collect
            collect = True
            global corr
            corr = 0
```

```
            root.after(0, Daten)


        start = Button(master, text="Start!", command=starten)
        start.pack()

        def stop():
            global collect
            collect = False
            ser.close()
            fs.close()
            f.close()
            ljm.close(handle)

        stop = Button(master, text="Stop", command=stop)
        stop.pack()

        def close_window():
            collect = False
            root.destroy()
            ser.close()
            fs.close()
            f.close()
            sys.exit()
            ljm.close(handle)

        beenden = Button(master, text="Beenden", command=close_window)
        beenden.pack()


        root.mainloop()
```

9.2.2 Fehlerkorrektur – Python 3.6 (Auszug)

Die im Kapitel „4.3.4 Reproduzierbarkeit“ beschriebene Fehlerberrechnung wird mit folgendem Skript (Auszug) durchgeführt:

```
n=0
b['masse berechnet'].iloc[n-1] = 0
h=0
tn=1250
maxn=6000

def Dichte(T):
    Dichte=(10**(-11)*(T)**4-2*10**(-8)*(T)**3+10**(-5)*(T)**2-0.0045*(T)+1.2745)
    return Dichte

while n in range (0, maxn):
        print (n/maxn*100)
        x1 = a[Temp2].iloc[n]
        x2 = a[Temp].iloc[n]
        start = a[Temp].iloc[0]
        if n < tn:
            if a[Temp2].iloc[n] > a[Temp].iloc[n]:
                b['masse berechnet'].iloc[n] = Dichte(start)-
Dichte(x1)
            else:
                b['masse berechnet'].iloc[n] =  Dichte(start)-
Dichte(x2)

        else:
            if h == 0:
                start2 = Dichte(x2)-Dichte(x1)
                h = h+1
```

```
                b['masse berechnet2'].iloc[n] = b['masse berechnet'].max()-(start2-
    (Dichte(x2)-Dichte(x1)))
            else:
                b['masse berechnet2'].iloc[n] = b['masse berechnet'].max()-(start2-
    (Dichte(x2)-Dichte(x1)))
        n= n+1

```

9.2.3 Feuchtesensoren – Arduino Duemilanove (Arduino DIE 1.8)

Das Skript ist für die Umwandlung des analogen Signals der Feuchtesensoren in digitale Werte zuständig. Die einzelnen Pins werden zunächst initialisiert, anschließend das Signal ausgelesen und zuletzt in einem Bereich von 0-100% (relative Feuchte), bzw. -40–80 °C (Temperatur), aufgeteilt.

```
//festlegen der analogen Pins
int Feuchte = 0;
int Temp = 4;
int Feuchte2 = 3;
int Temp2 = 1;


int fe = 0;
int T = 0;
int fe2 = 0;
int T2 = 0;

void setup() {
//starten der seriellen Verbindung
Serial.begin(9600);
}

void loop() {
//warten auf Anfrage durch Python Skript
if(Serial.available()>0){
fe = analogRead(Feuchte);
T = analogRead(Temp);

//Umrechnen der analogen Werte zu Temperatur- bzw. Feuchtewerten
fe = map(fe, 0, 1023, 0.00, 999.99);
T = map(T, 0, 1023, 0.00, 800.00);

fe2 = analogRead(Feuchte2);
T2 = analogRead(Temp2);

fe2 = map(fe2, 0, 1023, 0.00, 999.99);
T2 = map(T2, 0, 1023, -400.00, 800.00);

float feu2 = (float)fe2/10;
float tempe2 = (float)T2/10;

float feu = (float)fe/10;
float tempe = (float)T/10;

//gegebenfalls hinzufügen einer 0 um die Position innerhalb des strings gleich zu ha
lten
if(feu<10){
Serial.print("0");
Serial.print("0");
Serial.print(feu); }
else{
if(feu<100) {
```

```
47. Serial.print("0");
48. Serial.print(feu);
49. }
50. else{
51. Serial.print(feu);}}
52.
53. if(tempe<10){
54. Serial.print("0");
55. Serial.print("0");
56. Serial.print(tempe);
57. }
58. else{
59. if(tempe<100){
60. Serial.print("0");
61. Serial.print(tempe);
62. }
63. else{
64. Serial.print(tempe);}}
65.
66. //Serial.print("Sensor 2:");
67. if(feu2<10) {
68. Serial.print("0");
69. Serial.print("0");
70. Serial.print(feu2);
71. }
72. else {
73. if(feu2<100){
74. Serial.print("0");
75. Serial.print(feu2);
76. }
77. else{
78. Serial.print(feu2);}}
79. if(tempe2<10){
80. Serial.print("0");
81. Serial.print("0");
82. Serial.println(tempe2);
83. }
84. else{
85. if(tempe2<100){
86. Serial.print("0");
87. Serial.println(tempe2);
88. }
89. else{
90. Serial.println(tempe2);}}
91. Serial.read();
92. }}
```

9.3 Kaltmodell

9.3.1 Maße

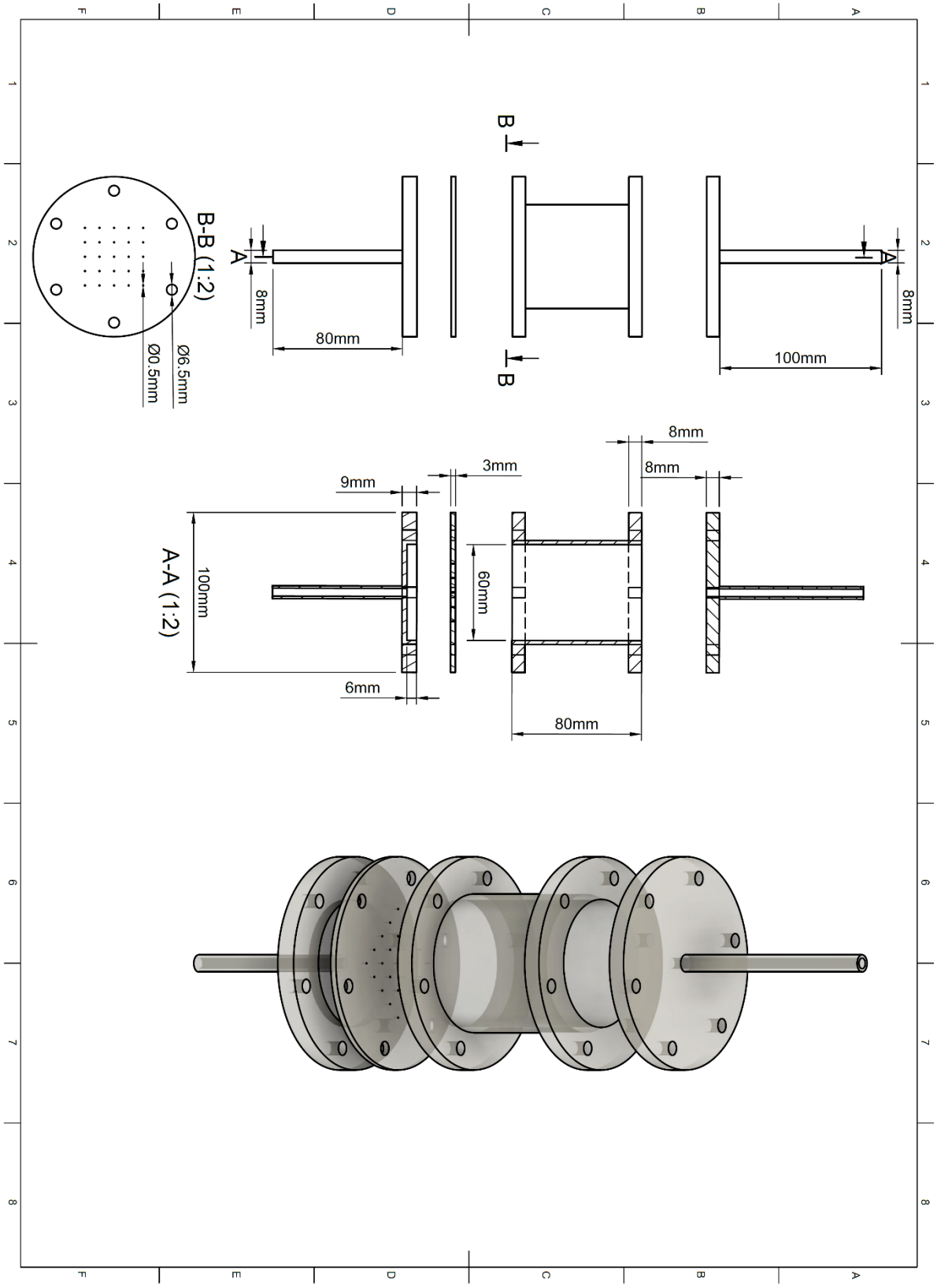


Abbildung A. 7: Kaltmodell - Maße

9.3.2 Blindversuche

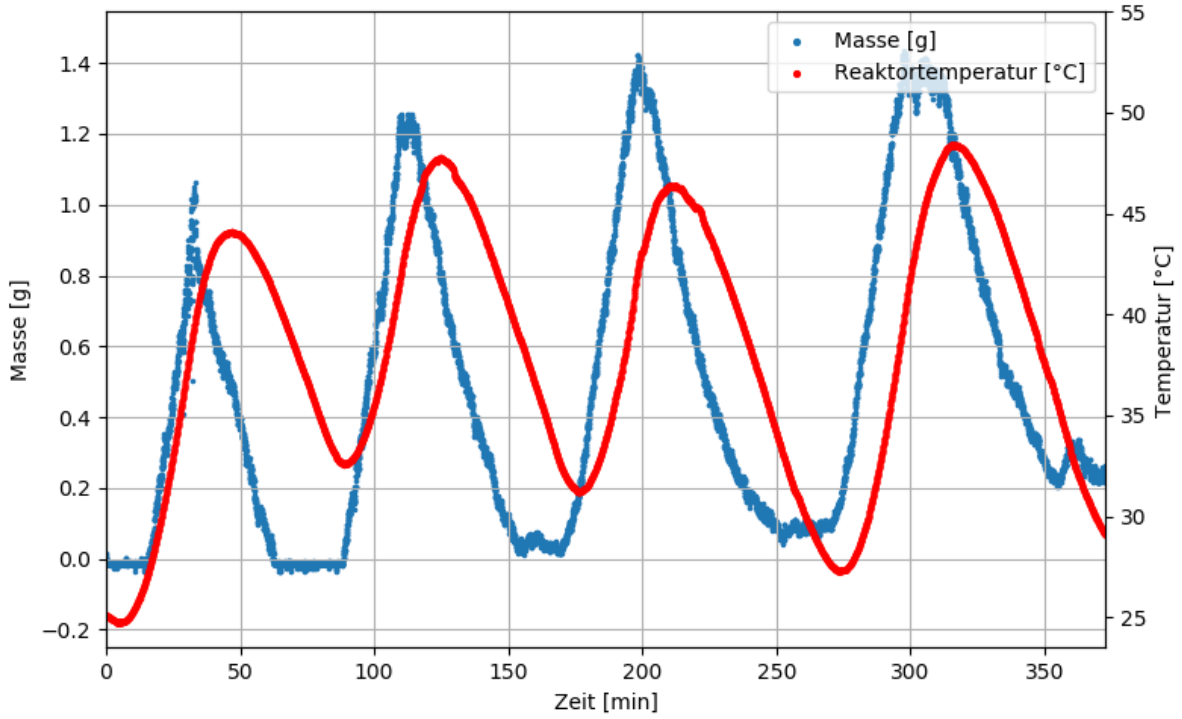


Abbildung A. 8: Kaltmodell - Blindversuch 1

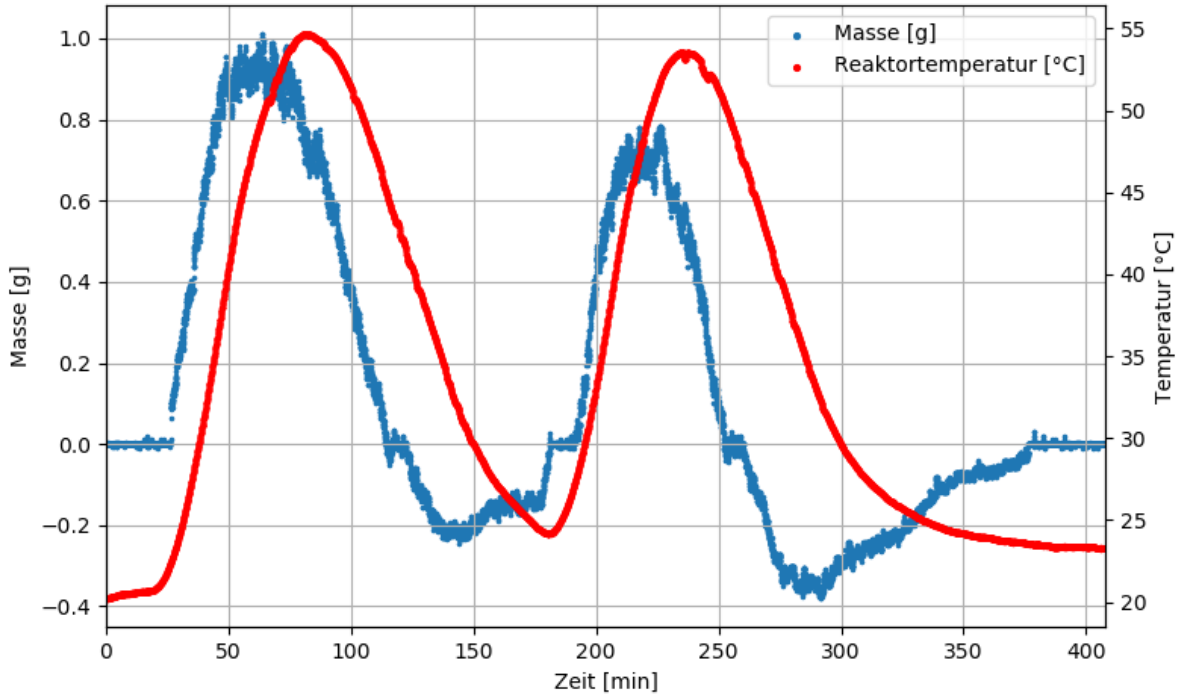


Abbildung A. 9: Kaltmodell - Blindversuch 1

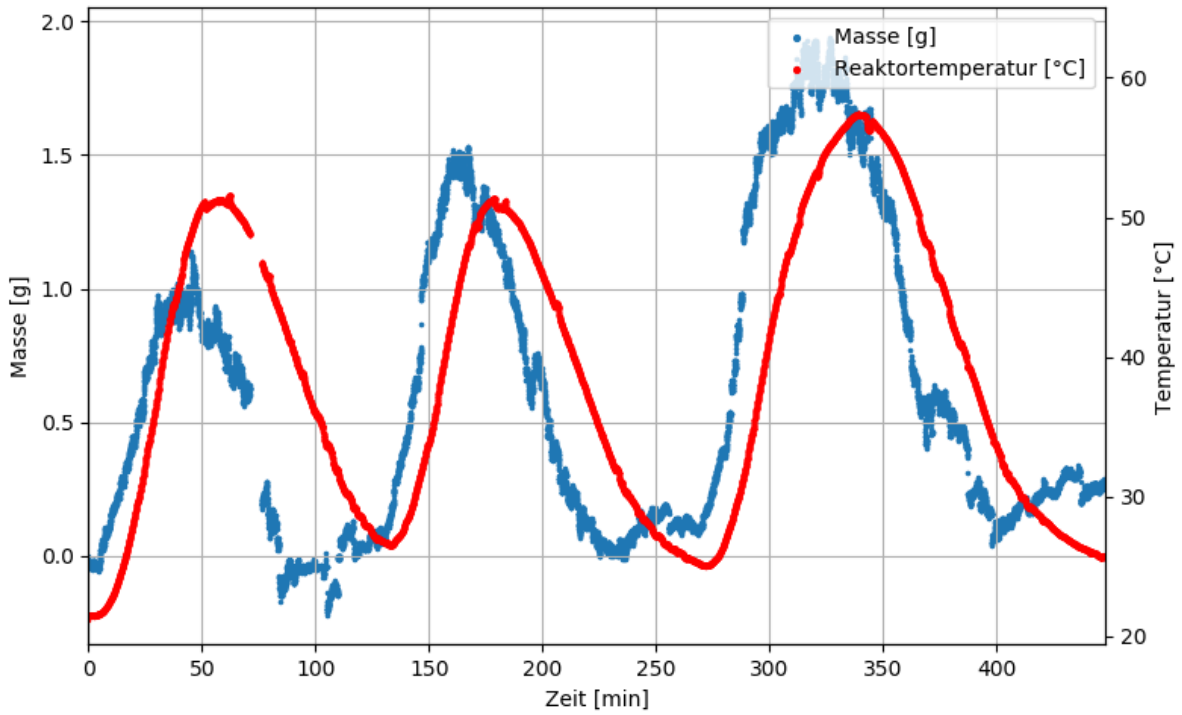


Abbildung A. 10. Kaltmodell - Blindversuch 3

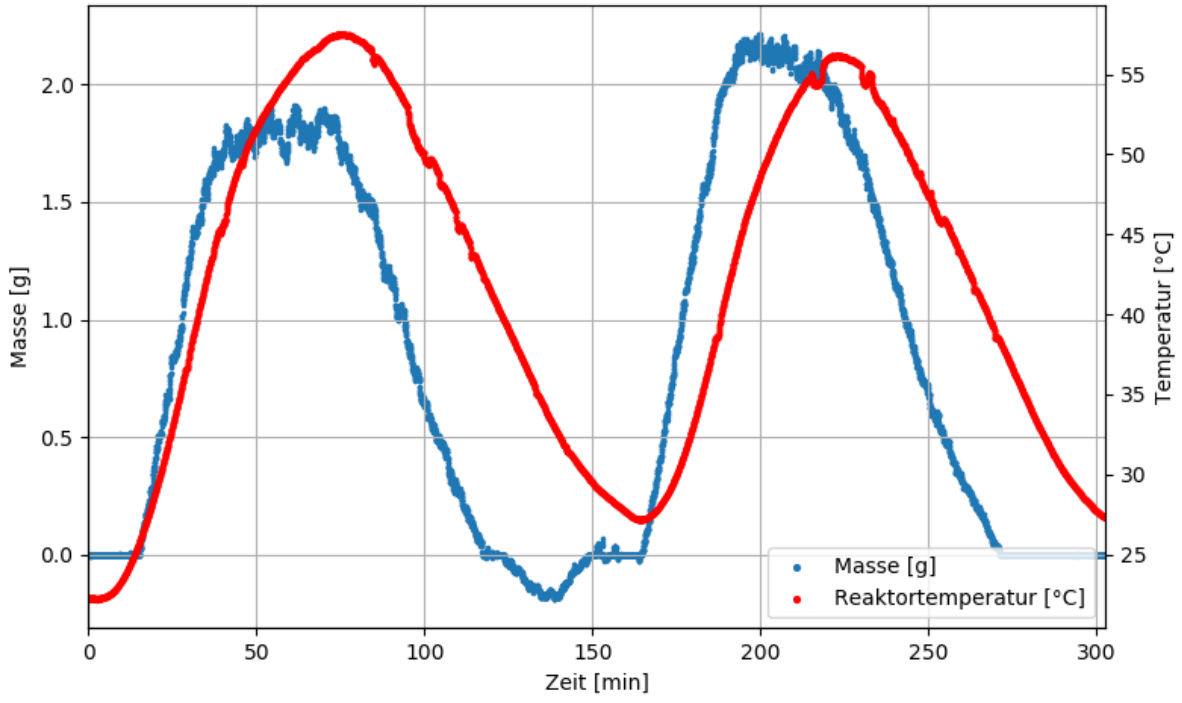


Abbildung A. 11: Kaltmodell - Blindversuch 4

9.4 Prototyp aus Edelstahl

9.4.1 Hauptabmessungen

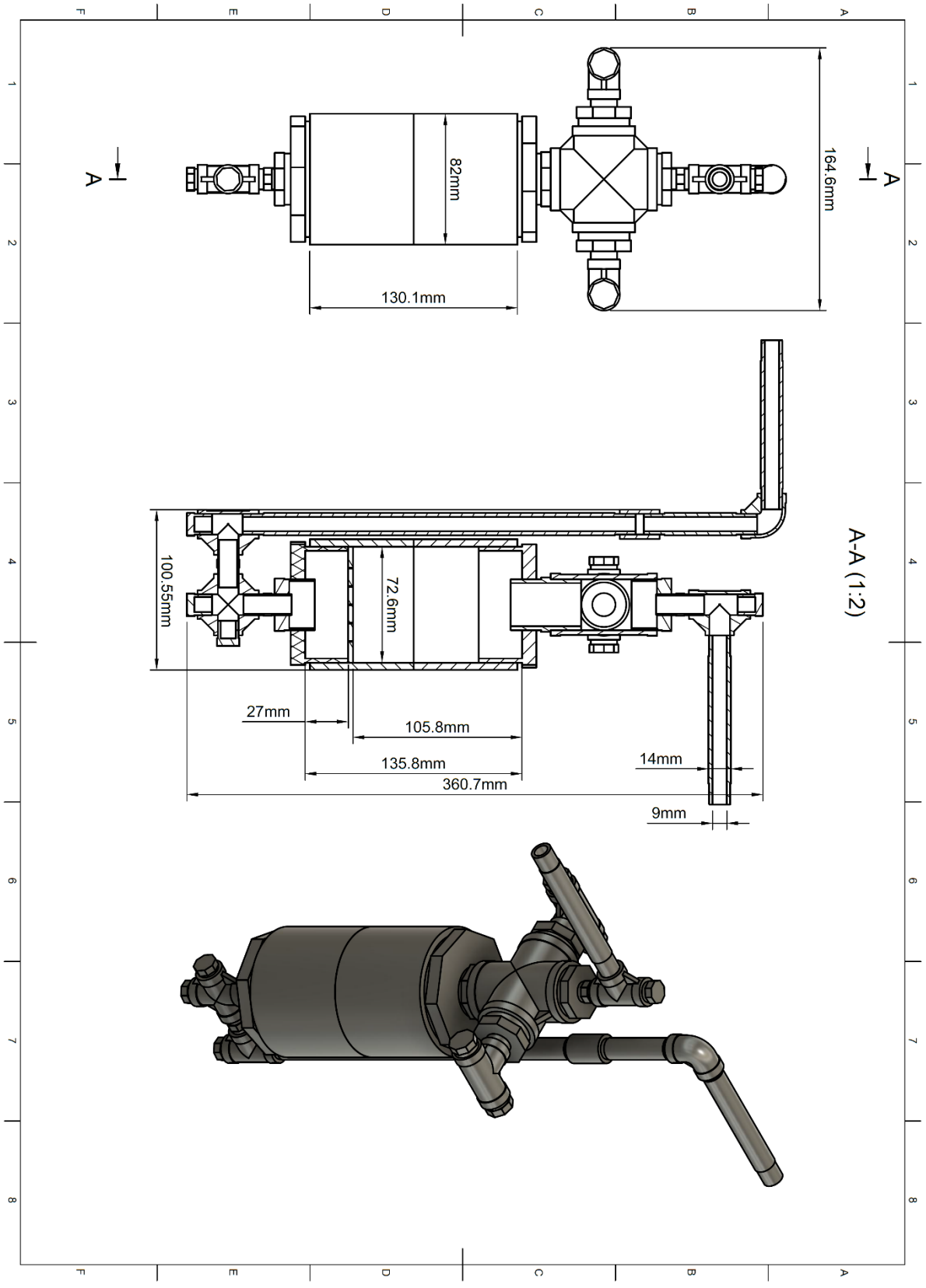


Abbildung A. 12: Prototyp aus Edelstahl - Hauptabmessungen

9.4.2 Prototyp Blindversuche

9.4.3 300 W (Heizschale)

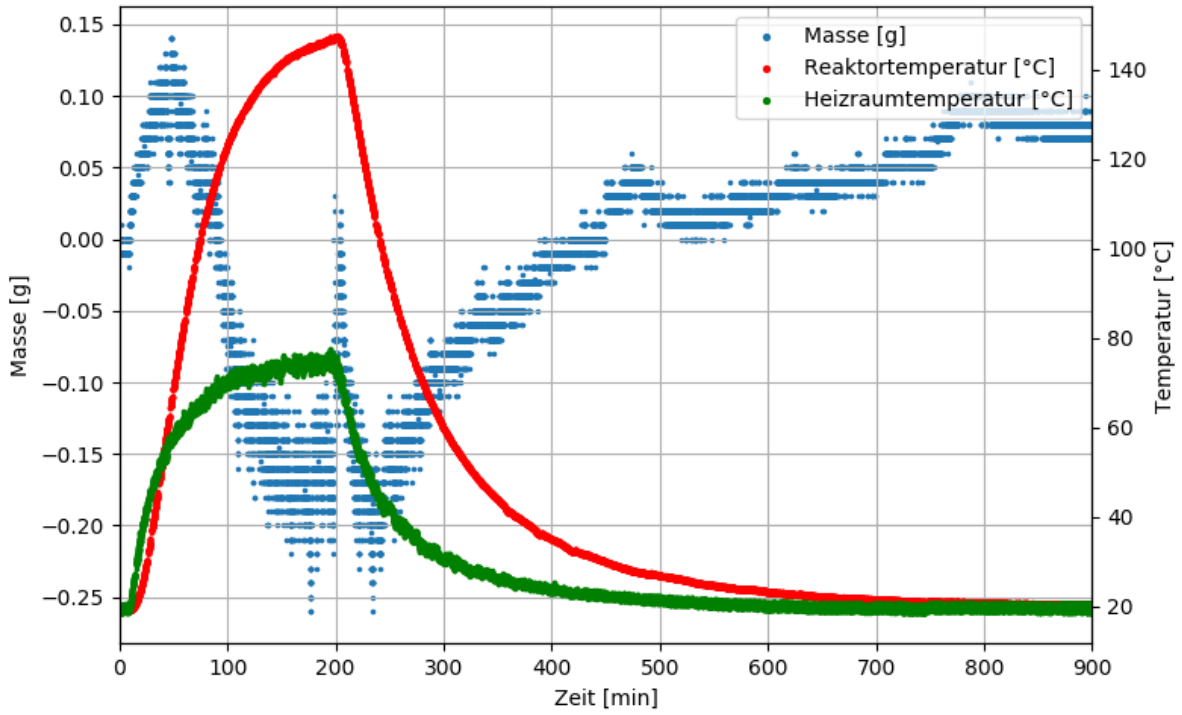


Abbildung A. 13: Prototyp 300 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 1

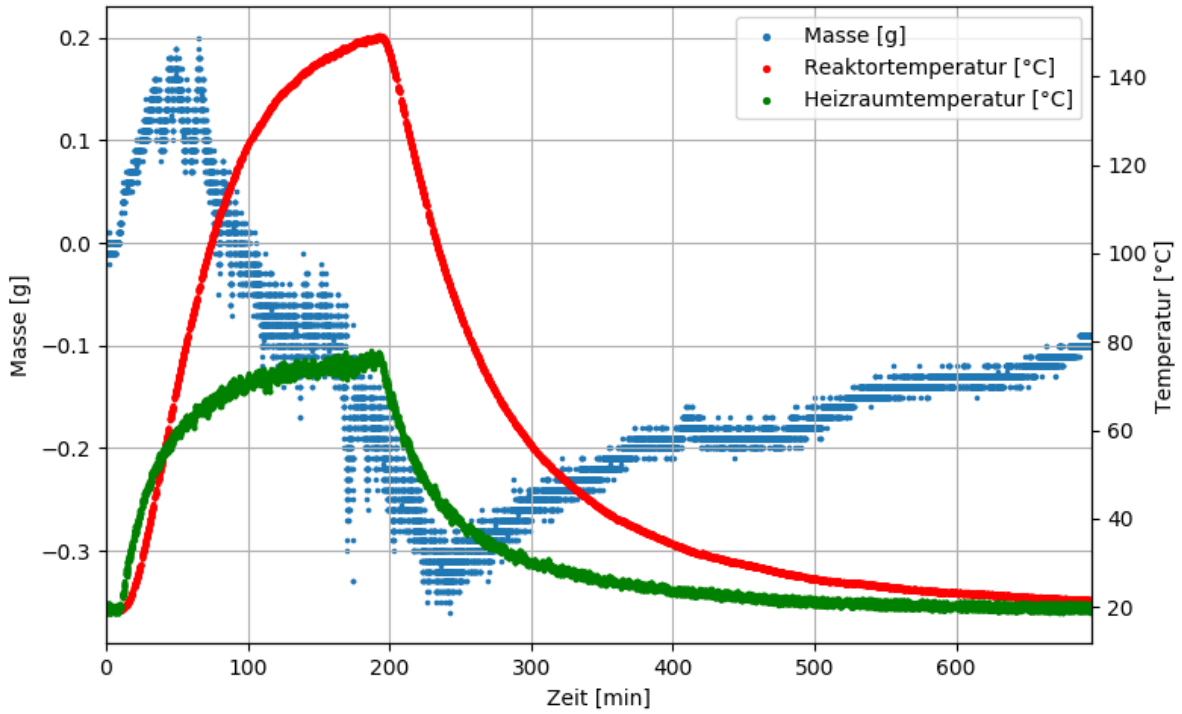


Abbildung A. 14: : Prototyp 300 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 2

9.4.4 700 W (Heizschale) – ohne Schläuche

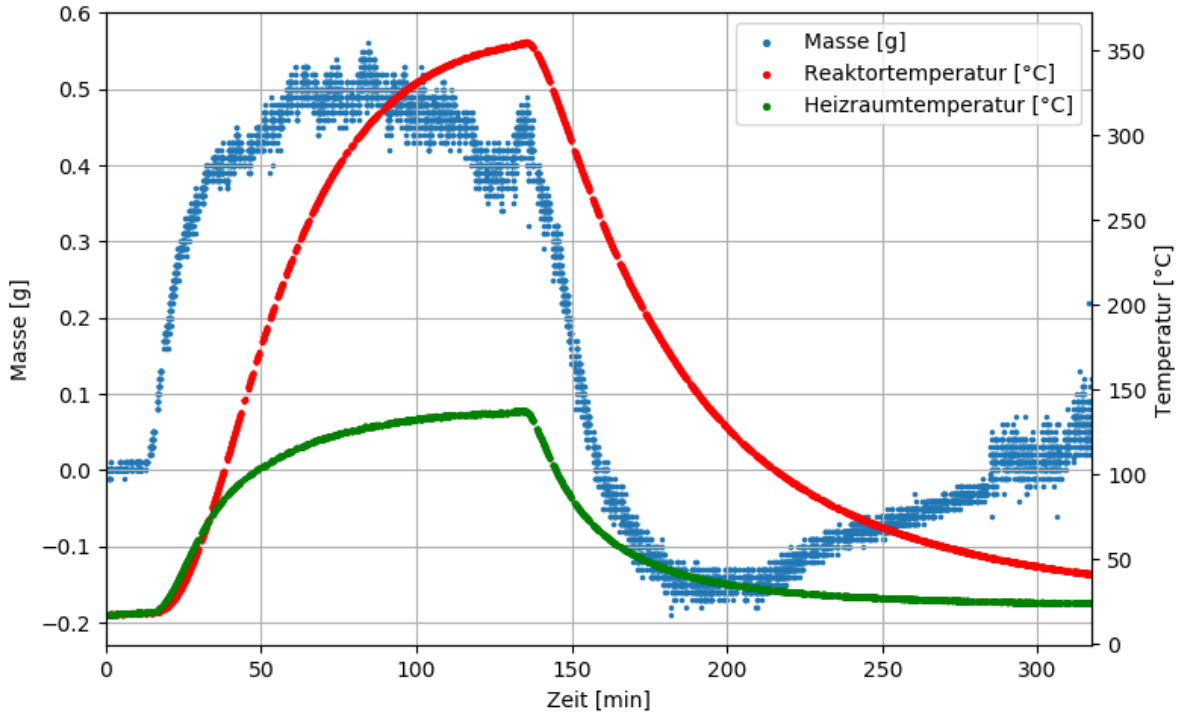


Abbildung A. 15: Prototyp 700 W (Heizschale), ohne Schläuche - Blindversuch 1

9.4.5 700 W (Heizschale)

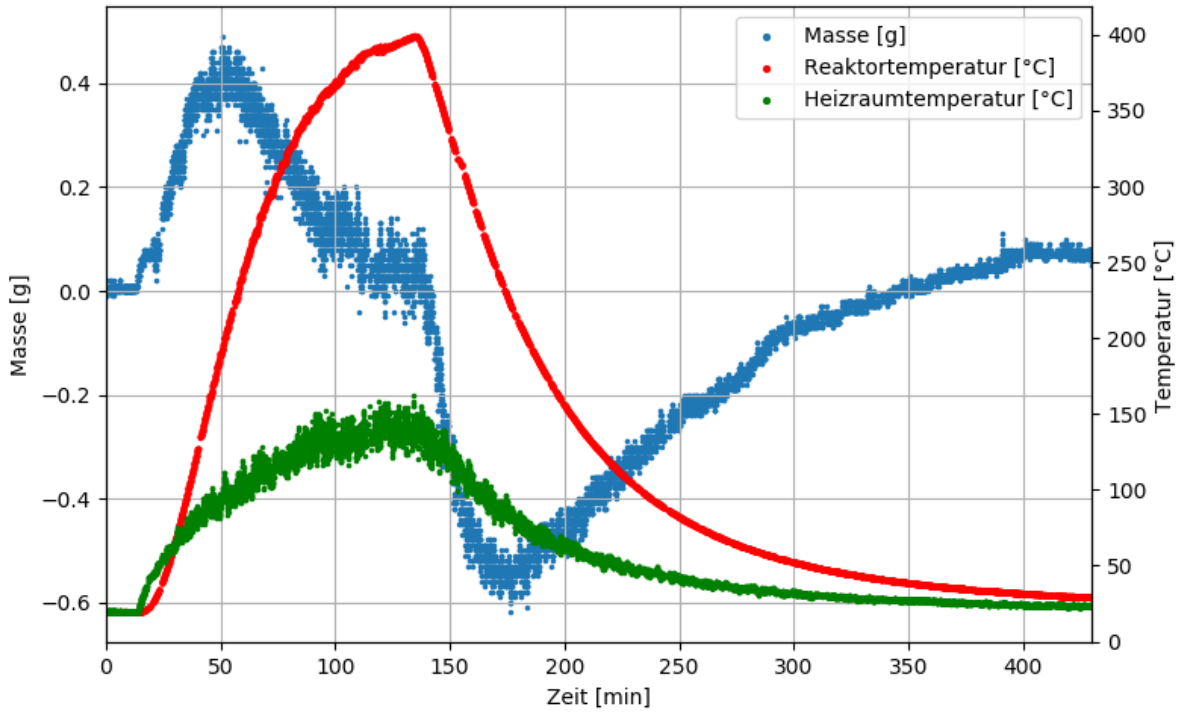


Abbildung A. 16: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 1

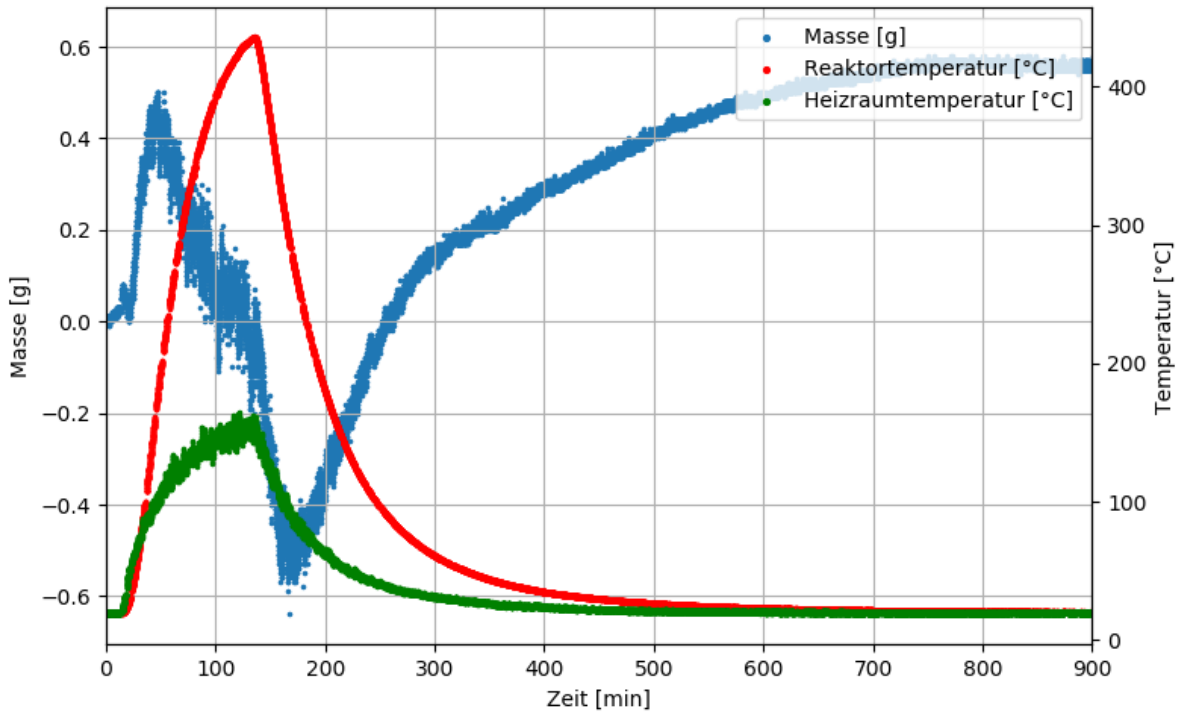


Abbildung A. 17: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 2

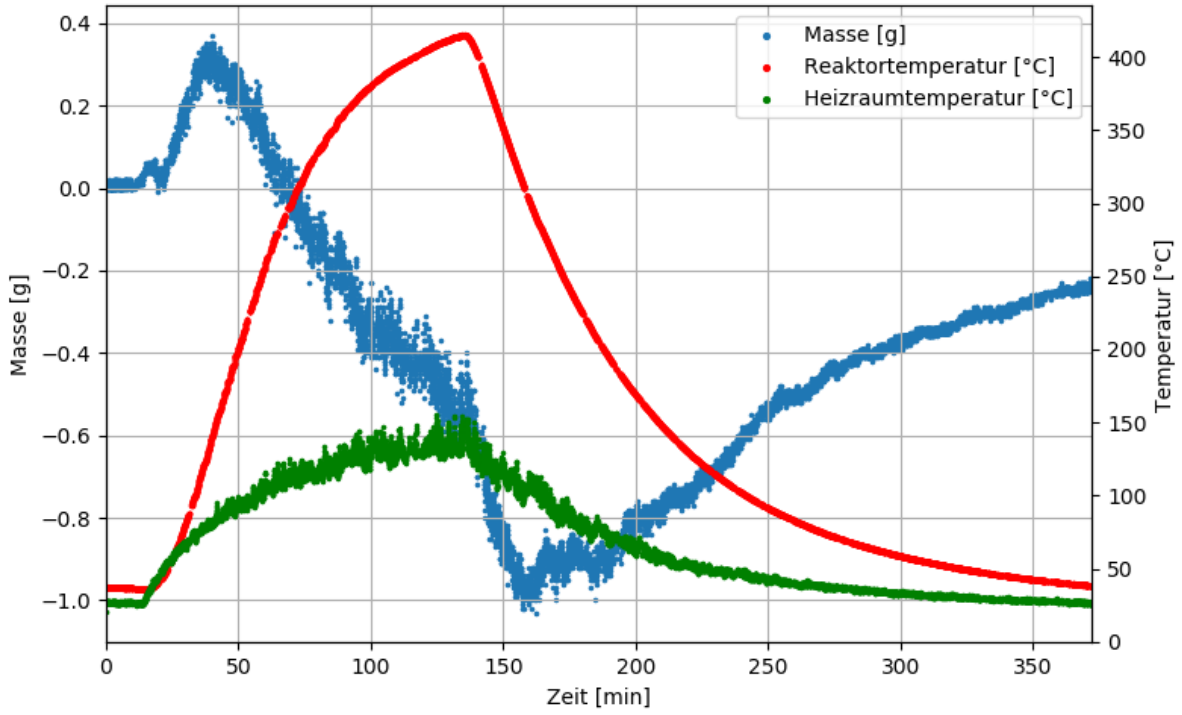


Abbildung A. 18: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 3

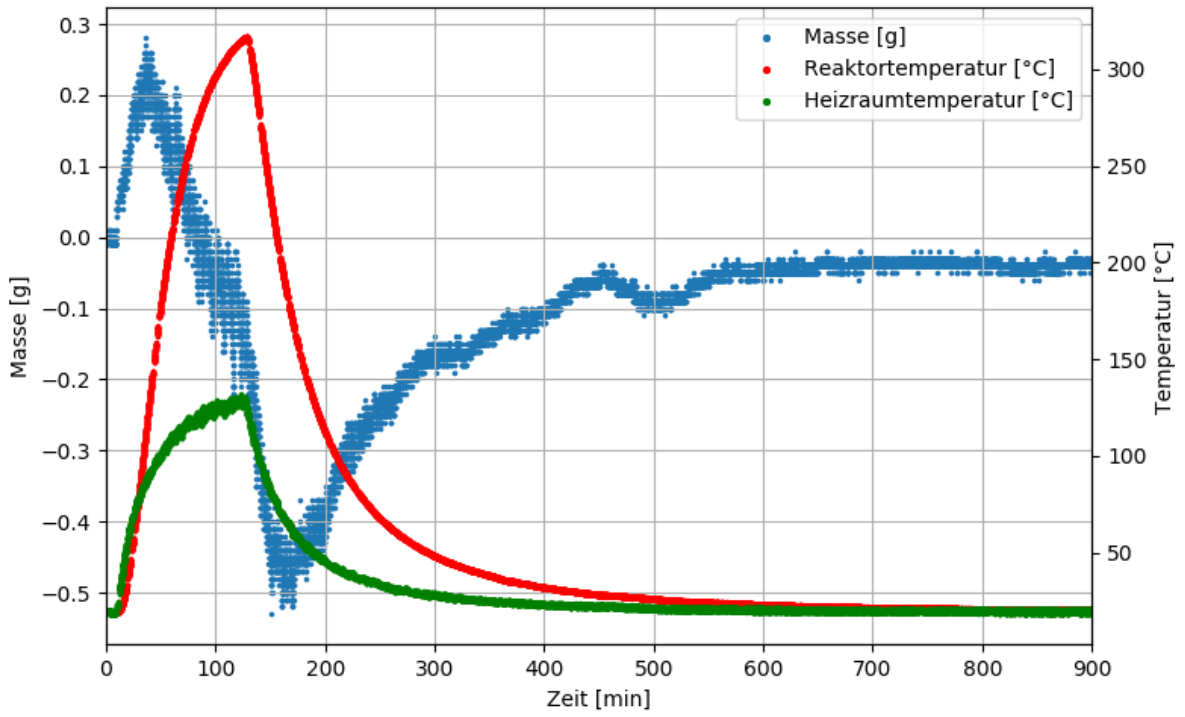


Abbildung A. 19: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 4 (niedrige Temperatur durch schlechtere Isolierung)

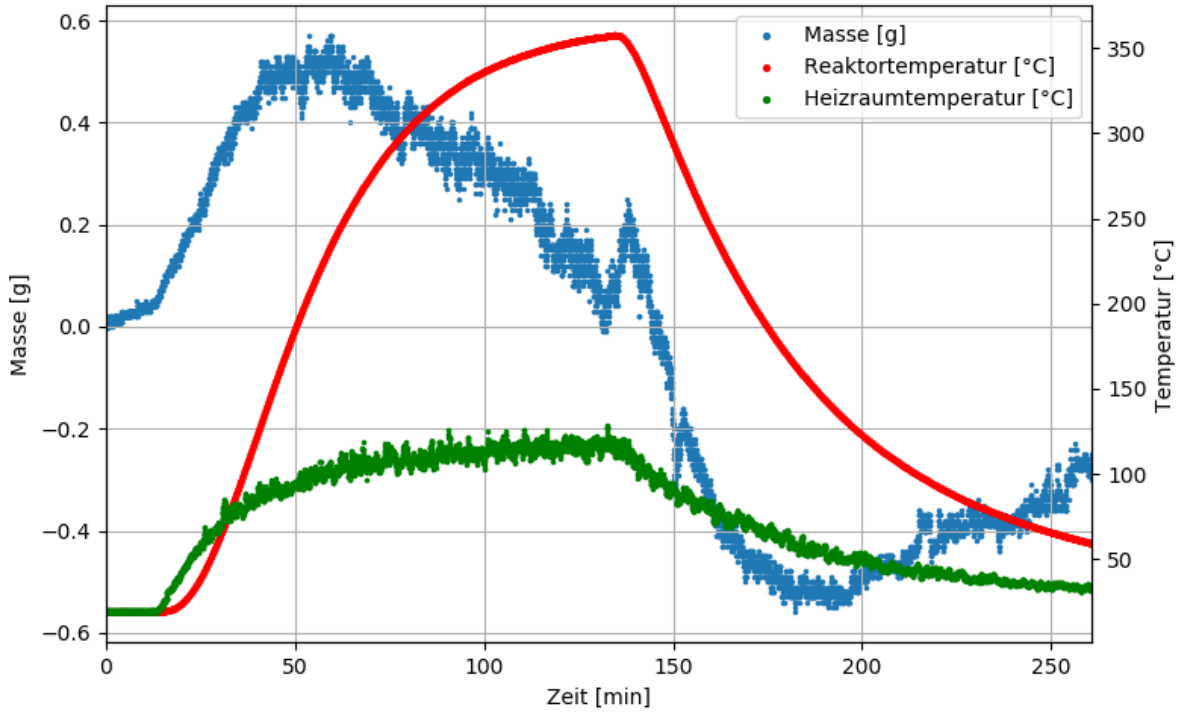


Abbildung A. 20: Prototyp 700 W (Heizschale), mit Gasströmung (2 l/min), Schläuche nicht fixiert - Blindversuch 5

9.4.6 420 W – mit Abgasheizung

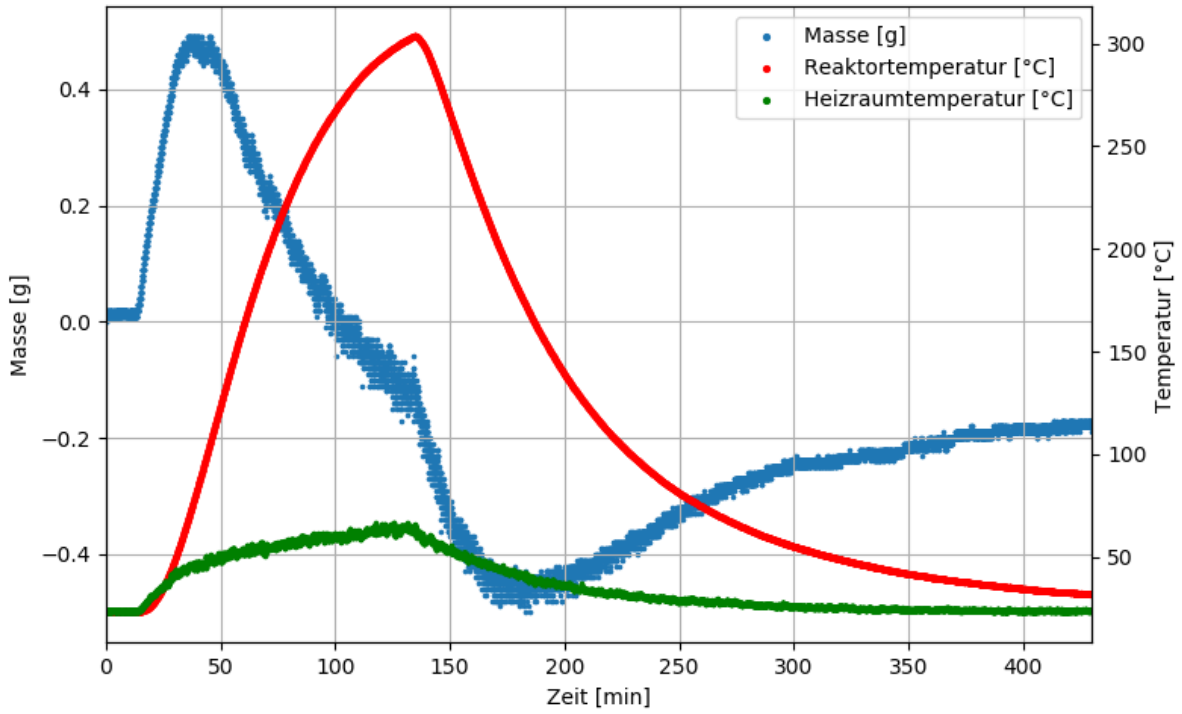


Abbildung A. 21: Prototyp 420 W (Heizschale) inkl. Abgasheizung, mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 1

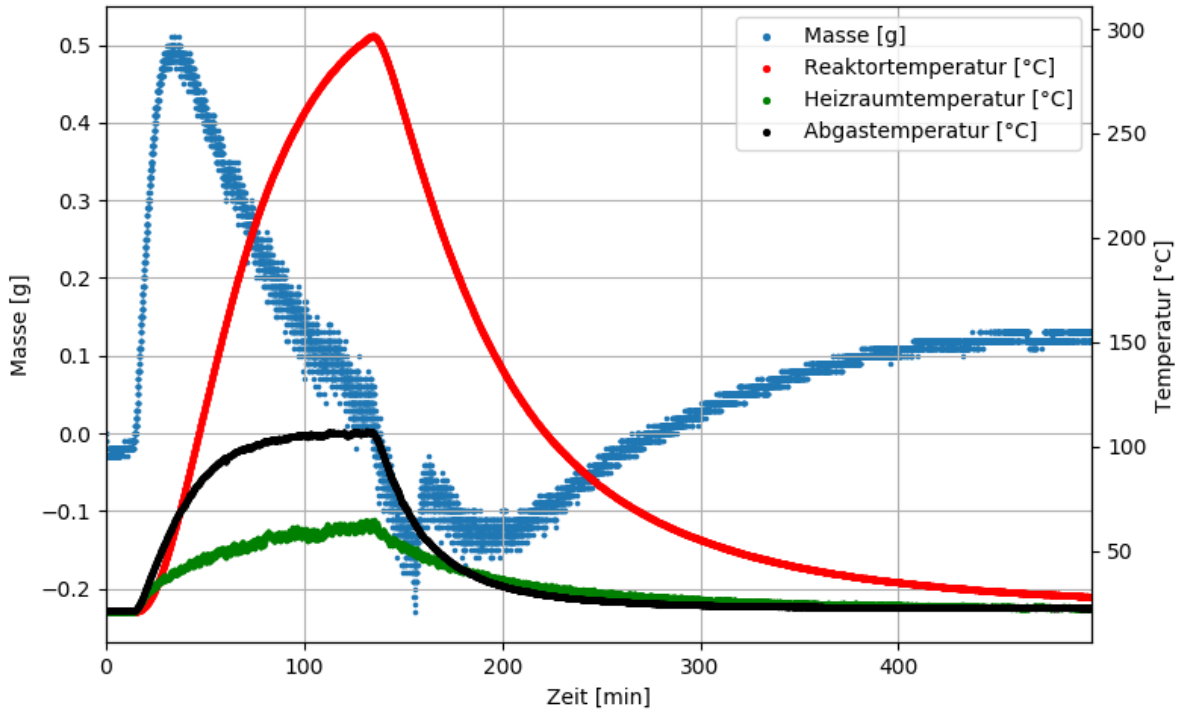


Abbildung A. 22: Prototyp 420 W (Heizschale) inkl. Abgasheizung, mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 2

9.4.7 420 W – Abgasheizung während Versuch abgedreht

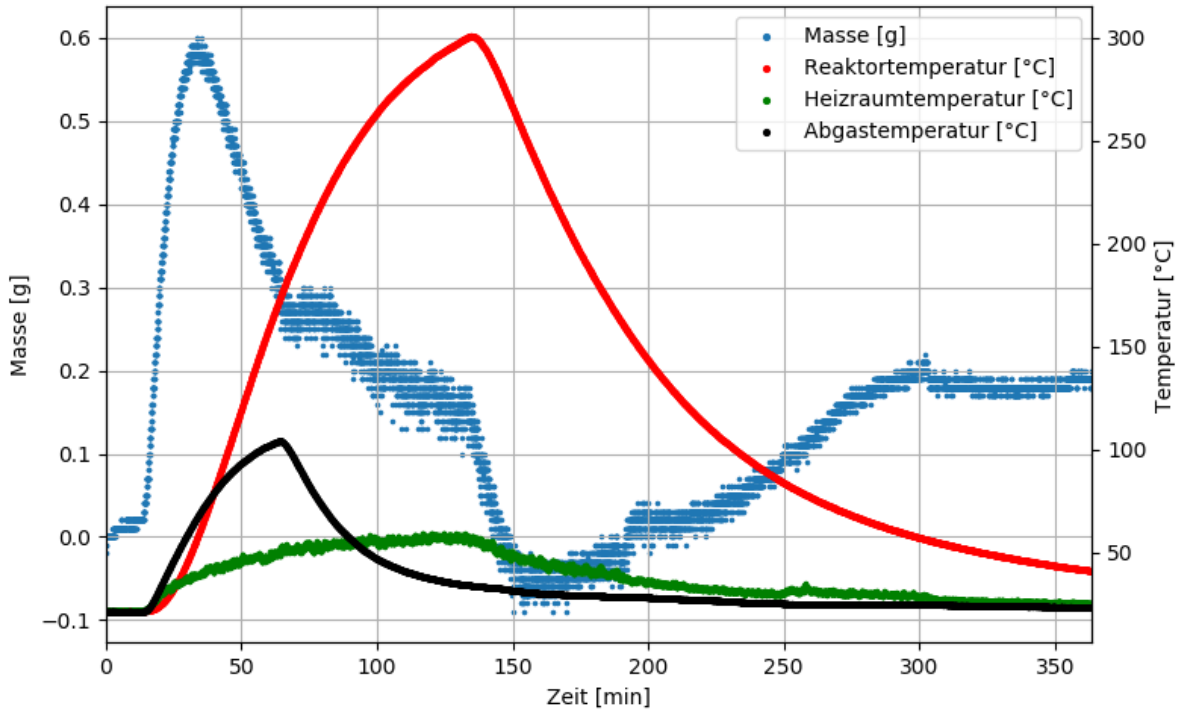


Abbildung A. 23: Prototyp 420 W (Heizschale) inkl. Abgasheizung (während Versuch abgedreht), mit Gasströmung (2 l/min) - Blindversuch 3