



Seminararbeit

Thema:

Zeolithe – Ein Wundermaterial in Theorie und Praxis

Verfasserin: Lea Reischl und Stella Tutert

Seminarkürzel: 2MPH_W

Lehrkraft: Herr Dr. Grillenbeck

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
1.1 Allgemeiner Aufbau	4
1.1.1 Zeolith A	6
1.2 Vorkommen	7
1.3 Geschichte	8
1.4 Adsorption und Desorption	9
1.5 Vorteile	11
2. Experimente	12
2.1 Erste Versuchsreihe: Versuche mit Wasser	12
2.1.1 Versuchsbeschreibung	12
2.1.2 Versuchsbeobachtung Nr.1	12
2.1.3 Versuchserklärung Nr.1	13
2.1.4 Versuchsbeobachtung Nr. 2	13
2.1.5 Versuchserklärung Nr. 2	14
2. Hydrothermaler Schock	15
2.3 Zweite Versuchsreihe: Versuche mit Unterdruck	17
2.3.1 Versuchsbeschreibung	17
2.3.3 Versuchserklärung	19
2.3.4 Desorption im Unterdruck	19
3. Übertragung auf den Alltag	20
3.1.1 Der hydrothermale Schock	20
3.1.2 Gewicht	21
4. Fazit	23
5. Danksagung	25
6. Quellenverzeichnis	26
7. Abbildungsverzeichnis:	27

Einleitung

Fast acht Milliarden Menschen leben auf der Erde. Alle diese Menschen wollen Energie verwenden, um beispielsweise Auto zu fahren oder zu fliegen. Die Energie wird überwiegend aus Rohstoffen, wie Erdöl, Erdgas, Kohle oder Atomkraftwerken gewonnen, die begrenzt oder umweltschädlich sind. Aus diesem Grund versucht die Menschheit auf nachhaltige, umweltfreundliche Energiealternativen umzusteigen. Für uns als zukünftige Generation ist es demnach eine wichtige Aufgabe, Nachhaltigkeit in allen Bereichen zu schaffen.

Während der Themenfindung stießen wir auf einen bisher wenig bekannten, nachhaltigen Energiespeicher, der unsere Aufmerksamkeit weckte. Die Zeolithe.

Diesen Rohstoff wollten wir verwenden, um ein alltagstaugliches Produkt für Schüler auf Zeolithbasis herzustellen. Unsere Grundidee bestand aus einer Brotzeitbox, welche sich bei Wasserzugabe erwärmt und es somit möglich macht, mitgebrachte Speisen in der Schule mit einer nachhaltigen Energiequelle aufzuwärmen. Diese Box sollte als Beispiel eines Verwendungszwecks dienen, wie man Zeolithe im Alltag integrieren kann.

In dieser Arbeit befassen wir uns zunächst mit allgemeinen Informationen über Zeolithe, die wir uns anschließend bei praktischen Experimenten zur Alltagstauglichkeit zu Nutze gemacht haben.

Im Laufe der konkreten Umsetzung der Grundidee, stießen wir allerdings auf Schwierigkeiten, die die praktische Produktion einer solchen Box unmöglich machten, worauf wir im Laufe dieser Arbeit noch genauer eingehen werden.

Wir glauben dennoch, dass Zeolithe durch explizite Forschung ein Energiealternative für die Zukunft bilden können. Mit dieser Arbeit hoffen wir, den Ansatz einer Idee geliefert zu haben, sodass irgendwann das volle Potenzial dieses Wundermaterials ausgeschöpft werden kann.

1. Zeolithe

1.1 Allgemeiner Aufbau

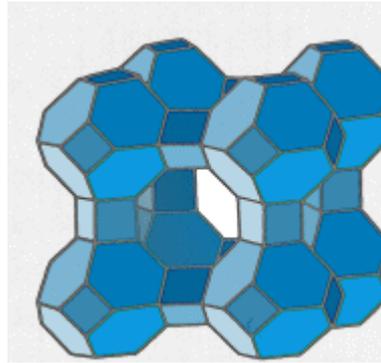


Abb. 1: Struktur des Zeolith A

Zeolithe sind Salze und sind folglich aus positiven Ionen, den Kationen und negativen Ionen, den Anionen, aufgebaut. Dadurch entsteht ein Ionengitter, jedoch liegen die Anionen nicht als einzelne Teilchen, sondern als gitterartige Aluminium-Silikat-Strukturen vor und bestehen demnach aus Silizium, Aluminium und Sauerstoff¹. Dieser Baustein besteht aus Aluminium-Sauerstoff- und Silicium-Sauerstoff-Tetraedern, die durch Sauerstoffatome und Sauerstoffbrücken miteinander verbunden werden.²

Durch dreiwertige Aluminiumatome besitzen Zeolithe eine negative Gerüstladung. An der inneren und äußeren Oberfläche befinden sich daher Kationen³. Beispiele für Kationen sind neben Natrium Kalium, Calcium und Magnesium. Durch das wandelbare Verhältnis von Aluminium zu Natrium und Silizium existieren zahlreiche Typen von Zeolithen. Der in der Arbeit verwendete Typ A besteht aus den Komponenten im exakt gleichen Verhältnis. Der Aluminiumanteil, genauer gesagt das Verhältnis von Aluminium zu Silizium, ist entscheidend für die Dichte der negativen Ladung und somit für die Intensität der Polarisierung des Gitters. Das bedeutet, je mehr Aluminiummoleküle im Ionengitter vorliegen, desto größer wird die Ladungsdifferenz zwischen Anionen und Kationen. Folglich wird die Struktur dichter und stabiler⁴. Das liegt daran, dass Zeolithe – neben den Kationen – überwiegend sehr polare, neutrale Moleküle, wie z.B. Wasser, in ihre Poren

¹ Vgl. https://de.wikipedia.org/wiki/Zeolithe_%28Stoffgruppe%29

² Vgl. <http://www.arnold-chemie.de/zeolithe/was-sind-zeolithe-die-grundlagen/>

³ Vgl. http://www.chemie.de/lexikon/Zeolithe_%28Stoffgruppe%29.html

⁴ Vgl. Doktorarbeit, Andreas Hauer, Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen, S. 9-11

einschließen können. Bei einem zu hohen Aluminium-Silizium-Verhältnis kann ein Zeolith allerdings auch hydrophobe Eigenschaften aufweisen⁵.

Die dafür notwendigen Poren entstehen durch die regelmäßige Anordnung von Kanälen, Hohlräumen und Einstülpungen in der Zeolith Struktur. Diese resultieren aus dem obengenannten, einzigartigen Gittergerüst der Anionen. Deshalb besitzen Zeolithe als besondere Charaktereigenschaft eine immense innere Oberfläche. In Zahlen verdeutlicht, weisen 100g Zeolithe eine innere Oberfläche von 14 Fußballfeldern (10 Hektar) auf. Die Porengröße und damit die innere Oberfläche sind unter anderem durch die Kristallstruktur bedingt, aber auch durch die Größe und Ladung der angelagerten Kationen.

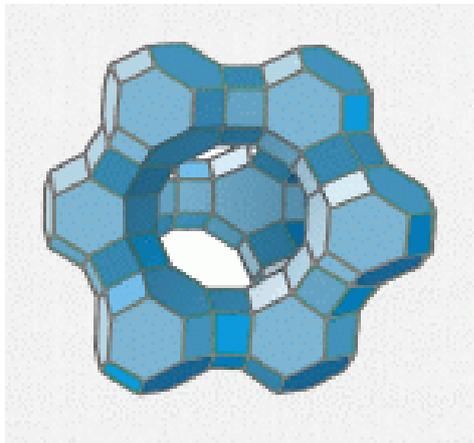


Abb. 2: Polyedermodell von Zeolith X

Die Abbildung zeigt die Struktur von Zeolith X. Dieses weist deutlich größere Poren auf, als Zeolith A. Die Porenöffnung wird hier statt von 8 Si/Al-Atomen, von 12 begrenzt⁶.

Aufgrund der mikroporösen Alumosilikate, sind die Poren durch einen besonders kleinen Durchmesser charakterisiert, sodass Zeolithe auch als molekulare Siebe dienen können, indem sie nur kleine Moleküle aufnehmen. Die größeren Bestandteile werden demnach von den kleineren getrennt.

⁵ Vgl. ebd. S. 10

⁶ Vgl. <http://www.arnold-chemie.de/zeolithe/was-sind-zeolithe-die-grundlagen/>

Definiert werden alle Zeolithe durch folgende chemische Summenformel:

(Anm.: Die verschiedenen Kationen werden durch M ausgedrückt)



1.1.1 Zeolith A

Das uns zur Verfügung stehende Zeolith A besitzt, wie bereits erwähnt, eine Gerüststruktur aus AlO_4 - und SiO_4 -Tetraedern im Verhältnis 1:1.

(Alle folgenden Informationen beziehen sich ausschließlich auf Zeolithe Typ A.)

Die Verknüpfung der Al- und Si-Tetraeder resultiert in einer räumlich dreidimensionalen Struktur. In diesem Fall wird der so genannte Sodalithkäfig gebildet.



Abb. 3: Sodalithkäfig

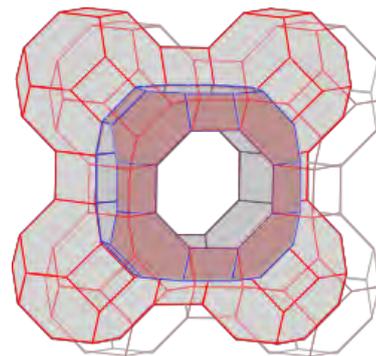


Abb. 4: Der alpha-Käfig, braun hervorgehoben

Es erfolgt eine Verknüpfung von 8 Sodalithkäfigen zur vollständigen Gerüststruktur (Abb. 1). Die zur Ladungsausgleichung notwendigen Kationen nehmen in einem wasserfreien Zeolithen besonders feste Plätze in der Nähe der Si – Al – O- Ringe ein. Allerdings reicht hier mit einfach geladenen Kationen die Anzahl der 12-Ringe jedes Sodalithkäfiges nicht aus. Folglich werden auch die großen Ringe des alpha-Käfigs mitbenutzt. In dieser Position versperren Kationen jedoch einen bedeutenden Teil der zentralen Öffnung. Bei der Verwendung von zweifach geladenen Kationen bleibt der alpha-Käfig ungenutzt, denn die Zahl der

12-Ringe ist ausreichend. Diese Belegung oder Nichtbelegung des alpha-Käfigs, sowie die Größe der Kationen spielt eine entscheidende Rolle bei dem Gebrauch des Zeolith A als molekularisches Sieb. Hierbei kann beispielsweise eine Trennung von geradkettigen und verzweigten Alkanen vorgenommen werden. Verzweigte (iso-) Alkane besitzen eine Struktur, welche zu sperrig für die Öffnung des Zeolithen ist, wohingegen geradkettige (n-) Alkane zum Eindringen geeignet sind. Folglich werden diese herausgesiebt. Enthält das Zeolith Wasser, sind die Kationen frei beweglich und fast gelöst. Somit sind sie gegen andere Kationen austauschbar. Dieses Phänomen wird bedeutend, wenn Zeolithe als Enthärter von Wasser verwendet werden. Zur Durchführung werden bevorzugt Ca^{2+} Atome aus dem Wasser aufgenommen, welche eine Abgabe von 2 Na^{+} -Ionen zur Erhaltung der Ladungsbilanz hervorrufen. Resultierend liegt das Wasser nun ohne freie Ca^{2+} Atome vor. Das ist beispielsweise bei Waschmitteln von Vorteil, denn Ca^{2+} führt normalerweise zur Bildung von nicht löslichen Kalkseifen. Somit ist Zeolith A auch ein gängiger, umweltneutraler und ungiftiger Ersatz für Phosphate bei der Waschmittelproduktion⁷.

1.2 Vorkommen

In freier Natur existieren ungefähr 40 verschiedene Arten von Zeolithen, wovon acht ausreichend vorhanden sind, sodass diese auch für den Weltmarkt abgebaut werden. Um selbstständig entstehen zu können müssen drei natürliche Bedingungen erfüllt sein: Der pH-Wert der Umgebung muss im alkalischen Bereich liegen, Silizium und Aluminium, sowie Natrium oder Kalium oder Calcium müssen vorhanden sein, sowie Wasser und eine relativ niedrige Temperatur⁸.

Als Ausgangsminerale bieten sich unter anderem Ton- oder Alumosilikat Minerale, vulkanisches Glas oder siliziumreiche Tiefseesedimente an. Gefunden werden die Zeolithe folglich beispielweise in Salzseen, vulkanischer Asche, Tuffe oder Gestein.

⁷ Vgl. https://de.wikipedia.org/wiki/Zeolith_A

⁸ <http://www.doebelin.org/nic/tools/zeo/geo-schueler.pdf>

Die natürlich entstandenen Zeolithe sind allerdings für viele Verwendungszwecke nicht rein genug, deshalb wird vor allem mit synthetisch hergestellten Zeolithen aus Chemielaboren gearbeitet. Anschließend wird dieses Gestein von Chemikern in verschiedenste Formen gebracht. Auf dem Markt finden sich Pulver, Kapseln oder Blöcke. Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe liegen in pelletierter Form vor. Spezifische Bindemittel sorgen für die Pelletierung, sodass die Zeolithe an kleine, weiße Kügelchen erinnern⁹.

1.3 Geschichte

Der Name leitet sich aus dem Griechischen „zeein“ für „sieden“ und „lithos“ für „Stein“ ab und bedeutet folglich „siedender Stein“. Im Jahre 1756 wurden diese Minerale erstmals entdeckt und ihnen wurden sogleich besondere Eigenschaften zugeschrieben. Jedoch wurden die Zeolithe die nächsten 200 Jahre wenig beachtet und das Interesse ließ nach. Aufgrund der damaligen Mikroskope konnten Gesteine nur nach ihrem äußeren Erscheinungsbild klassifiziert werden und Zeolithe wurden wegen ihres einfachen, körnigen Aussehens häufig übersehen oder falsch beschrieben. Anfang 1900 begann man bereits mit der Untersuchung der Adsorptions- oder Ionenaustauschfähigkeit. Jedoch ging die Forschung nur sehr langsam voran. Nachdem man 1950 mehrere Funde in gigantischem Ausmaß entdeckt hatte, stieg das Interesse für dieses Gestein wieder. Nun gab es erstmals die Möglichkeit, viele neue Anwendungen zu testen, da genügend natürlich entstandenes Material vorhanden war. Gleichzeitig begann man aber auch mit der synthetischen Herstellung von Zeolithen im Labor. Von da an stieg auch die kommerzielle Nachfrage und ab 1980 werden Zeolithe auch für gesundheitliche Zwecke, beispielsweise Entgiftung verwendet. Seit den 1950er Jahren sind Zeolithe auch in der Industrie gefragt, beispielsweise als Katalysatoren bei chemischen Experimenten oder als Phosphatersatz bei Waschmitteln.

⁹ Vgl. Doktorarbeit, Andreas Hauer, Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen, S. 11

Diese Mineralgruppe gehört heute zu einer der größten weltweit mit über 40 in der Natur vorkommenden und 100 weiteren im Labor hergestellten Arten¹⁰.

1.4 Adsorption und Desorption

Adsorption

Als Adsorption bezeichnet man die Anlagerung gasförmiger Teilchen an Oberflächen. Der Stoff, aus dem die Oberfläche aufgebaut ist, wird Adsorbens genannt, während das anzulagernde Material als Adsorptiv bezeichnet wird. Man unterscheidet zwischen Physisorption und Chemisorption, wobei Letztere irreversibel, also unumkehrbar sind. Physikalische Adsorptionen dagegen sind umkehrbar, sprich reversibel. Das Adsorptiv Wasser kann sich beispielweise am Adsorbens Zeolith anlagern, aber sich auch unter Wärmeeinfluss wieder lösen.

Geladene Zeolithe, an welchen sich noch keine Adsorptive angelagert haben, besitzen Bindungs- und kinetische Energie, welche in Form von Van-der-Waals-Kräften (intermolekulare Kräfte) auftreten.

Diese Bindungen werden bei der Anlagerung bestimmter Komponenten gelöst und die Energie wird in Form von Wärme freigesetzt. Die Adsorption ist also eine exothermische Reaktion.

Zusätzlich unterscheidet man dabei noch zwischen offenen und geschlossenen Adsorptionssystemen. Offen bedeutet, der Vorgang steht unter Einfluss von Luft- und Umgebungsdruck, wohingegen bei geschlossener Adsorption ein luftfreies System vorliegt, welches dementsprechend schwieriger auszuführen ist. Aufgrund der fehlenden Verbindung zur Umgebung können hierbei keine in der Atmosphäre vorkommenden Substanzen als Adsorptive genutzt werden.

¹⁰ Vgl. Anna Malsy, Nicola Doebelin: "Zeolithe – Entstehung und Vorkommen, Fallbeispiel Tschernobyl", 2004

Als Anlagerungskomponente eignet sich bei Zeolithen Wasserdampf am besten, zum einen aufgrund der Polarität und zum anderen wegen der hohen Verfügbarkeit ¹¹.

Das Phänomen der Adsorption kann sogar im Alltag leicht nachgewiesen werden. Schon ein Teelöffel Zeolith in der Hand genügt. Man mache anschließend eine Faust und blase in eine mit dem eingerollten Zeigefinger verursachte Öffnung. Die Zeolithe adsorbieren nun den im Atem vorhandenen Wasserdampf¹² und erwärmen sich.

Desorption

Die Desorption bildet die Umkehrung der Adsorption. Die Teilchen, die sich am Adsorbens angelagert haben, verlassen unter Zufuhr von Energie in Form von Wärme die Oberfläche, was auch Temperaturwechseladsorption genannt wird. Eine andere Möglichkeit, die Adsorptive zu vertreiben, entsteht durch die Absenkung des Partialdrucks der Teilchen (Druckwechseladsorption).

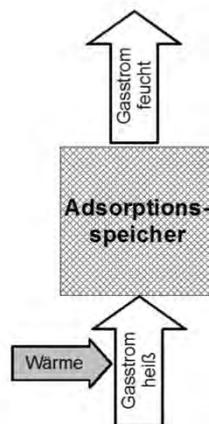


Abb. 5 Desorption, aus Doktorarbeit v. Storch

¹¹ Vgl. Doktorarbeit, Andreas Hauer, Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen, S. 4-7

¹² Hr. Eberhard Lävemann, persönliche Information

In der Abbildung 5 wird die Desorption verbildlicht. Bei der Desorption werden dem Zeolithen durch einen trockenen und heißen Luftstrom die Wasserteilchen (Adsorptive) ausgetrieben und die Wärme wird in Form von Bindungsenergie (Van-der-Waals-Kräfte) gespeichert.¹³

Bei Zeolithen handelt es sich folglich um thermochemische Wärmespeicher, die eine hohe Energiespeicherdichte aufweisen und Energie über lange Zeit beinahe verlustfrei speichern können.¹⁴ Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe werden im Ofen bei 170 Grad ca. 40 Minuten desorbiert.

Zusammengefasst sind Zeolithe mikroporöse Aluminiumsilikate, die eine große innere Oberfläche besitzen. Sie dienen als thermochemische Wärmespeicher, die unter Desorption und Adsorption geladen und entladen werden können.

1.5 Vorteile

Das Mineral Zeolith ist ein natürlich wachsender Rohstoff, welcher nachhaltig verwendet werden kann. Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften hohe Temperaturen an die Umgebung abzugeben, sowie Ionen zu adsorbieren stellt er eine natürliche Wärmeenergiealternative dar, denn sie besitzen die Fähigkeit, durch die Zugabe von beispielsweise Gasen, Hitze freizusetzen. Dadurch steht der Menschheit nun eine alternative Energiequelle zur Verfügung. Hinzu kommt die Tatsache, dass Zeolithe reversibel sind, denn die Aufnahmefähigkeit und der Energiegewinn kann mit der Desorption meist vollständig wiederhergestellt werden. Diese Vorteile machen die Zeolithe zu einem zukunftsorientierten Produkt, welches sich durch Nachhaltigkeit hervorhebt.

Zu den energiebedingten Begünstigungen kommen auch noch gesundheitliche Stärken, denn Zeolithe werden im Bereich der Pharmazie zur Entgiftung und als Nahrungsergänzungsmittel verwendet.

¹³ Vgl. Doktorarbeit von Dr. Storch: Materialwissenschaftliche Untersuchungen an zeolithischen Adsorbentien für den Einsatz in offenen Sorptionssystemen zur Wärmespeicherung S. 2

¹⁴ Springer Viewig. Energiespeicher s. 538

2. Experimente

2.1 Erste Versuchsreihe: Versuche mit Wasser

2.1.1 Versuchsbeschreibung

Um eine Vorstellung von dem Adsorptionsverhalten der Zeolithe zu bekommen, haben wir mithilfe eines Kalorimeters die Zeolithe zunächst isoliert und ihnen eine bestimmte Wassermenge bei einer bestimmten Temperatur zugeführt. Die Diagramme wurden mit einem Temperaturfühler und dem Computerprogramm LoggerLite auf-gezeichnet.

Es wurde jeweils die Wassermenge verändert und anschließend mit dieser drei Durchläufe durchgeführt.

2.1.2 Versuchsbeobachtung Nr.1

Zeolithmenge: 30g

Wassermenge: 10ml (= 1/3 Zeolithmenge)

Direkt nach der Wasserzugabe sinkt zunächst die Temperatur. Anschließend folgt ein Temperaturanstieg bis zu einem Maximum, was durchschnittlich 60 Grad beträgt, wobei danach der Graph in eine Gerade übergeht.

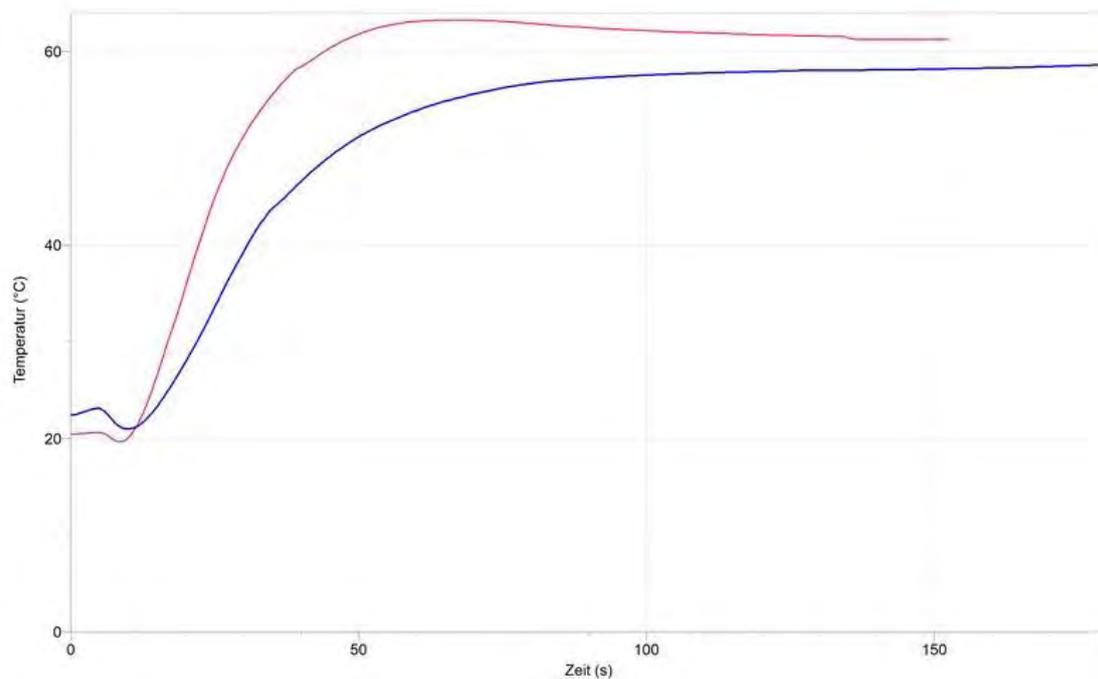


Abb. 6: Diagramm 1, Temperaturverlauf 10ml, LoggerLite

2.1.3 Versuchserklärung Nr.1

Das Sinken des Graphen zu Beginn liegt daran, dass das zugeführte Wasser eine niedrigere Anfangstemperatur hat und die Zeolithe zunächst abkühlt. Sobald sich aber die ersten Wassermoleküle am Ionengitter anlagern, beginnt die Adsorption und die Temperatur steigt steil.

Nach einer bestimmten Zeit, ca. 60 Sekunden, erreicht die Adsorption ihren Höhepunkt, das heißt die Zeolithe sind vollständig gesättigt und die Temperatur kann nicht mehr ansteigen. Folglich bleibt die Temperatur konstant. Aufgrund der Isolation durch das Kalorimeter kühlt die Temperatur auch vorerst nicht ab.

2.1.4 Versuchsbeobachtung Nr. 2

Zeolithmenge: 30g

Wassermenge: 25ml (= 5/6 der Zeolithmenge)

Bei höherer Wassermenge sieht der Graph zunächst ähnlich aus, jedoch ist das Temperaturmaximum niedriger.

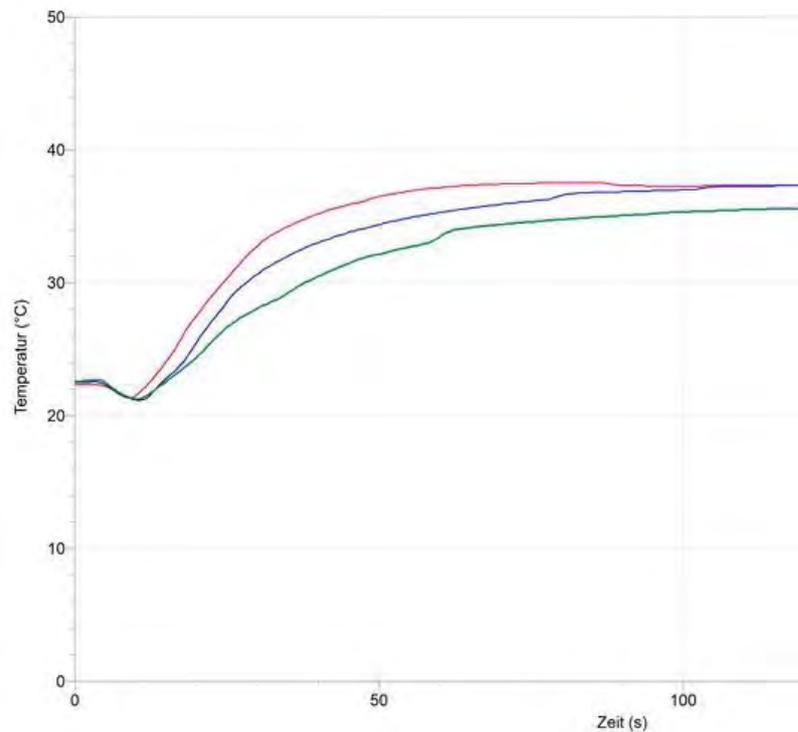


Abb. 7: Diagramm 2, Temperaturverlauf 25ml, LoggerLite

2.1.5 Versuchserklärung Nr. 2

Aufgrund der höheren Wassermenge kühlen die Zeolithe stärker ab. Wenn die Sättigung erreicht ist, wurden noch nicht alle Wassermoleküle adsorbiert. Anschließend sorgen die restlichen, nicht adsorbierten Wassermoleküle dafür, dass die Zeolithe sich nicht so stark erwärmen und es wird weniger Wärmeenergie frei.

Die Zeolithe nehmen ca. 30% ihres eigenen Gewichts an Wasser auf¹⁵.

¹⁵ Information Fr. Dr. Arnold

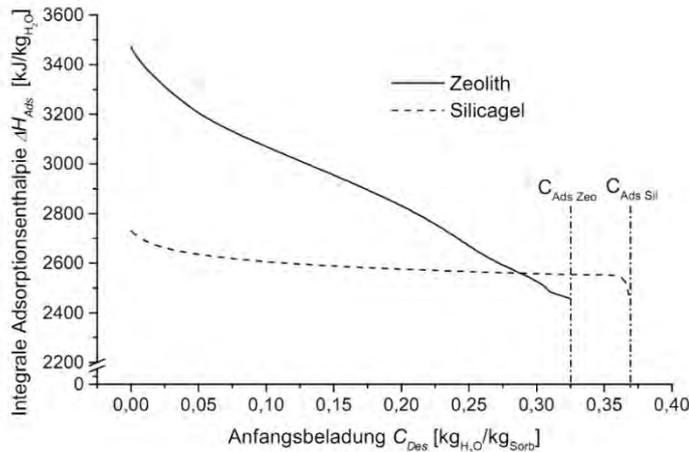


Abb. 8: Integrale Adsorptionsenthalpie

Die obenstehende Grafik aus der Doktorarbeit von Andreas Hauer verdeutlicht nochmal das Adsorptionsverhalten von Zeolithen. Die y-Achse zeigt, wie viel Energie pro Kilogramm Wasser abgegeben werden, abhängig vom Beladungszustand, welcher an der x-Achse abzulesen ist. Anfangs, wenn das Zeolith noch unbeladen ist, ist die Energieausbeute am höchsten. Mit zunehmender Beladung sinkt die Adsorptionswärme. Man erkennt, dass nur bis ca. 30% eine effektive Adsorption stattfindet und besonders effizient ist es nur bei den ersten Prozenten¹⁶.

2. Hydrothermaler Schock

Wiederholt man den Versuch 1 mit den gleichen Zeolithen, nachdem diese im Ofen desorbiert wurden, stellt man fest, dass bei gleicher Wassermenge das Temperaturmaximum geringer ist.

¹⁶ Vgl. Doktorarbeit, Andreas Hauer, Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen, S. 85

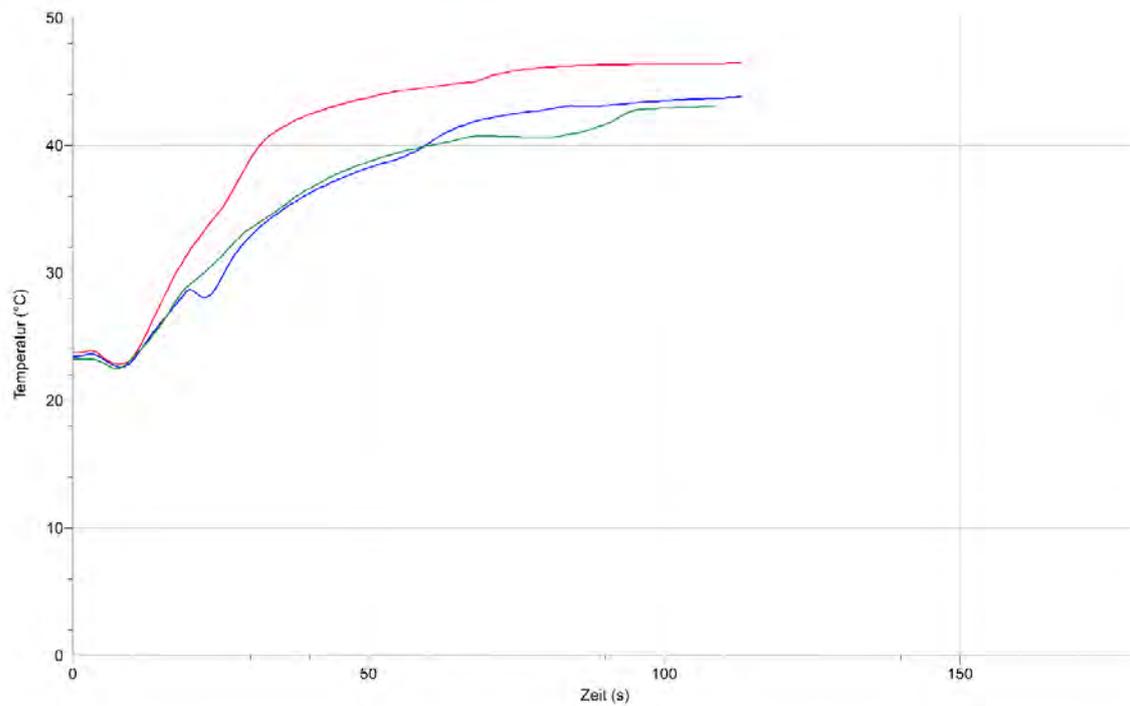


Abb. 9: Diagramm 3, Temperaturverlauf 10ml mit amorphen Zeolithen, LoggerLite

Die Abbildung macht deutlich, dass mit 10ml Wasser nun nur noch durchschnittlich 43 Grad erreicht werden.

Dies ist ein Problem, welches mit dem hydrothermalen Schock zu erklären ist.

Das Wasser, welches den Zeolithen zugeführt wird, bindet sich an die innere Oberfläche. Aufgrund der Gesteinsdichte im Inneren ändern sich die Druckverhältnisse, der Druck wird größer und das Wasser bleibt im flüssigen Zustand, auch bei hohen Temperaturen. Das führt dazu, dass sich die typische zeolithische Struktur auflöst und durch diese Umformung die Fähigkeit, Wasser zu binden, verloren geht¹⁷.

Trotz der Desorption können die Zeolithe bei einer erneuten Wasserzugabe nicht mehr so hohe Temperaturen erreichen.

Dieser Vorgang ist irreversibel, was die weitere Verwendung von Wasser im flüssigen Aggregatzustand problematisch macht.

¹⁷ Hr. Eberhard Lävemann, persönliche Information

2.3 Zweite Versuchsreihe: Versuche mit Unterdruck

2.3.1 Versuchsbeschreibung

Aufgrund des hydrothermalen Schocks bei der Zugabe von Wasser im flüssigen Aggregatzustand, war es notwendig, das Wasser zum Verdunsten zu bringen, um dieses Problem zu umgehen.

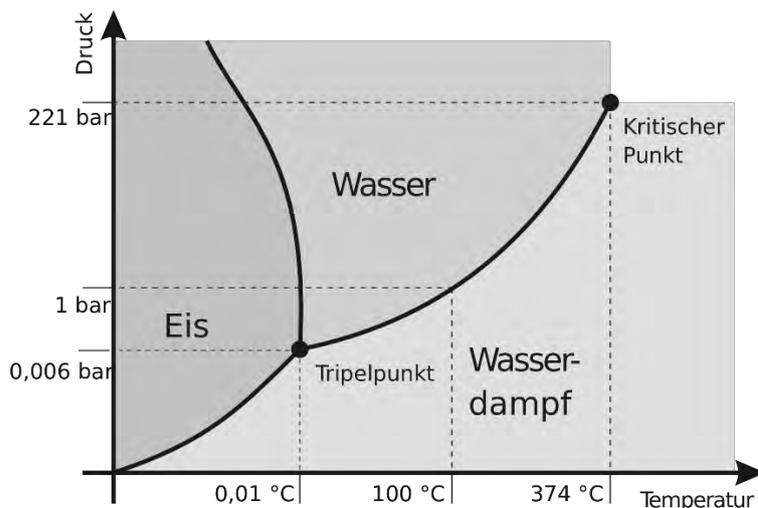


Abb. 10: Phasendiagramm Wasser

Das Phasendiagramm (Abb.10) von Wasser verdeutlicht, dass mit sinkendem Druck auch der Siedepunkt sinkt. Folglich könnte ein Lösungsvorschlag eine Druckabsenkung sein.

Hierzu durften wir im Labor von Rolf Dieter Klein, einem bekannten deutschen Ingenieur, Programmierer und Erfinder, Experimente in einer Unterdruckkammer durchführen.



Abb. 11: Unterdruckkammer



Abb. 12: Generator der Unterdruckkammer

Die Abbildung 11 zeigt die Unterdruckkammer, welche mit einem Generator (Abb. 12) betrieben wird. Diese Kammer wird mit einer Glasplatte luftdicht verschlossen. Jeder Versuch wurde dreimal durchgeführt, um mögliche Messungenauigkeiten zu vermeiden.

Zu Beginn werden 200ml Wasser mit einer Temperatur von 27 Grad in einer Schüssel in die Unterdruckkammer gestellt. Darauf setzt man ein Sieb mit 30g Zeolithen, die sich im desorbierten Zustand befinden. Die Fühler eines Thermometers werden zwischen die Zeolithe geführt, um die Temperatur bei diesen aufzuzeichnen.

2.3.2 Versuchsbeobachtung:

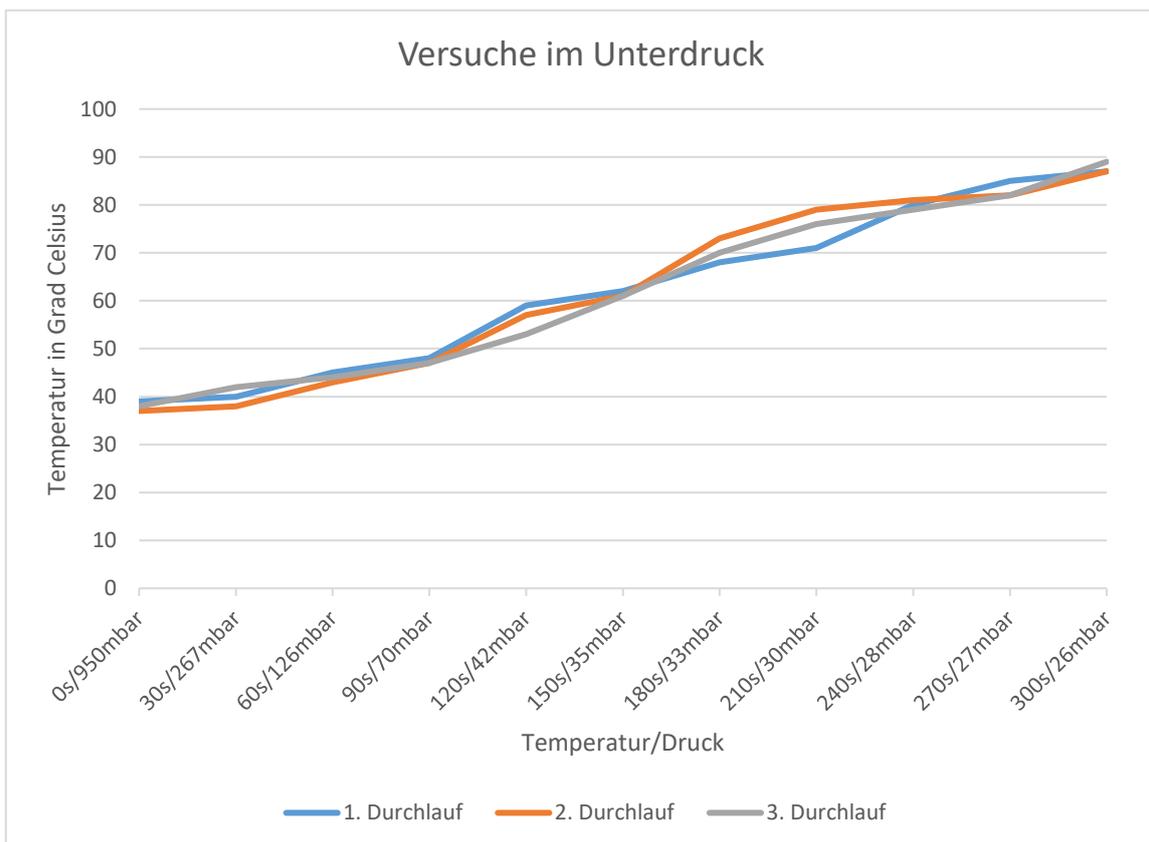


Abb.13: Versuche im Unterdruck¹⁸

¹⁸ Eigene Erstellung

Zu Beginn sind die Zeolithe bereits etwas erwärmt (38 Grad), was auf Wasserdampf der Luft zurückzuführen ist. Anfangs steigt die Temperatur nur gering, da der Druck noch nicht tief genug ist, ausreichend Wasser verdampfen zu lassen. Mit sinkendem Druck erwärmen sich die Zeolithe. Das Maximum der Temperatur liegt bei ca. 87 Grad und das erreichen die Salze bei 26 mbar nach ca. 5 Minuten. Anschließend bleibt die Temperatur vorerst konstant und fällt nach einiger Zeit wieder ab.

2.3.3 Versuchserklärung

Mit sinkendem Druck beginnt das Wasser zu verdunsten (siehe Phasendiagramm) und die Zeolithe adsorbieren den Wasserdampf. Folglich wird Wärmeenergie frei. Resultierend können wir sagen, dass es durch Unterdruck möglich ist, den Zeolithen Wasserdampf zuzuführen ohne das Wasser zu erwärmen. Somit bleiben die Zeolithe reversibel und der hydrothermale Schock wird umgangen.

2.3.4 Desorption im Unterdruck

Nun testeten wir die Desorption mithilfe von Unterdruck. Hierzu wurden adsorbierte Zeolithe in einer Schüssel in die Unterdruckkammer gegeben. Dort ließen wir sie ca. 10 Minuten bis zu einem Druckminimum von 6 mbar. Anschließend führten wir den obigen Versuch mit diesen Zeolithen erneut durch.

Zu Beobachten war ein ähnlicher Kurvenverlauf, jedoch betrug die Höchsttemperatur nur 62 Grad Celsius.

Die Desorption war möglich, da bei sinkendem Druck die Wasserteilchen aus den Zeolithen vertrieben werden. Aufgrund der reversiblen Eigenschaft ist das Zeolith wieder in der Lage, erneut Wassermoleküle an sich zu binden. Jedoch fand die Desorption nur über einen kürzeren Zeitraum statt, sodass wahrscheinlich nicht alle Wasserteilchen desorbiert werden konnten. Dennoch zeigt dies, dass auch Unterdruck eine Möglichkeit bietet, Zeolithe aufzuladen und zu entladen.

3. Übertragung auf den Alltag

Unsere Grundüberlegung war es, die Fähigkeit der Zeolithe Wärme zu erzeugen, in den Alltag einzubringen, um nachhaltig Energie zu sparen.

Dafür wollten wir eine Brotzeitbox für Schüler und Studenten entwickeln, die es möglich macht, Speisen unterwegs ohne Strom, sondern nur durch Zeolithwärme, zu erwärmen.

Die erste Idee war eine Box mit doppeltem Boden zu entwickeln. Darin sollten sich Zeolithe befinden, welche durch Wasserzugabe erwärmt werden sollten. Dabei sollte die innere Schale wärmeleitend und die äußere isolierend sein.

3.1 Probleme bei der Umsetzung

3.1.1 Der hydrothermale Schock

Jedoch stießen wir bei unseren Arbeiten auf das Problem des hydrothermalen Schocks. Dies wollten wir jedoch folgendermaßen umgehen. Die Ergebnisse des Versuchs 2 brachten uns auf die Idee, die Zeolithe von dem Wasser thermisch zu isolieren, sodass das flüssige Wasser nicht in Verbindung mit den Salzen kommen kann. Dies wäre durch einen zusätzlichen dritten Boden möglich, der kleine Löcher in der Decke aufweist, um den Wasserdampf im weiteren Verlauf durchzulassen. Durch eine Vakuumpumpe von außen soll der Druck um das Wasser verringert werden, um es zum Verdunsten zu bringen. Der aufsteigende Wasserdampf wird von den darüber gelagerten Zeolithen adsorbiert. Die freigegebene Wärmeenergie soll nun an die Speisen weitergeleitet werden.

Jedoch reichen einfache Vakuumpumpen nicht aus, um den Druck so weit zu verringern, dass Wasser zum Verdunsten gebracht wird. Dadurch wird die Box weniger alltagstauglich und verliert ihre Grundidee. Auch andere Möglichkeiten, um Wasserdampf zuzuführen, wie beispielsweise Wasserdampfstrahler oder Luftbefeuchter können noch nicht praktisch genug angepasst werden.

3.1.2 Gewicht

Doch auf das größte Problem stießen wir, als wir die Masse der benötigten Zeolithe berechnen wollten.

Dabei spielen zwei Formeln eine wichtige Rolle¹⁹.

Die klassische Formel zu Berechnung der Energie, die benötigt wird, um eine bestimmte Masse zu erwärmen, sieht folgendermaßen aus:

$$E = m \times c \times \Delta T$$

$$[E = m \times c \times \Delta T] = J$$

$$[m] = kg$$

$$[\Delta T] = K$$

$$[c] = \frac{m^2}{s^2 \times K}$$

m = Masse der zu erwärmenden Speise. Eine normale Mahlzeit wiegt durchschnittlich 500 Gramm

c = spezifische Wärmekapazität der Speisen. Als Kapazitätsgröße wird Wasser verwendet, da es der Hauptbestandteil der meisten Lebensmittel ist und außerdem eine hohe Kapazität aufweist, sodass die Menge an Zeolithen sicher reicht, um eine Mahlzeit zu erwärmen, c von Wasser beträgt $4190 \frac{m^2}{s^2 \times K}$

ΔT = Temperaturänderung. Hier soll sie 40 Grad, bzw. 40 Kelvin betragen. Da nur der Temperaturunterschied gemessen wird, spielt die Einheit Kelvin oder Grad keine Rolle.

$$E = 0,5kg \times 4190J/(K \times kg) \times 40K$$

$$E = 83,8 kJ$$

¹⁹ Formeln dargelegt von Johannes Krämer

Die Formel, um die Energie zu berechnen, die eine bestimmte Masse an Zeolithen bereitstellt, lautet:

$$Q = m \times c_b \times \Delta h_v \times \Delta h_{v_b}$$

$$[m] = kg$$

$$[c_b] = \frac{kg_Wasser}{kg_Zeolith}$$

$$[\Delta h_v] = \frac{kJ}{kg_Wasser}$$

m = Masse der Zeolithe

c_b = Beladungszustand. Je nachdem, wie gut die Zeolithe desorbiert wurden. Der Wert liegt normalerweise zwischen 0 und 0,25. In unserem Fall sind es ca. 0,1.

Δh_v = Verdampfungsenergie von Wasser, welche 2,5 kJ/ kg beträgt.

Δh_{v_b} = Faktor der Bindungsenergie, beträgt 1,3 und ist einheitenlos

Q = Wärmeenergie, sie beträgt 83, 8 kJ (siehe obige Berechnung)

$$\rightarrow m = \frac{Q}{c_b \times \Delta h_v \times \Delta h_{v_b}}$$

$$\rightarrow m = \frac{83,8kJ}{0,1kg/kg \times 2,5kJ/kg \times 1,3}$$

$$m = 257,8kg$$

Um eine Mahlzeit zu erwärmen, wird folglich eine Masse von 257,8kg Zeolithen benötigt, wenn man Wärmeverlust nicht miteinbezieht.

Folglich ist unsere Dose leider viel zu schwer, um mobil zu sein.

Δh_v und Δh_{v_b} sind Konstanten und können folglich nicht verändert werden. Stattdessen müsste der Beladungszustand vergrößert werden, was uns im Ofen nicht möglich war und zugleich kostspieliger.

Die aufzubringende Energie und damit die Masse der Zeolithe würden sinken, wenn die Speisen einerseits weniger Wasser enthalten würden und andererseits leichter wären.

4. Fazit

Zeolithe sind durchaus ein Wundermaterial, weil sie Wärme über einen langen Zeitraum beinahe verlustfrei speichern können. Da es sich dabei um nachwachsende Rohstoffe handelt, die auch im Labor beliebig synthetisch hergestellt werden können, bilden sie eine zukunftsorientierte, nachhaltige Energiealternative.

Die Grundidee einer portablen Brotzeitbox zum Erwärmen von Mahlzeiten lässt sich leider nicht angemessen realisieren, sodass man jedem Schüler eine Zeolithbrotzeitbox für die Mittagspause mitgeben könnte.

Eine andere Möglichkeit, Zeolithe zukunftsorientiert einzusetzen, ist die immobile Variante. Dabei könnte eine kühlschrankähnliche Box an einem Standort fest angebracht werden. Der Aufbau ähnelt dem der Brotzeitbox, sprich doppelte Wände. Die Menge der Zeolithe könnte beliebig mit den obigen Formeln ausgerechnet werden, wobei das Gewicht der Zeolithe aufgrund des immobilen Ortes keine Rolle spielt. Allerdings müsste man das Wasser entweder erhitzen oder den Druck vermindern, um Wasserdampf zu erlangen, sodass die aufzuwendende Energie aufgrund des geringen Wirkungsgrades nur noch größer wäre, anstatt Energie zu sparen. Daraus ergibt sich, dass eine der beiden Möglichkeiten, Wasserdampf zu erlangen schon gegeben sein muss, um den nachwachsenden Rohstoff sinnvoll zu nutzen.

Im Weltall herrscht starker Unterdruck bis Vakuum. Es wäre also theoretisch möglich, eine Box bestehend aus drei Unterböden dort zu stationieren. Die innerste Box muss dabei druckdicht sein, da sich in ihr das Essen bzw. der zu erwärmende Gegenstand befindet. Die mittlere Box, die um die innere Box reicht, ist dagegen nicht mehr druckdicht. In ihr befinden sich Zeolithe, die an Wärmetauscher (Rekuperatoren) befestigt sind. Nach außen hat die Box kleine Löcher, sodass Wasserdampf an die Zeolithe gelangen kann. Die äußerste Box, die ebenfalls druckdurchlässig ist, beinhaltet Wasser, das durch den Unterdruck sofort gasförmig wird. Nach dem Vorgang der Erwärmung, muss diese Box sofort ins Innere geholt werden, sodass die dritte Box von den restlichen Boxen getrennt ist,

damit das Wasser, welches aufgrund seines Energieverlusts (Energieabgabe an die Zeolithe) im gefrorenen Zustand vorliegt, die Zeolithe nicht abkühlen kann. Auch durch thermische Dämmung kann die Wärme der Zeolithe erhalten bleiben.

Ein weiterer Vorteil der Box im Weltall, bildet die Möglichkeit die Zeolithe zu desorbieren, indem man die mittlere Box mit den adsorbierten Zeolithen wieder dem Unterdruck / Vakuum aussetzt (Siehe 2.3.4). So würden die Zeolithe wieder ohne Energieaufwand desorbiert werden.

Uns ist es leider nicht gelungen ein marktfertiges Produkt zu entwickeln, aufgrund der nichtvorhersehbaren Probleme, die sich im Laufe der Arbeit herausstellten. Jedoch hoffen wir, dass Zeolithe dennoch mehr im Alltag integriert werden und in der Zukunft mehr Beachtung bekommen, da wir nun erkannt haben wie nützlich diese Minerale sein können.

Vielleicht hilft unsere Idee professionellen Unternehmen und der Forschung sich mehr mit Zeolithen zu befassen, sodass hoffentlich eines Tages jeder im Alltag damit Energie sparen kann.

5. Danksagung

Im Laufe unserer Seminararbeit durften wir viele freundliche Ratgeber kennenlernen und um Hilfe bitten. Wir sind sehr froh, so eine großzügige Unterstützung erhalten zu haben und danken allen, die uns mit ihren Ratschlägen weitergebracht haben. Ein großes Dankeschön gilt vor allem ...

- Herrn Dipl. – Ing. Eberhard Lävemann vom ZAE München, der uns in Telefongesprächen viele Informationen bereitstellte und uns auch Zeolithe für unsere Versuche zukommen ließ.
- Herrn Johannes Krämer, Projektleiter am ZAE, der uns ebenfalls viele Fragen beantwortete
- Frau Dr. Claudia Arnold von der Chemie – Beratung, für ihre ausführlichen Beantwortungen unserer Fragen
- Herrn Rolf Dieter Klein, in dessen Labor wir mit der Unterdruckkammer Versuche durchführen durften
- Herrn Heinz Durner, der uns die obigen Kontakte vermittelte, sowie uns die Zeolithe vorstellte
- Herrn Rainer Hofmann, für die Bereitstellung der Versuchsutensilien
- Und zuletzt Herrn Dr. Thomas Grillenbeck, unserem W-Seminar-Leiter, der uns mit Rat und Tat zur Seite stand und uns mit kreativen Ideen unterstützte.

6. Quellenverzeichnis

Literaturquellen:

- Energiespeicher, Springer Vieweg, 2014
- Doktorarbeit, Andreas Hauer: Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen
- Doktorarbeit, Johann Georg v. Storch: Materialwissenschaftliche Untersuchungen an zeolithischen Adsorbentien für den Einsatz in offenen Sorptionssystemen zur Wärmespeicherung
- Anna Malsy, Nicola Doebelin: "Zeolithe – Entstehung und Vorkommen, Fallbeispiel Tschernobyl", 2004

Persönliche Quellen:

Kommunikation mit Hr. Lävemann, Hr. Krämer, Heinz Durner, Rolf Dieter Klein, Fr. Dr. Arnold und Dr. Thomas Grillenbeck (W-Seminar Leiter)

Internetquellen

https://de.wikipedia.org/wiki/Zeolithe_%28Stoffgruppe%29

<http://www.arnold-chemie.de/zeolithe/was-sind-zeolithe-die-grundlagen/>

http://www.chemie.de/lexikon/Zeolithe_%28Stoffgruppe%29.html

https://de.wikipedia.org/wiki/Zeolith_A

<http://www.doebelin.org/nic/tools/zeo/geo-schueler.pdf>

7. Abbildungsverzeichnis:

Abb. 1: Zeolith A

(<http://www.arnold-chemie.de/wp2016/wp-content/uploads/2015/02/zeolith-a.gif>)

Abb. 2: Zeolith X

(<http://www.arnold-chemie.de/wp2016/wp-content/uploads/2015/02/zeolith-x.gif>)

Abb. 3: Sodalithkäfig Zeolith A

(https://de.wikipedia.org/wiki/Zeolith_A#/media/File:Sodalit-Cage.png)

Abb. 4: Der alpha-Käfig

(https://de.wikipedia.org/wiki/Zeolith_A#/media/File:ZeolithA-Struktur-alphaCage.png)

Abb. 5: Desorption

(Doktorarbeit Johann Georg Christoph Storch: Materialwissenschaftliche Untersuchungen an zeolithischen Adsorbentien für den Einsatz in offenen Sorptionssystemen zur Wärmespeicherung)

Abb. 6: Diagramm 1, Eigene Aufnahme mit LoggerLite

Abb. 7: Diagramm 2, Eigene Aufnahme mit LoggerLite

Abb. 8: Integrale Adsorptionenthalpie

(Doktorarbeit von Andreas Hauer, Beurteilung fester Adsorbentien in offenen Sorptionssystemen für energetische Anwendungen)

Abb. 9: Diagramm 3: Eigene Aufnahme mit LoggerLite

Abb. 10: Phasendiagramm Wasser

(<https://de.wikipedia.org/wiki/Phasendiagramm>)

Abb. 11: Unterdruckkammer: Eigene Aufnahme

Abb. 12: Generator: Eigene Aufnahme

Abb. 13: Versuche im Unterdruck, eigene Erstellung



Ignaz-Günther-Gymnasium

Seminararbeit

Erklärung der eigenständigen Erstellung und Aufgabenverteilung

Hiermit erklären wir, dass wir die vorliegende Arbeit nur in gemeinsamer Zusammenarbeit, selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Insbesondere versichern wir, dass wir alle wörtlichen und sinngemäßen Übernahmen aus anderen Werken als solche kenntlich gemacht haben.

Ort, Datum

Unterschrift der Verfasserin