



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna | Austria



## Diplomarbeit

# Optimierung und Anwendung einer Makro- Thermowaage

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs  
(Dipl.-Ing. oder DI), eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und  
Betriebswissenschaften, von

**Florian RESCHENHOFER**

Mat.Nr.: 01127970 (E 066 473)

Lerchenfelder Gürtel 34/11, 1070 Wien

unter der Leitung von

**Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek**

(E166 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften)

**Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Jordan**

(E166 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften)

Wien, März 2021

---

Diese Arbeit wurde von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG) im Rahmen der Projekte SolidHeat Pressure (#853593), SolidHeat Kinetics (#848876) und Waste2Storage (#865100) unterstützt.

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

### *Eidesstattliche Erklärung*

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

---

*Stadt und Datum*

---

*Unterschrift*

# Acknowledgements

I would like to especially thank my thesis adviser Christian Jordan for his guidance, help and constant support during the whole research work. Without his advice and technical knowledge, I would not have been able to complete the work in the form I did.

Furthermore, I would like to thank my supervisor Michael Harasek. He is doing a great job for all the people in the working group. Without his commitment it would not have been possible to write this paper.

I would also like to thank all the members of the institute who have supported me in any way. Especially to the working group around Franz Winter, who provided me with a workspace in their laboratory.

A great thank you goes to my family, my parents and my brother, who have always supported me throughout my studies and also to all my friends and study colleagues for the great time.

Finally, I would like to thank the person who is always by my side and has always supported me in all my decisions, my partner in life and girlfriend Magdalena.



# Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein Konzept für eine Makro-Thermowaage zu optimieren und anhand von Partikelschüttungsreaktionen die neuen Möglichkeiten der Analyse und Charakterisierung dieser sowie eine geeignete Auswertung der Messergebnisse zu zeigen. Die neue Thermowaage soll mit Probenmengen von mehr als 100 g und einer Zwangsdurchströmung der Probe arbeiten können.

Die Grundlage bietet ein bereits an der Technischen Universität Wien entwickeltes Konzept, das durch Verbesserungen im Aufbau, der Datenerfassung und -übertragung, der Isolierung sowie Abdichtung des Reaktors optimiert werden soll. Mit einem neuen Ofen zur Beheizung und der Möglichkeit, mit Relativdrücken bis 7 bar zu arbeiten, soll das neue System eine noch breitere Möglichkeit an Analyseoptionen bieten.

Zunächst werden bereits bestehende Konzepte und Modelle für Makro-Thermowaagen von anderen Forschungsgruppen vorgestellt und Parallelen sowie Unterschiede zu dem neuen Aufbau diskutiert.

Anschließend wird das neue System detailliert beschrieben. Die verwendeten Materialien werden auf Vor- und Nachteile sowie den maximal möglichen Betriebsbedingungen untersucht und ebenso alternative Bauteile vorgeschlagen. Weiters wird das Konzept der kabellosen Datenübertragung, die mit Mikrocontrollern realisiert wird, erklärt und zudem Software und Quellcodes zur Speicherung und Auswertung jener Daten geliefert.

Außerdem wird auf eigens für diese Anlage entwickelten Korrekturformeln und Möglichkeiten zur Datenanalyse näher eingegangen und dies anhand von Schüttungsreaktionen mit Calciumoxalat Monohydrat demonstriert. In diesem Zusammenhang wird auch kurz die Möglichkeit zur Untersuchung von thermochemischen Energiespeichersystemen angeschnitten und eine nähere Betrachtung dieser alternativen Speicherform vorgenommen.

Zuletzt werden mögliche Fehlerquellen und Messungenauigkeiten im System analysiert und weitere Verbesserungen für erneute Optimierungen vorgeschlagen.

# Abstract

The aim of this work is to optimize a concept for a macro-thermobalance and to show the new possibilities of analysis and characterization as well as the correct evaluation of the measurement results based on bulk reactions. The new thermobalance should work with sample quantities of up to 100 g and a forced flow through the sample.

The basis is a concept, which was already developed at the TU Wien. This concept should be optimized through improvements in the structure, data acquisition and transmission, insulation and sealing of the reactor. With a new furnace for heating and the possibility of working with relative pressures up to 7 bar, the new system should offer an even broader range of analysis options.

First, concepts and models for existing macro-thermobalances by other research groups are presented and parallels and differences to the structure are discussed.

The new system is then described in detail. The materials which are used are examined for advantages and disadvantages as well as the maximum possible operating conditions. Alternative components are also proposed. Furthermore, the concept of wireless data transmission, which is implemented with microcontrollers, is explained and software and source codes for storing and evaluating this data are also supplied.

In addition, correction formulas for this system are discussed in more detail. This will be demonstrated using bulk reactions with calcium oxalate monohydrate. In this context, the possibility of investigating thermochemical energy storage systems is briefly mentioned and this alternative form of storage is examined more closely.

Finally, possible sources of error and measurement inaccuracies in the system are analysed and further improvements are proposed for new optimizations.

# Inhaltsverzeichnis

Acknowledgements .....	i
Kurzfassung.....	ii
Abstract .....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	iv
1 Einleitung.....	1
1.1 Ziel der Arbeit .....	1
1.2 Thermogravimetrische Analyse.....	1
1.3 Thermochemische Energiespeicherung.....	3
1.3.1 Anwendungen.....	3
2 Grundlagen.....	5
2.1 Makro-TGA-Stand der Technik .....	5
2.2 Das neue Konzept.....	9
3 Materialien und Methoden.....	13
3.1 Sensoren und Zubehör .....	13
3.1.1 Sensoren .....	13
3.1.2 Volumenstrom- und Druckregler .....	18
3.2 Befeuchter.....	20
3.3 Massenbestimmung und Aufhängung der Probenbehälter (Reaktoren).....	21
3.4 Der Reaktor.....	23
3.4.1 Einsparung von Gewindeteilen zur Senkung von möglichen Leckagen.....	24
3.4.2 Ausblick Reaktor.....	27
3.5 Datenaufzeichnung .....	28
3.6 Mechanische Entkopplung .....	31
4 Auswertung und Ergebnisse.....	33
4.1 Umrechnung von relative in absolute Feuchte .....	33
4.1.1 Numerische Integration .....	35

4.2	Korrektur der Massekurve .....	36
4.2.1	Einfluss durch Temperaturänderung .....	37
4.2.2	Waagendrift und Außeneinflüsse .....	42
4.3	Calciumoxalat Monohydrat .....	44
4.3.1	Thermische Zersetzung von Calciumoxalat Monohydrat .....	44
4.3.2	Hydratisierung von thermisch zersetztem Calciumoxalat.....	52
4.3.3	Veränderung der Reaktionsbedingungen .....	57
5	Resümee und Ausblick .....	66
5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	66
5.2	Fehleranalyse und Verbesserungsvorschläge .....	67
6	Abbildungsverzeichnis.....	70
7	Tabellenverzeichnis .....	72
8	Literaturverzeichnis .....	74
	Anhang .....	78

# 1 Einleitung

## 1.1 Ziel der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Optimierung einer Makro-Thermowaage (Makro-TGA) und die Demonstration von Anwendungsmöglichkeiten für dieses thermische Analyseverfahren. Im Zuge der Projekte „SolidHeat Pressure“<sup>1</sup>, „SolidHeat Kinetics“<sup>2</sup> und „Waste2Storage“<sup>3</sup> werden unter anderem thermochemische Energiespeicher und damit zusammenhängend auch die Thermogravimetrische-Analyse (TGA) untersucht. Dabei wurde bereits ein Prototyp einer Makro-TGA entwickelt und getestet. Im Rahmen meiner Bachelorarbeit habe ich bereits mit dieser Makro-TGA Messung durchgeführt und Daten ausgewertet [1]. Auf der Grundlage dieses Konzeptes wurde eine neue und verbesserte Anlage entworfen und aufgebaut. In dieser Arbeit soll der Aufbau der neuen Makro-TGA näher erläutert werden, die verwendeten Materialien auf Vor- und Nachteile abgewogen und schlussendlich die korrekte Auswertung der Messdaten demonstriert sowie die Anwendung für thermochemische Systeme vorgestellt werden.

## 1.2 Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische-Analyse (TGA) oder Thermogravimetrie (TG) ist eine thermoanalytische Methode, bei der die Masseänderung einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit gemessen wird, sowie Informationen über die thermische Stabilität und Zusammensetzung der Probe geliefert werden [2]. Dabei wird die Probe in einem Ofen erhitzt und die Masseänderung in einer kontrollierten Gasatmosphäre (inert oder reaktiv) mithilfe einer Präzisionswaage aufgezeichnet. Die Masseänderung kann dabei durch unterschiedliche Ursachen ausgelöst werden. Die Probe kann beispielsweise verdampfen (physikalischer Prozess), bei Zersetzung flüchtige Bestandteile an die Umgebung abgeben oder bei Oxidationsprozessen flüchtige Bestandteile aus der Umgebung aufnehmen (chemische Reaktion).

---

<sup>1</sup> Unterstützt von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), Projektnummer: 853593

<sup>2</sup> Unterstützt von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), Projektnummer: 848876

<sup>3</sup> Unterstützt von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG), Projektnummer: 865100

Die Thermogravimetrie etablierte sich am Beginn des 20. Jahrhunderts durch brauchbare Konstruktionen von Walther Nernst und Ernst H. Riesenfeld (1904) sowie dem Japaner Kotaro Honda (1915) [3]. Heute wird die Thermogravimetrie insbesondere in der polymerverarbeitenden Industrie, zunehmend in der Qualitätskontrolle und -sicherung von Rohmaterialien, in der Schadensanalyse von Bauteilen, aber auch als Analysemethode für das europäische Arzneibuch verwendet [4], [5].

In der Brennstoffanalyse kann eine TGA zur Bestimmung der flüchtigen Bestandteile (Wasser- und Aschegehalt) genutzt werden, indem die Änderung der Probenmasse in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit in unterschiedlichen Atmosphären ausgewertet wird.

Auch im Bereich der Grobkeramik kann die TGA zum Einsatz kommen. Sei es, um das Rohstoffverhalten beim Brand im Labormaßstab zu untersuchen oder aber auch zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung [6]. Bei neuen Konzepten zur Aufbereitung von Sekundärrohstoffen in der Bau- und Keramikindustrie spielt die TGA bei der Untersuchung der Kompositmaterialien unter Temperatureinfluss eine große Rolle [7].

Bei Sintervorgängen, in denen ein Werkstoff unter erhöhtem Druck erhitzt wird, jedoch unterhalb der Schmelztemperatur bleibt, um verändert zu werden, dienen Thermogravimetrische-Analysen als Verfahren zur Qualitätssicherung [8].

Im Zuge des Projektes „Waste2Storage“ wurde auch Flugasche von unter anderem Müllverbrennungsanlagen thermogravimetrisch analysiert und als potenzielles thermochemisches Energiespeicherungsmaterial untersucht [9].

Nicht zuletzt eignet sich eine TGA auch zur Untersuchung von Systemen für die thermochemische Energiespeicherung.

Die meisten kommerziell erhältlichen Thermowaagen arbeiten mit sehr geringen Probenmengen (< 1 g). Für bestimmte Untersuchungsmethoden ist man durch diese geringen Mengen allerdings limitiert (z. B.: bei der Untersuchung des Wärme- und Stoffübergangs für den thermischen Abbau während der thermochemischen Umwandlung von großen Biomasseteilchen). Dieses Problem wird unter anderem von G. Guo und A. Fernandez in ihren Arbeiten zur Untersuchung des thermischen Abbaus von Tabak sowie der Vergasung von Lignocellulose-Abfällen behandelt (vgl. [10], [11]). In solchen Fällen bietet sich die Untersuchung mit einer Makro-TGA an. Diese gewährleistet die Analyse von größeren Probenmengen (1-200 g) und dadurch eine noch breitere Fülle an Untersuchungsmethoden.

Vor allem bei Proben mit heterogener Zusammensetzung, sehr großen Partikeln oder geringen Schüttdichten, bei denen eine herkömmliche TGA aufgrund der geringen Probenmengen limitiert ist, bieten sich solche makroskopischen Untersuchungsmethoden an. Des Weiteren bietet eine Makro-TGA eine Erweiterung der Versuchsparameter, vor allem was die Untersuchung unter erhöhtem Druck betrifft. Bei den oben genannten Beispielen und Industriezweigen, sei es Ziegel-, Metall-, Brennstoff- oder Energieindustrie, würde die Untersuchungsmethode mit einer Makro-TGA mit Sicherheit eine sinnvolle und hilfreiche Anwendung finden.

Weiters kann auch, sofern eine Zwangsdurchströmung der Probe gewährleistet ist, die Reaktion durch eine größere Schüttung sehr genau beobachtet werden und hinsichtlich Ihrer Reaktionskinetik und Eigenschaften analysiert werden. Vor allem bei der Untersuchung von thermochemischen Systemen kann diese Methode neue und hilfreiche Erkenntnisse bringen.

### 1.3 Thermochemische Energiespeicherung

Die thermochemische Energiespeicherung stellt eine relativ neue Form der Speicherung von Wärmeenergie dar. Das Grundprinzip bei dieser Art der Wärmespeicherung beruht auf der Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme) von reversiblen Reaktionen [12].



Energie in Form von Wärme wird einem Stoff A zugeführt und dieser zerfällt in die Komponenten B und C. Werden B und C wieder zusammengeführt, so entsteht der Stoff A und die zuvor zugeführte Wärme wird freigesetzt (siehe Gl. (1)). Viele dieser thermochemischen Speichersysteme haben sehr hohe Energiedichten, was bedeutet, dass große Mengen an Energie in kleinen Volumina gespeichert werden können. Ein weiterer großer Vorteil besteht darin, dass die Wärme als chemisches Potential gespeichert wird und während der Lagerung nicht verloren geht. Dies ermöglicht eine Langzeitspeicherung ohne teure Isolierung oder Verluste, solange man die Stoffe B und C getrennt voneinander lagern kann.

#### 1.3.1 Anwendungen

Um die Möglichkeit für die thermochemische Energiespeicherung eines Systems zu überprüfen bzw. zu untersuchen, bieten sich thermogravimetrische Analysen an.

Ein gutes Beispiel für so ein System wäre die De- und Rehydratisierung von Borsäure [13] oder Calciumoxalat [14]. Beide Reaktionsmodelle wurden an der Technischen Universität Wien bereits untersucht. Der Vorteil bei diesen Reaktionen ist, dass durch die Zufuhr von Wärme Wasser abgespalten wird, welches relativ einfach mit trockener Luft oder Stickstoff aufgenommen und entfernt werden kann. Solange der Stoff anschließend trocken gelagert wird, kann die Energie gespeichert werden.

Mithilfe einer TGA können die De- und Rehydratisierungsreaktionen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken charakterisiert werden. Im Fall von Calciumoxalat Monohydrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) zeigt die thermische Analyse, dass die Lade- und Entladetemperaturen mit dem Partialdruck der reaktiven Gaskomponente verändert werden können. Dieses Phänomen wurde an Technischen Universität Wien bereits untersucht und publiziert, vgl. [14]. Die Ladungsreaktion ist bei höheren Temperaturen schneller, während die Reaktionsgeschwindigkeit der Entladung bei niedrigeren Temperaturen höher ist. Dennoch sind beide Reaktionswege auf unterschiedlichen Temperaturniveaus zugänglich. Dabei wird auch der wirtschaftliche Vorteil der Implementierung von TCES-Zyklen in das Energiemanagement deutlich. So wurde durch mehrere wirtschaftliche Machbarkeitsstudien gezeigt, dass z. B. mit der Abwärme der Lenzing AG die komplette Fernwärme für die österreichische Stadt Salzburg geliefert werden könnte [14].



## 2 Grundlagen

### 2.1 Makro-TGA-Stand der Technik

Die Auswahl an kommerziell erhältlichen Makro-Thermowaagen ist derzeit noch überschaubar. Ein Beispiel wäre die LECO TGA 701 [15]. Je nach Ausführung bietet diese TGA die Möglichkeit, 19 oder 38 Proben simultan zu untersuchen. Mit Einwaagen von 1-5 g befindet Sie sich allerdings eher im unteren Bereich der Probenmenge.

Rechercharbeiten zeigten, dass einige Prototypen von Makro-Thermowaagen bereits publiziert und erfolgreiche Messungen damit durchgeführt wurden.

In einer Arbeit von Thossaporn Onsree wurde das Pyrolyseverhalten und die Kinetik von Maispellets und Eukalyptus-Hackschnitzel in einer Makro-TGA untersucht [16]. Die verwendete Anlage bestand im Wesentlichen aus einem kundenspezifisch konstruierten Reaktor, der von außen beheizt wurde (Abbildung 1).

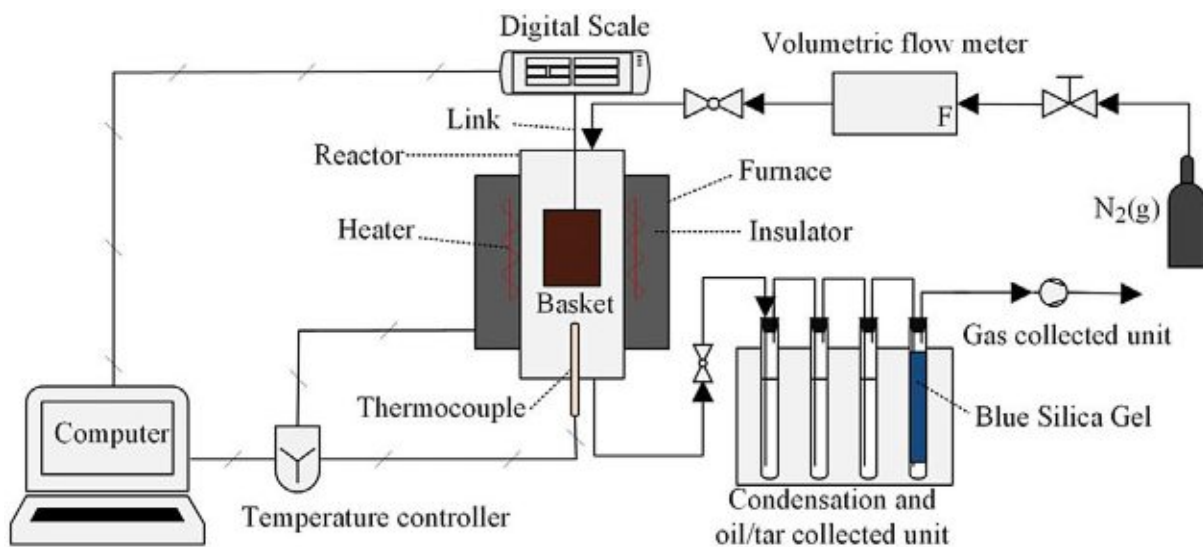
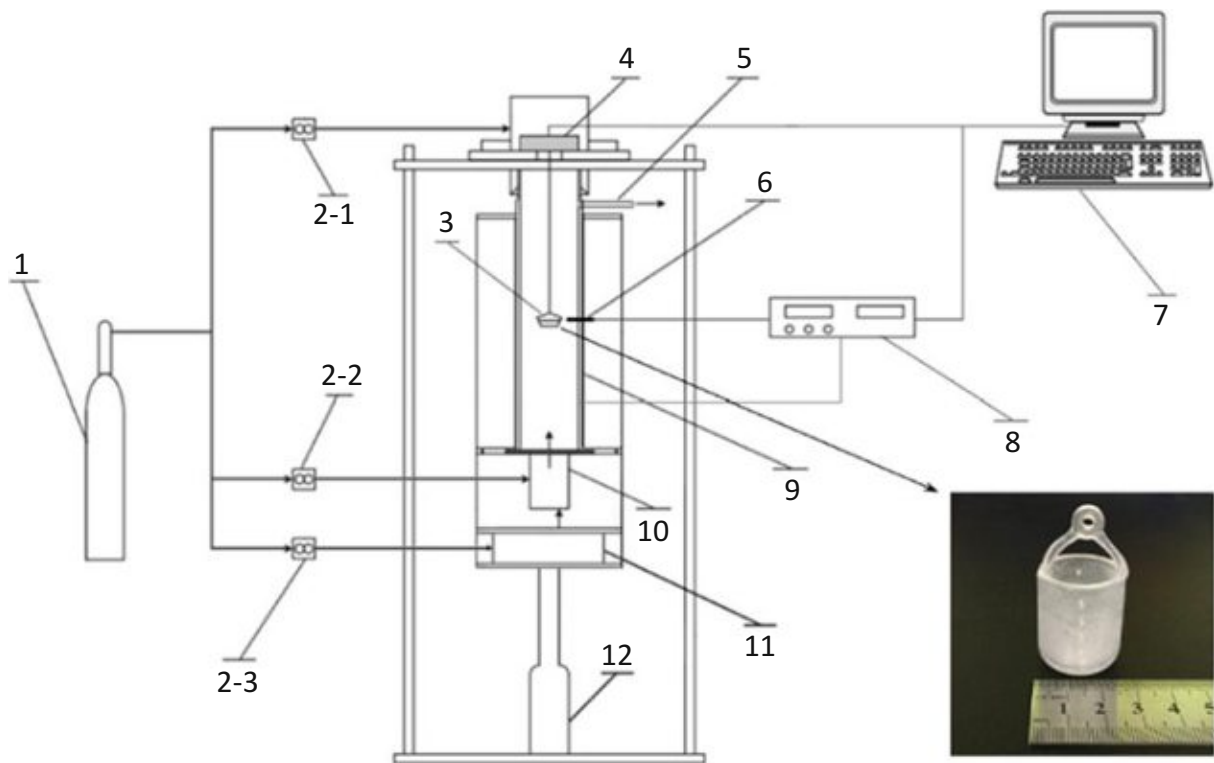


Abbildung 1: Schema des Makro-TGA Versuchsaufbaus von Onsree [16]

Bei diesen Versuchen wurde eine Probe mit einer Masse von etwa  $40 \pm 1,0$  g in dem Korb platziert. Es wurde reines Stickstoffgas als Trägergas mit einer Durchflussrate von 5 l/min verwendet und 30 min gespült, bevor das Heizprogramm gestartet wurde. Das Trägergas wurde anschließend mit drei verschiedenen Heizraten von Raumtemperatur auf 800 °C erhitzt (5, 10 und 15 °C/min). Die Masse und die Trägergastemperatur wurden mit einer Abtastrate von 0,5 s gesammelt. Wiederholte Experimente zeigten, dass die Makro-TGA-Daten eine gute Reproduzierbarkeit für alle Proben hatten.

Eine ähnliche Anlage wurde von Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC entwickelt, um das thermische Abbauverhalten von Tabakpartikeln zu untersuchen [10]. Probenmengen zwischen 0,1-10 g können in dieser Apparatur analysiert werden (Abbildung 2).



1. Compressed gas; 2. Mass flowmeter; 3. Crucible; 4. High -precision electronic balance; 5. Outlet; 6. Thermocouple thermometer; 7. Data collector; 8. Temperature controller; 9. Tubular furnace; 10. Gas mixer; 11. Saturated steam generator; 12. Hydraulic lifter.

Abbildung 2: Schema der Makro-TGA des Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC [10]

Bei diesen Experimenten wurden der geschnittene Tabak bzw. das Tabakpulver in einem Quarzriegel auf 900 °C erhitzt (Heizraten von 5, 10 und 20 K/min). Als Trägergas wurde reiner Stickstoff verwendet.

Ein leicht veränderter Ansatz wurde von Hong Nam Nguyen und Laurent Van De Steene verwendet, um das thermische Verhalten von Holzrückständen in einer sauerstoffreduzierten Umgebung zu untersuchen [17]. Die Waage wurde bei diesem Aufbau unter der Probe platziert und nicht darüber (Abbildung 3). Ein ähnliches System wurde von S. Septien für die Dampfvergasung von Holzkohle aus Hackschnitzeln publiziert [18].

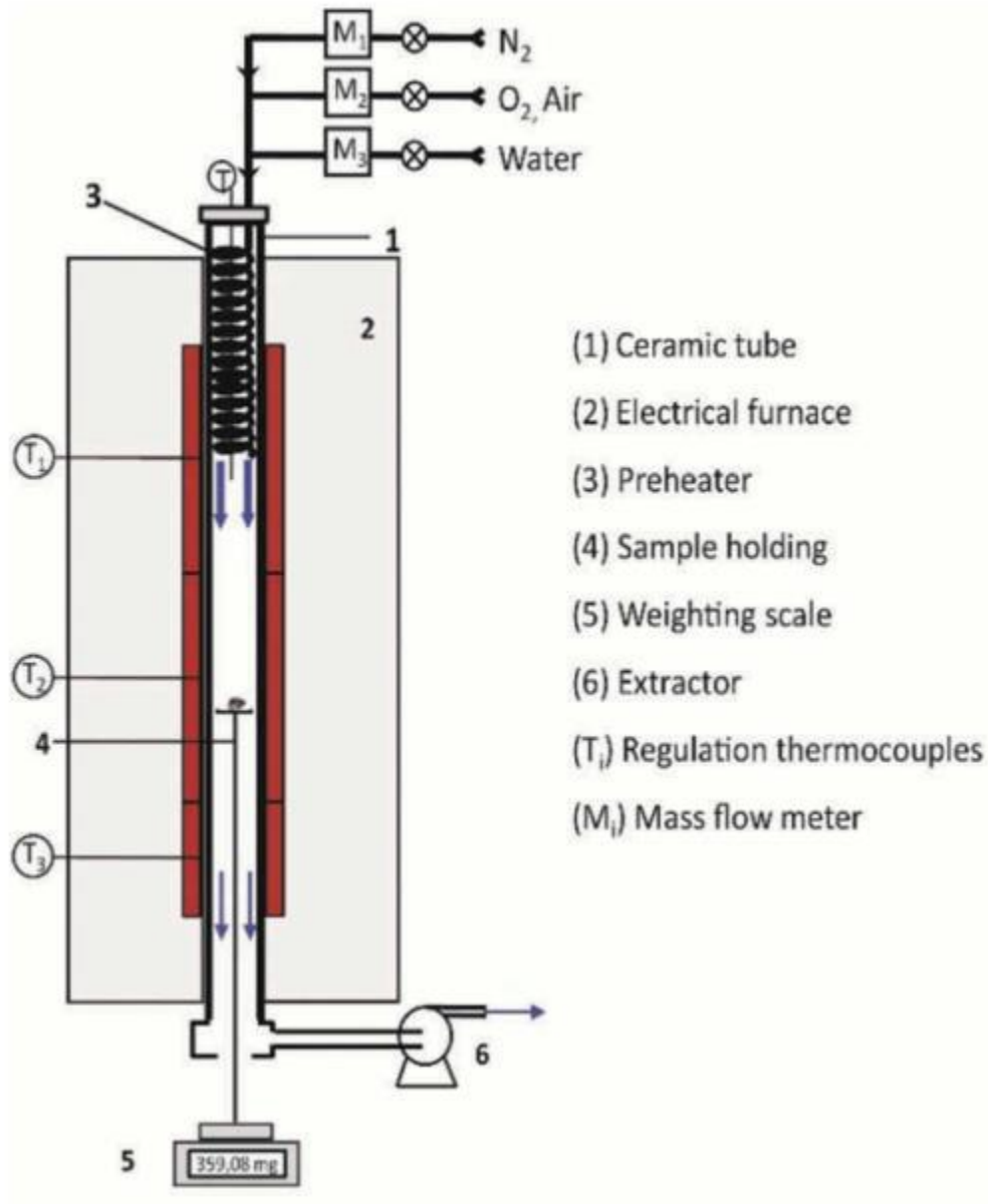


Abbildung 3: Makro-TGA System von Nguyen und Steene [17]

Sowohl bei Nguyen und Steene ( $2 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ ) als auch bei Septien ( $4 \text{ g}$ ) wurden vergleichsweise geringe Probenmengen verwendet. Trotzdem ist die Herangehensweise bei diesen Ausführungen durchaus interessant.

Mit größeren Probenmengen wird bei der Anlage der Firma Höker KFT (Hungary) gearbeitet. Im Auftrag der SINTEF Energy Research wurde eine Makro-TGA entwickelt, um Biomassebrennstoffe zu untersuchen [19]. Dabei können Proben bis zu  $200 \text{ g}$  charakterisiert werden. Der Aufbau ist ähnlich zu den ersten beiden, da die Probe in einem Korb an einer Waage befestigt und von außen beheizt wird.

Weitere ähnliche Systeme werden beispielsweise bei der nicht isothermen Trocknung von Bioabfällen [20], der dampfunterstützten Vergasung von Lignocellulose-Abfällen [11] oder der Pyrolyse und Verbrennung von typischen Abfällen [21] verwendet.

Es sind also schon Ansätze für Makro-Thermowaagen vorhanden, die alle einem sehr ähnlichen Aufbau folgen. Alle diese Systeme haben die Gemeinsamkeit, dass die Probe nur umströmt und nicht zwangsdurchströmt wird. Bei dem neuen Konzept für die Makro-TGA soll auf jeden Fall eine Zwangsdurchströmung der Probe gewährleistet werden. Vor allem bei der Untersuchung von thermochemischen Systemen mit De- und Rehydratisierungsreaktionen ist das ein sehr wichtiger Faktor, da das Trägergas das abgespaltene Wasser aufnehmen bzw. bei der Rückreaktion feuchtes Gas Wasser abgeben soll. Damit eine vollständige Umsetzung der Reaktion durch eine Schüttung gewährleistet werden kann, ist eine Zwangsdurchströmung essenziell.

Das Environment & Process Technology Center (Japan) hat einen „Coke Reaction Simulator“ (CRS) verwendet um Eisenkoks zu untersuchen [22]. Bei diesem Reaktor ist eine Zwangsdurchströmung gewährleistet (Abbildung 4). Mit einer maximalen Probenmenge von 200 g liegt der CRS auch hier im oberen Bereich.

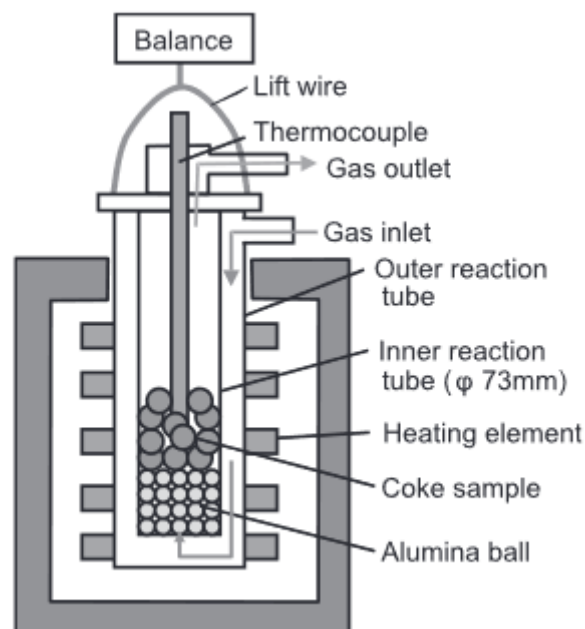


Abbildung 4: „Coke Reaction Simulator“ (CRS)

## 2.2 Das neue Konzept

Die Basis und das Grundkonzept der neuen Makro-Thermowaage wurde von Claus Schläger im Zuge seiner Diplomarbeit an der Technischen Universität Wien entworfen [23]. Aufbauend auf seinen Entwicklungen und Ideen wurde das Konzept erweitert und optimiert.

Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung der neuen Anlage.

Tabelle 1 zeigt einen Vergleich des Wertebereichs einer herkömmlichen TGA mit dem der neu entwickelten Makro-TGA. Die Werte der „normalen“ TGA beziehen sich auf die an der TU Wien verwendete NETZSCH STA 449 C/4/G/CO Jupiter [24].

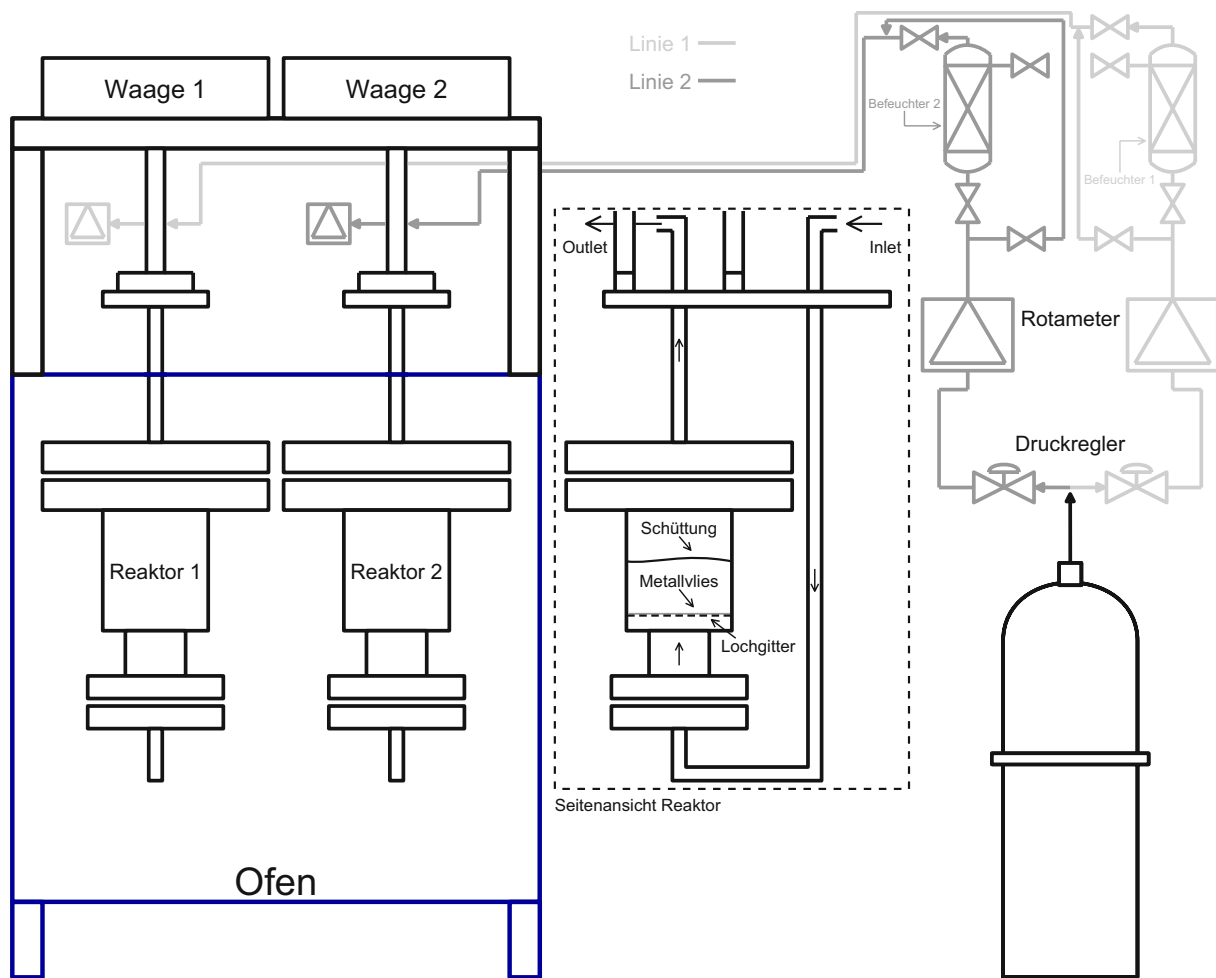


Abbildung 5: Schematische Darstellung des neuen Makro-TGA Konzeptes

Tabelle 1: Vergleich der Wertebereiche einer herkömmlichen TGA [24] und der neuen Makro-TGA

	Netzsch STA 449 Jupiter	Makro-TGA
Messbereich Probe	bis 5000 mg (5 g)	> 100 g
	DSC-Standardtiegel bis 70 µl	Reaktorprobenraum ca. 500 ml
	TG-Makro-Tiegel ca. 2,5 ml	
Messauflösung	0,1 µg	0,05 g
Temperaturbereich	Rhodium-Ofen bis 1650 °C	Ofen bis 1300 °C
	Untergrenze Umgebungstemperatur + 5 K	Untergrenze Umgebungstemperatur + 5 K
	Wasserdampfofen bis ca. 1200 °C	-
	Untergrenze Taupunkt + 5 K, typisch > 40 °C	-
Heizrate	Rhodium-Ofen bis 50 K/min	bis 200 °C mit 30 K/min
	Wasserdampfofen bis 20 K/min	bis 500 °C mit 10 K/min
		bis 1000 °C mit 2 K/min
Kühlrate	temperaturabhängig, keine aktive Kühlung	temperaturabhängig, keine aktive Kühlung
Druckbereich	atmosphärisch bzw. Vakuum	atmosphärisch bis 10 bar
Spülgasmenge	30-100 ml/min	0,1-10 l/min
Spülgasart (bisher getestet)	Inertgase (He, Ar, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> ), oxidierend (O <sub>2</sub> , Luft), reduzierend (CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> ), korrosiv (NH <sub>3</sub> ), Wasserdampf (Dampfinjektion, Dampfanteil bis 100 %, kleinste Dampfmenge 0,3 g/h)	Inertgase (N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> ), oxidierend (Luft), Wasserdampf (relative Gasfeuchte bis 90 %)
Gasdosierung	MFC/Rotameter	Rotameter (analog und digital)
Tiegelmaterial bzw. Reaktormaterial	Aluminiumoxid, Platin, Magnesiumoxid, Zirkonoxid	Edelstahl
Software	Netzsch Proteus	Arduino, Python

Das System besteht aus zwei identen Reaktoren, die gleichzeitig und völlig getrennt voneinander betrieben werden können. In den meisten Fällen dient der zweite Reaktor als Referenzwert, um die Außeneinflüsse und den veränderten Auftrieb durch Temperaturänderungen auf die Waage zu kompensieren, kann aber durchaus auch dazu verwendet werden, um 2 Proben gleichzeitig zu untersuchen. Da er eine eigene Gaszufuhr hat, können Trägergas sowie Druck und Volumenstrom für jeden Reaktor individuell eingestellt werden. Allerdings müssen beide Reaktoren demselben Temperaturverlauf folgen, da sie beide in einem Ofen hängen und dieser nicht über unterschiedliche Heizzonen verfügt. Bei dem Ofen



handelt es sich um eine Spezialanfertigung der Firma KITTEC<sup>4</sup>. Am Ofenboden und an den beiden Seitenwänden befinden sich die Heizspiralen und an der Ofendecke sind vier Bohrungen platziert, durch die die Zu- und Ablaufrohre der Reaktoren geführt werden können (Abbildung 6). Der Ofen erreicht Temperaturen bis max. 1300 °C. Die Heizprogramme werden über einen Programme Controller (TC 507) von Bentrup Industriesteuerungen geregelt.



Abbildung 6: Heizraum des Ofens (KITTEC) mit den beiden Reaktoren

Die Probe wird in den Reaktoren auf einem Lochgitter, das mit einem dünnen Metallvlies ausgekleidet ist, platziert. Das Trägergas wird durch den Reaktor geleitet und eine Zwangsdurchströmung der Probe ist somit gewährleistet. Die maximale Probenmenge beträgt je nach Schüttdichte 100 g aufwärts. Das Volumen des Probenraumes liegt bei ca. 0,5 l (Radius: 36 mm, Höhe: 112 mm).

Bei Bedarf kann das Trägergas über die jeweiligen Befeuchter mit Wasser beladen werden. Vor allem bei der Untersuchung von thermochemischen Wärmespeichersystemen wird dies benötigt.

---

<sup>4</sup> <https://kittec.eu/de/>

Über ein Rotameter am Ein- und Ausgang sowie einem Druckregler können Volumenstrom und Druck im Reaktor eingestellt werden. Im Druckbetrieb wird der Volumenstrom über das Rotameter am Ausgang geregelt. Die TGA wurde bis zu einem Relativdruck von 7 Bar getestet und ist soweit dicht und stabil. Womöglich ist auch ein Betrieb bei einem höheren Druckniveau denkbar, allerdings hat der verwendete Drucksensor einen Arbeitsbereich von max. 7 Bar und aus diesem Grund wurde der Druckbereich noch nicht weiter ausgetestet. Es spricht aus derzeitiger Sicht aber nichts dagegen, dass der Reaktor auch bei einem höheren Druckniveau betrieben werden kann. Zu beachten sind dann allerdings die verwendeten Pneumatikschläuche, die Feuchtesensoren und der Befeuchter, diese haben einen maximal zulässigen Betriebsdruck von 12-16 Bar.

Der Reaktor besteht im Wesentlichen aus Gewinde- und Rohrverbindungen aus Edelstahl. Der Vorteil dieser Konstruktionsvariante liegt im Preis und der Flexibilität des Aufbaus. Vor allem in der Entwicklungsphase, in der sich das System befindet, ist es vorteilhaft, die Einzelteile schnell und kostengünstig tauschen oder verändern zu können. Ein Nachteil bei so vielen Gewindeverbindungen ist natürlich die große Anzahl an möglichen Leckagen, deshalb wurden alle Gewindgänge mit Teflonband abgedichtet. Aus diesem Grund liegt die maximale Betriebstemperatur derzeit bei 200 °C. Die großen Gewindeverbindungen des Reaktors wurden anstatt mit Teflonband mit einer flüssigen Gewindedichtung der Firma PETEC abgedichtet, die allerdings auch nur Temperaturen von maximal 200 °C standhält. Es besteht allerdings auch die Möglichkeit, den Reaktor zu schweißen. Die Anlage ist so konzipiert, dass der Reaktor sowie Zu- und Ablauf des Gases in drei Teile zerlegt und mit einer Flanschverbindung am Oberen und Unteren Ende des Reaktors zusammengebaut werden können. Würde man diese drei Teile verschweißen und die Flanschverbindung mit einer hochtemperaturbeständigen Dichtung (Grafit oder Glimmer) abdichten, dann ist ein Betrieb bei höheren Temperaturen möglich. Natürlich kann auch das Material des Reaktors (z. B.: Nickel-Legierungen statt Edelstahl) angepasst werden, um noch extremeren Betriebsbedingungen zu ermöglichen. Aus Kosten- und Zeitgründen wurde bis jetzt aber nur mit Teflon und der zuvor genannten Flüssigdichtung als Dichtmaterial sowohl bei den Gewindgängen als auch bei den Flanschverbindungen gearbeitet.

Zusammenfassend kann die neue Makro-TGA sehr vielseitig eingesetzt werden. Die Zwangsdurchströmung unterscheidet sie von den meisten Thermowaagen dieser Art und mit einer Probemenge von 100 g aufwärts liegt sie auch hier im oberen Bereich. Dadurch, dass zwei idente Systeme parallel laufen, ergeben sich noch mehr Anwendungsmöglichkeiten, die in der Form bisher so gut wie einzigartig sind.



# 3 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel wird genauer auf die einzelnen Teile der Thermowaage eingegangen. Die verwendeten Sensoren und das benötigte Zubehör sowie das Konzept der Aufhängung an der Waage werden erklärt und es wird gezeigt, wie die Messdaten aufgezeichnet werden können. Außerdem werden die verwendeten Materialien näher beschrieben, die Betriebsgrenzen aufgezeigt und alternative, meist kostenintensiverer, dafür stabilere Möglichkeiten für den Betrieb, erläutert.

## 3.1 Sensoren und Zubehör

### 3.1.1 Sensoren

Beide Reaktoren verfügen über den gleichen Aufbau sowie Platzierung der Sensoren. Insgesamt besteht ein System aus:

- 6 Thermoelementen (8 wären im aktuellen Aufbau möglich)
- 2 Feuchtesensoren
- 2 Drucksensoren (Differenz- und Relativdrucksensor)
- 1 Thermoelement für beide Systeme, dass die Umgebungstemperatur über dem Ofen aufzeichnet

Die genaue Position der einzelnen Sensoren können aus Abbildung 8 entnommen werden.

Von den insgesamt 6 Thermoelementen befinden sich 4 direkt im Reaktor. Sie sind an unterschiedlichen Höhen entlang der Reaktorachse angebracht, um die Temperatur an möglichst vielen Stellen messen zu können und so den Temperaturverlauf durch die Schüttung zu erhalten. Je nach Probenmenge und Schüttdichte kann die genaue Position der Thermoelemente in der Höhe variiert werden. Idealerweise befinden sich die ersten beiden direkt in der Schüttung, das Dritte an der Oberfläche und das Vierte in der Gasphase über der Schüttung (Abbildung 8). Damit die Thermoelemente in radialer Richtung nicht zu sehr voneinander abweichen, werden sie mit einer Edelstahlfeder an zwei Stellen zusammengehalten. Eine dieser Federn ist in Abbildung 7 zu sehen.

Das fünfte Thermoelement befindet sich im Rohr für den Gaszulauf und soll die Gastemperatur kurz vor dem Eintritt in den Reaktor aufzeichnen. Mit dem sechsten und letzten Thermoelement wird die Temperatur in unmittelbarer Nähe bzw. an der Oberfläche des Reaktors aufgenommen. Dieser Wert dient als Vergleichswert einerseits mit der aktuellen Ofentemperatur, die am Ofen angezeigt wird, andererseits mit der Temperatur im Inneren des Reaktors.

Die beiden Feuchtesensoren befinden sich am Eintritts- und Austrittsrohr des Gases. Sie zeichnen Temperatur und relative Feuchte des Trägergases auf. Mit diesen Werten kann auf die absolute Feuchte rückgeschlossen werden und damit die Menge an Wasser, das in den Reaktor transportiert oder aus ihm entfernt wird, bestimmt werden. Die Feuchte ist allerdings nur eine Gaskomponente, die gemessen werden kann. Weiters sind auch O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder MS/FMR-Gasanalysen möglich.

Um den Druckverlust über die Schüttung sowie den Relativdruck im Reaktor bestimmen zu können, werden zwei Drucksensoren verwendet.



Abbildung 7: Thermoelemente 1-4, die mit einer Feder zusammengehalten werden

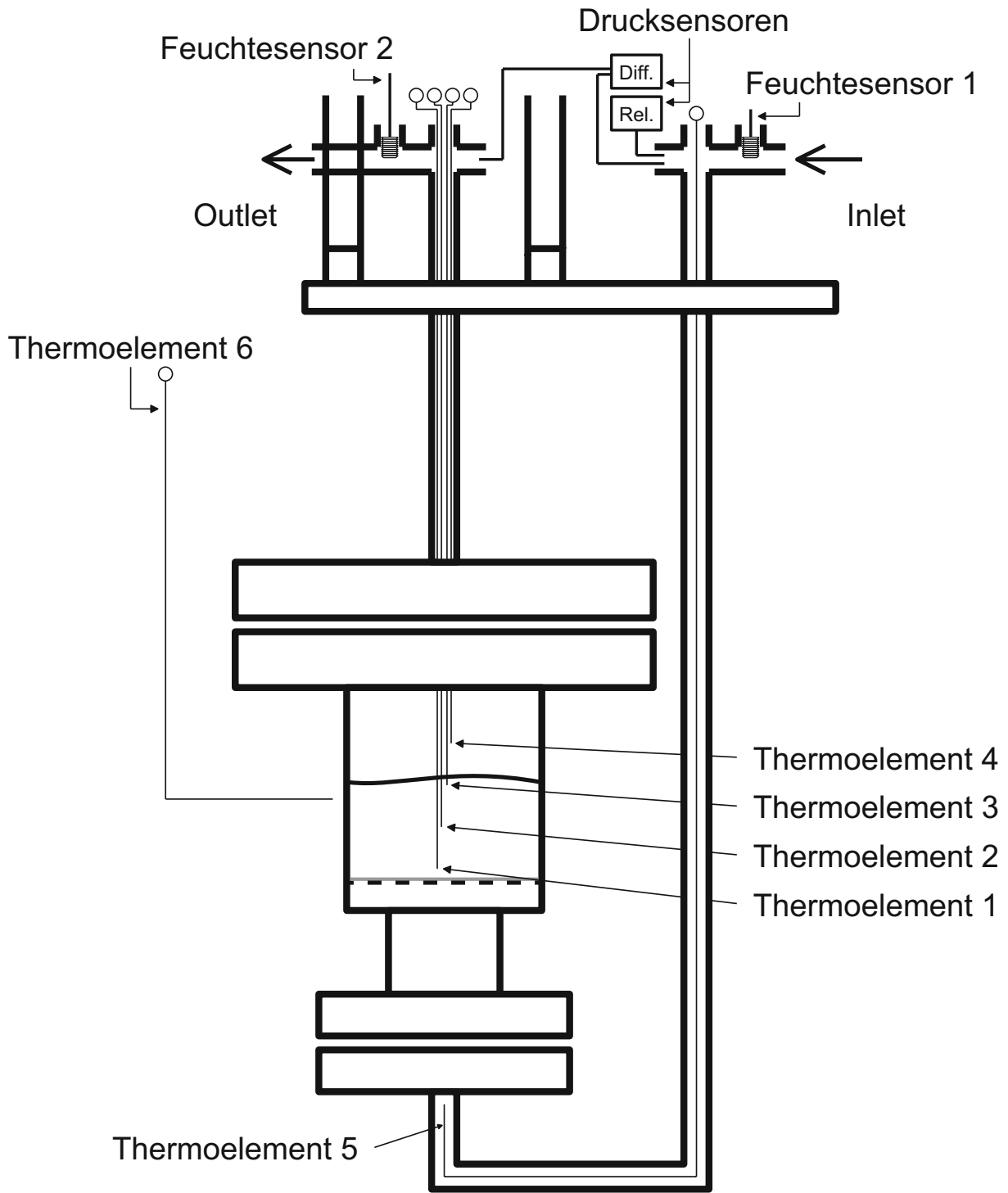


Abbildung 8: Skizze des Reaktors mit den Positionen der einzelnen Sensoren

Eine Übersicht der verwendeten Sensoren sowie Produktbeschreibungen und Details sind in Tabelle 2 aufgelistet. Im Anhang sind außerdem Auszüge aller Datenblätter zu den Sensoren zu finden.

Tabelle 2: Auflistung der verwendeten Sensoren mit Produktbeschreibung

Bauteil	Stück	Beschreibung	Details
Thermoelemente	6	MAX31856 (TC-Wandler), Dicke 1,5 mm, Länge 1 m (Inconel-Mantel, pulverisoliert)	Typ K bis 1100 °C
Feuchtesensoren	2	HYT939	-40 °C ... 125 °C bis 16 bar (Sonderausführung auf Bestellung)
Relativdrucksensor	1	AMS 3012-7000-D, differentiell/relativ	0 ... 7000 mbar
Differenzdrucksensor	1	AMS 3012-1000-D-B, bidirektional differentiell	-1000 ... 1000 mbar

Die Thermoelemente werden über Klemmverschraubungen an den  $\frac{1}{4}$  " Rohröffnungen verschraubt. Bei Thermoelement 5 handelt es sich hier um eine einfache Klemmverschraubung mit einem Keilring aus Edelstahl. Für Thermoelement 1-4 wurde eine Spezialverschraubung angefertigt (4-fach Klemmverschraubung), bei der alle vier Sensoren durchgesteckt und mit einem Teflonring abgedichtet werden können. Diese spezielle Verschraubung erlaubt es auch, die Sensoren in der Höhe zu verstellen, da anders als bei der einfachen Klemmverschraubung die Dichtung (Keilring) nicht irreversibel an das Thermoelement geklemmt wird (gilt nur für Metall-Schneidung, PTFE-Klemmring ist normal verschiebbar).

Die Drucksensoren werden über temperaturstabile Pneumatikschläuche und Pneumatiksteckverbindungen befestigt. Die Druckanschlüsse sind als M5 Innengewinde ausgeführt und dies ermöglicht die Befestigung von Pneumatikverschraubungen. Der Relativdrucksensor ist mit einem Schlauch mit dem Zulaufrohr verbunden. Die andere Öffnung ist frei, das bedeutet, es wird die Differenz zwischen Umgebungsdruck und Druck im Reaktor ausgegeben. Für nachfolgende Berechnungen ist es daher wichtig, dies zu beachten, wenn mit dem Absolutdruck gerechnet wird. Dabei wird von einem konstanten Umgebungsdruck von 1013 mbar ausgegangen. Der Differenzdrucksensor ist einerseits mit dem Zu- und andererseits mit dem Ablaufrohr verbunden. Er zeichnet die Druckdifferenz über den Reaktor bzw. die Schüttung auf.

Bei den Feuchtesensoren (Abbildung 9) gestaltete sich das Abdichten etwas schwieriger. Dafür wurde eine Eigenkonstruktion entworfen und angefertigt.



Abbildung 9: Feuchtesensor HYT939 (Bildquelle: <https://www.reichelt.at>)

Eine Darstellung sowie ein Bild dieser Konstruktion ist in Abbildung 10 zu sehen. Ein  $\frac{1}{4}$  " Stopfen (Vollmaterial, 6-kant mit Rohrgewinde, V4A) wurde an der Seite des Sechskantes bis ca. 2 mm vor dem Durchgang aufgebohrt. Von der anderen Seite wurde mit einem kleineren Bohrer durchgebohrt, genau so groß, dass der Feuchtesensor durchgesteckt werden kann und der goldene Ring (Abbildung 9) aufliegt. Die kleine Nase am Ring wurde abgeschliffen.

In den Stopfen wurde ein Innengewinde hineingebohrt, um später die Kabelverschraubung zu befestigen und gleichzeitig den Sensor anzupressen. Zum Schluss wurden noch die zwei Teflonbauteile gefertigt. Ein Teflonring, der genau auf den Feuchtesensor geschoben werden kann und diesen damit abdichtet, sowie ein Teflonzylinder mit vier Durchgangsbohrungen, der durch die Kontakte des Sensors geschoben wird. Es werden schließlich alle Bauteile (wie in Abbildung 10 links zu sehen ist) zusammengeschraubt.

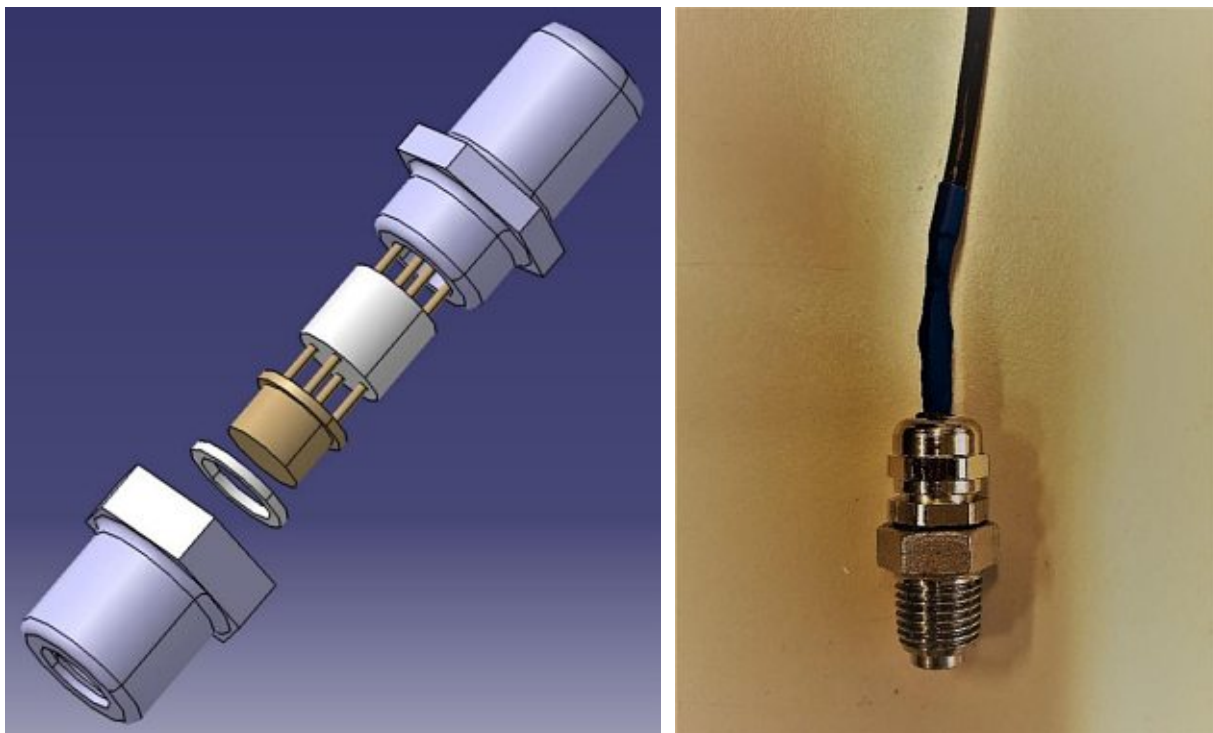


Abbildung 10: Darstellung der Feuchtesensorverschraubung (links) und Realbild (rechts)

Die Kabelverschraubung drückt auf den Teflonzylinder und dadurch wird der Dichtring fest zusammengepresst.

Die Konstruktion ist im derzeitigen Betrieb (bis 7 bar) stabil und dicht.

### 3.1.2 Volumenstrom- und Druckregler

Damit der Volumenstrom des Gases geregelt werden kann, werden Schwebekörperdurchflussmesser am Ein- und Ausgang sowie ein Druckregler am Eingang verwendet. Bei den Schwebekörperdurchflussmessgeräten werden Produkte der Serie MR3000 von Brooks Instrument aus Polycarbonat (Gehäuse und Rohr) verwendet. Sowohl am Eingang als auch am Ausgang werden Durchflusssensoren mit unterschiedlichen Skalierungen montiert, um eine genaue Einstellung für die jeweilige Anwendung zu gewährleisten (ident für beide Reaktoren).

Derzeit befinden sich am Eingang je 3 Rotameter mit einem Durchflussbereich von:

- 0 – 0,5 l/min
- 0 – 1,2 l/min
- 0 – 5 l/min

Und am Ausgang zwei Rotameter mit einem Durchflussbereich von:

- 0 – 10 l/min
- 0 – 30 l/min

Diese „analogen“ Durchflussmesser funktionieren im Prinzip sehr gut, allerdings kann es immer wieder zu Messungenauigkeiten und leichten Abweichungen des Volumenstromes kommen. Außerdem sind die Durchflussmesser nur auf Umgebungsdruck kalibriert. Wenn unter Druck gearbeitet wird, verschiebt sich der Volumenstrom auf der Skala und wird nicht mehr korrekt angezeigt. Ein ähnliches Problem tritt auf, wenn nicht mit Luft oder Stickstoff als Trägergas gearbeitet wird, sondern z. B.: mit Kohlendioxid. Aufgrund der Dichteunterschiede kommt es auch hier zu abweichenden Werten. Bei derartigen Anwendungen empfiehlt sich es sich, dass Rotameter selbst zu kalibrieren (eine rechnerische Kompensation wäre zu aufwendig, da der exakte Druck im Rotameter gemessen werden müsste). Wenn nur mit Druck gearbeitet wird, kann das relativ einfach vorab mit einem Zweiten in Serie geschaltetem Rotameter auf Umgebungsdruckniveau durchgeführt werden (Tabelle 3). Bei anderen Gasen gestaltet sich das Ganze etwas schwieriger. Für eine Messung zur Kalibration mit dichteunabhängigem Volumen

gibt es Messmethoden wie einen Gaszähler oder einen Kolben-Gasmesser <sup>5</sup>. Der digitale Durchflussschalter der Serie PFM7 von SMC (PFM710S-C4-B) löst die oben genannten Probleme, da er für Kohlendioxid, Luft, Stickstoff und Argon einsetzbar ist. Außerdem reagiert er auf Druckunterschiede und durch die digitale Anzeige kann der Durchfluss sehr präzise geregelt werden. Bei unserer Anlage ist derzeit einer dieser Durchflussschalter in Verwendung und hat auch bei der Anwendung überzeugt. Der Nachteil hier ist allerdings der um ein Vielfaches höhere Anschaffungspreis. Je nach Anwendung sollte auf die Verwendung eines geeigneten Rotameters geachtet werden.

Tabelle 3: Wertebereiche für Kalibration bei Druck zwischen 5-7 bar und Durchfluss zwischen 0,2-5,0 l/min

Druck [bar]	$\dot{V}$ [l/min] Rotameter (unter Druck)	$\dot{V}$ [l/min] Rotameter (Umgebungsdruck)
5	0,2	1,3
	0,6	2,9
	1,0	3,8
	2,0	6,2
	5,0	13,0
6	0,2	1,5
	0,6	3,4
	1,0	4,5
	2,0	6,9
	5,0	14,7
7	0,2	1,6
	0,6	3,9
	1,0	4,9
	2,0	7,3
	5,0	15,8

Neben den Durchflussmessgeräten wird noch ein Druckminderer verwendet (Serie AW mit Manometer bis 10 bar, SMC). Mithilfe dieses Reglers lässt sich der Druck im Reaktor einstellen (der hier verwendete hat einen Arbeitsbereich bis zu max. 10 bar). Um den Reaktor unter Druck zu setzen, muss am Druckminderer der gewünschte Druck eingestellt werden. Voraussetzung ist natürlich, dass das Gas mit einem höheren Druckniveau in den Druckminderer eintritt. Anschließend wird das Rotameter am Ausgang geschlossen. Das Rotameter am Eingang wird langsam geöffnet und der Reaktor mit Gas gefüllt. Sobald das Rotameter am Eingang komplett geöffnet ist, steht das System unter dem eingestellten Druck des Reglers. Durch Öffnen des

<sup>5</sup> [https://www.elster-instromet.com/de/mechanische-durchflussmessung#sbox4472=;sbox4469=;sbox4466=;sbox4463=;](https://www.elster-instromet.com/de/mechanische-durchflussmessung#sbox4472=;sbox4469=;sbox4466=;sbox4463=)



Rotameters am Ausgang lässt sich nun der gewünschte Volumenstrom einstellen. Das Regelkonzept sieht also eine Regelung des Volumenstromes über das Rotameter am Ausgang und eine Regelung des Druckes über den Druckregler am Eingang vor. Das Rotameter am Eingang dient nur zur Anzeige sowie zur anfänglichen Einstellung des Druckes im Reaktor (Abbildung 11).

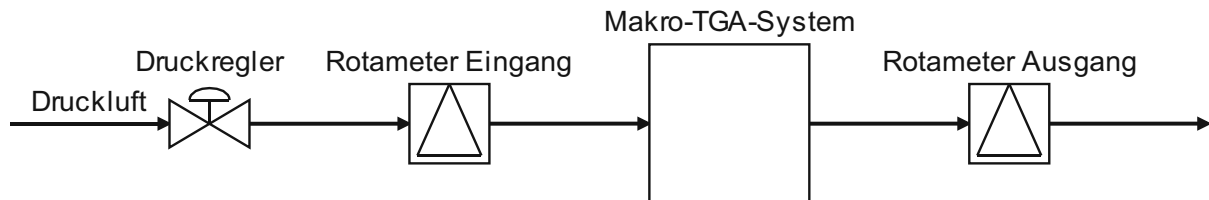


Abbildung 11: Schematische Skizze des Regelkonzepts für Druck und Volumenstrom

Da jeder Reaktor über einen eigenen Regler verfügt, können auch hier verschiedene Bedingungen gleichzeitig untersucht werden. Bei längeren Versuchen (z. B.: über mehrere Tage) kann es passieren, dass je nachdem welche Art der Gasversorgung zur Verfügung steht, ein Gasflaschenwechsel notwendig ist. Um einen Flaschenwechsel ohne Druckverlust durchzuführen, empfiehlt es sich zuerst das Rotameter am Aus- und danach das am Eingang zu schließen. Es strömt dann zwar kein Gas durch den Reaktor, aber der Druck wird konserviert. Nachdem die Gasflasche getauscht wurde, wird das Rotameter am Eingang langsam geöffnet, um etwaige Druckverluste zu kompensieren. Sobald der Durchflussmesser am Eingang vollständig geöffnet ist, kann der Volumenstrom über den Ausgang erneut eingestellt werden.

## 3.2 Befeuchter

Bei dem Befeuchter handelt es sich um einen Behälter aus Edelstahl (Tabelle 4). Dieser wird mit deionisiertem Wasser zu ca. 2/3 befüllt. Der Schlauch für die Gaszufuhr wird von oben soweit in den Behälter geschoben, dass sich sein Ende gerade noch über dem Behälterboden befindet. (Abbildung 12).

Tabelle 4: Produktdetails Befeuchter

Hersteller	Festo
Volumen	0,75 l
maximal zulässiger Betriebsdruck PS	16 bar
Wanddicke ea	2,0 mm
Tmin./Tmax.	-10/100 °C
Fluid Group	2, Air/N2



Im Betrieb strömt ein Teilstrom des Gases durch den Schlauch in den Befeuchter und kann sich beim Durchströmen des Wasserreservoirs mit Wasser beladen. Je nachdem, wie hoch die Wasserbeladungen sein soll, kann die trockene und feuchte Zuleitung gemischt werden (siehe Abbildung 5).

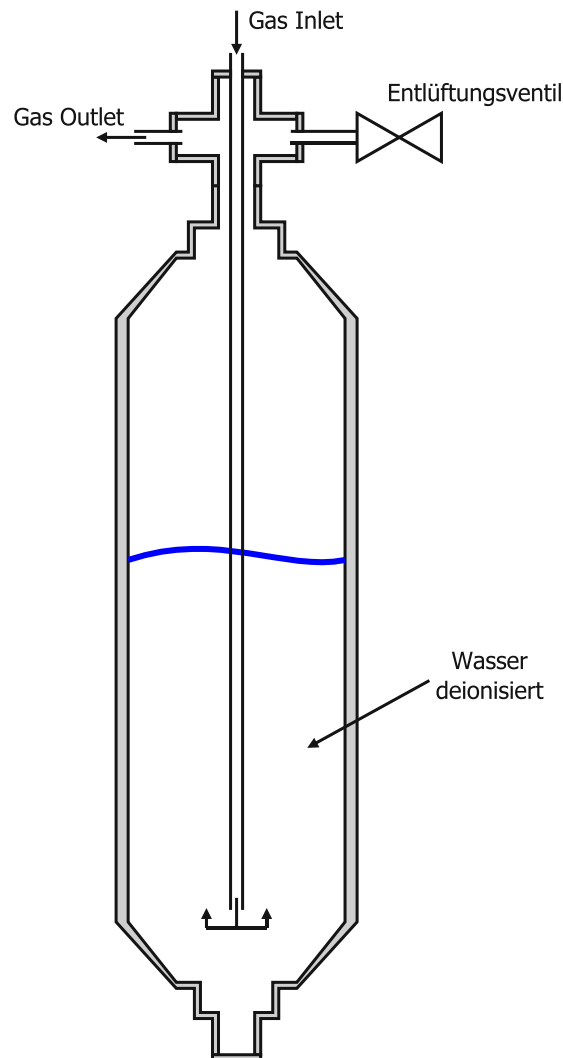


Abbildung 12: Skizze und Schema des Befeuchters

### 3.3 Massenbestimmung und Aufhängung der Probenbehälter (Reaktoren)

Damit die Masseänderung des Systems aufgezeichnet werden kann, wird eine Präzisionswaage benötigt. Bei dieser Anlage wird eine Waage von KERN (572-55) verwendet, die mit einem maximalen Wägebereich von 20000 g und einer Ablesbarkeit von 0,05 g sehr gute Voraussetzungen bietet um Probenmenge von 100 g aufwärts zu Untersuchen. Am Boden der Waage kann über ein Gewinde ein Haken befestigt werden, was es ermöglicht, den Reaktor an

die Waage zu hängen und die Masseänderung zu erfassen („Unterflurwägung“). Des Weiteren verfügt die Waage über eine serielle Datenschnittstelle (RS 232), um die Messwerte mit einem PC aufzeichnen und auswerten zu können.

Für die Aufhängung der TG Reaktoren wird eine zweiteilige Aluminiumplatte und Aluminiumprofile (20 x 20 mm) der Firma BOSCH verwendet (Abbildung 13).

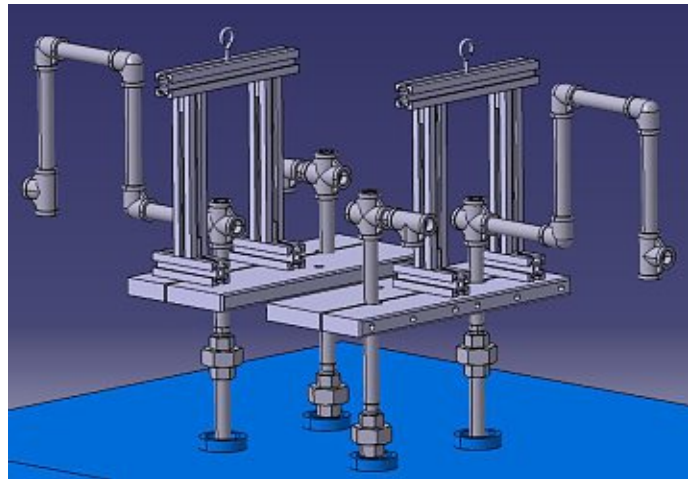
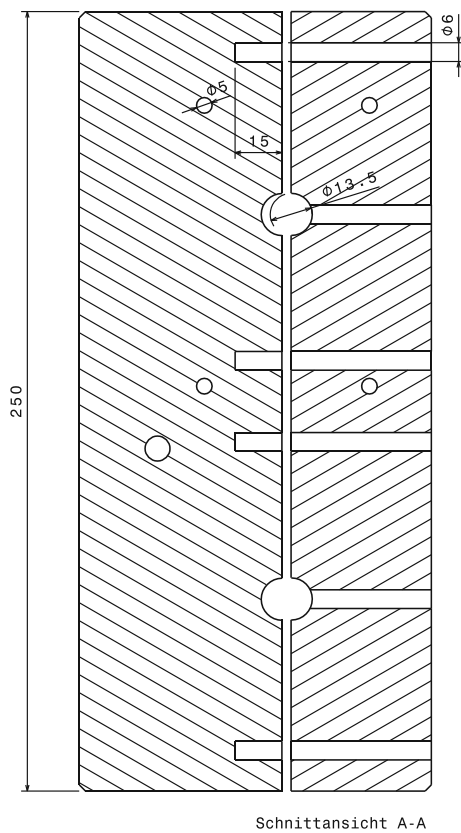
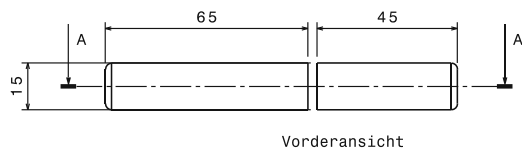


Abbildung 13: Skizze der Aluminiumplatte (links) und Darstellung der Aufhängung (rechts)

Die Zu- und Ablaufrohre des Reaktors werden dabei mit den beiden Aluminiumplatten eingeklemmt. Letztere werden mit vier Schrauben zusammengehalten (siehe Abbildung 13 links). Je eine weitere Schraube (Stellschraube) wird genau vor den Rohren verschraubt und drückt diese gegen die Platte. Die Stellschraube soll für die nötige Stabilität sorgen, außerdem kann damit die Höhe des Reaktors relativ einfach verändert werden. Ein Gerüst aus Aluminiumprofilen wird auf die Platte geschraubt und darauf ein Haken befestigt (Abbildung 13 rechts). Mit dieser Vorrichtung kann schließlich das gesamte System an die Waage gehängt werden.

### 3.4 Der Reaktor

Der Reaktor und die Gasversorgung besteht, wie schon erwähnt, aus Gewinde- und Rohrverbindungen aus Edelstahl und kann in 3 Teile zerlegt werden (Abbildung 15), das Zulaufrohr (Teil 1), der eigentliche Reaktor (Teil 2) und das Ablaufrohr (Teil 3). Die drei Teile sind durch einen 2 ½ “ Gewindeflansch (V2A, DN 65, PN 10-16, DIN2566/EN1092-1, Typ13) oben und einen 1 “ Gewindeflansch (V2A, DN 25, PN 10-40, DIN2566/EN1092-1, Typ13) unten miteinander verbunden. Am oberen Ende von Teil 1 und Teil 3 ist eine Rohrverschraubung mit einer Flachdichtung aus Teflon angebracht, die den Reaktor von der oberen Einheit (Aluplatte mit Aufhängung, Abbildung 13) trennt.

Die Rohrverschraubung ist essenziell, um einen reibungslosen Betrieb mit der Thermowaage zu ermöglichen. Die drei Teile unterhalb der beiden Rohrverschraubungen (Abbildung 15) sind die zu tauschenden Komponenten. Des Weiteren sind diese Teile auch hohen Temperaturen ausgesetzt und gelten als Verschleißteile bzw. Verbrauchsmaterial. Ein einfaches Montieren und Demontieren dieser Anlagenteile ist also von erheblichem Vorteil. Wird ein Probenwechsel durchgeführt, müssen zuerst die beiden Rohrverschraubungen gelockert werden. Als Nächstes werden die Durchgangsschrauben des unteren kleinen Flansches gelöst. Der 1 Teil kann dann, falls die obere Rohrverschraubung gelockert wurde, axial gedreht werden, damit der obere große Flansch gelöst, der Reaktor nach unten geschoben und entfernt werden kann. Das ist notwendig, um die vier Thermoelemente im Reaktor nicht zu verbiegen. Um den zweiten Reaktor im Ofen zu tauschen, muss zuerst der Erste entfernt werden.

Die Teile 1 und 3 können bei Bedarf ebenfalls komplett entfernt werden, z. B.: um einen anderen Reaktor zu verwenden. Die einzige Voraussetzung ist, dass das Rohr an der ¼ “ Rohrverschraubung angebracht werden kann. In diesem Fall kann auch die Höhe des Reaktors mit den Stellschrauben der Aluplatte und die der vier Thermoelemente durch die Spezialverschraubung verändert werden und an den neuen Reaktor angepasst werden.

Wie schon erwähnt, wurden alle Gewinde mit Teflonband sowie teilweise auch mit einer Dichtpaste (Flüssig-Dichtung, PETEC) abgedichtet, die beide bis 200 °C und 7 bar Relativdruck stabil sind. Um einen Betrieb bei höheren Temperaturen zu ermöglichen, müssten die drei Teile z. B.: verschweißt werden. Es wurden auch Dichtpasten getestet, die für höhere Temperaturen geeignet wären, allerdings konnte damit keine Druckstabilität erzeugt werden (eine Hochtemperaturpaste von WIKO namens Protect Anti-Seize und eine namens Gasseal von ROCOL). Die Rohrverschraubungen (besitzen auch eine massive Teflon Flachdichtung)

sowie die Verbindungen darüber (Anschlüsse für Sensoren sowie die U-förmige Rohrverschraubung, die als Kühlung für das austretende Gas fungiert), müssen grundsätzlich nicht getauscht werden und die Teflondichtungen reichen hier aus, da nicht zuletzt wegen der sehr guten Ofenisolierung die Temperaturen auch bei maximaler Ofentemperatur nicht über 200 °C erreichen. Außerdem sind als zusätzliche Sicherheitsvorkehrung noch zwei Ventilatoren an der Ofen-Oberseite angebracht, um bei höheren Temperaturen für den notwendigen Luft-Querstrom sorgen (Abbildung 14). Bei der Dimensionierung des Reaktors ist aber darauf zu achten, dass die Rohrverschraubungen immer über dem Ofen, also außerhalb des Heizraumes liegen (Abbildung 13 rechts).

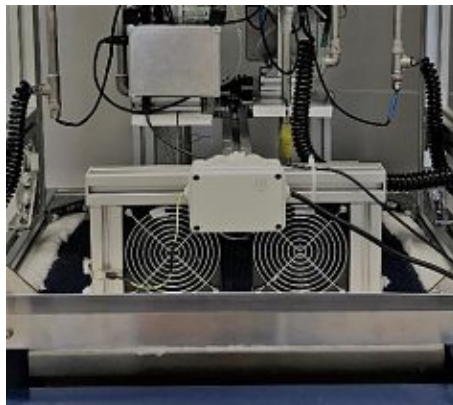


Abbildung 14: Ventilatoren für Luft-Querstrom an der Ofen-Oberseite

### 3.4.1 Einsparung von Gewindeteilen zur Senkung von möglichen Leckagen

Das vertikale Rohr von Teil 1 in Abbildung 15 ist gestückelt dargestellt (2 x 200 mm, 1 x 150 mm, 1/4 “), da diese Rohrnippel mit 2-fach Außengewinde oft nur in Normgrößen bis 200 mm erhältlich sind. Diese Rohrteile können auch als durchgehendes Rohr ausgeführt werden, vorausgesetzt die Rohrlänge liegt bei 550 mm oder darunter, um zu gewährleisten, dass der Teil eingebaut bzw. getauscht werden kann. Um zusätzliche Gewindegänge einzusparen, kann auch ein Rohr gebogen werden und zur Befestigung eine gerade Einverschraubung mit Rohrgewinde (1/4 “) verwendet werden. Dann würden nicht nur die Verbindungsstücke für die vertikalen Rohre, sondern auch die beiden 90 °Winkel eingespart werden. Generell könnten vor allem bei den Reduziermuffen der Flasche auch noch Teile und Gewinde eingespart werden. Allerdings sind diese Normteile nicht in jeder beliebigen Form erhältlich und teilweise auch mit sehr großen Preisunterschieden behaftet. Eine Übersicht aller Teile, die in Abbildung 15 dargestellt sind, sowie alternative Möglichkeiten zur Gewinde- und Bauteileinsparung sind in Tabelle 5 aufgelistet.

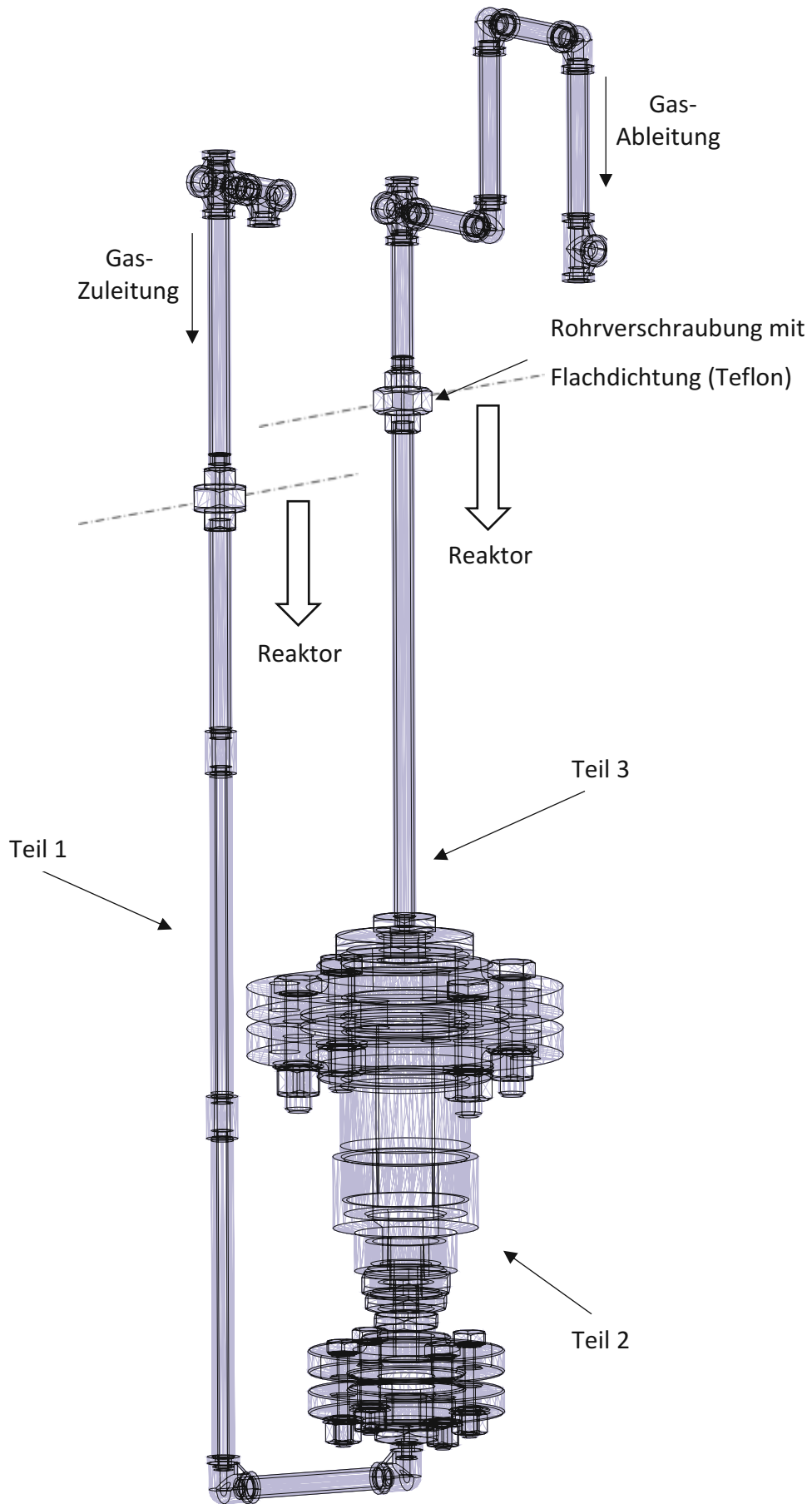


Abbildung 15: Darstellung des Reaktors mit Zu- und Ablaufrohren, Dimensionen können abweichen

Tabelle 5: Alle Bauteile mit Beschreibung aus Abbildung 15

	Bauteil	Stück	Beschreibung	Bemerkung
Teil 1 Zulauf	Rohrverschraubung mit Flachdichtung	1	¼“, Teflon	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼“, 150 mm	Alternativ: Rohr biegen und mit einer geraden Einverschraubung mit einem Rohrgewinde verbinden. Statt Reduzierdoppelnippel: Reduzierring Aussen- x Innengewinde
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	2	¼“, 200 mm	
	Muffe Innengewinde	2	¼“	
	Winkel 90° 2fach Innengewinde	2	¼“	
	Rohr/Rohrnippel 2fach Aussengewinde	1	¼“, 120 mm	
	Reduzierdoppelnippel, 6-kant, Außengew.	1	1“ auf ¼“	
	Gewindeflansch	1	1“	
Teil 2 Reaktor	Gewindeflansch	1	2 ½“	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	2 ½“, 100 mm	
	Reduziermuffe	1	2 ½“ auf 1“	je nach Angebot
	Gewindeflansch	1	1“	
	Lochplatte	1	Ø 650 x 2 mm	Loch Ø: 3 mm
	Metallvlies	1	Ø 650 mm	
Teil 3 Ablauf	Rohrverschraubung mit Flachdichtung	1	¼“, Teflon	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼“, 300 mm	Alternativ: 2 x 150 mm + Muffe
	Reduzierring Aussen- x Innengewinde	1	2 ½“ auf ¼“	je nach Angebot
	Gewindeflansch	1	2 ½“	
über Teil 1	Rohrverschraubung mit Flachdichtung	1	¼“, Teflon	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼“, 350 mm	Alternativ 2 x 180 mm + Muffe
	Kreuzstück 4-fach Innengewinde	1	¼“	
	Doppelnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼“	6-kant oder 8-kant
	T-Stück 3-fach Innengewinde	1	¼“	
über Teil 3	Rohrverschraubung mit Flachdichtung	1	¼“, Teflon	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼“, 180 mm	

über Teil 3	Kreuzstück 4-fach Innengewinde	1	¼ “	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼ “, 60 mm	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼ “, 80 mm	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	2	¼ “, 180 mm	
	Winkel 90° 2fach Innengewinde	3	¼ “	
	T-Stück 3-fach Innengewinde	1	¼ “	

### 3.4.2 Ausblick Reaktor

Mit den zuvor genannten Verbesserungen wäre ein Betrieb bis zu 800 °C und ca. 12 bar möglich. Allerdings würde bei diesen Bedingungen der Reaktor sehr schnell verschleifen und die Kosten für eine Messung wären um ein Vielfaches höher. Abbildung 16 zeigt Edelstahlreaktoren die im Zuge von Flugascheversuchen bei Temperaturen von bis zu 850 °C verwendet wurden. Diese Abnützungen traten bereits nach zwei Versuchen auf, bei denen die Reaktoren den maximalen Temperaturen in Summe ca. 2 Stunden ausgesetzt waren. Abhilfe würde hier die Anschaffung eines hochtemperaturbeständigen Reaktors aus z. B.: Nickelbasislegierungen, Keramik oder Quarz schaffen. Diese Materialien sind wesentlich temperaturbeständiger als Edelstahl, dafür in der Anschaffung auch teurer. Um dann noch bei einem höheren Druckniveau arbeiten zu können, müssten die Pneumatikschläuche durch Edelstahlrohre ersetzt werden und ein neuer Befeuchter beschafft werden. Natürlich sind diese Überlegungen mit einem sehr hohen finanziellen Mehraufwand versehen, aber es soll lediglich aufzeigen, welches Potential in diesem Konzept steckt.



Abbildung 16: Edelstahlreaktoren die bei Temperaturen bis 850 °C verwendet wurden



### 3.5 Datenaufzeichnung

Die verwendeten Sensoren und ihre Positionen wurden bereits in Kapitel 3.1 beschrieben. Die Messdaten dieser Sensoren werden mithilfe eines Mikrocontrollers ausgelesen. Die Übertragung der Daten zum PC funktioniert kabellos. Es werden drei Arduino Boards verwendet. Jeweils ein Board (Arduino MKRZERO) befindet sich dabei in einer kleinen Metallbox, die am Profilgerüst aus Abbildung 13 bei jedem der zwei Reaktoren befestigt wird. Das dritte Board (Arduino Mega) ist am PC angeschlossen. Die Daten der Sensoren werden vom ersten Board (MKRZERO) gesammelt und an den Arduino Mega gesendet. Diese Daten können mit dem PC seriell ausgelesen und gespeichert werden. Die Datenübertragung zwischen den an den Reaktoren und dem PC-seitigen Board wird mit einer Sende- und Empfangseinheit (NRF24L01) realisiert.

Die nachfolgenden Informationen zu den Arduino Boards sowie den verwendeten Sensoren wurden aus den Datenblättern der Hersteller bzw. Verkäufer entnommen. Auszüge zu diesen Datenblättern befinden sich im Anhang.

Der Arduino MKRZERO verfügt über 22 Digital I/O Pins, 1 SPI, 1 I2C sowie 7 Analog Input Pins (ADC 8/10/12 bit) und 1 Analog Output Pin (DAC 10 bit). Die Board Power Supply (USB/VIN) liegt bei 5 V. Er verfügt außerdem über einen 3,3 V Pin und einen 5 V Pin (beide DC und 600 mA) und der Circuit Operating Voltage liegt bei 3,3 V. Zusammengefasst bedeutet das: Der Arduino benötigt 5 V Versorgungsspannung und kann Sensoren mit 3,3 V oder 5 V betreiben. Die Pins halten Spannungen bis 3,3 V stand.

Die NRF24L01-Einheit hat 7 Anschlüsse: VCC, GND, CE und vier SPI bezogene Anschlüsse CSN, SCK, MOSI und MISO und kann sowohl als Sender (TX) als auch als Empfänger (RX) arbeiten, bei einer Frequenz von 2,4 GHz.

Der MAX31856 Präzisions-Thermoelement-zu-Digitalwandler führt eine Kaltstellenkompensation aus und digitalisiert das Signal von Thermoelementen jeglicher Art. Dieser Wandler löst Temperaturen auf 0,0078125 °C auf, ermöglicht Messwerte bis hinauf auf +1800 °C und bis hinunter auf -210 °C (abhängig vom Typ des Thermoelements, hier Typ K). Darüber hinaus verfügt der MAX31856 über eine Messgenauigkeit von  $\pm 0,15 \%$  (zusätzlich ist natürlich der Messfehler der Thermoelemente selbst zu beachten,  $\pm 2$  bis 3 K. Pro System werden 2 Digitalwandler mit je 4 Anschlüssen für Thermoelemente verwendet. Ein Wandler besitzt 9 Anschlüsse: V+ (5 V), GND, SD0, SDI, SCK und 4 digitale Anschlüsse für die einzelnen Thermoelemente.



Bei dem Feuchte- und Temperaturmodul HYT939 handelt es sich um einen Sensor, der eine digitale I2C Schnittstelle besitzt. Das bedeutet, jeder Sensor verfügt über 4 Anschlüsse: VCC, GND, SCL und SDA und wird über eine I2C Adresse am Arduino identifiziert. Werden 2 oder mehr Sensoren verwendet, muss einer davon umprogrammiert werden. Die Standardadresse ist 0x28. Bei diesem System wurde der zweite Sensor auf die Adresse 0x31 programmiert. Dafür ist im Anhang das nötige Arduino-Skript zu finden. Fällt einer der beiden Sensoren aus, so werden am Ausgabefenster die Daten des anderen Sensors übernommen. Das bedeutet, falls beide Sensoren über einen längeren Zeitraum dieselben Werte anzeigen, kann es sein, dass einer der beiden defekt ist.

Bei den Drucktransmittern AMS3012 wird ein analoges Signal zwischen 4 und 20 mA an den Arduino MKRZERO gesendet. Da die Pins eine maximale Spannung von 3,3 V aushalten, muss ein Widerstand zwischengeschaltet werden. Nach dem ohmschen Gesetz:  $U = R \cdot I$  wird bei einer maximalen Spannung von 3,3 V und einem maximalen Stromsignal von 20 mA ein Widerstand mit 165 Ohm benötigt. Außerdem hat der Drucksensor eine Versorgungsspannung von 24 V und da der Arduino lediglich über einen 5 V Pin verfügt, wird hier noch ein Spannungswandler (5 auf 24 V) verwendet. Das heißt, ein Drucktransmitter benötigt einen analogen Pin sowie einen V+ (5 V) und einen GND.

Abbildung 17 zeigt das Schema der Datenaufzeichnung in Form eines Blockschaltbildes außerdem ist eine genaue Pinbelegung aller Sensoren im Anhang zu finden.

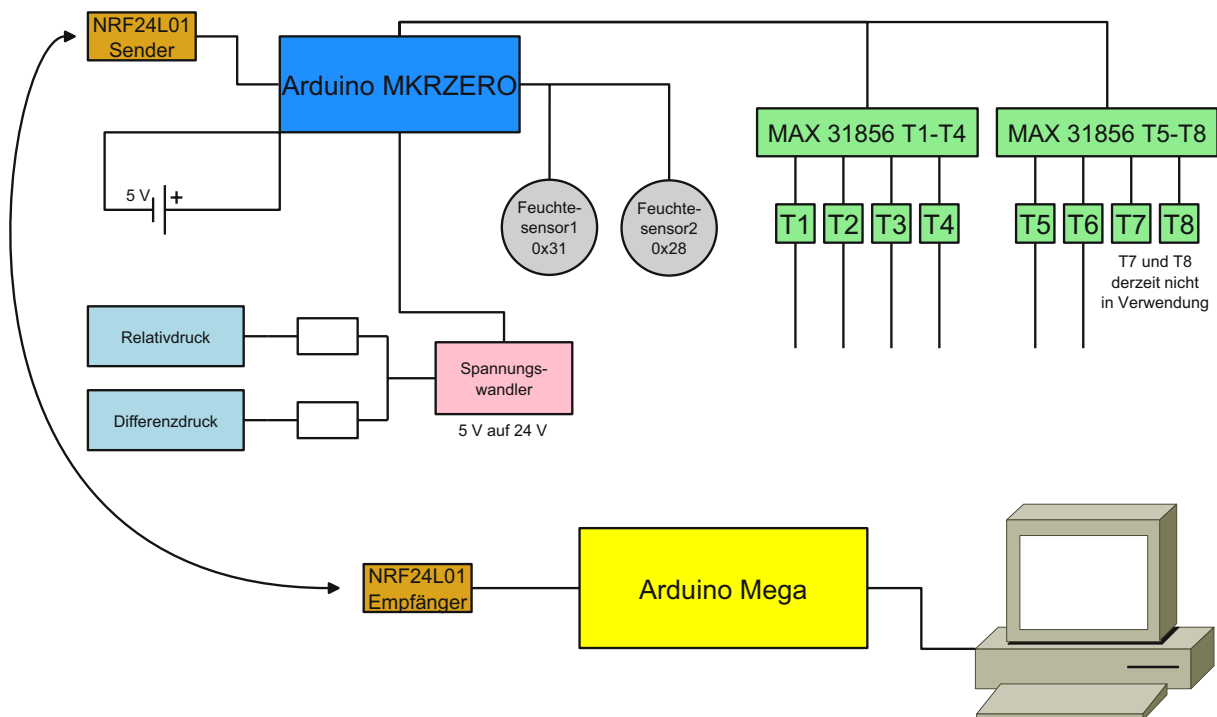


Abbildung 17: Schema der Datenübertragung als Blockschaltbild (Makro-TGA)

Der große Vorteil der kabellosen Datenübertragung ist der, dass kein zusätzliches Datenkabel eine mechanische Entkopplung (genauer in Kapitel 3.6) des Systems von der Waage stört. Die Stromversorgung des Arduino MKRZERO könnte bei Bedarf auch kabellos realisiert werden. Ein Konzept mit einer Induktionsspule wurde bereits entworfen, bis jetzt aber bei dieser Anlage noch nicht umgesetzt, da die Notwendigkeit einer kabellosen Stromversorgung noch nicht gegeben war.

Jeder der beiden Reaktoren hat eine eigene Datenbox aus Aluminium (zur Abschirmung von Störeinflüssen) mit zugehörigem Microcontroller, der die Daten ausliest (Abbildung 18).

An der Metallbox wurden Anschlüsse für die Sensoren, die Stromversorgung und den Sender/Empfänger installiert. Der Sender befindet sich in der kleinen blauen Kunststoffbox (siehe Abbildung 18 rechts). Die Vorrichtungen beider Reaktoren sind ident. Am PC wird aber nur ein Arduino Mega benötigt, der die Daten beider Reaktoren ausliest.

Die Daten der Präzisionswaage werden seriell ausgelesen, da diese, wie schon erwähnt, über eine serielle Datenschnittstelle (RS 232) verfügt, über welche die aktuellen Messsignale kontinuierlich bzw. nach Anfrage ausgegeben werden können.

Die Messdaten der beiden Reaktoren vom Arduino und jene von der Waage werden gesammelt, über ein Pythonskript in einem definierten Zeitintervall (1 s, 5 s, ..., 30 s) ausgelesen und in einer Datentabelle am PC gespeichert. Je nach Anwendung und Versuchsdauer können diese Zeitintervallen angepasst werden.

*Kurze Anmerkung zur Datenübertragung am PC:*

*Es empfiehlt sich, für die Waagen-Anschlüsse echte serielle und keine USB-Anschlüsse zu verwenden, da vor allem bei längeren Versuchen die Datenübertragung bei USB-Anschlüssen fehleranfällig ist (Verbindung kann verloren gehen). Die serielle Hardware (UART 16550) hat eine feste Adresszuordnung. Die Port-Nummer wird nicht wie beim USB-Anschluss dynamisch vergeben. Für den Arduino ist das Setzen einer udev-Regel (bei Linux basierten Betriebssystemen) zu empfehlen, um zu verhindern, dass die Datenübertragung plötzlich ausfällt.*

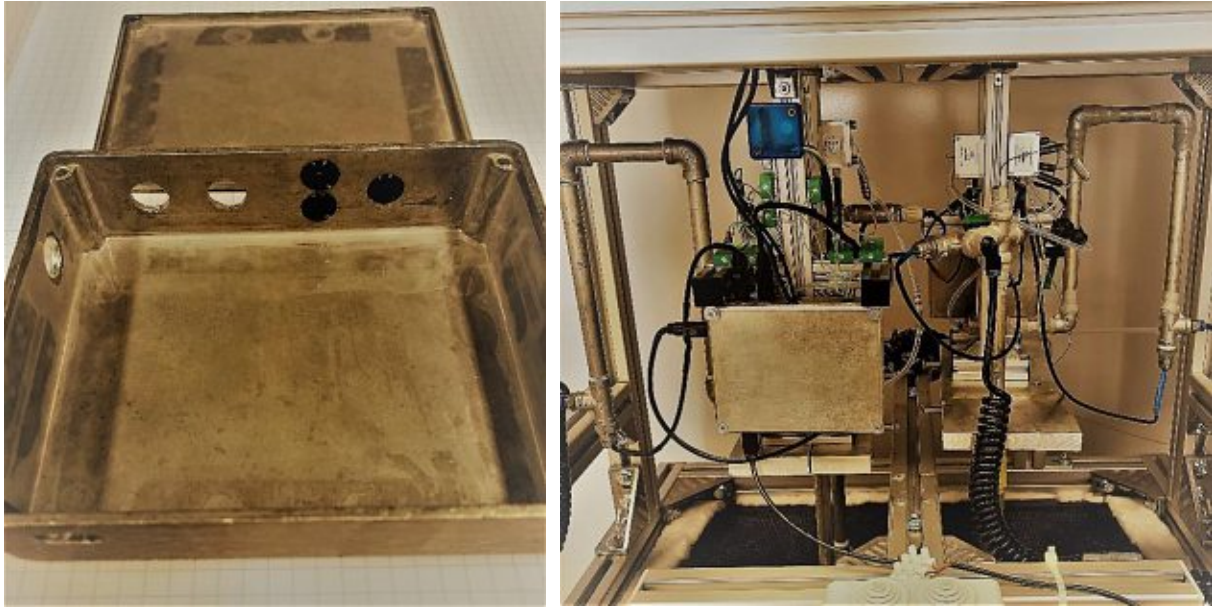


Abbildung 18: Datenbox für den Arduino MKRZERO (links) und obere Einheit der Anlage (rechts)

### 3.6 Mechanische Entkopplung

Damit die Masseaufzeichnung der Waage nicht durch eine äußere Krafteinwirkung beeinflusst wird, ist es notwendig, das System mechanisch zu entkoppeln.

Das Datenkabel der Sensoren fällt, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, weg und auch die Stromversorgung könnte kabellos betrieben werden. Bei den bisherigen Messungen hat diese aber keine Probleme bereitet und wird deshalb vernachlässigt – vermutlich aufgrund der hohen Reaktor-Leermasse und der damit verbundenen Trägheit des Systems.

Verbleibt noch die Gasversorgung als letzte Störstelle, da diese nicht kabellos realisiert werden kann. Für den Zu- und Ablauf der Gasversorgung werden Spiralschläuche (TCU0425B-2, Polyurethan-Spiralschlauch, SMC) und Pneumatikanschlüsse verwendet (Abbildung 19 und Abbildung 20). Der Schlauch hängt nach unten und wird am Aluminiumgerüst befestigt, allerdings so, dass keine Kraft auf Reaktor und Aufhängung ausgeübt wird. Durch seine elastische Form und die spannungsarme Befestigung beeinflusst er die Masse des Systems damit kaum.

Wird das System unter Druck gesetzt, kann es auch zu leichten Verformungen des Schlauches kommen. Hier ist eine genaue Beobachtung erforderlich, um zu gewährleisten, dass durch das Anlegen von Druck die Lage des Schlauches nicht verändert wird und sein Einfluss auf die Messung gering bleibt (vor allem darf er sich während der Messung nicht bewegen – statische Veränderungen sind kompensierbar).



Abbildung 19: Gaszulauf mit Spiralschlauch (Abbildung 20)



Abbildung 20: Spiralschläuche aus Polyurethan von SMC (Bildquelle: <https://www.landefeld.de>)

## 4 Auswertung und Ergebnisse

Um die erhobenen Messdaten richtig auszuwerten und interpretieren zu können, müssen einige Umrechnungen und Korrekturen vorgenommen werden. In diesem Kapitel werden die notwendigen Berechnungen beschrieben und einige Versuchsergebnisse präsentiert. Die im nachfolgenden verwendeten Formeln und Stoffwerte wurden aus den Lehrbüchern „Das Basiswissen der Chemie“ [25] von Charles E. Mortimer sowie „Technische Thermodynamik“ [26] von Wolfgang Heidemann und dem VDI-Wärmeatlas [27] entnommen.

### 4.1 Umrechnung von relative in absolute Feuchte

Die Feuchtesensoren der Anlagen zeichnen die relative Feuchte des Trägergases und dessen Temperatur am Eintritt und am Austritt auf. Damit eine ordentliche Bilanz erstellt werden kann, müssen diese Werte in die absolute Feuchte umgerechnet werden, da die relative Feuchte von der Temperatur abhängt, die Zustände am Ein- und Ausgang nicht ident sind und die relative Feuchte keine Erhaltungsgröße und daher auch nicht bilanzierbar ist.

Die absolute Feuchte eines Gases (Wassergehalt) stellt das Verhältnis von Wassermasse zur Masse des trockenen Gases (z. B.: Luft) dar (Gl. (2)):

$$x = \frac{m_W}{m_{Lt}} \quad \text{Gl. (2)}$$

$x$  ... absolute Feuchte [ $\frac{g}{kg}$ ]

$m_W$  ... Wassermasse [g]

$m_{Lt}$  ... Masse der trockenen Luft [kg]

Die relative Feuchte bezeichnet das Verhältnis des Wasserdampfpartialdruckes zum Sättigungsdampfdruck bei gleicher Temperatur (Gl. (3)):

$$\varphi = \frac{p_D}{p_S} \quad \text{Gl. (3)}$$

$\varphi$  ... relative Feuchte [–]

$p_D$  ... Wasserdampfpartialdruck [bar]

$p_S(T)$  ... Sättigungsdampfdruck [bar]



Der Sättigungsdampfdruck von Wasser wird näherungsweise über die Magnus-Formel [28] bestimmt (Gl. (4)):

$$p_s(t) = 6,112hPa * \exp\left(\frac{17,62*t}{243,12^\circ C+t}\right) \text{ für } -45^\circ C \leq t \leq 60^\circ C \quad \text{Gl. (4)}$$

Der Zusammenhang von absoluter und relativer Feuchte kann dann über folgende Beziehung bestimmt werden (Gl. (5)):

$$x = \frac{R_G}{R_D} * \frac{\varphi * p_s}{p_G - \varphi * p_s} \quad \text{Gl. (5)}$$

$R_G$  ... Gaskonstante des Trägergases [ $\frac{J}{kgK}$ ]

$R_D$  ... Gaskonstante Dampf/Wasser [ $\frac{J}{kgK}$ ]

$p_G$  ... Gesamtdruck [bar]

Die stoffabhängige individuelle Gaskonstante kann über die Molmasse und die universelle Gaskonstante berechnet werden (Gl. (6)):

$$R_i = \frac{R_m}{M_i} \quad \text{Gl. (6)}$$

$R_m$  ... universelle Gaskonstante =  $8,314 \frac{J}{molK}$

$M_i$  ... Molmasse des Gases  $i$  [ $\frac{kg}{mol}$ ]

Mithilfe dieser Beziehungen und Gleichungen ist es möglich, die relative Feuchte und die Temperatur der Feuchtesensor-Messwerte je nach verwendetem Trägergas und Betriebsdruck umzurechnen. Mit der absoluten Feuchte kann mithilfe des Volumenstromes des inerten Trägergases eine Massenbilanz über die Feuchte erstellt werden. Dafür muss der Volumenstrom zuerst in einen Massenstrom umgerechnet werden. Mithilfe der gemessenen Temperaturen der Feuchtesensoren am Ein- und Ausgang kann der Massenstrom zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden, da die Dichte eines Gases von dessen Temperatur abhängt und der Druck konstant und bekannt ist. Da die verwendeten Durchflussmessgeräte (siehe Kapitel 3.1.2) den Volumenstrom in  $l/min$  (Normliter pro Minute) anzeigen, bleibt bei konstantem Normvolumenstrom auch der Massenstrom konstant und lässt sich mit der Normdichte des jeweils verwendeten Gases berechnen. In der DIN 1343 ist der physikalische Normzustand mit einem Druck von 1,013 bar sowie einer Temperatur von 273,15 K (0 °C) definiert. Nachdem

der Massenstrom bestimmt wurde, können im nächsten Schritt zwei Messpunkte gemittelt und mit der Zeitdifferenz ihrer Messungen multipliziert werden (somit kann die Fläche unter den Messpunkten/Kurve bestimmt werden, als würde sie integriert werden). Je kürzer die Zeitintervalle zwischen den Messpunkten, umso genauer wird die Bilanz. Jeder dieser Werte wird anschließend mit dem Massenstrom multipliziert. Durch Aufsummieren bekommen wir die Menge an Wasser, die in dieser Zeit mit dem Trägergas befördert wurde (näherungsweise numerische Integration).

### 4.1.1 Numerische Integration

Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 6 sowie Abbildung 21 einige idealisierte bzw. vereinfachte Werte für die absolute Feuchte im Sekundentakt dargestellt. Tabelle 6 zeigt weiters den integrierten Wert, der durch die Multiplikation des Mittelwertes von zwei Werten über die Dauer des Zeitintervalles (hier immer 1 s) und den Endwert, der durch die Multiplikation des integrierten Wertes mit dem Massenstrom (hier Stickstoff mit konstantem Volumenstrom von 10 NI/min bei konstanter Normdichte von  $1,25 \text{ kg/m}^3$  <sup>6</sup>, Massenstrom von  $0,000208 \text{ kg/s}$ ) berechnet wird. Die Menge an Wasser, die in dieser Zeit von dem Gas transportiert wird, liegt dann bei  $0,0521 \text{ g}$ .

Tabelle 6: Werte für die absolute Feuchte über definierte Zeit mit Integral- und Endwert

Zeit [s]	absolute Feuchte [g/kg]	integrierter Wert [s*g/kg]	Endwert [g]
0	0		
1	10	5	1,04E-03
2	20	15	3,12E-03
3	30	25	5,21E-03
4	40	35	7,29E-03
5	50	45	9,37E-03
6	40	45	9,37E-03
7	30	35	7,29E-03
8	20	25	5,21E-03
9	10	15	3,12E-03
10	0	5	1,04E-03

**0,0521 g**

**Gesamtmenge an transportiertem Wasserdampf**

<sup>6</sup> Dichte von Stickstoff bei Normalbedingungen (1,013 bar und 0 °C) laut GESTIS-Stoffdatenbank

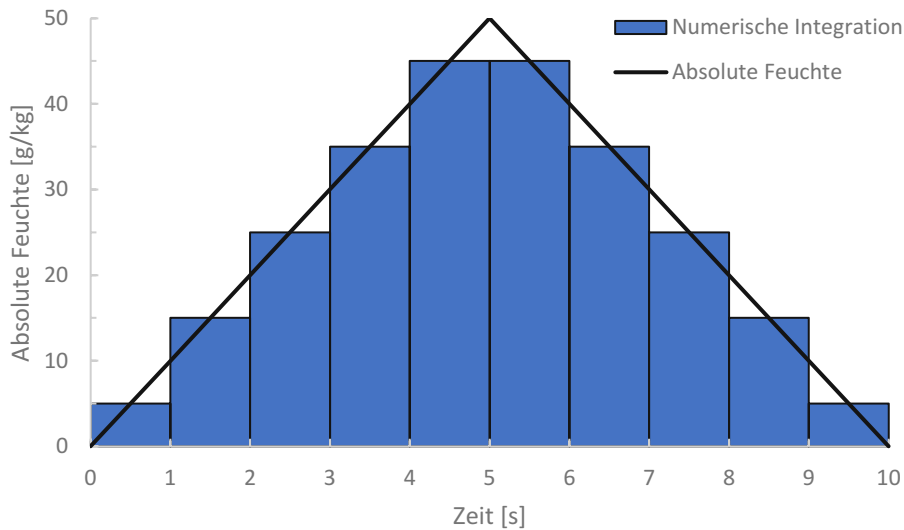


Abbildung 21: Darstellung der Werte für die absolute Feuchte aus Tabelle 6 sowie die Fläche der Numerischen Integration

Die Stufen in Abbildung 21 stellen die Fläche dar, die bei der Numerischen Integration berechnet werden. Durch kleinere Stufen bzw. die Berechnung mit kleineren Zeitintervallen lässt sich der Fehler minimieren (Mittelpunktsregel oder Tangenten-Trapezregel).

Grundsätzlich sollte auch berücksichtigt werden, dass die Feuchtigkeit bei der Volumenstrommessung außenseitig nicht zu hoch sein sollte, da die Messung durch zu viel Wasserdampf ungenau wird (da durch den Wasserdampf Volumen und Dichte auch beeinflusst wird).

Zusätzlich zu einer Feuchtebilanz kann auch noch eine Massenbilanz um den Edelstahlbefeuchter erstellt und diese Werte miteinander verglichen werden. Dazu muss der Edelstahlbefeuchter vor und nach einer Messung abgewogen werden. Die Differenz dieser Wägungen ergibt dann die Masse des verbrauchten bzw. aus dem Reaktor transportierten Wassers.

## 4.2 Korrektur der Massekurve

Die Massekurve soll die Änderung der Masse des Systems durch die Schüttungsreaktion aufzeichnen. Es gibt aber neben der chemischen Reaktion im Reaktor noch andere Faktoren, die den Verlauf der Massekurve beeinflussen können. Damit die Ergebnisse richtig interpretiert und analysiert werden können, ist es daher notwendig, diese ungewollten Einflüsse zu korrigieren.



Im Nachfolgenden werden die Haupteinflussfaktoren näher beschrieben und eine mögliche Korrektur vorgestellt. Diese Haupteinflussfaktoren werden in 3 Gruppen aufgeteilt:

- Einfluss durch Temperaturänderungen
- Waagendrift (vom verwendeten Waagentyp abhängig)
- Außeneinflüsse auf die Waage (Standortabhängig)

#### 4.2.1 Einfluss durch Temperaturänderung

Bei unterschiedlich hohen Temperaturen weisen Gase unterschiedliche Dichten auf. Dies muss berücksichtigt werden, wenn das System schnell erhitzt oder abgekühlt wird. Durch die Änderung der Dichte im Heiz- und Reaktorraum verändert sich auch der Auftrieb und die Gewichtskraft um den Reaktor und dadurch auch der als Masse ausgegebene Wert an der Waage (Abbildung 22).

Nach dem archimedischen Prinzip wird der Auftrieb definiert als:

$$F_A = V_{\text{verdrängt}} * \rho_H * g \quad \text{Gl. (7)}$$

und die Gewichtskraft als:

$$F_G = V_{\text{verdrängt}} * \rho_R * g \quad \text{Gl. (8)}$$

$V_{\text{verdrängt}}$  ... *Volumen des Körpers bzw. verdrängtes Fluidvolumen* [ $m^3$ ]

$\rho_H$  ... *Dichte des Fluids, Dichte der Luft im Heizraum* [ $\frac{kg}{m^3}$ ]

$\rho_R$  ... *Dichte des Körpers, Dichte des Gases im Reaktorraum* [ $\frac{kg}{m^3}$ ]

$g$  ... *Schwerebeschleunigung* =  $9,81 \frac{m}{s^2}$

Erstellt man eine Kräftebilanz um den Reaktor (Abbildung 22) erhält man:

$$F_G - F_A = F_R \quad \text{Gl. (9)}$$

$F_R$  ... *Resultierende Kraft* [ $N$ ]

Die resultierende Kraft  $F_R$  bestimmt schlussendlich den als Masse ausgegebene Wert an der Waage unseres Systems (scheinbare Masse). Unter normalen Umständen (Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck) gibt die Waage die Gewichtskraft mit einer

Schwerebeschleunigung von  $9,81 \text{ m/s}^2$  unter Annahme einer vernachlässigbaren Auftriebskraft als Masse aus.

Wird das System schnell erhitzt und die Temperatur im Heizraum steigt schneller an als die Temperatur im Reaktorraum, so ändert sich auch die Dichte der Luft im Heizraum  $\rho_H$  schneller als die Dichte im Reaktorraum  $\rho_R$ . Dadurch verändert sich die resultierende Kraft und mit ihr die scheinbare Masse unseres Systems. Das bedeutet, der ausgegebene Massewert an der Waage kann allein durch Temperaturänderungen beeinflusst werden. Zusammenfassend heißt das, dass durch schnelle Änderungen der Temperatur die Dichte des Gases im Heizraum und im Reaktorraum verändert wird und deshalb die Gewichtskraft und die Auftriebskraft des Reaktors beeinflusst wird, was dazu führt, dass sich der als Masse ausgegebene Wert an der Waage verändert.

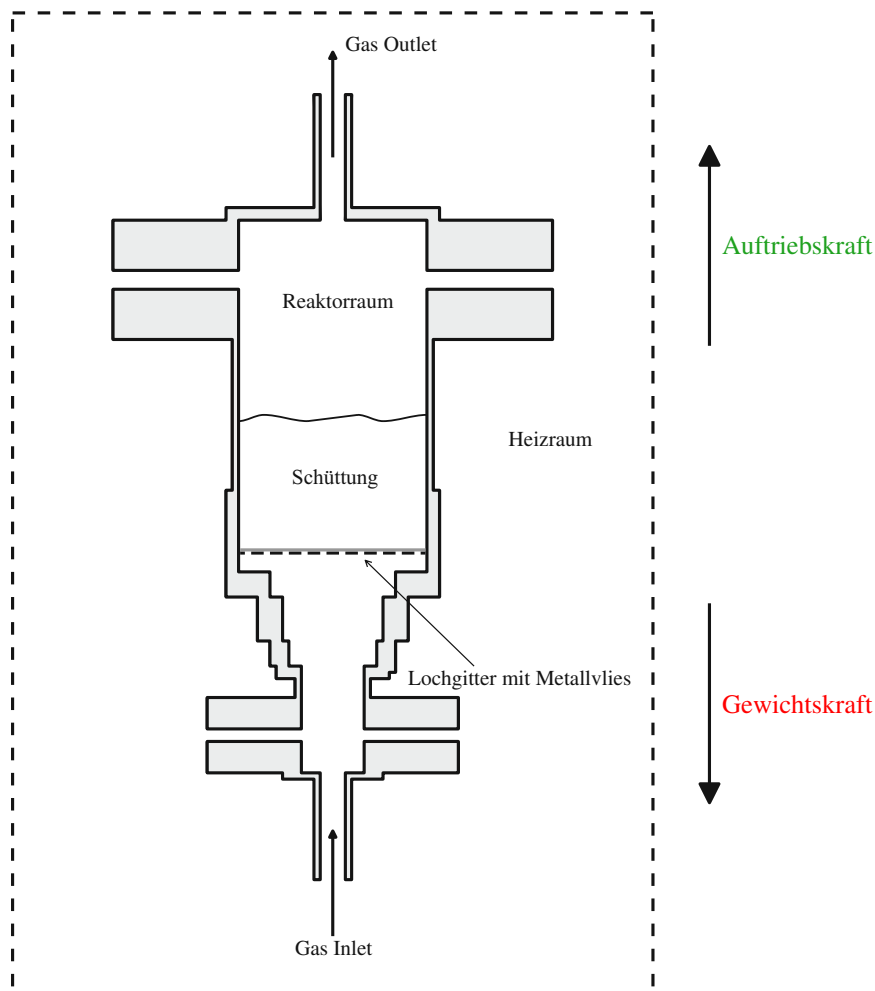


Abbildung 22: Skizze des Reaktors mit Querschnitt und wirkenden Kräften

Um diesen Einfluss zu kompensieren, wurde eine Korrekturformel erstellt.

Die folgende Korrekturformel bezieht sich allerdings nur auf die Dichteänderungen der Gase im Reaktor- und Heizraum. Eine Dichteänderung sowie Wärmeausdehnung des

Edelstahlreaktors werden hier nicht berücksichtigt. Des Weiteren basiert diese Berechnung auf der Grundlage von Leerversuchen. Einflüsse durch Schüttungen/Proben im Reaktor werden somit nicht berücksichtigt (insbesondere bei sich ändernden Gaszusammensetzungen).

Die scheinbare Masse des Systems ergibt sich, wie schon erwähnt, aus der Differenz von Gewichtskraft und Auftriebskraft. Am Beginn eines Versuches wird der Reaktor mit einer Schüttungsprobe befüllt und an die Waage gehängt. Das bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt im Heizraum sowie im Reaktorraum Umgebungsluft bei gleicher Temperatur vorliegt.

Durch umformen von Gl. (7), (8) und (9) erhalten wir:

$$(\rho_R - \rho_H) * V_{\text{verdrängt}} * g = F_R \quad \text{Gl. (10)}$$

$$(\rho_R - \rho_H) * V_{\text{verdrängt}} = \frac{F_R}{g} = \Delta m \quad \text{Gl. (11)}$$

Wie in Gl. (11) zu erkennen ist, können anhand der Dichtedifferenz der Gase im Heizraum sowie im Reaktorraum die scheinbaren Masseunterschiede berechnet werden. Der Vorteil bei dieser Korrekturformel ist außerdem, dass sie auch dann einsetzbar ist, wenn das System während eines Versuches unter Druck gesetzt wird. Erhöht sich der Druck, ändern sich Masse und Dichte des Gases durch die größere Menge an Gas im Reaktor. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit wäre gegeben, falls bei einem Versuch mit verschiedenen Gasen gearbeitet wird. Hier werden die unterschiedlichen Dichten der verwendeten Gase berücksichtigt und der Einfluss auf die Massekurve ausgeglichen. Damit wird der Einfluss auf die Massekurve lediglich auf die Reaktionen, die im Reaktor ablaufen, beschränkt, was für eine spätere Versuchsauswertung von Vorteil ist.

Das verdrängte Volumen ist bei dieser Berechnung das Volumen des Reaktorraums. Dieser Wert ist von der jeweiligen Reaktorgröße abhängig. Der Probenraum hat ein Volumen von ca. 0,5 Liter. Es müssen aber auch die Zu- und Ableitungen sowie der Raum unter dem Lochgitter berücksichtigt werden. Deshalb wurde bei diesem System das Volumen auf 1,5 Liter geschätzt. Um die Größenordnung dieses Einflusses einschätzen zu können, ist nachfolgend ein Beispiel mit zwei Extremwerten aufgeführt. Dabei wird mit Luft bei 0 °C (Dichte: 1,3 kg/m<sup>3</sup>) und 800 °C (Dichte: 0,3 kg/m<sup>3</sup>) bei Umgebungsdruck (1013 mbar) gerechnet <sup>7</sup>. Setzt man diese Werte in Gl. (11) ein und verwendet das verdrängte Volumen des Reaktors (1,5 l), erhält man eine scheinbare Masseänderung von 1,5 g. Bezogen auf eine Probenmasse von 100 g wäre das ein Messfehler von 1,5 %.

---

<sup>7</sup> Werte mit idealer Gasgleichung berechnet (Gaskonstante Luft: 286,98 J/kgK)

Die Dichte im Heiz- und Reaktorraum wird über die ideale Gasgleichung bestimmt:

$$\rho_G = \frac{p_G}{R_G \cdot T_G} \quad \text{Gl. (12)}$$

$\rho_G$  ... Dichte des Gases  $\left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$

$p_G$  ... Druck [bar]

$R_G$  ... Gaskonstante  $\left[ \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \right]$

$T_G$  ... Temperatur [K]

Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 23 die Massekurve sowie die Temperaturen im Heizraum und im Reaktor und die berechnete scheinbare Masseänderung aufgrund der Temperaturunterschiede eines Leerversuches dargestellt.

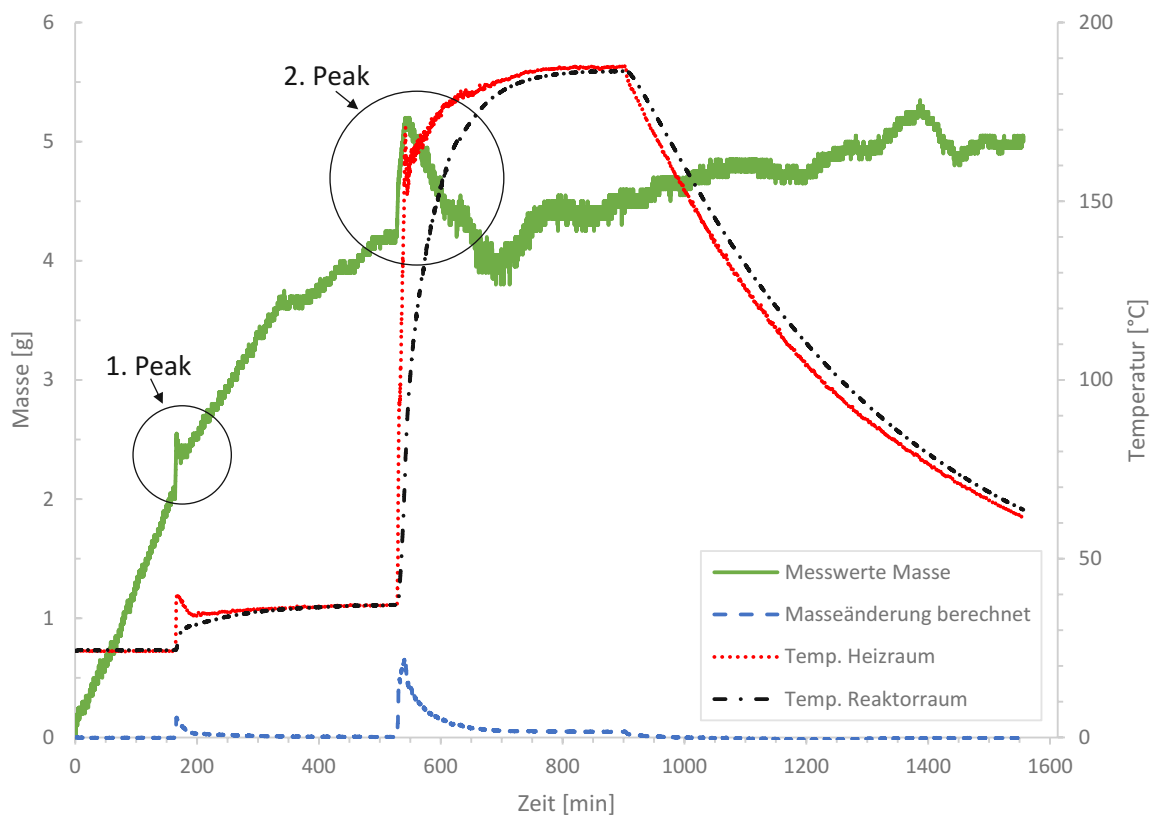


Abbildung 23: Messwerte (Masse, Temperatur) von einem Leerversuch mit berechneter scheinbarer Masseänderung durch Temperaturänderung (Versuchsdurchführung am 10.09.2020)

Es sind zwei Peaks zu erkennen: Der erste bei ca. 170 min – hier wurde das System nur kurz um 15 °C (Heizrate: 10 K/min) erhitzt, allerdings kann sowohl bei den Messwerten der Masse (grüne Kurve, Linie) als auch bei der berechneten Masseänderung (blaue Kurve, Strich) ein

kurzer Masseanstieg verzeichnen werden. Der zweite Peak bei etwa 520 min fällt noch deutlicher aus. Bei beiden Punkten wird das System mit einer Heizrate von 10 K/min aufgeheizt. Die Temperatur im Heizraum steigt schneller als jene im Reaktor, was zur Folge hat, dass die Dichte im Heizraum geringer ist als die Dichte im Reaktor. Aus diesem Grund „wirkt“ der Reaktor schwerer und die scheinbare Masse steigt (zu vergleichen mit dem umgekehrten Effekt bei Heißluftballonen). Die Reaktortemperatur steigt weiter, bis schließlich auch die Heizraumtemperatur erreicht ist. An diesem Punkt ist die Dichte in beiden Räumen wieder gleich und die scheinbare Masse auf dem ursprünglichen Niveau. Beim Abkühlen bleibt die Reaktortemperatur leicht über der Heizraumtemperatur. Hier dreht sich der Effekt um, da die Dichte im Reaktor nun geringer ist als die im Heizraum und das System „wirkt“ leichter. Durch die geringen Temperaturunterschiede beim Abkühlen ist dieser Effekt hier weniger bemerkbar.

Mithilfe dieser Berechnung kann der Einfluss auf die Masse aufgrund der Temperaturänderung kompensiert werden (Abbildung 24). Der Waagendrift und die Außeneinflüsse werden in Abbildung 24 noch nicht berücksichtigt, deswegen steigt die Massekurve über die Zeit auch leicht an, obwohl es sich hier um einen Leerversuch handelt, bei dem keine Masseänderungen erwartet werden.

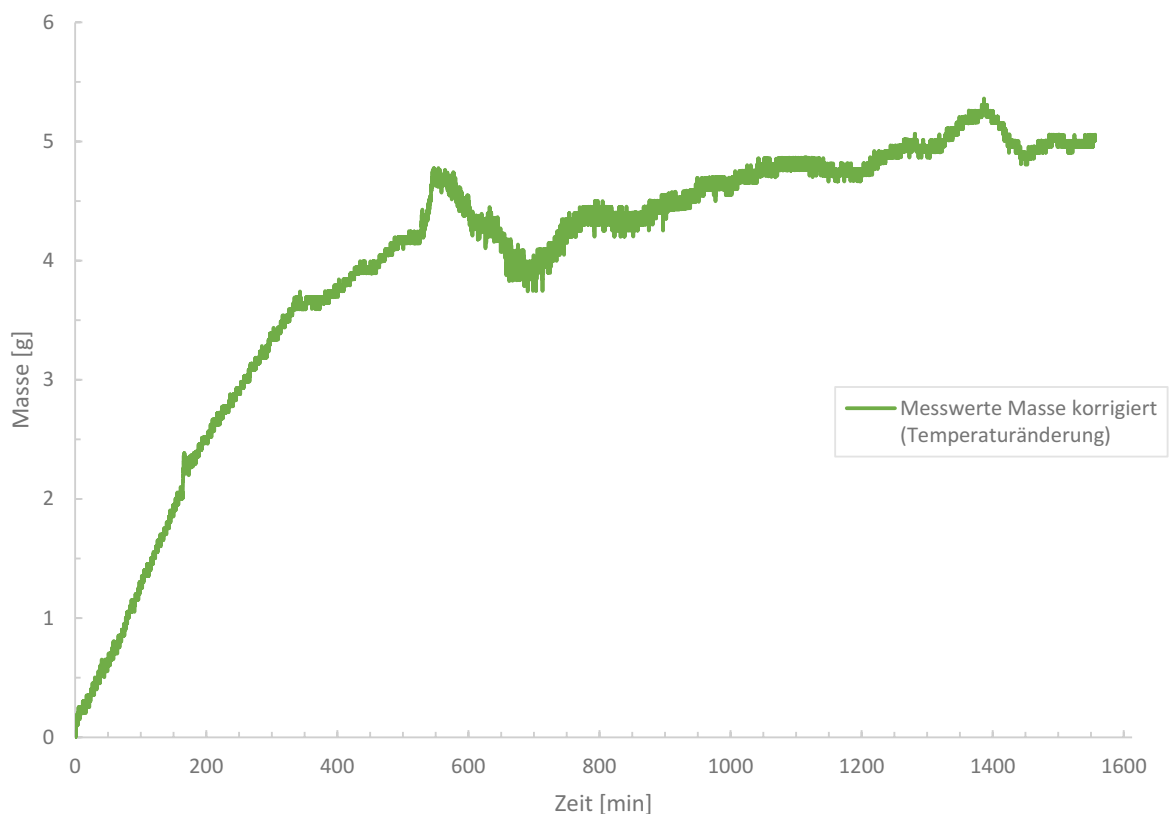


Abbildung 24: Korrigierte Messdaten der Massekurve (Temperaturänderung)

## 4.2.2 Waagendrift und Außeneinflüsse

Der Waagendrift ist ein unvermeidbarer Faktor, der bei solchen Systemen berücksichtigt werden muss. Je nach Waagentyp und Hersteller kann dieser variieren und manchmal verstärkt oder weniger intensiv auftreten. Bei der hier verwendeten Waage wird ein linearer Waagendrift angenommen (Abbildung 25). Die Annahme beruht auf Probemessungen, bei denen die Waagen mit unterschiedlichen Massen über definierte Zeiträume belastet und die Änderung aufgezeichnet wurden. Die Messungen zeigten, dass der Drift nicht reproduzierbar und starken Schwankungen ausgesetzt ist. Die Annahme eines linearen Waagendriffs wird demnach zur Vereinfachung angenommen. Im Betrieb kann das Driftniveau nach einem Versuch durch Entlasten der Waage abgelesen werden (Tara-Wert dann nicht mehr bei 0). Durch Abwiegen des ausgebauten Reaktors vor und nach einem Versuch kann ein zusätzlicher Vergleichswert zur Auswertung hinzugezogen werden.

Um die Außeneinflüsse auf die Waage zu kompensieren, wird ein zweites identes Referenzsystem im gleichen Ofen verwendet, welches eine zweite Waage und einen Reaktor beinhaltet und ebenso alle Messwerte aufzeichnet. Die Außeneinflüsse sind an den nahezu identen Schwankungen der beiden Messkurven (Abbildung 25) erkennbar. Diese resultieren aus Temperatur- und Druckänderungen der Umgebungsluft im Labor sowie möglichen Luftzügen durch Klimaanlage und Abzug.

Zuerst wird bei beiden Kurven der Temperatureffekt kompensiert (mit der zuvor gezeigten Berechnung) danach der Drift abgezogen und zum Schluss die beiden Kurven voneinander subtrahiert (Abbildung 26). Bei einem Leerversuch ohne Reaktion im Reaktor sollte die korrigierte Kurve dann keine Masseänderungen mehr anzeigen. Die korrigierte Massekurve in Abbildung 26 zeigt jedoch noch geringe Schwankungen. Diese befinden sich allerdings in einem Bereich unter 1 g, was bei einer Probenmasse von 100 g weniger als 1 % Fehler bedeuten würde. Der Grund für diesen noch vorhandene Fehler liegt an der Tatsache, dass einige Parameter vereinfacht bzw. angenommen oder nicht berücksichtigt wurden. Wie schon erwähnt, wird die Wärmeausdehnung der Edelstahlreaktoren und deren Dichteänderung vernachlässigt, außerdem beruht das Volumen des Reaktors auf einem Schätzwert.

Die größte Ungenauigkeit ist aber mit großer Wahrscheinlichkeit die verwendete Waage und der angenommene lineare Waagendrift. Hier wäre bei hochwertigeren Produkten vermutlich noch eine genauere Messung möglich, allerdings auch kostenintensiver. Trotzdem hat diese Korrektur Potential und verbessert auf jeden Fall die Qualität der Messdaten.

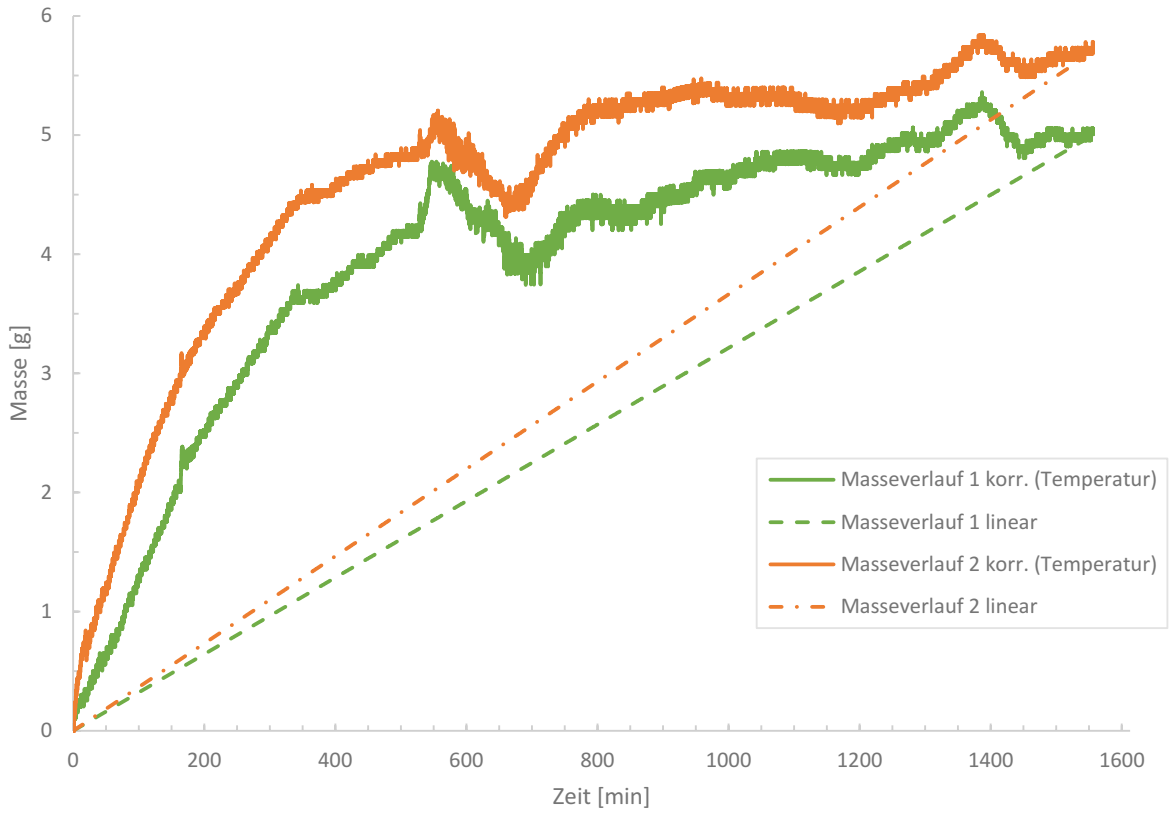


Abbildung 25: Beide Massenkurven mit bereits korrigierten Werten (Temperatur) und der jeweiligen lineare Waagedrift

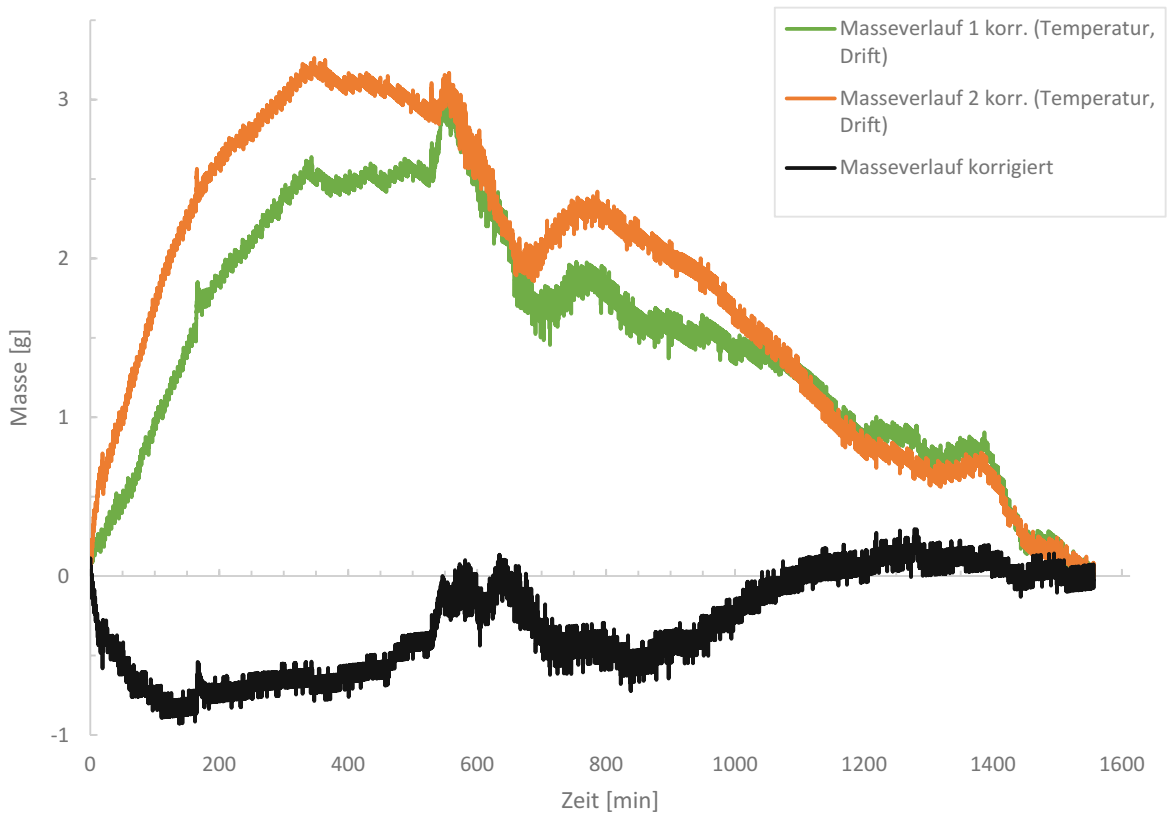


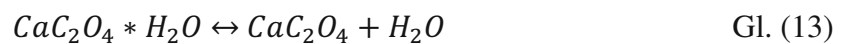
Abbildung 26: Beide Massenkurven mit korrigierten Werten (Temperatur, Drift) sowie die endgültig korrigierte Massekurve



## 4.3 Calciumoxalat Monohydrat

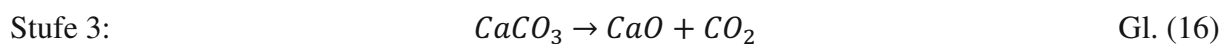
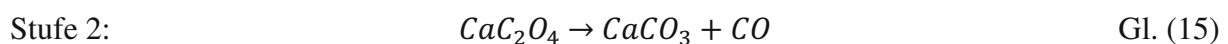
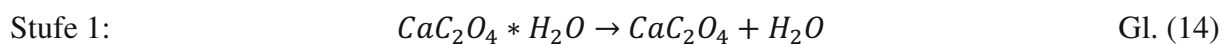
Calciumoxalat ist ein Calciumsalz der Oxalsäure mit der Summenformel  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  und gehört zur Stoffgruppe der Oxalate. Die Verbindung bildet ein stabiles Monohydrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), außerdem sind mit einem Dihydrat und einem Trihydrat noch zwei weitere metastabile Hydrate bekannt [29].

Calciumoxalat Monohydrat ist, wie schon in Kapitel 1.3.1 erwähnt, ein Stoff, der sich für die Anwendung als thermochemischer Energiespeicher eignet. Durch Zufuhr von Wärme kann das Wasser abgespalten und entfernt werden (exotherme Reaktion). Wird dem dehydratisierten Calciumoxalat Wasser wiederum zugeführt, so entsteht das Ausgangsprodukt unter Wärmefreisetzung (endotherme Reaktion) (Gl. (13)). Die Reaktion sollte bei Temperaturen unter  $250\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt werden, da die Verbindung sonst zerfällt (Kapitel 4.3.1).



### 4.3.1 Thermische Zersetzung von Calciumoxalat Monohydrat

Bereits 1994 wurde die thermische Zersetzung von Calciumoxalat Monohydrat untersucht und dabei festgestellt, dass die Reaktion in drei Stufen eingeteilt werden kann [30]:



In den Arbeiten „*Round robin test on the kinetic evaluation of a complex solid state reaction from 13 European laboratories. Part 1. Kinetic TG-analysis*“ und „*Round robin test on the kinetic evaluation of a complex solid state reaction from 13 European laboratories. Part 2. Kinetic DSC-analysis*“ von H. L. Anderson (vgl. [30], [31]) wird die thermische Zersetzung von Calciumoxalat in einem Ringversuch (Round Robin Test) mittels TG und DSC (differential scanning calorimetry, ein Verfahren der thermischen Analyse zur Messung von abgegebener oder aufgenommener Wärmemenge einer Probe bei Aufheizung, Abkühlung oder einem isothermen Prozess) analysiert. Die relativen Masseverluste dieser Messungen von Calciumoxalat Monohydrat in Inertgas und Luft sind in Abbildung 27 dargestellt.

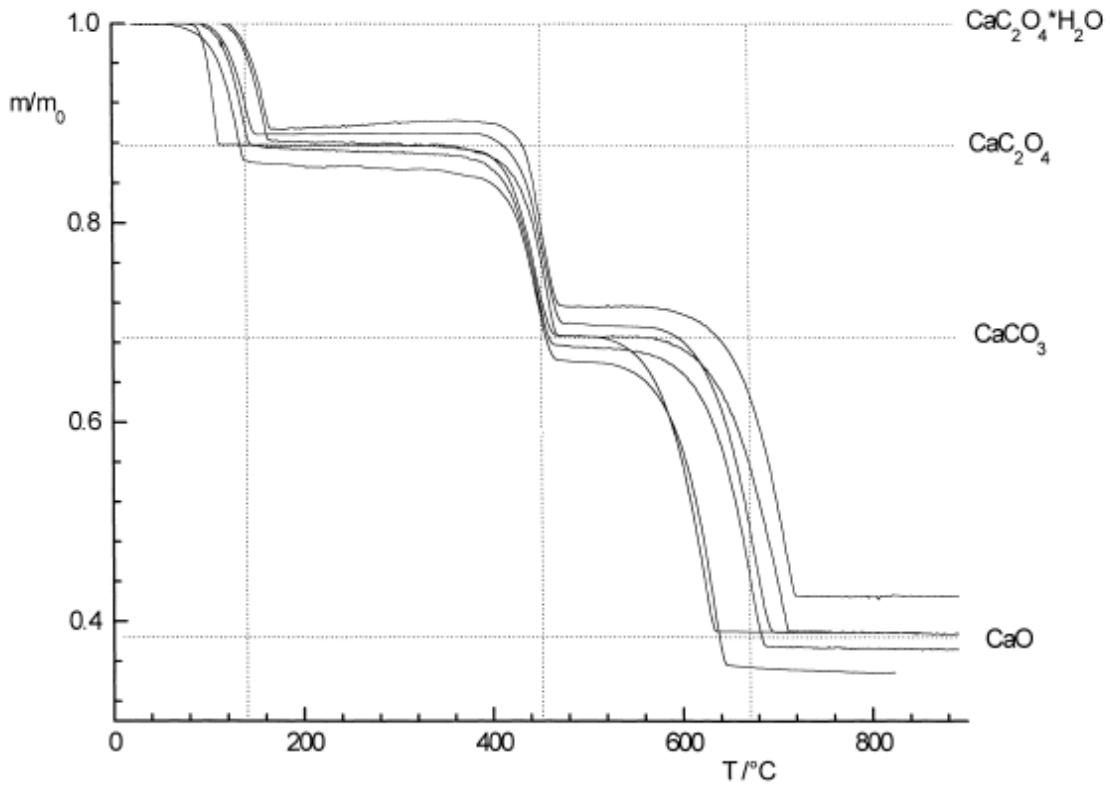


Fig. 1. Relative mass loss in inert gas,  $\beta=1 \text{ K min}^{-1}$ .

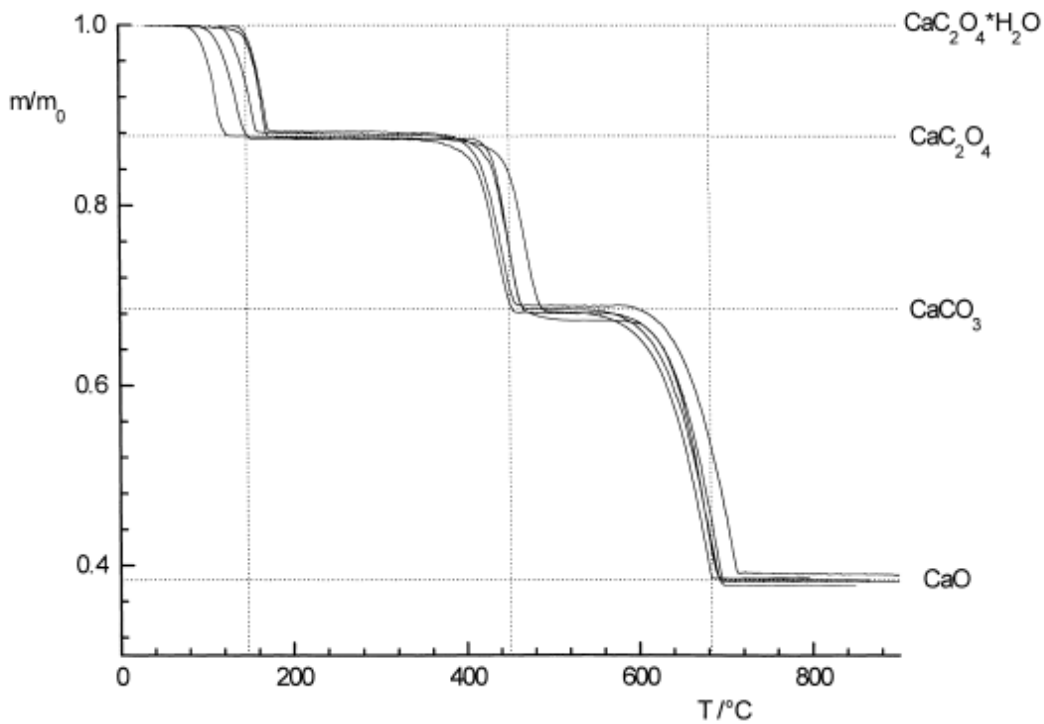


Fig. 2. Relative mass loss in air,  $\beta=1 \text{ K min}^{-1}$ .

Abbildung 27: Relativer Masseverlust von  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Inertgas und Luft [30], [31]

Aus Abbildung 27 ist ersichtlich, dass beim Erhitzen ab ca. 110 °C zunächst das Kristallwasser abgegeben wird. Oberhalb von 300 °C zerfällt die Verbindung unter Freisetzung von Kohlenmonoxid und der Bildung von Calciumcarbonat. Dieses zersetzt sich beim weiteren Erhitzen oberhalb von 500 °C in Calciumoxid und Kohlendioxid.

Für die Anwendung als thermochemisches Energiespeichermaterial soll nur das Kristallwasser abgegeben werden und das Oxalat stabil bleiben. Unter keinen Umständen sollte das Material zerfallen. Dies würde zu einem irreversiblen Vorgang führen und das Medium wäre dann als Energiespeicher nutzlos. Das bedeutet für die Untersuchung in der Makro-TGA, dass die Zersetzungstemperatur nicht über 180 °C liegen wird, um zu gewährleisten, dass das Material nicht zerfällt (daher sind auch PTFE-Dichtungen einsetzbar).

Die Messungen aus Abbildung 27 wurden mit einer normalen TGA und mit Probenmengen von 10 mg bei Heizraten von 1, 3 und 10 K/min mit Inertgas und Luft durchgeführt [30], [31].

Abbildung 28 zeigt zum Vergleich eine Messung mit Calciumoxalat Monohydrat in der Makro-TGA (Versuch 1). Hier wurde eine Probenmenge von  $100 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$  mit einer Heizrate von 10 K/min auf 180 °C erhitzt und die bereits korrigierte Masseänderung (siehe Kapitel 4.2) sowie der Temperaturverlauf durch die Schüttung über die Zeit aufgetragen. Der Reaktor wurde dabei von trockenem Stickstoff mit einem Volumenstrom von  $1 \text{ NI/min} \pm 0,2 \text{ NI/min}$  durchströmt. Außerdem ist die absolute Feuchte des Trärgases am Ein- und Ausgang dargestellt.

Die Masseänderung zeigt die erste Stufe bei der Zersetzung von Calciumoxalat Monohydrat, die Abgabe von Kristallwasser. Dies ist auch dadurch ersichtlich, da die absolute Feuchte des Trärgases am Ausgang ansteigt. Nachdem das Wasser entfernt wurde, fällt die Feuchte des Gases wieder ab und die Masse bleibt konstant. Insgesamt benötigt dieser Prozess ca. 7 h. Hier muss allerdings erwähnt werden, dass der Volumenstrom mit 1 NI/min niedrig gewählt wurde. Bei höheren Volumenströmen könnte der Vorgang beschleunigt werden, aber bei zu hohen Volumenströmen besteht die Gefahr, dass das Material aus dem Reaktor getragen wird oder vielleicht sogar eine Art Wirbelschicht entsteht. Um die Messergebnisse nicht zu verfälschen, sollte das auf jeden Fall verhindert werden. Deswegen wurde im Sinne der brauchbaren Messdaten ein vergleichsweise geringer Volumenstrom gewählt.

Die Massenabnahme stimmt bei diesem Versuch mit 13,08 g sehr gut mit dem aus Gl. (14) berechneten theoretischen Masseverlust von 12,33 g überein. Mit einer Differenz von 0,75 g liegt der Fehler bezogen auf die Probenmenge von 100 g bei nur 0,75 %.

Eine Feuchtebilanz über den Ausgang (siehe Kapitel 4.1) ergibt, dass 11,64 g Wasser vom Trägergas aus dem System transportiert wurden. Auch dieser Wert stimmt mit einer Differenz von 0,69 g und einem Fehler von 0,69 % (bezogen auf die Probenmenge) sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Außerdem ist es ein Indiz dafür, dass der Reaktor im Wesentlichen technisch dicht ist und das Gas nicht durch die Rohrgewinde und Verschraubungen entweichen kann. Für die Dichte des Stickstoffes zur Massenstromberechnung wurde die Normdichte von Stickstoff ( $1,25 \text{ kg/m}^3$ )<sup>8</sup> bei  $0 \text{ °C}$  und  $1013 \text{ mbar}$  verwendet.

Bei genauerer Analyse der Temperaturkurven durch die Schüttung (Abbildung 28) kann festgestellt werden, dass sich in der Mitte der Schüttung (Temp. 2 und 3) ein stabiler Zustand einstellt. Dies ist daran zu erkennen, da die Temperaturkurven für eine gewisse Zeit auf einem konstanten Niveau bleiben. Die genaue Position der Sensoren wurde bereits in Kapitel 3.1 (Abbildung 8) besprochen. Bei diesem Versuch mit einer Probenmenge von 100 g ist der Reaktor fast voll (bei einem von Probenraumvolumen von  $0,5 \text{ l}$  entspricht das einer Schüttdichte von  $\text{ca. } 200 \text{ g/l} = 200 \text{ kg/m}^3$ ). Das bedeutet, das vierte Thermoelement befindet sich knapp über der Schüttung, aber noch in der Gasphase. Anhand der Temperaturkurve für dieses Thermoelement scheint dies auch plausibel, da die Temperatur stetig zunimmt, bis diese den stationären Zustand von  $180 \text{ °C}$  erreicht hat, was ein Indiz dafür ist, dass der Sensor die Temperatur in der Gasphase aufzeichnet. Das erste Thermoelement befindet sich ganz am Boden der Schüttung (an der Siebplatte). Hier ist für einen kurzen Zeitpunkt auch ein Gleichgewichtszustand erkennbar (Haltepunkt durch Plateau), allerdings nicht in dem Ausmaß wie bei Temperatur 2 und 3. Das erklärt sich dadurch, dass die Reaktion von unten nach oben durch die Schüttung verläuft. Am Boden ist sie deshalb auch am schnellsten beendet und in der Mitte ist das Gleichgewicht die längste Zeit aufrecht. Auffällig bei den Temperaturkurven ist noch die Tatsache, dass nachdem die Reaktion beendet und durch die Schüttung verlaufen ist, sich die Temperaturen nicht alle auf exakt demselben Niveau befinden. Die Temperaturen am Boden sowie in der Gasphase weisen nach der Reaktion eine nahezu idente Temperatur auf genauso wie die beiden Temperaturen in der Mitte der Schüttung (Temp. 2 und 3). Außerdem sind jene Temperaturkurven in der Mitte sehr konstant, während die anderen beiden größere Schwankungen bzw. Messrauschen zeigen. Dieses Verhalten kann einerseits durch die Wärmeleitung der Schüttung und andererseits durch einen möglicherweise abweichenden Null-Abgleich der Thermoelemente erklärt werden. Tatsache ist, dass die Thermoelemente zwar mit

---

<sup>8</sup> Dichte von Stickstoff bei Normalbedingungen ( $1,013 \text{ bar}$  und  $0 \text{ °C}$ ) laut GESTIS-Stoffdatenbank

einer Feder zusammengehalten werden, aber die genaue Position, die sie einnehmen, nachdem der Reaktor zusammengebaut wurde, nicht exakt bestimmt werden kann. Es ist durchaus möglich, ja sogar sehr wahrscheinlich, dass sich die Sensoren in radialer Richtung verschieben und nicht alle zentral ausgerichtet sind. Da natürlich auch in radialer Richtung ein Temperaturgradient in der Schüttung gegeben ist, kann es deshalb auch zu geringen Abweichungen bei den Messungen kommen. Das Messrauschen kann auch auf den Sensor selbst zurückzuführen sein.

Nichtsdestotrotz sind die Messergebnisse sehr zufriedenstellend und zeigen die unterschiedlichen und neuen Möglichkeiten, die eine Makro-Thermowaage bei der Auswertung bietet.

*Tabelle 7: Versuchsdaten von Versuch 1 (Abbildung 28)*

Probe	Trägergas	$\dot{V}$ [Nl/min]	$\beta$ [K/min]	Temp. [°C]	Druck [bar]	Dauer [min]
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Stickstoff	1 ± 0,2	10	180	p <sub>U</sub> <sup>9</sup>	780

*Tabelle 8: Ergebnisse von Versuch 1 (Abbildung 28)*

Probenmenge [g]	Masseverlust [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	13,08	11,64	0,75	0,69

<sup>9</sup> p<sub>U</sub> = Umgebungsdruck

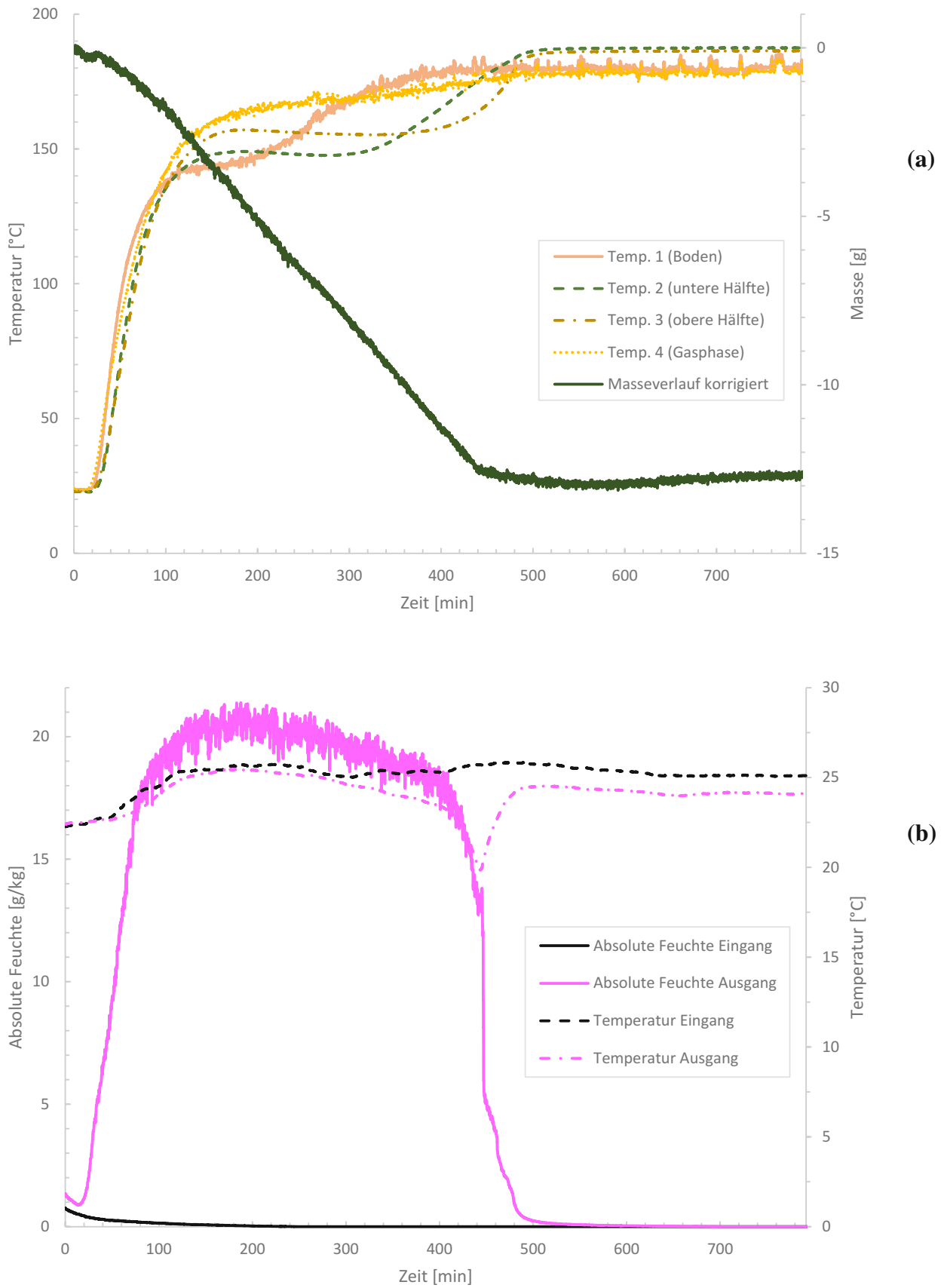


Abbildung 28: (a) Korrigierter Masseverlauf und Temperaturverlauf durch Schüttung, (b) Absolute Feuchte des Trägergases (Stickstoff) am Ein- und Ausgang,  $\beta=10$  K/min, Calciumoxalat Monohydrat (Versuch 1, Versuchsdurchführung am 01.09.2020)

### 4.3.1.1 Kinetik

Die Kinetik einer chemischen Reaktion ist ein Teilbereich der physikalischen Chemie. Sie beschäftigt sich einerseits mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen (Reaktionskinetik) und andererseits mit den physikalisch-chemischen Vorgängen in und während einer Reaktion [32]. Neben dem zeitlichen Ablauf kann auch der Einfluss von makroskopischen Wärme- und Stofftransport miteinbezogen werden.

Die grundlegende Größe, mit der in der Kinetik gearbeitet wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Sie gibt an, wie viele Teilchen pro Zeit in einer chemischen Reaktion umgesetzt werden. Diese Geschwindigkeit hängt dabei von vielen Faktoren ab. Je nach zugrunde liegendem Modell gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, die Reaktionsgeschwindigkeit zu betrachten [32].

Ein wichtiger Faktor, der zu berücksichtigen ist, ist die Konzentration der vorliegenden Stoffe. Je mehr Teilchen in einem Volumen vorliegen, desto mehr Kollisionen werden pro Zeiteinheit vorkommen. Da eine Reaktion aber nur stattfinden kann, wenn zwei Teilchen miteinander kollidieren, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration der Edukte [32].

Bei der Zersetzung von Calciumoxalat liegt eine Reaktion folgenden Typs vor (Gl. (17)) [32]:



und damit gilt für das Geschwindigkeitsgesetz (Gl. (18)) [32] :

$$v_R = \frac{-\Delta c_A}{\Delta t} \quad \text{Gl. (18)}$$

$v_R$  ... *Reaktionsgeschwindigkeit*

$-\Delta c_A$  ... *Abnahme der Konzentration des Stoffes A*

$\Delta t$  ... *verstrichene Zeit*

Abbildung 29 zeigt eine Auswertung für den Umsatz und die Umsatzrate von dem abgespaltenen Wasser des Calciumoxalates aus Versuch 1. Kombiniert man so eine experimentelle Auswertung mit Simulationsmodellen (1/2/3D) kann eine erweiterte Analyse der Reaktionskinetik vorgenommen werden.



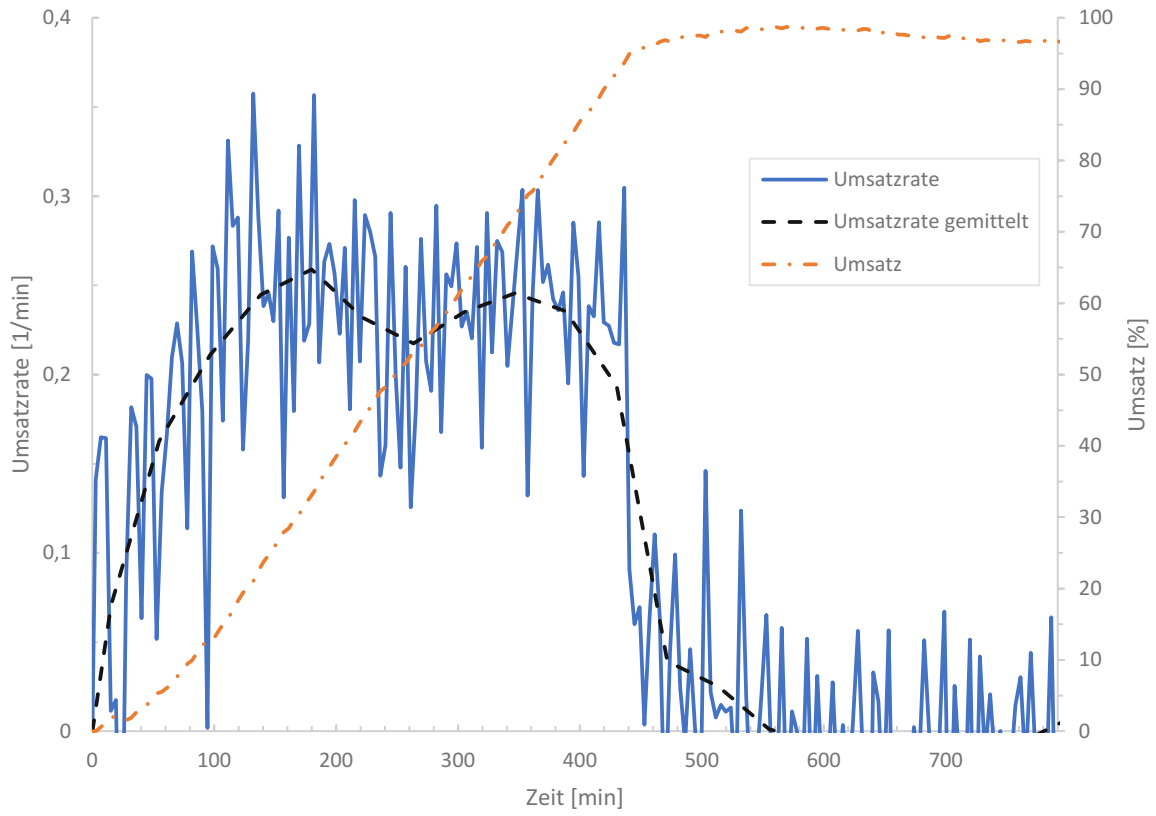
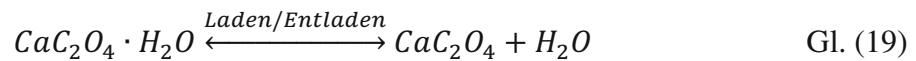


Abbildung 29: Umsatz und Umsatzrate von Wasser, Versuch 1 Calciumoxalat Monohydrat

### 4.3.2 Hydratisierung von thermisch zersetztem Calciumoxalat

Im vorherigen Kapitel wurde die thermische Zersetzung von Calciumoxalat untersucht. Für die Anwendung als thermochemisches Energiespeichermaterial ist das aber nur der erste Schritt, sozusagen das „Laden“ des Speichers. Wird das Material hydratisiert (Addition von Wassermolekülen), kann der Speicher unter Wärmefreisetzung entladen werden (Gl. (19)).



Mit der Makro-TGA kann der Entladezyklus analog zum Ladezyklus untersucht werden. Dazu wird das Trägergas, bevor es in den Reaktor eintritt, durch einen Befeuchter (Kapitel 3.2) geleitet und kontrolliert mit Wasser beladen. Das feuchte Gas soll im Reaktor das Wasser an das dehydratisierte Calciumoxalat abgeben und damit den Reaktionszyklus schließen.

Abbildung 30 zeigt einen kompletten Zyklus mit Aufheizen auf Zersetzungstemperatur und Zersetzen (Abspalten der Wassermoleküle, Dehydratisierung) sowie Abkühlen auf Entladetemperatur und Rehydratisieren, der in der Makro-TGA durchgeführt wurde (Versuch 2).

Auch bei diesem Versuch betrug die Probenmenge  $100 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$  bei Umgebungsdruck und der Volumenstrom des trockenen und feuchten Stickstoffes war über die gesamte Versuchsdauer konstant bei  $1 \text{ NI/min} \pm 0,2 \text{ NI/min}$ . Bei der Zersetzung wurde das System mit einer Heizrate von  $10 \text{ K/min}$  auf  $180 \text{ °C}$  erhitzt, für die Hydratisierung auf  $70 \text{ °C}$  abgekühlt und auf diesem Temperaturniveau gehalten. Da der Ofen sehr gut isoliert ist und keine aktive Kühlung besitzt, kann die Abkühlrate nicht exakt linear eingestellt werden, außerdem würde es zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Deshalb wird die Ofeneinstellung so gewählt, dass das System mit maximal möglicher Abkühlrate arbeitet (im Endeffekt nur mit natürlicher Konvektion). In Abbildung 30 ist ersichtlich, dass die Abkühlung zu Beginn (bei höheren Temperaturen) einem annähernd linearen Verlauf folgt und mit abnehmender Temperatur immer flacher wird (logarithmischer Verlauf). Im Schnitt liegt die Abkühlrate bei ca.  $0,22 \text{ K/min}$ . Mit einer aktiven Ofenkühlung könnte hier sehr viel Zeit gespart werden.

Der Temperaturverlauf bei der Zersetzung durch die Schüttung zeigt erneut, dass sich in der Mitte ein stabiler Zustand einstellt. Zusätzlich ist hier auch noch die Ofentemperatur dargestellt (Temp. 6 Ofen). Die Thermoelemente 1 und 4 zeigen wieder stärkere Abweichungen, während die anderen erneut sehr konstante Werte liefern. Dies würde die Vermutung einer Messungenauigkeit der beiden Sensoren (T1, T4) unterstreichen. Die Temperaturmesswerte bei

der Hydratisierung beschreiben einen sehr schönen Fortschritt der Reaktionsfront durch die Schüttung. Die Temperatur steigt zunächst am Boden und arbeitet sich dann weiter, was an den zeitlich versetzten Temperaturanstiegen der Thermoelemente beobachtet werden kann. Vor allem bei den Thermoelementen 1-3 ist die Wärmefreisetzung deutlich zu sehen. Mit Spitzentemperaturen von 100 °C haben wir hier einen Anstieg bzw. eine maximale Differenz von 30 °C. Das vierte Thermoelement verzeichnet einen geringeren Anstieg, da dieser Sensor in der Gasphase über der Schüttung platziert ist.

Anhand der Masseänderung können die beiden Reaktion auch sehr gut nachvollzogen werden. Der Masseverlust beträgt hier 12,61 g (Messfehler von 0,28 % bezogen auf die Probenmenge) bei der Zersetzung und erreicht nach der Hydratisierung beinahe wieder die Ausgangsmasse (Abweichung von + 0,26 g). Die Feuchtebilanz ergibt einen Wert von 12,23 g (Messfehler von 0,1 %) für das aus dem System beförderte Wasser bei der Dehydratisierung. Bei der anschließenden Befeuchtung werden 11,34 g Wasser vom System aufgenommen (Messfehler 0,99 %). Bei der Feuchtekurve am Ausgang kann während der Hydratisierung ein Anstieg beobachtet werden. Dieser Anstieg zeigt die Fähigkeit des Calciumoxalates, das Wasser des Trägergases aufzunehmen. Mit fortdauernder Reaktionszeit wird diese immer geringer, bis schließlich kein Wasser mehr vom System aufgenommen werden kann, da die Reaktion technisch vollständig umgesetzt wurde und die Wasserbeladungen des Trägergases am Ein- und Ausgang gleich hoch sind.

Die Dauer der Zersetzung liegt erneut bei 7-8 h und jene der Hydratisierung bei in etwa 10-11 h. Wie schon erwähnt liegt das an den gewählten Volumenströmen, aber auch an der Temperatur des Trägergases. Sowohl am Eingang als auch am Ausgang liegen die Gastemperaturen sehr konstant bei Raumtemperatur. Das führt dazu, dass sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückreaktion das Trägergas sehr nahe an einer Sättigung liegt und diese teilweise sogar erreicht (vor allem bei der Zersetzung). Da der Sättigungsdampfdruck von der Temperatur abhängt, könnte durch eine Vorwärmung des Trägergases die Reaktion beschleunigt werden. In diesem Fall könnte das Trägergas mehr Wasser aufnehmen und abgeben und damit die Versuchsdauer verkürzen.

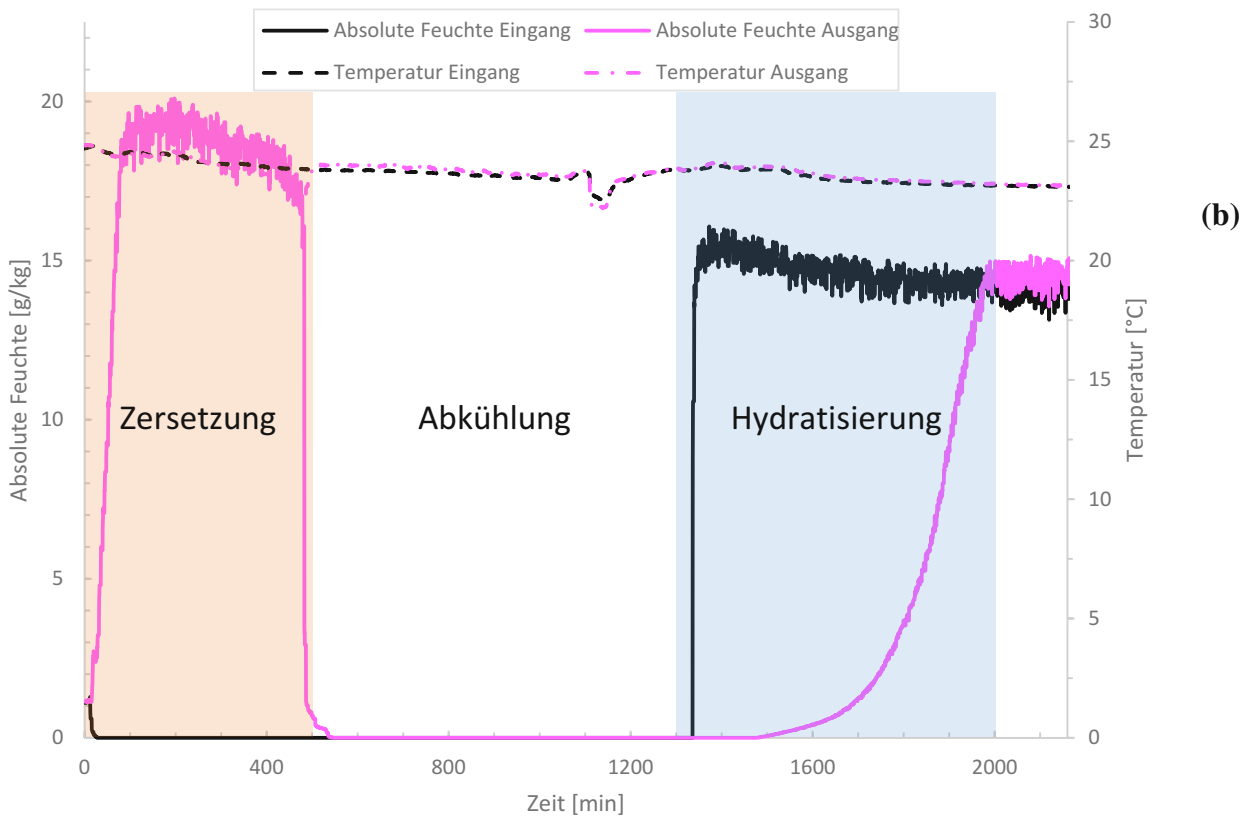
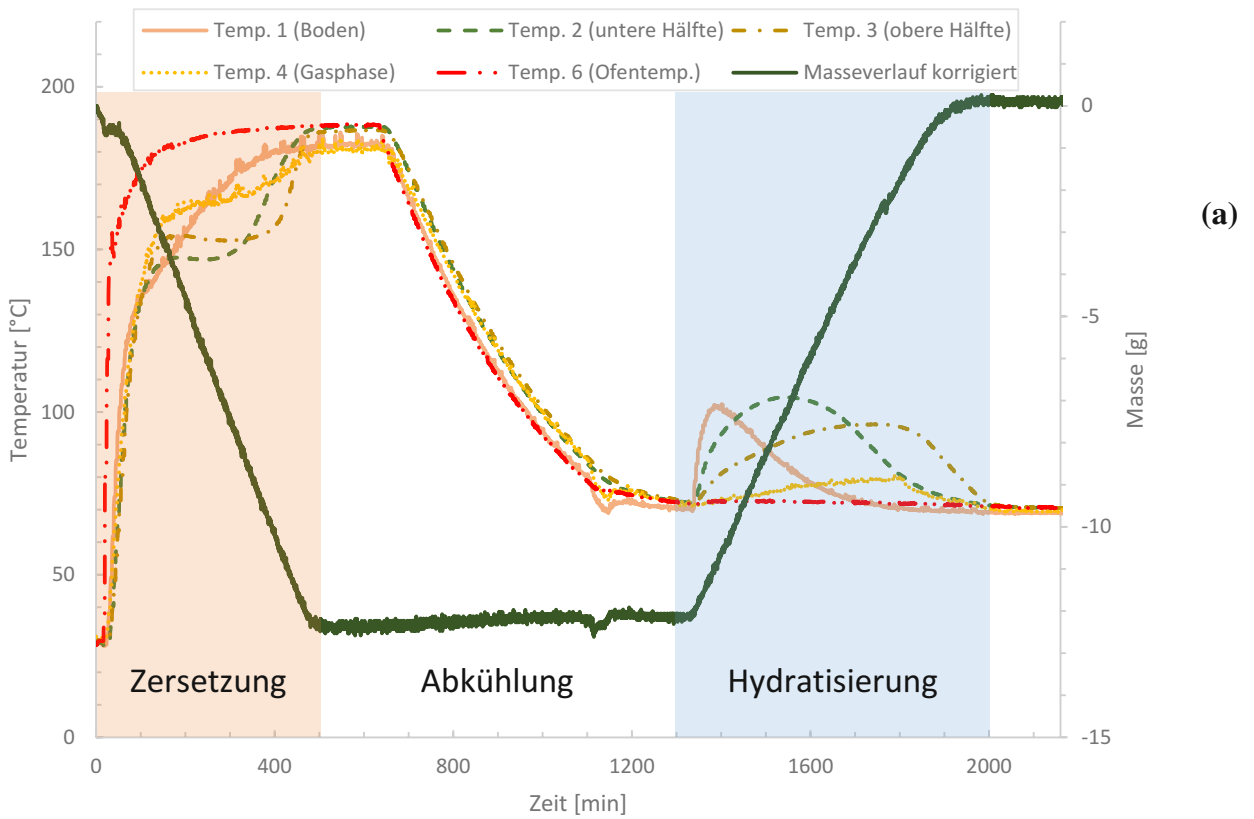


Abbildung 30: (a) Korrigierter Masseverlauf, Temperaturverlauf durch Schüttung und Ofentemperatur, (b) Absolute Feuchte des Trägergases (Stickstoff) am Ein- und Ausgang,  $\beta=10$  K/min, Calciumoxalat Monohydrat (Versuch 2, Versuchsdurchführung am 05.11.2020)

Dass Calciumoxalat als thermochemischer Energiespeicher sehr attraktiv ist, zeigt auch seine Reproduzierbarkeit in Abbildung 31. Hier sehen wir denselben Versuch, der zuvor beschrieben wurde mit einem analogen zweiten Zyklus (Versuch 2 fortgesetzt). Dieser zweite Zyklus lief genau gleich wie der erste ab und auch die Messergebnisse zeigen, dass sich die Reaktionen praktisch ident wiederholen. Diese Messung bestätigt, dass die thermochemische Energiespeicherung mit Calciumoxalat nicht nur möglich, sondern auch reproduzierbar ist, was die Anwendung für industrielle Zwecke ermöglichen könnte („Zyklusstabilität“).

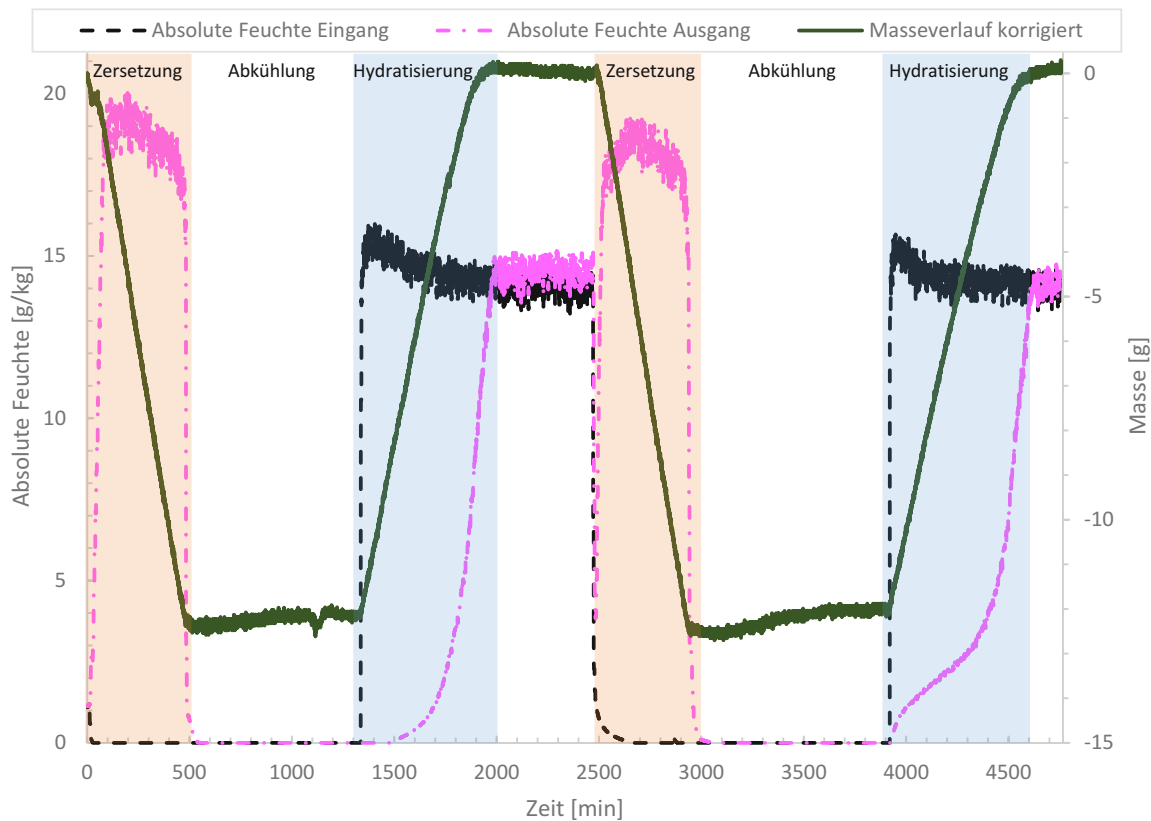


Abbildung 31: Versuch Ca-Oxalat aus Abbildung 30 mit zweitem Reaktionszyklus (Versuch 2 fortgesetzt)

In Tabelle 9, Tabelle 10,

Tabelle 11, Tabelle 12, Tabelle 13 sind die Versuchsdaten sowie die Ergebnisse des 2. Versuches mit Calciumoxalat Monohydrat zusammengefasst.

Tabelle 9: Versuchsdaten Ca-Oxalat von Versuch 2 (Abbildung 30, Abbildung 31)

Probe	Trägergas	$\dot{V}$ [Nl/min]	$\beta$ [K/min]	Temp. [°C]	Druck [bar]	Dauer [min]
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Stickstoff	1 ± 0,2	10	180, 70, 40 <sup>10</sup>	pu	4700

Tabelle 10: Ergebnisse von Versuch 2 Ca-Oxalat, erster Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 30)

Probenmenge [g]	Masseverlust [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	12,61	12,23	0,28	0,10

Tabelle 11: Ergebnisse von Versuch 2 Ca-Oxalat, erster Zyklus Hydratisierung (Abbildung 30)

Probenmenge [g]	Massezuwachs [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	12,87	11,34	0,54	0,99

Tabelle 12: Ergebnisse von Versuch 2 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 31)

Probenmenge [g]	Masseverlust [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	12,96	12,33	0,63	0

Tabelle 13: Ergebnisse von Versuch 2 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Hydratisierung (Abbildung 31)

Probenmenge [g]	Massezuwachs [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	13,00	10,93	0,67	1,40

<sup>10</sup> Temperatur bei der Zersetzung jeweils 180 °C und bei der Hydratisierung 70 °C beim ersten sowie 40 °C beim zweiten Zyklus

### 4.3.3 Veränderung der Reaktionsbedingungen

Durch die Veränderung von Reaktionsbedingung (z. B.: Druck und Temperatur) lässt sich das chemische Gleichgewicht einer Reaktion verschieben.

Das chemische Gleichgewicht ist ein Zustand, in dem die Gesamtreaktion äußerlich betrachtet ruhend erscheint und die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit gleich null ist. Trotzdem laufen die chemischen Reaktionen („Hin“- und „Rückreaktion“) weiterhin ab, und zwar gleich schnell in beide Richtungen. Es handelt sich daher nicht um ein statisches Gleichgewicht, sondern um ein dynamisches Gleichgewicht, d. h., dass beide Richtungen der Reaktion gleichhäufig stattfinden, weshalb die Konzentrationen gleichbleiben [33]. Wird dieses Gleichgewicht gestört, dann läuft diejenige Reaktion beschleunigt ab, die diese Störung wieder rückgängig macht. Man spricht hier auch vom „Prinzip des kleinsten Zwangs“ (Prinzip von Le Chatelier): Der „Zwang“, der dem Gleichgewicht durch die Störung auferlegt wird, wird durch die beschleunigte Reaktion kompensiert.

In diesem Fall spielt die Art der Reaktionen natürlich auch eine große Rolle. Bei den thermochemischen Reaktionen von Calciumoxalat verläuft die Hinreaktion (Dehydratisierung) endotherm (Wärme wird zugeführt) und die Rückreaktion (Rehydratisierung) exotherm (Wärme wird freigesetzt). Wie bei den Messungen in den vorherigen Kapiteln gezeigt wurde, erhöhen wir bei der Hinreaktion die Temperatur auf 180 °C, was bei einer endothermen Reaktion bedeutet, dass das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben wird. Bei der exothermen Rückreaktion wird die Temperatur auf 70 °C gesenkt und das bedeutet erneut eine Verschiebung auf die Seite der Produkte bzw. der Ausgangsedukte.

Chemische Gleichgewichte, bei denen sich mindestens ein Reaktionsteilnehmer in der Gasphase befindet, sind auch durch den Druck beeinflussbar. Wird der Druck erhöht, dann weicht das System der Druckerhöhung aus. Dabei wird das Gleichgewicht auf die Seite der kleineren Teilchenanzahl verschoben. Das bedeutet, feste Bestandteile werden bevorzugt.

In der Industrie, vor allem bei der Synthese, wird die Änderung des chemischen Gleichgewichts dazu verwendet, um bei gewissen Reaktionen die Ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen und den Prozess damit zu optimieren.

In Abbildung 32 ist ein Versuch mit Calciumoxalat Monohydrat bei veränderten Reaktionsbedingungen dargestellt (Versuch 3). Es sind zwei Reaktionszyklen, bei denen die Zersetzung jeweils bei 180 °C sowie Umgebungsdruck durchgeführt wurde (Heizraten von 2 K/min). Die Hydratisierung erfolgte im ersten Zyklus bei 3 bar und 100 °C und im zweiten



Zyklus bei 5 bar und 100 °C (Abkühlrate analog zu Kapitel 4.3.2). Der Volumenstrom des Trägergases (Stickstoff) lag konstant bei 1 NI/min  $\pm$  0,2 NI/min und die Probenmenge betrug 100 g  $\pm$  0,5 g. Die relative Feuchte des Gases vor dem Eintritt in den Reaktor lag bei der Hydratisierung bei beiden Zyklen bei in etwa 80 % (bei einer Temperatur von ca. 25-27 °C).

Die Reaktion wird bei beiden Zyklen vollständig umgesetzt. Die Zersetzung bei Umgebungsdruck zeigt ein ähnliches Bild wie bei den bisherigen Messungen, was auch so zu erwarten war.

Die Hydratisierung unter Druck zeigt einige sehr interessante Erkenntnisse. Zunächst ist ersichtlich, dass die absolute Feuchte mit zunehmendem Druck abnimmt. Das erklärt sich dadurch, dass bei höherem Druck die Gasteilchen weiter zusammengeschoben werden und somit scheinbar weniger Platz für die Wassermoleküle vorhanden ist. Bei dieser Interpretation muss aber beachtet werden, dass die absolute Feuchte bei allen Auswertungen in dieser Arbeit in g/kg (g Wasserdampf pro kg trockene Luft) angegeben wird, wobei es sich genau betrachtet um ein Mischungsverhältnis handelt. Da der Sättigungsdampfdruck eigentlich nur von der Temperatur abhängt, wäre auch bei erhöhtem Druck die absolute Feuchte in g/m<sup>3</sup> (g Wasserdampf pro Gesamtvolumen, Dampfdichte) gleich bzw. sehr ähnlich jener bei Umgebungsdruck. Durch höheren Druck steigt aber auch die Dichte eines Gases bei gleichem Volumen, da es kompressibel ist und die Masse steigt wodurch das Mischungsverhältnis bezogen auf die Massen sinkt.

Da bei allen bisherigen Versuchen mit einem konstanten Normvolumenstrom von 1°NI/min  $\pm$  0,2 NI/min gearbeitet wurde, ist der Massenstrom an Gas, der in das System eingebracht wird, immer derselbe. Das bedeutet, dass bei erhöhtem Druck bei der Hydratisierung weniger Wasser in das System eingebracht wird. Wie in Abbildung 32 zu sehen ist, nimmt die Dauer der Hydratisierung mit steigendem Druck auch zu, was diese Annahme bestätigt. Bei 3 bar dauert die Rückreaktion ca. 47 h und bei 5 bar sogar 65 h. Auch der Temperaturverlauf durch die Schüttung zeigt viel geringere und länger hingezogene Reaktionsverläufe. Durch die höhere Temperatur von 100 °C wird das Gleichgewicht zwar auf die Seite der Produkte verschoben (und bei der Hydratisierung ist das Ziel wieder zum Edukt zu gelangen), allerdings zeigten Versuche bei Umgebungsdruck und 100 °C keine größeren Unterschiede, zu Versuchen bei Umgebungsdruck mit 70 °C. Das heißt, die höhere Temperatur bei der Rückreaktion hat keinen großen Einfluss auf die Reaktionsdauer.

Die Feuchtebilanz ergibt bei diesen Messergebnissen eine Wasseraufnahme des Systems von 12,02 g bei 3 bar und 11,36 g bei 5 bar.

Eine Massenbilanz um den Edelstahlbefeuchter ergibt einen Masseverlust, also die Menge an Wasser, die den Befeuchter verlassen hat, von 38 g. Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem aus der Feuchtebilanz von 31,5 g überein. Abweichungen könne hier durch kleine Leckagen im System auftreten, die von der Feuchtebilanz nicht erfasst werden.

Die Reaktion wird also auch bei erhöhtem Druck vollständig umgesetzt und die Messdaten stimmen mit den theoretischen Annahmen gut überein. Aufgrund der geringeren Wasserbeladung des Trägergases bei erhöhtem Druck und gleichem Massenstrom ist die Reaktionsdauer aber um ein Vielfaches länger.

In Tabelle 14 bis Tabelle 18 sind alle Versuchsdaten und Ergebnisse zusammengefasst.

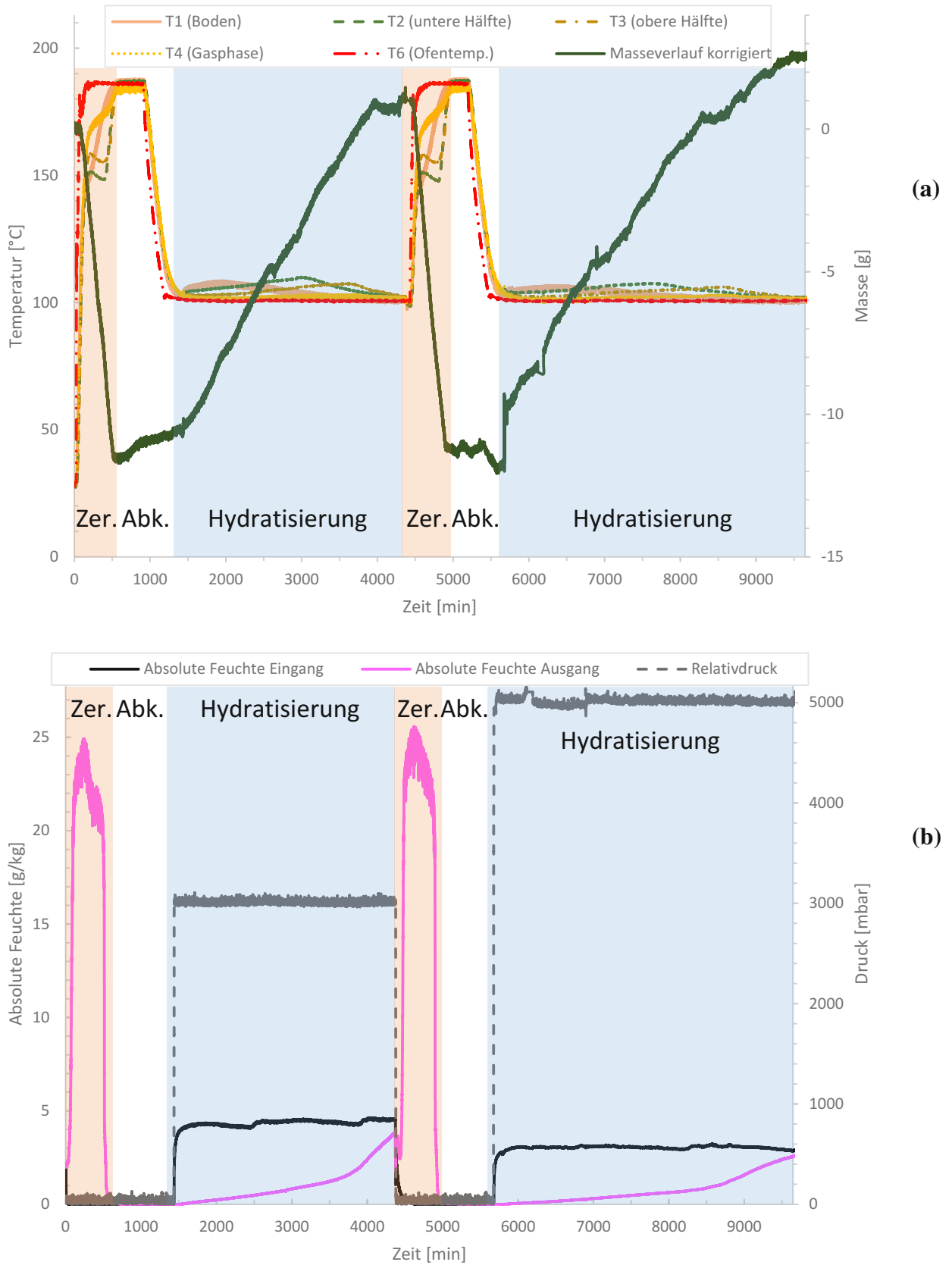


Abbildung 32: (a) Korrigierter Masseverlauf, Temperaturverlauf durch Schüttung und Ofentemperatur, (b) Absolute Feuchte des Trägergases (Stickstoff) am Ein- und Ausgang und Relativ- sowie Differenzdruck,  $\beta=2$  K/min, Calciumoxalat Monohydrat (Versuch 3, Versuchsdurchführung am 24.07.2020)

Tabelle 14: Versuchsdaten Ca-Oxalat von Versuch 3 (Abbildung 32)

Probe	Trägergas	$\dot{V}$ [Nl/min]	$\beta$ [K/min]	Temp. [°C]	Druck [bar]	Dauer [min]
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Stickstoff	1 ± 0,2	2	180, 100 <sup>11</sup>	p <sub>u</sub> , 3, 5 <sup>12</sup>	9600

Tabelle 15: Ergebnisse von Versuch 3 Ca-Oxalat, erster Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 32)

Probenmenge [g]	Masseverlust [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	11,72	12,38	0,61	0,05

Tabelle 16: Ergebnisse von Versuch 3 Ca-Oxalat, erster Zyklus Hydratisierung (Abbildung 32)

Probenmenge [g]	Massezuwachs [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	13,18	12,02	0,85	0,31

Tabelle 17: Ergebnisse von Versuch 3 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 32)

Probenmenge [g]	Masseverlust [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	13,54	12,80	1,21	0,47

Tabelle 18: Ergebnisse von Versuch 3 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Hydratisierung (Abbildung 32)

Probenmenge [g]	Massezuwachs [g]			Fehler bezogen auf Probenmenge [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
100 ± 0,5	12,33	15,10	11,36	2,77	0,97

Masseverlust (Wasser) Edelstahlbefeuchter: 38 g

Wasserverbrauch laut Feuchtebilanz: 31,5 g

<sup>11</sup> Temperatur bei Zersetzung 180 °C und bei Hydratisierung 100 °C

<sup>12</sup> Druck während Zersetzung auf Umgebungsdruck und bei Hydratisierung im ersten Zyklus bei 3 bar sowie im zweiten Zyklus bei 5 bar

Um den Einfluss des Drucks nochmal genauer zu überprüfen, wurde ein weiterer Versuch mit Calciumoxalat Monohydrat durchgeführt (Versuch 4). Diesmal mit einer Probenmenge von  $50 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$  und einem konstanten Volumenstrom des Trägergases (Stickstoff) von  $1 \text{ NI/min} \pm 0,2 \text{ l/min}$ . Die Zersetzung wurde unter gleichen Bedingungen wie bei den vorherigen Versuchen durchgeführt ( $180 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ K/min}$ , Umgebungsdruck). Die Hydratisierung bei 7 bar, 5 bar und 3 bar bei je  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , also insgesamt drei Zyklen. Diesmal wurde über die relative Feuchte am Eingang die Wasserbeladung so reguliert, dass die absolute Feuchte (Beladung in g/kg) bei allen drei Druckniveaus gleich ist. Bei konstanter Temperatur am Eingangsfeuchtesensor von  $25\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$  lag die relative Feuchte bei der Hydratisierung mit 7 bar bei ca. 80 %, jene bei 5 bar bei ca. 60 % und jene bei 3 bar bei ca. 40 %. Das bedeutet die Wassermenge pro kg Gas war bei allen drei Rückreaktionen annähernd gleich

Abbildung 33 zeigt den Verlauf der absoluten Feuchte am Ein- und Ausgang sowie den Relativdruck im Reaktor.

Die absolute Feuchte (Beladung g/kg) am Eingang ist bei der Hydratisierung bei allen 3 Zyklen gleich hoch. Es kann aber ein Unterschied in der Reaktionsdauer beobachtet werden. Die Rückreaktion bei 7 bar beträgt ca. 30 h, jene bei 5 bar ca. 40 h und bei 3 bar ca. 50 h. Das heißt, durch Druckerhöhung bei gleicher absoluter Wasserbeladung kann die Reaktion beschleunigt werden.

Im Vergleich zu den Messungen bei Umgebungsdruck liegt die Reaktionsdauer aber noch immer deutlich höher. Die Masseänderung des Befeuchters liegt bei 63,7 g. Die laut Feuchtebilanz eingebrachte Menge an Wasser liegt bei 36,4 g.

Aus diesen Ergebnissen kann man darauf schließen, dass der Druck die Rückreaktion beschleunigen kann. Weiters kann ausgeschlossen werden, dass der Reaktor gröbere undichte Stellen aufweist, was durch die Massenbilanz des Befeuchters sowie konstante Werte der Rotameter am Ein- und Ausgang ersichtlich ist. Die Reaktion (Ca-Oxalat Zersetzung und Hydratisierung) verläuft unabhängig von den Bedingungen immer vollständig ab (bezogen auf die Masse) und zeigt somit, dass sie auf unterschiedlichen Wegen zugänglich ist.

In Tabelle 19 bis Tabelle 25 sind alle Versuchsdaten und Ergebnisse zusammengefasst.

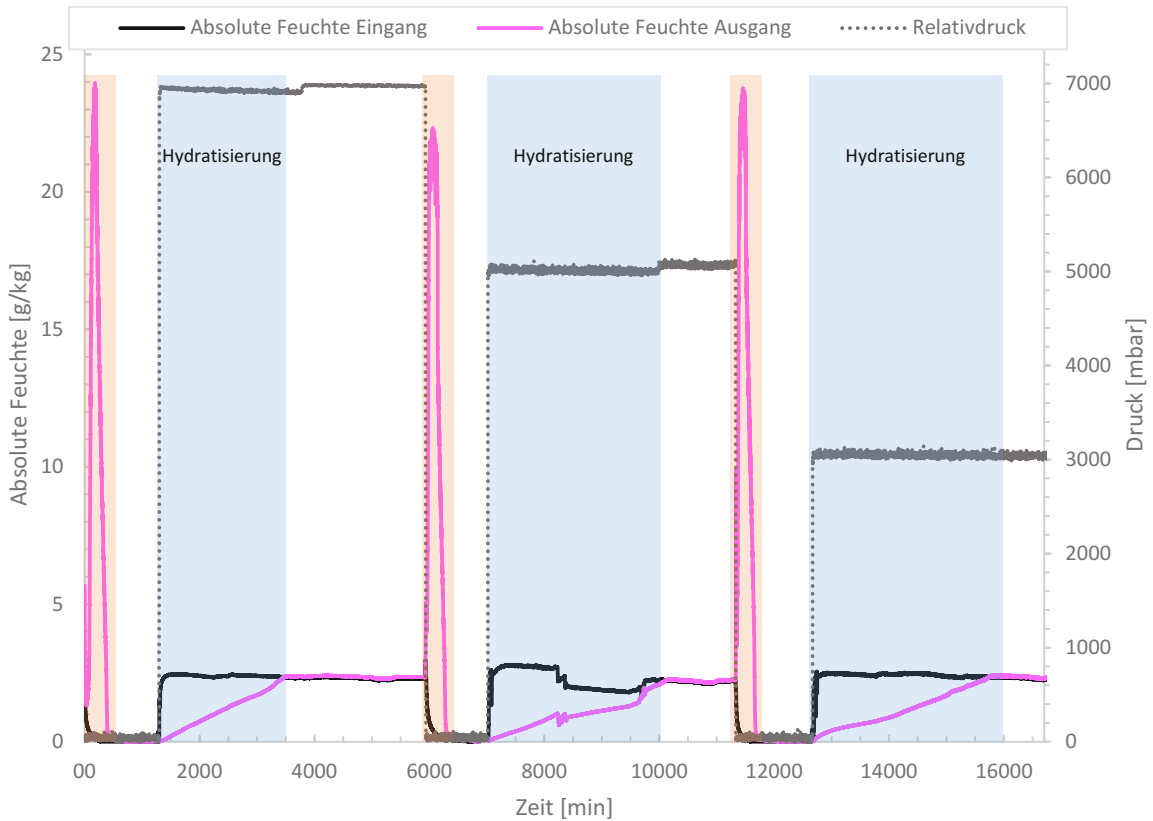


Abbildung 33: Absolute Feuchte des Trägergases (Stickstoff) am Ein- und Ausgang und Relativdruck,  $\beta=2$  K/min, Calciumoxalat Monohydrat (Versuch 4, Versuchsdurchführung am 12.08.2020)

Tabelle 19: Versuchsdaten Ca-Oxalat von Versuch 4 (Abbildung 33)

Probe	Trägergas	$\dot{V}$ [l/min]	$\beta$ [K/min]	Temp. [°C]	Druck [bar]	Dauer [min]
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Stickstoff	1 ± 0,2	2	180, 100 <sup>13</sup>	p <sub>U</sub> , 3, 5, 7 <sup>14</sup>	16400

Tabelle 20: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, erster Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 33)

Probenmenge [g]	Masseverlust [g]			Fehler [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
50 ± 0,5	6,17	8,12	5,41	3,90	0,76

Tabelle 21: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, erster Zyklus Hydratisierung (Abbildung 33)

Probenmenge [g]	Massezuwachs [g]			Fehler [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
50 ± 0,5	6,17	7,49	3,36	2,64	2,81

<sup>13</sup> Temperatur bei Zersetzung 180 °C und bei Hydratisierung 100 °C

<sup>14</sup> Druck bei Zersetzung Umgebungsdruck und bei Hydratisierung 3 sowie 5 bar

Tabelle 22: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 33)

Probenmenge [g]	Masseverlust [g]			Fehler [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
50 ± 0,5	6,17	7,09	5,82	1,84	0,35

Tabelle 23: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Hydratisierung (Abbildung 33)

Probenmenge [g]	Massezuwachs [g]			Fehler [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
50 ± 0,5	6,17	8,55	4,87	4,76	1,30

Tabelle 24: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, dritter Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 33)

Probenmenge [g]	Masseverlust [g]			Fehler [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
50 ± 0,5	6,17	6,71	5,88	1,08	0,29

Tabelle 25: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, dritter Zyklus Hydratisierung (Abbildung 33)

Probenmenge [g]	Massezuwachs [g]			Fehler [%]	
	theoretisch	Makro-TGA	Feuchtebilanz	Makro-TGA	Feuchtebilanz
50 ± 0,5	6,17	7,90	4,84	3,46	1,33

Masseverlust (Wasser) Edelstahlbefeuchter: 63,7 g

Wasserverbrauch Feuchtebilanz: 36,4 g

In Tabelle 26 sind nochmal alle relevanten Versuchsdaten und Ergebnisse von Versuch 2,3 und 4 zusammengefasst.

Tabelle 26: Versuchsdaten und Ergebnisse von Versuch 2,3 und 4 mit Ca-Oxalat zusammengefasst

Daten und Ergebnisse	Versuch 2		Versuch 3		Versuch 4	
Probe	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O		CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O		CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	
Trägergas	Stickstoff		Stickstoff		Stickstoff	
$\dot{V}$ [l/min]	1 ± 0,2		1 ± 0,2		1 ± 0,2	
$\beta$ [K/min]	10		2		2	
Probenmenge [g]	100 ± 0,5		100 ± 0,5		50 ± 0,5	
$\Delta m$ (theor.) [g]	12,33		12,33		6,17	
$\Delta m$ (Zersetzung, TGA) [g]	1. Z. p <sub>U</sub>	12,61	1. Z. p <sub>U</sub>	11,72	1. Z. p <sub>U</sub>	8,12
	2. Z. p <sub>U</sub>	12,96	2. Z. p <sub>U</sub>	13,54	2. Z. p <sub>U</sub>	7,09
	-	-	-	-	3. Z. p <sub>U</sub>	6,71
$\Delta m$ (Zersetz., Feuchte-Bilanz) [g]	1. Z. p <sub>U</sub>	12,23	1. Z. p <sub>U</sub>	12,38	1. Z. p <sub>U</sub>	5,41
	2. Z. p <sub>U</sub>	12,32	2. Z. p <sub>U</sub>	12,80	2. Z. p <sub>U</sub>	5,82
	-	-	-	-	3. Z. p <sub>U</sub>	5,88
Dauer (Zersetzung) [h]	1. Z. p <sub>U</sub>	7-8	1. Z. p <sub>U</sub>	7-8	1. Z. p <sub>U</sub>	7-8
	2. Z. p <sub>U</sub>	7-8	2. Z. p <sub>U</sub>	7-8	2. Z. p <sub>U</sub>	7-8
	-	-	-	-	3. Z. p <sub>U</sub>	7-8
$\Delta m$ (Hydrat., TGA) [g]	1. Z. p <sub>U</sub>	12,87	1. Z. 3 bar	13,18	1. Z. 7 bar	7,49
	2. Z. p <sub>U</sub>	13,00	2. Z. 5 bar	15,10	2. Z. 5 bar	8,55
	-	-	-	-	3. Z. 3 bar	7,90
$\Delta m$ (Hydrat., Feuchte-Bilanz) [g]	1. Z. p <sub>U</sub>	11,34	1. Z. 3 bar	12,02	1. Z. 7 bar	3,36
	2. Z. p <sub>U</sub>	10,93	2. Z. 5 bar	11,36	2. Z. 5 bar	4,87
	-	-	-	-	3. Z. 3 bar	4,84
Dauer (Hydrat) [h]	1. Z. p <sub>U</sub>	10-11	1. Z. 3 bar	47	1. Z. 7 bar	30
	2. Z. p <sub>U</sub>	10-11	2. Z. 5 bar	65	2. Z. 5 bar	40
	-	-	-	-	3. Z. 3 bar	50



## 5 Resümee und Ausblick

Das neue Konzept der Makro-TGA funktioniert wie erwartet und die Ergebnisse der bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Messungen waren durchaus erfreulich. Nachfolgend werden die Ergebnisse nochmals zusammengefasst sowie eine Fehleranalyse mit Verbesserungsvorschlägen für die Zukunft durchgeführt.

### 5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die erhaltenen Messergebnisse der neuen Makro-TGA waren grundsätzlich sehr zufriedenstellend. Auch wenn bei einigen Versuchen die Messungen noch Abweichungen aufwiesen, so konnten doch grundsätzlich alle Daten brauchbar analysiert und neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Die Versuche bei Umgebungsdruck liefen völlig problemlos ab. Die Massekorrekturformel hat sich in der Praxis bewährt und korrigiert die Massekurve so weit, dass alle ungewollten Einflüsse sehr gut kompensiert werden und fast ausschließlich die Reaktion im Reaktor betrachtet werden kann. Mit einer maximalen Abweichung von 0,67 % (bezogen auf die Probenmenge) bei der Masseänderung stimmen die Messwerte sehr genau mit dem Erwartungswert theoretischer Überlegungen überein.

Auch die Daten der Feuchtesensoren und die daraus errechnete Feuchtebilanz konnte bei den Versuchen mit Umgebungsdruck mit einer maximalen Abweichung von 1,40 % (bezogen auf die Probenmenge), sehr erfolgreich ausgewertet und mit den Massewerten verglichen werden.

Anhand der Temperaturkurven konnte die Reaktion durch die Schüttung und der Verlauf der Reaktionsfront sehr gut beobachtet werden. Damit wurde bereits ein Hauptkriterium für den Bau dieser Anlage erfüllt, nämlich um Reaktionen von größeren Probenmengen mithilfe von Zwangsdurchströmung über die Höhe der Schüttung zu charakterisieren.

Die Messungen bei veränderten Druckbedingungen waren vor allem sehr zeitintensiv, bei Versuchsdauern von bis zu 12 Tagen. Die Ergebnisse fielen dennoch zufriedenstellend aus. Die Reaktion wurde bei allen Versuchen vollständig umgesetzt und auch die Messergebnisse konnten brauchbar analysiert und ausgewertet werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass man auf allen Messungen aufbauen kann und noch viel Potential für weitere Untersuchungen und Messungen, vor allem bei der Variation der Reaktionsbedingungen mit Calciumoxalat, vorhanden ist.

Tabelle 27 zeigt ein Datenblatt der Makro-TGA mit den Betriebsparametern, die im aktuellen Aufbau verwendet werden können.

Tabelle 27: Datenblatt der Makro-TGA im aktuellen Zustand

Daten	Makro-TGA
Messbereich Probe	> 100 g
	Reaktorprobenraum ca. 500 ml
Messauflösung	0,05 g
Temperaturbereich	Ofen bis 1300 °C
	Untergrenze Umgebungstemperatur + 5 K
Max. mögliche Betriebstemperatur	200 °C
Heizrate	bis 200 °C mit 30 K/min
	(bis 500 °C mit 10 K/min)
	(bis 1000 °C mit 2 K/min)
Kühlrate	temperaturabhängig, keine aktive Kühlung
Druckbereich	atmosphärisch bis 7 bar
Spülgasmenge	0,1-10 l/min
Spülgasart (bisher getestet)	Inertgase (N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> ), oxidierend (Luft), Wasserdampf (Dampfanteil bis 90 %)
Gasdosierung	Rotameter (analog und digital)
Reaktormaterial	Edelstahl
Software	Arduino, Python

## 5.2 Fehleranalyse und Verbesserungsvorschläge

Rückblickend auf das alte Makro-TGA System welches in meiner Bachelorarbeit [1] und in einer weiteren Bachelorarbeit an der TU Wien [34] behandelt wurde, konnten vor allem Probleme wie die Fehleranfälligkeit der Messungen, die Dichtheit des Systems sowie die Platzierungen mehrerer Sensoren (vor allem die Temp. Sensoren in der Schüttung aber auch Drucksensoren) behoben werden. Aber auch wenn das neue Konzept der Makro-TGA soweit sehr gut funktioniert und die Ausführung der Anlage den Vorstellungen gerecht wurde, so gibt es dennoch auch einige Dinge, die für zukünftige Projekte geändert und verbessert werden können.

Die Verbesserungen mit dem geringsten Kosten- und Zeitaufwand wären mit Sicherheit die Auslegung des Systems für höhere Betriebsbedingungen. Vor allem eine Erhöhung der maximalen Betriebstemperatur wäre sinnvoll, da die bisherige Grenze von 200 °C die Anwendung doch stark limitiert und vor allem das Potential des Ofens kaum ausnutzt. Dafür müsste das System auch nicht massiv verändert werden. Neue Dichtungen, ein besserer Drucksensor (Messbereich bis 15 bar) und das Zusammenschweißen von einzelnen Reaktorteilen würden genügen, um die maximalen Betriebsbedingungen auf 12 bar und 800 °C anzuheben.

Ein Faktor, der bei allen Versuchen und Messungen eine große Rolle spielt, ist die Zeit. Die sehr gute Ofenisolierung, die beim Aufheizen des Systems von großem Nutzen ist, führt beim Abkühlen des Systems zu sehr langen Wartezeiten. Mit einer aktiven Ofenkühlung könnte hier sehr viel wertvolle Zeit eingespart werden und damit mehr Messungen durchgeführt werden.

Um die Analysen bei thermochemischen Energiespeichersystemen wie Calciumoxalat, zu beschleunigen bzw. auch um die Versuchsbedingungen zu erweitern, würde sich bei der Hydratisierung eine Gasvorwärmung anbieten, da wärmeres Gas mehr Wasser aufnehmen und ins System befördern kann. Damit kann die Reaktion schneller umgesetzt werden. Auch bei der Dehydratisierung kann mit wärmerem Gas mehr Wasser aus dem System gebracht werden und so auch diese Reaktion beschleunigt werden.

Die Durchflussmessung könnte mit einem finanziellen Mehraufwand ebenfalls verbessert werden. Die Polykarbonatrohr-Schwebekörperdurchflussmesser sind für viele Anwendungen sicherlich ausreichend, aber mit einem digitalen Durchflusssensor kann die Genauigkeit der Volumenstromregelung weiter erhöht werden. Außerdem haben Sie ein breiteres Einsatzgebiet, was verschiedene Druckbereiche und den Einsatz unterschiedlicher Trägergase betrifft und ein mühsames Kalibrieren der Schwebekörperdurchflussmesser, was natürlich zu weiteren Messungenauigkeiten führt, bleibt somit erspart.

Einen weiteren Ungenauigkeitsfaktor stellt die Präzisionswaage dar. Wie die Versuche gezeigt haben, können die äußeren Einflüsse durch die Korrekturformel und das zweite Referenzsystem zwar sehr gut ausgeglichen werden, es bleibt aber dennoch eine Restungenauigkeit in der Auswertung. Durch die Annahme eines linearen Waagendriffs und die Umgebung der Waage können kleine Messfehler nicht ausgeschlossen werden. Um das Ganze noch präziser zu gestalten, könnte man einerseits eine bessere und genauere Waage anschaffen oder aber mehr Leerversuche (z. B.: mit unterschiedlicher Masse bzw. Zeitdauer) durchführen, um den

Waagendrift genauer abschätzen zu können. Beide Möglichkeiten sind nicht unaufwendig und benötigen sowohl viel Zeit als auch finanzielle Mittel.

Neben dem Waagendrift und der Korrekturformel kann auch der Standort der Makro-TGA hinterfragt werden. Durch Temperatur und Druckunterschiede der Umgebungsluft sowie Luftzügen durch Klimaanlage, Belüftungen oder Abzüge wird das System natürlich auch beeinflusst. Hier gilt es einen Standort zu wählen, bei dem die gerade genannten Faktoren möglichst konstant sind und somit wenig Einfluss nehmen.

Der derzeitige Aufbau stellt die Grundlage für solide Messungen und brauchbare Ergebnisse dar und lässt sich in vielen Bereichen auf jeden Fall noch verbessern. Die eben analysierten Punkte sollen noch einmal das Potential des Makro-TGA Systems unterstreichen und auch einen Anreiz für neue Projekte geben.

## 6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema des Makro-TGA Versuchsaufbaus von Onsree [16]

Abbildung 2: Schema der Makro-TGA des Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC [10]

Abbildung 3: Makro-TGA System von Nguyen und Steene [17]

Abbildung 4: „Coke Reaction Simulator“ (CRS)

Abbildung 5: Schematische Darstellung des neuen Makro-TGA Konzeptes

Abbildung 6: Heizraum des Ofens (KITTEC) mit den beiden Reaktoren

Abbildung 7: Thermoelemente 1-4, die mit einer Feder zusammengehalten werden

Abbildung 8: Skizze des Reaktors mit den Positionen der einzelnen Sensoren

Abbildung 9: Feuchtesensor HYT939 (Bildquelle: <https://www.reichelt.at>)

Abbildung 10: Darstellung der Feuchtesensorverschraubung (links) und Realbild (rechts)

Abbildung 11: Schematische Skizze des Regelkonzepts für Druck und Volumenstrom

Abbildung 12: Skizze und Schema des Befeuchters

Abbildung 13: Skizze der Aluminiumplatte (links) und Darstellung der Aufhängung (rechts)

Abbildung 14: Ventilatoren für Luft-Querstrom an der Ofen-Oberseite

Abbildung 15: Darstellung des Reaktors mit Zu- und Ablaufrohren, Dimensionen können abweichen

Abbildung 16: Edelstahlreaktoren die bei Temperaturen bis 850 °C verwendet wurden

Abbildung 17: Schema der Datenübertragung als Blockschaltbild (Makro-TGA)

Abbildung 18: Datenbox für den Arduino MKRZERO (links) und obere Einheit der Anlage (rechts)

Abbildung 19: Gaszulauf mit Spiralschlauch (Abbildung 20)

Abbildung 20: Spiralschläuche aus Polyurethan von SMC (Bildquelle: <https://www.landefeld.de>)

Abbildung 21: Darstellung der Werte für die absolute Feuchte aus Tabelle 6 sowie die Fläche der Numerischen Integration

Abbildung 22: Skizze des Reaktors mit Querschnitt und wirkenden Kräften

Abbildung 23: Messwerte (Masse, Temperatur) von einem Leerversuch mit berechneter scheinbarer Masseänderung durch Temperaturänderung (Versuchsdurchführung am 10.09.2020)

Abbildung 24: Korrigierte Messdaten der Massekurve (Temperaturänderung)

Abbildung 25: Beide Massenkurven mit bereits korrigierten Werten (Temperatur) und der jeweilige lineare Waagendrift

Abbildung 26: Beide Massenkurven mit korrigierten Werten (Temperatur, Drift) sowie die endgültig korrigierte Massekurve

Abbildung 27: Relativer Masseverlust von  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Inertgas und Luft [30], [31]

Abbildung 28: (a) Korrigierter Masseverlauf und Temperaturverlauf durch Schüttung, (b) Absolute Feuchte des Trägergases (Stickstoff) am Ein- und Ausgang,  $\beta=10$  K/min, Calciumoxalat Monohydrat (Versuch 1, Versuchsdurchführung am 01.09.2020)

Abbildung 29: Umsatz und Umsatzrate von Wasser, Versuch 1 Calciumoxalat Monohydrat

Abbildung 30: (a) Korrigierter Masseverlauf, Temperaturverlauf durch Schüttung und Ofentemperatur, (b) Absolute Feuchte des Trägergases (Stickstoff) am Ein- und Ausgang,  $\beta=10$  K/min, Calciumoxalat Monohydrat (Versuch 2, Versuchsdurchführung am 05.11.2020)

Abbildung 31: Versuch Ca-Oxalat aus Abbildung 30 mit zweitem Reaktionszyklus (Versuch 2 fortgesetzt)

Abbildung 32: (a) Korrigierter Masseverlauf, Temperaturverlauf durch Schüttung und Ofentemperatur, (b) Absolute Feuchte des Trägergases (Stickstoff) am Ein- und Ausgang und Relativ- sowie Differenzdruck,  $\beta=2$  K/min, Calciumoxalat Monohydrat (Versuch 3, Versuchsdurchführung am 24.07.2020)

Abbildung 33: Absolute Feuchte des Trägergases (Stickstoff) am Ein- und Ausgang und Relativdruck,  $\beta=2$  K/min, Calciumoxalat Monohydrat (Versuch 4, Versuchsdurchführung am 12.08.2020)

# 7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Wertebereiche einer herkömmlichen TGA [24] und der neuen Makro-TGA

Tabelle 2: Auflistung der verwendeten Sensoren mit Produktbeschreibung

Tabelle 3: Wertebereiche für Kalibration bei Druck zwischen 5-7 bar und Durchfluss zwischen 0,2-5,0 l/min

Tabelle 4: Produktdetails Befeuchter

Tabelle 5: Alle Bauteile mit Beschreibung aus Abbildung 15

Tabelle 6: Werte für die absolute Feuchte über definierte Zeit mit Integral- und Endwert

Tabelle 7: Versuchsdaten von Versuch 1 (Abbildung 28)

Tabelle 8: Ergebnisse von Versuch 1 (Abbildung 28)

Tabelle 9: Versuchsdaten Ca-Oxalat von Versuch 2 (Abbildung 30, Abbildung 31)

Tabelle 10: Ergebnisse von Versuch 2 Ca-Oxalat, erster Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 30)

Tabelle 11: Ergebnisse von Versuch 2 Ca-Oxalat, erster Zyklus Hydratisierung (Abbildung 30)

Tabelle 12: Ergebnisse von Versuch 2 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 31)

Tabelle 13: Ergebnisse von Versuch 2 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Hydratisierung (Abbildung 31)

Tabelle 14: Versuchsdaten Ca-Oxalat von Versuch 3 (Abbildung 32)

Tabelle 15: Ergebnisse von Versuch 3 Ca-Oxalat, erster Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 32)

Tabelle 16: Ergebnisse von Versuch 3 Ca-Oxalat, erster Zyklus Hydratisierung (Abbildung 32)

Tabelle 17: Ergebnisse von Versuch 3 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 32)

Tabelle 18: Ergebnisse von Versuch 3 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Hydratisierung (Abbildung 32)

Tabelle 19: Versuchsdaten Ca-Oxalat von Versuch 4 (Abbildung 33)

Tabelle 20: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, erster Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 33)

- Tabelle 21: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, erster Zyklus Hydratisierung (Abbildung 33)
- Tabelle 22: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 33)
- Tabelle 23: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, zweiter Zyklus Hydratisierung (Abbildung 33)
- Tabelle 24: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, dritter Zyklus Dehydratisierung (Abbildung 33)
- Tabelle 25: Ergebnisse von Versuch 4 Ca-Oxalat, dritter Zyklus Hydratisierung (Abbildung 33)
- Tabelle 26: Versuchsdaten und Ergebnisse von Versuch 2,3 und 4 mit Ca-Oxalat zusammengefasst
- Tabelle 27: Datenblatt der Makro-TGA im aktuellen Zustand
- Tabelle 28: Stückliste für Reaktor und Edelstahl fittings (nur für ein einzelnes System)
- Tabelle 29: Stückliste der Sensoren (nur für ein einzelnes System)
- Tabelle 30: Stückliste der Elektronik-Bauteile
- Tabelle 31: Stückliste Befeuchter
- Tabelle 32: Stückliste für Zubehör
- Tabelle 33: Stückliste für Werkzeug
- Tabelle 34: Stückliste der Schrauben für Flansche
- Tabelle 35: Stückliste zur Datenauswertung



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] F. Reschenhofer, *Untersuchung von Schüttungsreaktionen in einer Makro-Thermowaage*. Wien: TU Wien, 2018.
- [2] „DIN 51006:2005-07, Thermische Analyse (TA)\_- Thermogravimetrie (TG)\_- Grundlagen“, Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/9636904.
- [3] G. Schwedt, *Analytische Chemie*. Stuttgart: Thieme, 1995.
- [4] „TG209F1\_Libra\_D\_0212.pdf“. Zugegriffen: Okt. 21, 2020. [Online]. Verfügbar unter:  
[http://www.kunststoffe.de/\\_storage/asset/831784/storage/master/file/10021142/TG209F1\\_Libra\\_D\\_0212.pdf](http://www.kunststoffe.de/_storage/asset/831784/storage/master/file/10021142/TG209F1_Libra_D_0212.pdf).
- [5] „Thermogravimetrie – Eine Analysenmethode des Arzneibuchs“, *DAZ.online*, Nov. 06, 2005. <https://www.deutsche-apotheker-zeitung.de/daz-az/2005/daz-45-2005/uid-14893> (zugegriffen Okt. 22, 2020).
- [6] „Ziegelrohstoffe und Qualitätskriterien“:  
[https://www.univie.ac.at/Mineralogie/docs/2a\\_Ziegelrohstoffe\\_Qualitaetskriterien.pdf](https://www.univie.ac.at/Mineralogie/docs/2a_Ziegelrohstoffe_Qualitaetskriterien.pdf) (zugegriffen Feb. 25, 2021).
- [7] U. Teipel, „Aufbereitung von Sekundärrohstoffen der Bau- und Keramikindustrie“, *Keram. Z.*, Bd. 72, Nr. 3, S. 36–42, Juli 2020, doi: 10.1007/s42410-020-0130-3.
- [8] „Sintern“, *Wikipedia*. Feb. 21, 2021, Zugegriffen: März 02, 2021. [Online]. Verfügbar unter: <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Sintern&oldid=209070747>.
- [9] S. Setoodeh Jahromy, C. Jordan, M. Azam, A. Werner, M. Harasek, und F. Winter, „Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration as a Potential Thermochemical Energy Storage Material“, *Energy Fuels*, Bd. 33, Nr. 7, S. 5810–5819, Juli 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b04106.
- [10] G. Guo *u. a.*, „Comparative investigation on thermal degradation of flue-cured tobacco with different particle sizes by a macro-thermogravimetric analyzer and their apparent kinetics based on distributed activation energy model“, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Bd. 138, Nr. 5, S. 3375–3388, Dez. 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08215-7.

- [11] A. Fernandez, J. Soria, R. Rodriguez, J. Baeyens, und G. Mazza, „Macro-TGA steam-assisted gasification of lignocellulosic wastes“, *J. Environ. Manage.*, Bd. 233, S. 626–635, März 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.12.087.
- [12] „Verfahrenstechnik : Solid Heat (SH) - Thermochemische Energiespeicher“. [https://www.vt.tuwien.ac.at/chemische\\_verfahrenstechnik\\_und\\_energietechnik/reaction\\_engineering\\_combustion/projekte/aktuelle\\_projekte/solid\\_heat\\_sh\\_thermochemische\\_energiespeicher/](https://www.vt.tuwien.ac.at/chemische_verfahrenstechnik_und_energietechnik/reaction_engineering_combustion/projekte/aktuelle_projekte/solid_heat_sh_thermochemische_energiespeicher/) (zugegriffen Feb. 25, 2021).
- [13] C. Huber *u. a.*, „Boric Acid: A High Potential Candidate for Thermochemical Energy Storage“, *Energies*, Bd. 12, Nr. 6, Art. Nr. 6, Jan. 2019, doi: 10.3390/en12061086.
- [14] C. Knoll *u. a.*, „Probing cycle stability and reversibility in thermochemical energy storage – CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O as perfect match?“, *Appl. Energy*, Bd. 187, S. 1–9, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.11.053.
- [15] „Makro Thermogravimetrie für Forschung und Produktionskontrolle by LECODirectIndustry“. <https://trends.directindustry.de/leco/project-114499-119239.html> (zugegriffen Okt. 23, 2020).
- [16] T. Onsree, N. Tippayawong, A. Zheng, und H. Li, „Pyrolysis behavior and kinetics of corn residue pellets and eucalyptus wood chips in a macro thermogravimetric analyzer“, *Case Stud. Therm. Eng.*, Bd. 12, S. 546–556, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.csite.2018.07.011.
- [17] H. N. Nguyen und L. V. D. Steene, „Thermal behavior of woody residues in a reduced-oxygen atmosphere using Macro-thermogravimetric technique“, *Vietnam J. Chem.*, Bd. 57, Nr. 6, S. 717–722, 2019, doi: 10.1002/vjch.2019000102.
- [18] S. Septien, F. J. Escudero Sanz, S. Salvador, und S. Valin, „Steam gasification of char from wood chips fast pyrolysis: Development of a semi-empirical model for a fluidized bed reactor application“, *Biomass Bioenergy*, Bd. 77, S. 64–74, Juni 2015, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.03.011.
- [19] A. Skreiberg, Ø. Skreiberg, J. Sandquist, und L. Sørum, „TGA and macro-TGA characterisation of biomass fuels and fuel mixtures“, *Fuel*, Bd. 90, Nr. 6, S. 2182–2197, Juni 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2011.02.012.
- [20] Y. Baldán, A. Fernandez, A. R. Urrutia, M. P. Fabani, R. Rodriguez, und G. Mazza, „Non-isothermal drying of bio-wastes: Kinetic analysis and determination of effective

moisture diffusivity“, *J. Environ. Manage.*, Bd. 262, S. 110348, Mai 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2020.110348.

[21] Y. Long, A. Meng, S. Chen, H. Zhou, Y. Zhang, und Q. Li, „Pyrolysis and Combustion of Typical Wastes in a Newly Designed Macro Thermogravimetric Analyzer: Characteristics and Simulation by Model Components“, *Energy Fuels*, Bd. 31, Nr. 7, S. 7582–7590, Juli 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b00796.

[22] K. Higuchi, S. Nomura, K. Kunitomo, H. Yokoyama, und M. Naito, „Enhancement of Low-temperature Gasification and Reduction by Using Iron-coke in Laboratory Scale Tests“, *ISIJ Int.*, Bd. 51, Nr. 8, S. 1308–1315, 2011, doi: 10.2355/isijinternational.51.1308.

[23] C. Schlägner, *Aufbau einer Makro-Thermowaage zur Untersuchung von Schüttungsreaktionen*. TU Wien, 2018.

[24] „thermogravimetry\_tvt“.  
<http://solidheat.project.tuwien.ac.at/equipment/thermogravimetry-tvt/> (zugegriffen Feb. 25, 2021).

[25] C. E. Mortimer und U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 13. Aufl. Georg Thieme Verlag, 2019.

[26] W. Heidemann, *Technische Thermodynamik: Kompaktkurs für das Bachelorstudium*. John Wiley & Sons, 2016.

[27] V. D. I. e.V, Hrsg., *VDI-Wärmeatlas*, 11. Aufl. Springer Vieweg, 2013.

[28] D. Sonntag, „Important new values of the physical constants of 1986, vapour pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometer formulae“, *Important New Values Phys. Constants 1986 Vap. Press. Formul. Based ITS-90 Psychrometer Formulae*, Bd. 40, Nr. 5, S. 340–344, 1990.

[29] G. Sádovská und G. Wolf, „Enthalpy of dissolution and thermal dehydration of calcium oxalate hydrates“, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Bd. 119, Nr. 3, S. 2063–2068, März 2015, doi: 10.1007/s10973-014-4350-x.

[30] H. L. Anderson, A. Kemmler, G. W. H. Höhne, K. Heldt, und R. Strey, „Round robin test on the kinetic evaluation of a complex solid state reaction from 13 European laboratories. Part 1. Kinetic TG-analysis“, *Thermochim. Acta*, Bd. 332, Nr. 1, S. 33–53, Juli 1999, doi: 10.1016/S0040-6031(99)00045-3.

- [31] H. L. Anderson, R. Strey, G. W. H. Höhne, A. Kemmler, und K. Heldt, „Round robin test on the kinetic evaluation of a complex solid state reaction from 13 European laboratories. Part 2. Kinetic DSC-analysis“, *Thermochim. Acta*, Bd. 332, Nr. 1, S. 55–70, Juli 1999, doi: 10.1016/S0040-6031(99)00046-5.
- [32] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, und W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, 2. Aufl. Prentice Hall, 1998.
- [33] A. F. Holleman, E. Wiberg, und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 1995.
- [34] V. Gubin, *Untersuchung von Schüttungsreaktionen mit einer Makro-Thermowaage*. Wien: TU Wien, 2018.

# Anhang

A1. Stückliste der Makro-Thermowaage.....	79
A1.1. Reaktor und Edelstahl fittings.....	79
A1.2. Sensoren.....	80
A1.3. Elektronik-Bauteile.....	81
A1.4. Befeuchter.....	81
A1.5. Zubehör.....	82
A1.6. Werkzeug.....	82
A1.7. Schrauben für Flansche.....	83
A1.8. Datenauswertung.....	83
A2. Auszüge der Datenblätter der verwendeten Sensoren.....	84
A2.1. Sende- und Empfangsmodul nRF24L01+.....	84
A2.2. Thermoelementwandler MAX31856.....	85
A2.3. Feuchte- und Temperaturmodul HYT939.....	86
A2.4. Drucksensor AMS3012.....	89
A2.5. Arduino MKRZERO.....	91
A2.6. Arduino Mega 2560.....	93
A3. Ofen.....	95
A3.1. Datenblatt.....	95
A3.2. Steuerung mit TC 507.....	96
A4. Pinbelegung der Mikrocontroller.....	98
A5. Datenverarbeitung-Codes für Arduino und Python.....	99
A5.1. Arduino MKRZERO System 1 (Arduino 1.18.13).....	99
A5.2. Arduino MKRZERO System 2 (Arduino 1.18.13).....	101
A5.3. Arduino Mega (Arduino 1.18.13).....	103
A5.4. I2C change for HYT939 (Arduino 1.8.13).....	104
A5.5. Python-Auslesen und Speichern der seriellen Daten (Python 2.7).....	105

# A1. Stückliste der Makro-Thermowaage

## A1.1. Reaktor und Edelstahlittings

Tabelle 28: Stückliste für Reaktor und Edelstahlittings (nur für ein einzelnes System)

	Bauteil	Stück	Beschreibung	Bemerkung
Teil 1 Zulauf	Rohrverschraubung mit Flachdichtung	1	¼“, Teflon	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼“, 150 mm	Alternativ: Rohr biegen und mit einer geraden Einverschraubung mit einem Rohrgewinde verbinden. Statt Reduzierdoppelnippel: Reduzierring Aussen- x Innengewinde
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	2	¼“, 200 mm	
	Muffe Innengewinde	2	¼“	
	Winkel 90° 2fach Innengewinde	2	¼“	
	Rohr/Rohrnippel 2fach Aussengewinde	1	¼“, 120 mm	
	Reduzierdoppelnippel, 6-kant, Außengew.	1	1“ auf ¼“	
Gewindeflansch	1	1“		
Teil 2 Reaktor	Gewindeflansch	1	2 ½“	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	2 ½“, 100 mm	
	Reduziermuffe	1	2 ½“ auf 1“	je nach Angebot
	Gewindeflansch	1	1“	
	Lochplatte	1	Ø 650 x 2 mm	Loch Ø: 3 mm
	Metallvlies	1	Ø 650 mm	
Teil 3 Ablauf	Rohrverschraubung mit Flachdichtung	1	¼“, Teflon	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼“, 300 mm	Alternativ: 2 x 150 mm + Muffe
	Reduzierring Aussen- x Innengewinde	1	2 ½“ auf ¼“	je nach Angebot
	Gewindeflansch	1	2 ½“	
über Teil 1	Rohrverschraubung mit Flachdichtung	1	¼“, Teflon	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼“, 350 mm	Alternativ 2 x 180 mm + Muffe
	Kreuzstück 4-fach Innengewinde	1	¼“	

	Doppelnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼ "	6-kant oder 8-kant
	T-Stück 3-fach Innengewinde	1	¼ "	
über Teil 3	Rohrverschraubung mit Flachdichtung	1	¼ ", Teflon	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼ ", 180 mm	
	Kreuzstück 4-fach Innengewinde	1	¼ "	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼ ", 60 mm	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	1	¼ ", 80 mm	
	Rohr/Rohrnippel 2-fach Aussengewinde	2	¼ ", 180 mm	
	Winkel 90° 2fach Innengewinde	3	¼ "	
	T-Stück 3-fach Innengewinde	1	¼ "	

## A1.2. Sensoren

Tabelle 29: Stückliste der Sensoren (nur für ein einzelnes System)

Bauteil	Stück	Beschreibung	Details
Thermoelemente	6	MAX31856 (TC-Wandler), Dicke 1,5 mm, Länge 1 m (Inconel- Mantel, pulverisoliert)	Typ K bis 1100 °C
Feuchtesensoren	2	HYT939	-40 °C ... 125 °C bis 16 bar (Sonder- ausführung auf Bestellung)
Relativdrucksensor	1	AMS 3012-7000-D, differenziell/relativ	0 ... 7000 mbar
Differenzdrucksensor	1	AMS 3012-1000-D-B, bidirektional differenziell	-1000 ... 1000 mbar
Thermoelement- Klemmanschluss	1	für 1,5 mm Sonde	RS Best.-Nr. 136- 5857
4-fach Klemm- verschraubung	1	für 4 x 1,5 mm Sonde	Spezialanfertigung
Stopfen (vollmaterial)	2	für Feuchtesensor	¼ "
Kabelverschraubung	2	für Feuchtesensor	RS Best.-Nr. 839- 5315

PTFE-Rundstab	1	für Feuchtesensor	RS Best.-Nr. 196-9893
Pneumatischer Anschluss	2	R ¼ ", 4 mm (Festo, SMC, ...)	Drucksensor
Pneumatischer Anschluss	3	R 1/8 ", 4 mm (Festo, SMC, ...)	Drucksensor
T-Stück	1	Pneumatik 4 mm (Festo, SMC, ...)	Drucksensor

### A1.3. Elektronik-Bauteile

Tabelle 30: Stückliste der Elektronik-Bauteile

Bauteil	Stück	Beschreibung
Arduino MKR Zero	2	mit Micro-USB Anschluss
Arduino Mega	1	mit Type-B-USB Anschluss
Sender/Empfänger	3	NRF24L01
Spannungswandler	4	5 auf 24 Volt
Binder Stecker Serie 710, 7-polig	2	RS Best.-Nr. 469-115
Binder Stecker Serie 710, 5-polig	2	RS Best.-Nr. 469-109
Binder Stecker Serie 710, 4-polig	2	RS Best.-Nr. 469-119
Binder Stecker Serie 710, 7-polig, Buchse	2	RS Best.-Nr. 129-6707
Binder Stecker Serie 710, 5-polig, Buchse	2	RS Best.-Nr. 129-6690
Binder Stecker Serie 710, 4-polig, Buchse	2	RS Best.-Nr. 129-6684
Jumperkabel	10 ++	in verschiedenen Farben und Ausführungen
Steuerleitung	25 m	9-adrig x 0,06 mm <sup>2</sup> (RS Best.-Nr. 660-3992)

### A1.4. Befeuchter

Tabelle 31: Stückliste Befeuchter

Bauteil	Stück	Beschreibung
Befeuchter	2	Edelstahl bis 16 bar (Festo)
Kreuzstück 4fach Innengewinde	2	¼ "
Stopfen	2	¼ "
Doppelnippel	2	6-kant od. 8-kant, 2fach Aussengewinde ¼ "



Pneumatischer Anschluss	4	R ¼ ", 6 mm (Festo, SMC, ...)
Schlauchverschraubung für Befeuchter	2	¼ ", 6 mm, RS Best.-Nr. 231-4963

## A1.5. Zubehör

Tabelle 32: Stückliste für Zubehör

Bauteil	Stück	Beschreibung
Schwebekörperdurchflussmesser (Gas)	10	2 x 0,5; 2 x 1,2; 2 x 5; 2 x 10; 2 x 30 L/min (Brooks)
Digitaler Durchflussschalter (Gas)	nach Bedarf	Serie PFM7 von SMC (PFM710S-C4-B)
Ventile/Hähne	8	Pneumatik 6 mm (Festo, SMC, ...)
T-Stück	4	Pneumatik 6 mm (Festo, SMC, ...)
I-Stück	4	Pneumatik 6 mm (Festo, SMC, ...)
Pneumatischer Anschluss	28	R ¼, 6 mm (Festo, SMC)
Druckminderer	4	Serie AW mit Manometer bis 10 bar, SMC
Polyurethan Pneumatikschlauch	1 x 50 m	Außen-Ø 6 mm, 10 bar (Festo, ...)
Polyurethan Pneumatikschlauch	1 x 50 m	Außen-Ø 4 mm, 10 bar (Festo, ...)
Polyurethan Spiralschlauch (Pneumatik)	4 x 1,5 m	Außen-Ø 6 mm, 10 bar (SMC, ...)
Aluminiumplatte	2	105 x 240 mm
Aluminiumbox	2	Größe nach Bedarf für Elektronik
Kunststoffbox	2	Größe nach Bedarf für Sender
Keramikplatte für Ofen	1	34 x 37 x 1,5 cm
Bosch Profile	nach Bedarf	40x40 mm und 20x20 mm
Präzisionswaage mit Haken	2	mit serieller Schnittstelle
Ofen	1	KITTEC

## A1.6. Werkzeug

Tabelle 33: Stückliste für Werkzeug

Schraubenschlüssel	Größe:	17, 19, 24
Ratschen-Schraubenschlüssel	Größe:	19, 24
Verstellbarer Schraubenschlüssel	Größe:	0-20 cm

## A1.7. Schrauben für Flansche

Tabelle 34: Stückliste der Schrauben für Flansche

Bauteil	Stück	Beschreibung
M16 x 70	8	für großen Flansch, mit Beilagscheibe und Mutter
M12 x 60	8	für kleinen Flansch, mit Beilagscheibe und Mutter

## A1.8. Datenauswertung

Tabelle 35: Stückliste zur Datenauswertung

PC mit Software: Arduino, Python		
----------------------------------	--	--

## A2. Auszüge der Datenblätter der verwendeten Sensoren

### A2.1. Sende- und Empfangsmodul nRF24L01+



# nRF24L01+

## Single Chip 2.4GHz Transceiver

### Preliminary Product Specification v1.0

#### Key Features

- Worldwide 2.4GHz ISM band operation
- 250kbps, 1Mbps and 2Mbps on air data rates
- Ultra low power operation
- 11.3mA TX at 0dBm output power
- 13.5mA RX at 2Mbps air data rate
- 900nA in power down
- 26µA in standby-I
- On chip voltage regulator
- 1.9 to 3.6V supply range
- Enhanced ShockBurst™
- Automatic packet handling
- Auto packet transaction handling
- 6 data pipe MultiCeiver™
- Drop-in compatibility with nRF24L01
- On-air compatible in 250kbps and 1Mbps with nRF2401A, nRF2402, nRF24E1 and nRF24E2
- Low cost BOM
- ±60ppm 16MHz crystal
- 5V tolerant inputs
- Compact 20-pin 4x4mm QFN package

#### Applications

- Wireless PC Peripherals
- Mouse, keyboards and remotes
- 3-in-1 desktop bundles
- Advanced Media center remote controls
- VoIP headsets
- Game controllers
- Sports watches and sensors
- RF remote controls for consumer electronics
- Home and commercial automation
- Ultra low power sensor networks
- Active RFID
- Asset tracking systems
- Toys

All rights reserved.  
Reproduction in whole or in part is prohibited without the prior written permission of the copyright holder.  
March 2008

## A2.2. Thermoelementwandler MAX31856

EVALUATION KIT AVAILABLE

### MAX31856

### Precision Thermocouple to Digital Converter with Linearization

#### General Description

The MAX31856 performs cold-junction compensation and digitizes the signal from any type of thermocouple. The output data is formatted in degrees Celsius. This converter resolves temperatures to 0.0078125°C, allows readings as high as +1800°C and as low as -210°C (depending on thermocouple type), and exhibits thermocouple voltage measurement accuracy of  $\pm 0.15\%$ . The thermocouple inputs are protected against overvoltage conditions up to  $\pm 45V$ .

A lookup table (LUT) stores linearity correction data for several types of thermocouples (K, J, N, R, S, T, E, and B). Line frequency filtering of 50Hz and 60Hz is included, as is thermocouple fault detection. A SPI-compatible interface allows selection of thermocouple type and setup of the conversion and fault detection processes.

#### Applications

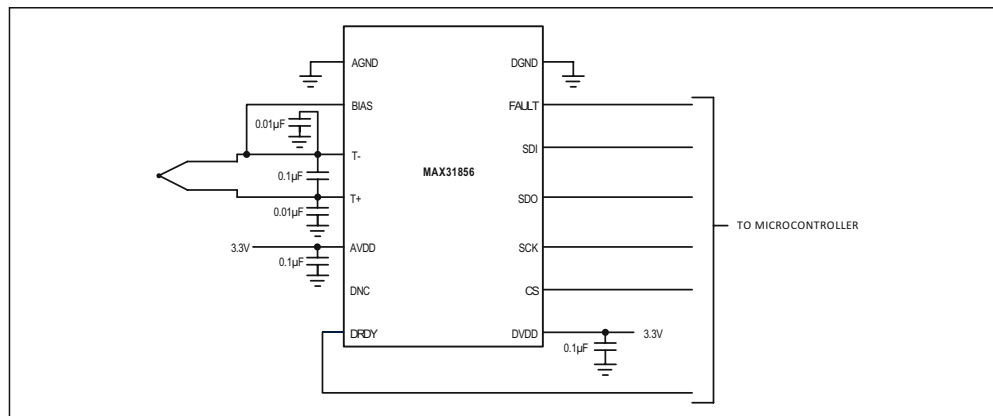
- Temperature Controllers
- Industrial Ovens, Furnaces, and Environmental Chambers
- Industrial Equipment

*Ordering Information appears at end of data sheet.*

#### Benefits and Features

- Provides High-Accuracy Thermocouple Temperature Readings
  - Includes Automatic Linearization Correction for 8 Thermocouple Types
  - $\pm 0.15\%$  (max, -20°C to +85°C) Thermocouple Full-Scale and Linearity Error
  - 19-Bit, 0.0078125°C Thermocouple Temperature Resolution
- Internal Cold-Junction Compensation Minimizes System Components
  - $\pm 0.7^\circ C$  (max, -20°C to +85°C) Cold-Junction Accuracy
- $\pm 45V$  Input Protection Provides Robust System Performance
- Simplifies System Fault Management and Troubleshooting
  - Detects Open Thermocouples
  - Over- and Undertemperature Fault Detection
- 50Hz/60Hz Noise Rejection Filtering Improves System Performance
- 14-Pin TSSOP Package

#### Typical Application Circuit



19-7534; Rev 0; 2/15



## A2.3. Feuchte- und Temperaturmodul HYT939



### HYT939

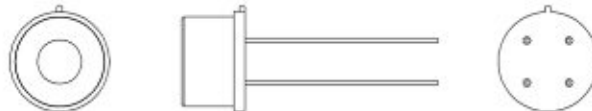
#### Digitales Feuchte- und Temperaturmodul

#### Optimal für extrem anspruchsvolle, industrielle Anwendungen

#### Vorteile & Eigenschaften

- Hohe Chemikalienresistenz
- Grosser Feuchte- und Temperaturbereich
- Sehr stabil bei hoher Feuchte
- Mechanische Robustheit
- Kalibriert und temperaturkompensiert
- Ausgezeichnet Feuchte-/Temperaturgenauigkeit und Stabilität
- I<sup>2</sup>C Protokoll (Adresse 0x28 oder Alternativadresse)
- Driftarm
- Direkt austauschbar ohne Abgleich
- Druckfeste Version bis 16 bar auf Anfrage

#### Illustration<sup>1)</sup>



<sup>1)</sup> Genaue Grösse unter mechanische Abmessungen zu finden

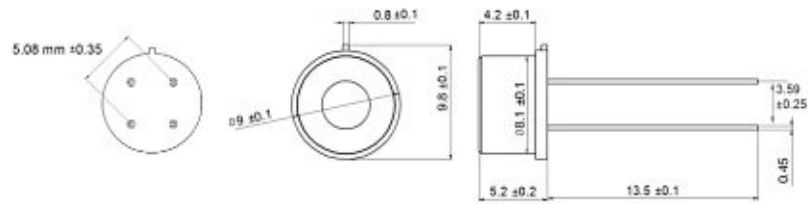
#### Technische Daten

Betriebstemperaturbereich:	-40 °C bis +125 °C	
Feuchtebereich:	0 % RF bis 100 % RF	
Hysterese:	< ±1 % RF	
Linearitätsabweichung:	< ±1 % RF	
Temperaturfehler:	0.05 % RF/K (0 °C bis +60 °C)	
Betriebsspannung:	2.7 V bis 5.5 V	
Stromaufnahme (nominal):	< 22 µA bei 1 Hz Messrate; 850 µA max.	
Stromaufnahme (Sleep):	< 1 µA	
Digitale Schnittstelle:	I <sup>2</sup> C, Adresse 0x28 oder Alternativadresse	
Betriebsspannung (Grenzdaten):	-0.3 V bis +6 V	
Lagerkonditionen:	-20 °C bis +50 °C	
	Feuchte	Temperatur
Genauigkeit:	±1.8 % RF bei +23 °C (0 % RF bis 90 % RF)	±0.2 K (0 °C bis +60 °C)
Reproduzierbarkeit:	±0.2 % RF	±0.1 K
Auflösung:	0.02 % RF	+0.015 °C
Ansprechzeit $t_{63}$ :	< 10 s mit Metallnetzfilter	< 10 s mit Metallnetzfilter

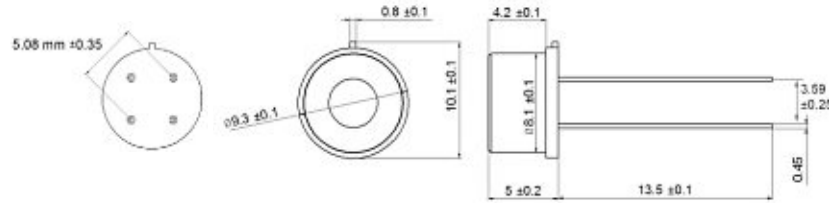


Langzeitdrift:	< 0.5 % RF/a (bei +23 °C und 30 % RF bis 90 % RF-Laborbedingungen)	< 0.05 K/a
Messprinzip:	Kapazitiver Polymerfeuchtesensor	PTAT (integriert)

### Mechanische Abmessungen - HYT939



### Mechanische Abmessungen - HYT939p



### Pin-Belegung

Ansicht von unten



1	2	3	4
SCL	VCC	Masse (GND)	SDA



### Bestellangaben

Bestellnummer	HYT939 150.00067
---------------	---------------------

### Bestellangaben - Druckfeste Version bis 16 bar

Bestellnummer	HYT939p 150.00096
---------------	----------------------

### Zusätzliche Elektronik

LabKit:	Dokumentname: DHHYTLabKit_D
---------	--------------------------------

### Zusätzliche Dokumente

Application Note:	Dokumentname: AHHYTM_E
-------------------	---------------------------



Innovative Sensor Technology IST AG, Segrütistrasse 14, 9642 Ebnat-Kappel, Schweiz  
 Tel.: +41 71 992 01 00 | Fax: +41 71 992 01 99 | Email: info@ist-ag.com | www.ist-ag.com

Alle mechanischen Abmessungen gelten bei 25 °C Umgebungstemperatur, falls nicht anders angegeben • Alle Daten ausser die mechanischen Abmessungen dienen nur Informationszwecken und sind nicht als zugesicherte Eigenschaften aufzufassen • Technische Änderungen ohne vorherige Ankündigung sowie Irrtümer vorbehalten • Die Informationen auf diesem Datenblatt wurden sorgfältig überprüft und werden als richtig angenommen • Keine Haftung bei Intermittent • Belastung mit Extremwerten über einen längeren Zeitraum kann die Zuverlässigkeit beeinträchtigen • Alle Rechte, insbesondere die elektronische kommerzielle Verwertbarkeit, vorbehalten • Ohne schriftliche Genehmigung ist es nicht gestattet, die Inhalte dieses Datenblattes im Ganzen oder Teile daraus in elektronische Datenbanken, Internet oder auf CDROM zu veröffentlichen • Technische Änderungen bleiben vorbehalten.

DHHY939\_D2.2.7 | Feuchtemodul | HYT939

3/3

## A2.4. Drucksensor AMS3012



### AMS 3012 – Mini Pressure Transmitter with 4 .. 20 mA Output

#### Übersicht

Die streichholzschachtelgroßen Drucktransmitter der Serie AMS 3012 mit 2-Draht Stromausgang (4 ... 20 mA Stromschleife) haben ein robustes, staub- und wasserdichtes (IP67) Metallgehäuse. Die Druckanschlüsse sind als M5 Innengewinde ausgeführt, der elektrische Anschluss als M5 Einbaustecker. Die AMS 3012 eignen sich besonders für differentielle Druckmessungen mit hohem Systemdruck. Die kurzschlussfesten und verpolgeschützten Transmitter können mit einer Versorgungsspannung von 8 ... 36 V betrieben werden.

Alle AMS 3012 sind kalibriert und in einem Temperaturbereich von -25 ... 85 °C temperaturkompensiert. Damit wird eine hohe Genauigkeit bei Raumtemperatur und ein geringer Gesamtfehler über den gesamten Temperaturbereich erreicht.

#### Verfügbare Druckbereiche

- Differentieller (relativer) Druck:  
0 ... 50 mbar bis zu 0 ... 10 bar
- Bidirektional differentieller Druck:  
-25 ... +25 mbar bis zu -1 ... +1 bar
- Absolutdruck:  
0 ... 1 bar und 0 ... 2 bar
- Barometrischer Druck:  
700 ... 1200 mbar

Kundenspezifische Druckbereiche und Modifikationen sind auf Anfrage erhältlich.

#### Typische Anwendungen

- Industrielle Prozesskontrolle
- Medizinischer Apparatebau
- Heizung, Klima und Lüftung
- Vakuumüberwachung
- Pneumatische Systemüberwachung
- Prüfstände

#### Overview

AMS 3012 is a series of matchbox sized pressure transmitters with a 4 .. 20 mA current-loop output in a robust dust- and water-tight (IP67) metal package. The pressure ports are realized by two M5 female threads and the electrical connection by M5 circular sensor connector. The AMS 3012 are especially suitable for differential pressure measurement with large common-mode pressure. The transmitters with short circuit and reverse polarity protected output can be powered within a wide supply voltage range of 8 .. 36 V.

All AMS 3012 are calibrated and temperature compensated in a range of -25 .. 85 °C and feature high accuracy at room temperature as well as a low overall error throughout the entire compensated temperature range.

#### Available Pressure Ranges

- Differential (relative) pressure:  
0 .. 50 mbar up to 0 .. 10 bar
- Bidirectional differential pressure:  
-25 .. +25 mbar up to -1 .. +1 bar
- Absolut pressure:  
0 .. 1 bar and 0 .. 2 bar
- Barometric pressure:  
700 .. 1200 mbar

Custom specific pressure ranges or modifications are available on request.

#### Typical Applications

- Industrial process control
- Medical instrumentation
- HVAC (Heating, Ventilation, Air Conditioning)
- Vacuum monitoring
- Pneumatic system monitoring
- Test benches

**analog microelectronics**

Analog Microelectronics GmbH  
An der Fahrt 13, D – 55124 Mainz

Phone: +49 (0)6131/91 073-0  
Fax: +49 (0)6131/91 073-30  
Internet: [www.analogmicro.de](http://www.analogmicro.de)  
E-Mail: [info@analogmicro.de](mailto:info@analogmicro.de)

May 2017



# AMS 3012 – Mini Pressure Transmitter with 4 .. 20 mA Output

## Short Specifications

Excerpt from AMS 3012's datasheet, all parameters apply to  $V_S = 24.0\text{ V}$ ,  $R_L = 100\ \Omega$  and  $T_{op} = 25\text{ °C}$

Parameter	Minimum	Typical	Maximum	Units
<b>Analog output signal</b>				
@ specified minimum pressure		4		mA
@ specified maximum pressure		20		mA
Full span output (FSO)		16		mA
without pressure (bidirectional differential)		12		mA
<b>Accuracy @ <math>T = 25\text{ °C}</math> (acc. EN 61298)</b>				
Low pressure sensors (50, 100 mbar)		$\pm 0.5$	$\pm 1.0$	%FSO
Standard pressure sensors ( $\geq 200$ mbar)		$\pm 0.3$	$\pm 0.5$	%FSO
<b>Overall error (pressure meas.) @ <math>T = -25 \dots 85\text{ °C}</math></b>				
Low pressure sensors (50, 100 mbar)		$\pm 1.0$	$\pm 2.0$	%FSO
Standard pressure sensors ( $\geq 200$ mbar)		$\pm 0.5$	$\pm 1.0$	%FSO
Long term stability			$< 0.5$	%FSO/a
Resolution A/D converter		14		bits
Resolution analog output signal			0.05	%FSO
Nonlinearity (included in accuracy)	-0.3	$< 0.1$	0.3	%FSO
Supply voltage ( $V_{S,min}$ @ $R_L = 100\ \Omega$ )	10	24	36	V
Current limitation			22.5	mA
Protection against reverse polarity			40	V
Load resistor ( $R_L$ )			600	$\Omega$
Reaction time (10 % .. 90 % rise time)		2.5	4	ms
Common mode pressure			16	bar
Package material	Hard-eloxyd aluminium			
Weight		45		g
Dimensions without tubes and connector ( $L \times W \times H$ )		35 x 25 x 25		mm

### Weitere Informationen:

<http://www.analogmicro.de/de/products/sensors/pressuretransmitter/ams3012/> (Deutsch)



### Further information:

<http://www.analogmicro.de/en/products/sensors/pressuretransmitter/ams3012/> (English)



**analog microelectronics**

May 2017

[www.analogmicro.de](http://www.analogmicro.de)

Page 2/2

## A2.5. Arduino MKRZERO



# ARDUINO MKR ZERO

Code: ABX00012

MKR ZERO has an on-board SD connector with dedicated SPI interfaces (SPI1) that allows you to play with MUSIC files with no extra hardware! Watch out music makers, we've got some news for you! We have released two libraries for your enjoyment:

- [Arduino Sound library](#) – a simple way to play and analyze audio data using Arduino on SAM D21-based boards.
- [I2S library](#) – to use the I2S protocol on SAMD21-based boards. For those who don't know, I2S (Inter-IC Sound) is an electrical serial bus interface standard for connecting digital audio devices.



The MKR ZERO brings you the power of a Zero in the smaller format established by the MKR form factor. The MKR ZERO board acts as a great educational tool for learning about 32-bit application development. It has an on-board SD connector with dedicated SPI interfaces (SPI1) that allows you to play with MUSIC files with no extra hardware! The board is powered by Atmel's SAMD21 MCU, which features a 32-bit ARM Cortex® M0+ core.

**Warning: Unlike most Arduino & Genuino boards, the MKRZero runs at 3.3V. The maximum voltage that the I/O pins can tolerate is 3.3V. Applying voltages higher than 3.3V to any I/O pin could damage the board.**

The board contains everything needed to support the microcontroller; simply connect it to a computer with a micro-USB cable or power it by a LiPo battery. The battery voltage can also be monitored since a connection between the battery and the analog converter of the board exists.



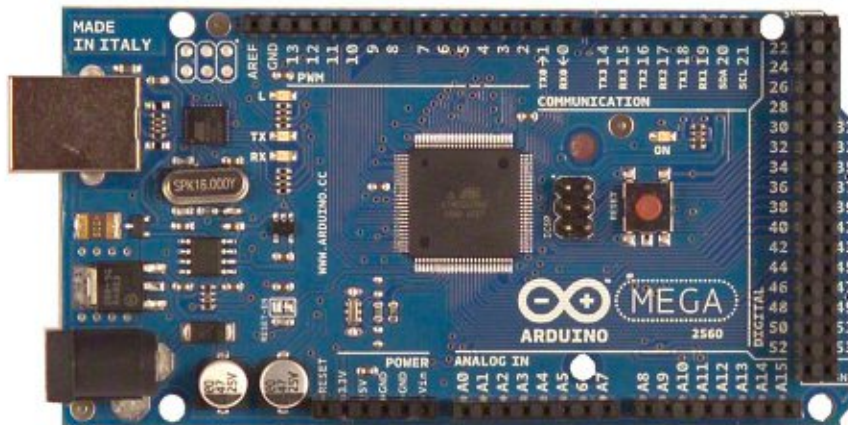
### TECH SPECS

Microcontroller	SAMD21 Cortex-M0+ 32bit low power ARM MCU
Board Power Supply (USB/VIN)	5V
Supported Battery(*)	Li-Po single cell, 3.7V, 700mAh minimum
DC Current for 3.3V Pin	600mA
DC Current for 5V Pin	600mA
Circuit Operating Voltage	3.3V
Digital I/O Pins	22
PWM Pins	12 (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, A3 - or 18 -, A4 -or 19)
UART	1
SPI	1
I2C	1
Analog Input Pins	7 (ADC 8/10/12 bit)
Analog Output Pins	1 (DAC 10 bit)
External Interrupts	8 (0, 1, 4, 5, 6, 7, 8, A1 -or 16-, A2 - or 17)
DC Current per I/O Pin	7 mA
Flash Memory	256 KB
Flash Memory for Bootloader	8 KB
SRAM	32 KB
EEPROM	no
Clock Speed	32.768 kHz (RTC), 48 MHz
LED_BUILTIN	32
Full-Speed USB Device and embedded Host	

## A2.6. Arduino Mega 2560



## Arduino Mega 2560 Datasheet





www.robotshop.com

La robotique à votre service! - Robotics at your service!



Schematic: [arduino-mega2560-schematic.pdf](#)

## Summary

Microcontroller	ATmega2560
Operating Voltage	5V
Input Voltage (recommended)	7-12V
Input Voltage (limits)	6-20V
Digital I/O Pins	54 (of which 14 provide PWM output)
Analog Input Pins	16
DC Current per I/O Pin	40 mA
DC Current for 3.3V Pin	50 mA
Flash Memory	256 KB of which 8 KB used by bootloader
SRAM	8 KB
EEPROM	4 KB
Clock Speed	16 MHz

## Power

The Arduino Mega can be powered via the USB connection or with an external power supply. The power source is selected automatically.

External (non-USB) power can come either from an AC-to-DC adapter (wall-wart) or battery. The adapter can be connected by plugging a 2.1mm center-positive plug into the board's power jack. Leads from a battery can be inserted in the Gnd and Vin pin headers of the POWER connector.

The board can operate on an external supply of 6 to 20 volts. If supplied with less than 7V, however, the 5V pin may supply less than five volts and the board may be unstable. If using more than 12V, the voltage regulator may overheat and damage the board. The recommended range is 7 to 12 volts.

The Mega2560 differs from all preceding boards in that it does not use the FTDI USB-to-serial driver chip. Instead, it features the Atmega8U2 programmed as a USB-to-serial converter.

# A3. Ofen

## A3.1. Datenblatt

### KITTEC® CLASSIC-LINE



#### CLASSIC-LINE Elektro-Frontlader Modellreihe CT 3

Die CT-3 Frontladermodelle aus der Kittec® Classic-LINE werden mit Heizspiralen auf Silimantin-Tragrohren beheizt. Die qualitativ hochwertige und aufwändige Verarbeitung mit den Trägerrohren garantiert längste Lebensdauer. Eine dreiseitige Beheizung von Seiten und Boden gewährleistet eine gute Temperaturverteilung.



- ✓ 3-seitige Beheizung: Seiten und Boden
- ✓ gute Temperaturverteilung
- ✓ Cordierit Bodenplatte
- ✓ Großer Öffnungswinkel der Tür, ca. 150° – einfaches Beladen
- ✓ Geprüfter Sicherheitstürschalter – zwangstrennend
- ✓ Kanthal®-Heizspiralen mit niedriger Oberflächenbelastung garantieren lange Lebensdauer
- ✓ Ergonomischer Türgriff
- ✓ Dreischicht-Isolierung für geringen Energieverbrauch
- ✓ Bypass-Abflusssystem seitlich, deshalb kondenswassersicher
- ✓ R-SiC-Deckenplatte gegen Befall des Brennguts von der Decke herab

#### Optional

- ✓ Regelbarer Zuluft-Bodenschieber
- ✓ Wärmedurchlässige SiC-Bodenabdeckung
- ✓ Abluftloch sowie Türanschlag zur anderen Seite hin
- ✓ Unterstell mit Rollen zum problemlosen Bewegen des Ofens
- ✓ Brennsatz aus Platten und Stützen, passend für jeden Ofentyp
- ✓ Schauloch in der Tür zum Prüfen des Brennguts
- ✓ Zu- und/oder Abfließklappensteuerung
- ✓ Zuluft-Ventilator
- ✓ Mehr-Zonen-Steuerung
- ✓ Halbleiterrelais (geräuschlos)
- ✓ Externe Stromversorgung der Steuerung (bei Nachtstrom)
- ✓ Beladegestell

#### CLASSIC-LINE Modellreihe CT 3



Modell	Brennzraum Breite (mm)	Brennzraum Tiefe (mm)	Brennzraum Höhe (mm)	Volumen (L)	Außenbreite (mm)	Außenhöhe (mm)	Außenbreite (mm)	Außenhöhe (mm)	Temperatur max. (°C)	Leistung (kW)	Spannung (V)	Strom (A)	Gewicht (kg)
CT 40-3	315	400	340	45	590	720	1450	1320	3,6	230 N~		16	90
CT 55-3	315	400	465	57	590	720	1500	1290x30	5,6	230 N~		16	120
CT 90-3	365	450	570	94	640	770	1520	1320	7,5	400 3N~	3x11 CEE36	160	
CT 130-3	415	580	570	137	690	900	1520	1320	9	400 3N~	3x15 CEE36	220	
CT 190-3	485	580	680	191	760	900	1630	1320	11	400 3N~	3x16 CEE36	270	
CT 250-3	515	580	850	254	790	900	1800	1320	15	400 3N~	3x22 CEE32	300	
CT 310-3	575	610	880	309	850	930	1830	1320	18	400 3N~	3x26 CEE32	400	
CT 400-3	575	720	980	406	850	1040	1830	1320	22	400 3N~	3x32 CEE32	540	
CT 580-3	685	830	1020	580	960	1150	1870	1320	32	400 3N~	3x46 CEE33	660	



## A3.2. Steuerung mit TC 507

### TC 507 Programme Controller (Bentrup) – Anleitung zur Steuerung

Ein Programm kann aus mehreren Segmenten individuell zusammengestellt werden. Sowohl die Aufheiz- als auch die Abkühlkurve können programmiert werden.

1. Das Netzteil des Ofens anschließen und den TC507 einschalten.
2. Mit den Tasten (4) und (5) kann man das gewünschte Segment (Anzeige (3) „seg#“) auswählen. Segment 0 = Vorlaufzeit bzw. Startverzögerung, stellt sich auf 0, wenn man sofort mit Segment 1 beginnt.
3. Für jedes Segment sind 3 Werte einzugeben:
  - Temperaturanstieg bzw. -abfall:** Entweder in °C pro h mit Taste (17) „rmp“ oder als Zeit mit Taste (17) „time“ eingeben („skip“ = schnellst mögliches Aufheizen oder Abkühlen, mit Zahlenwert „9999“ einzustellen)
  - Endtemperatur des Segments:** mit Taste (14) „tmp“ einstellbar (in °C)
  - Haltezeit der Endtemperatur:** mit Taste (16) „dwell“ einstellbar (in h.min, z.B.: 01.56 = 1 Stunde 56 Minuten)

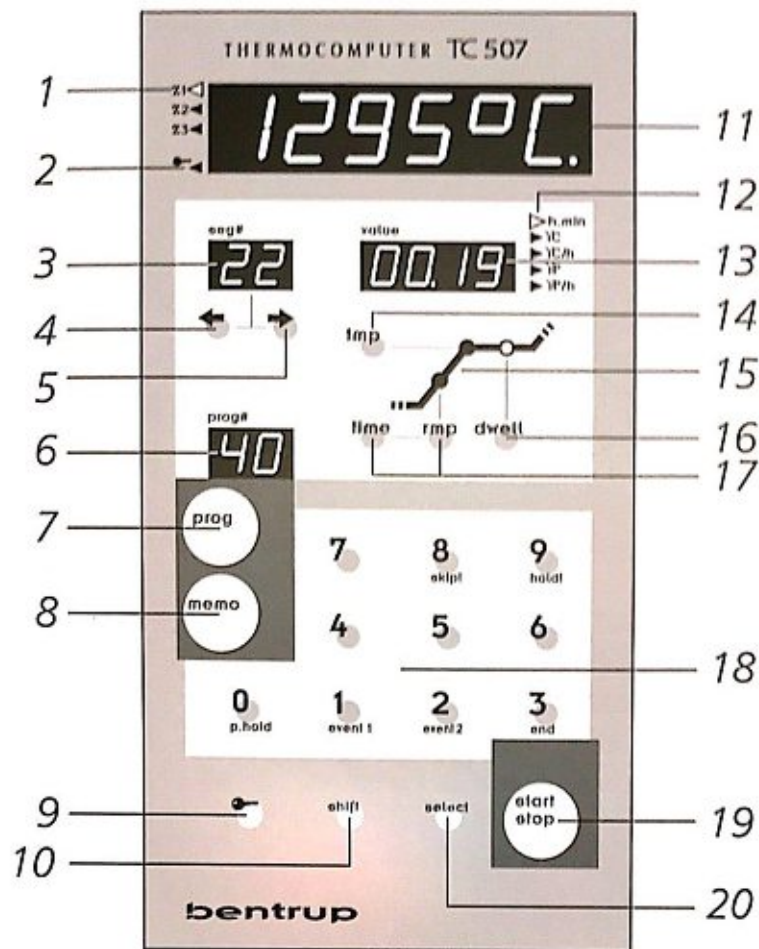
Die Werte werden im Anzeigefenster (13) „value“ angezeigt.

4. Um das nächste Segment einzugeben Taste (5) drücken. Die Anzeige (3) „seg#“ blinkt und in Anzeige (13) „value“ steht „End“. Das bedeutet man kann die Werte für das zweite Segment eingeben (analog zu Schritt 3).
5. Nachdem das letzte Segment eingestellt wurde, Taste (5) drücken. Anzeige (13) „value“ zeigt „End“ an und in Anzeige (3) „seg#“ steht n+1 (wobei n die Anzahl der eingegeben Segmente ist)
6. Um die eingestellten Segmente als Programm zu speichern Taste (8) „memo“ drücken und zweistellige Programmnummer eingeben (z.B.: „05“, max.: „99“). Anzeige (6) „prog#“ zeigt die Programmnummer an.
7. Um später ein Programm aufzurufen, Taste (7) „prog“ drücken und die zweistellige Programmnummer eingeben (siehe Anzeige (6) „prog“).
8. Um das Programm zu starten, Taste (19) „start stop“ drücken.
  - Anzeige (3): Nummer des aktuellen Segments
  - Grafik (15): Zeigt ob Rampe oder Haltezeit abgearbeitet wird
  - Anzeige (13): Restzeit des Segments in h.min
  - Anzeige (11): aktuelle Temperatur im Heizraum

Über die Tasten (4), (5), (14), (16) und (17) kann man während des Programms die Einstellungen der Segmente kontrollieren (über Anzeige (13) -> stellt sich nach wenigen Sekunden wieder automatisch auf die Restzeit ein)

Über die Tasten (10) und (20) kann man Ofenheizleistung, Schaltzustand der Ausgänge usw. mit Anzeige (11) ausgeben -> stellt sich wieder automatisch auf Heizraumtemperatur um.

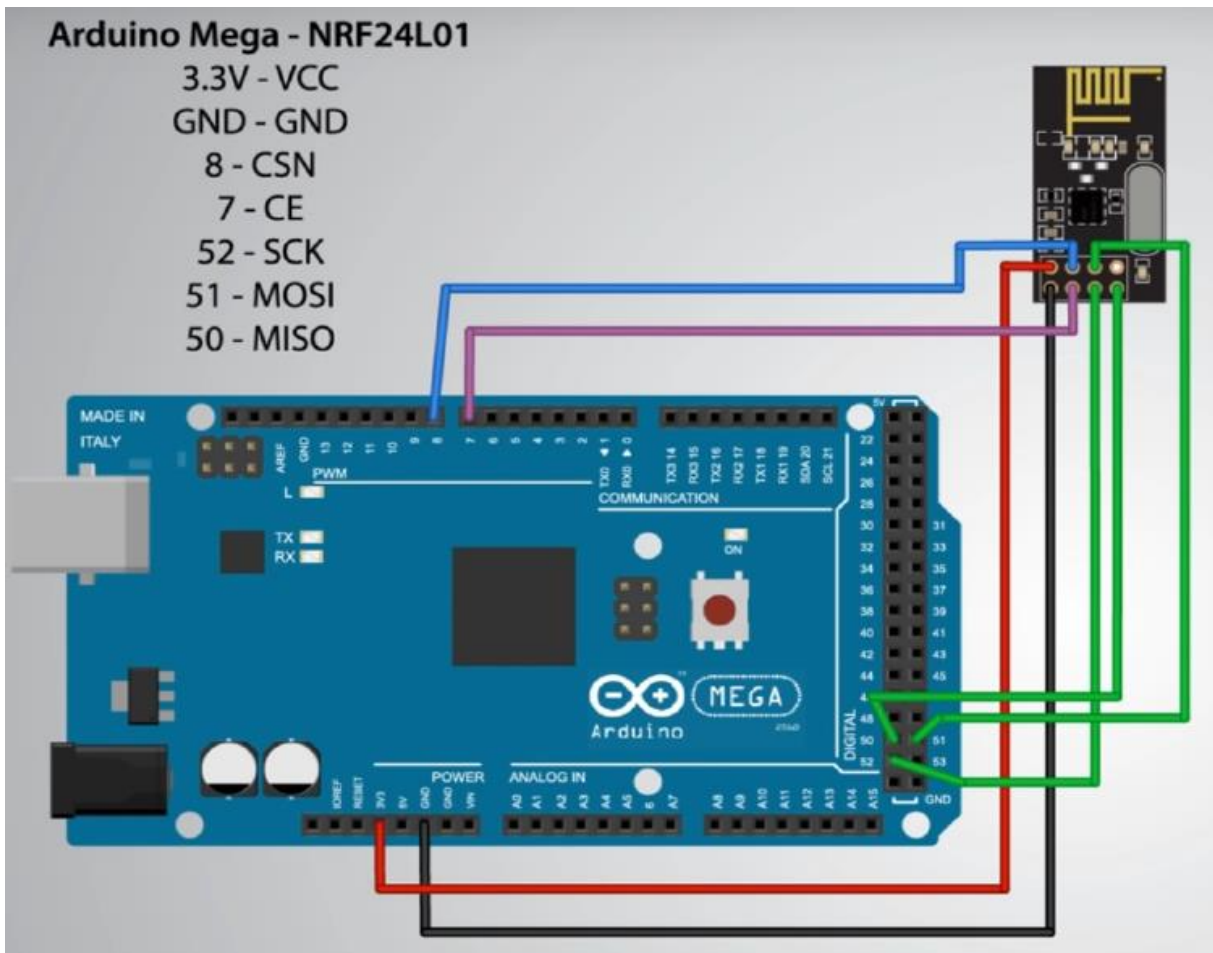
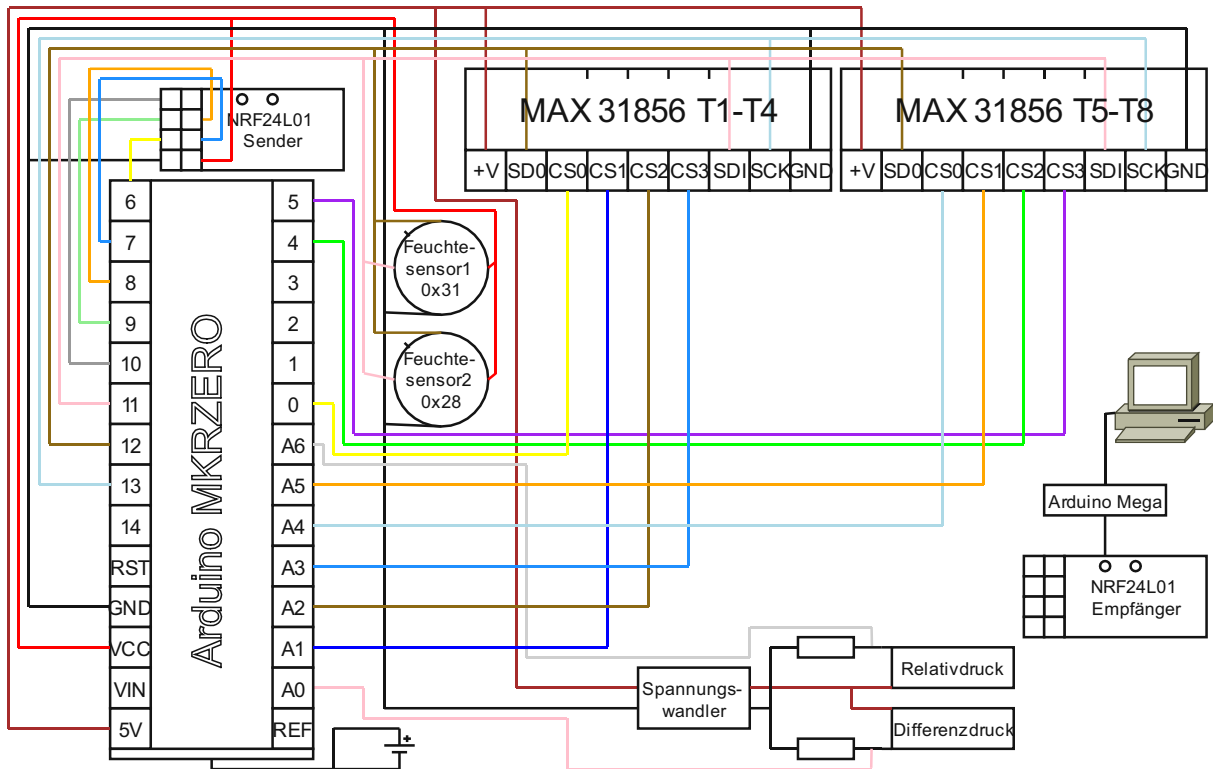
9. Nach Programmende Ofentür erst bei < 50°C öffnen!



- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>1 zone # currently displayed</li> <li>2 indicator „controller keypad locked“</li> <li>3 segment display (blinking on entering a programme)</li> <li>4 key „previous segment“ on entering a programme</li> <li>5 key „next segment“ on entering a programme</li> <li>6 programme number called recently (no reading after changing values)</li> <li>7 calling up a programme</li> <li>8 saving a programme</li> <li>9 key to lock the controllers keypad</li> <li>10 shift key</li> <li>11 display for kiln temperatures etc.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>12 unit of the process of programme value displayed in (13)</li> <li>13 process value or programme value on entering programmes</li> <li>14 read / change value of final temperature of selected segment</li> <li>15 graphical scheme of one segment</li> <li>16 key to read or change dwell time of selected segment</li> <li>17 key to read or change heat up speed of selected segment (value entered as time or ramp speed)</li> <li>18 keypad for entering values</li> <li>19 key to start and to stop a firing</li> <li>20 calling up additional values shown in (11) and entering configuration</li> </ul> |
|--|--|



## A4. Pinbelegung der Mikrocontroller



## A5. Datenverarbeitung-Codes für Arduino und Python

### A5.1. Arduino MKRZERO System 1 (Arduino 1.18.13)

```
1. // TX_1 für Daten
2.
3. #include <Wire.h>
4. #include <Adafruit_MAX31856.h>
5. #include <SPI.h>
6. #include <nRF24L01.h>
7. #include <RF24.h>
8.
9. #define HYT939_ADDR1 0x31 // Feuchtesensor mit 5-Pol Anschluß
10. #define HYT939_ADDR2 0x28 // Feuchtesensor mit 4-Pol Anschluß
11.
12. RF24 radio(6,7); // Radio für Funk
13. unsigned char ADDRESS0[5] = {0xb1,0x43,0x88,0x99,0x45};
14. // Thermoelemente
15. Adafruit_MAX31856 tc1 = Adafruit_MAX31856(0, 1, 2, 3);
16. Adafruit_MAX31856 tc2 = Adafruit_MAX31856(A1, 1, 2, 3);
17. Adafruit_MAX31856 tc3 = Adafruit_MAX31856(A2, 1, 2, 3);
18. Adafruit_MAX31856 tc4 = Adafruit_MAX31856(A3, 1, 2, 3);
19. Adafruit_MAX31856 tc5 = Adafruit_MAX31856(A4, 1, 2, 3);
20. Adafruit_MAX31856 tc6 = Adafruit_MAX31856(A5, 1, 2, 3);
21. Adafruit_MAX31856 tc7 = Adafruit_MAX31856(4, 1, 2, 3);
22. //Adafruit_MAX31856 tc8 = Adafruit_MAX31856(5, 1, 2, 3);
23.
24. int16_t analogPin1 = A6; // Drucksensoren
25. int16_t analogPin2 = A0;
26. int16_t Absolut;
27. int16_t Absolut_raw;
28. int16_t Differenz;
29. int16_t Differenz_raw;
30.
31. void setup() {
32.     Serial.begin(115200);
33.
34.     tc1.begin();
35.     tc1.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
36.     tc2.begin();
37.     tc2.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
38.     tc3.begin();
39.     tc3.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
40.     tc4.begin();
41.     tc4.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
42.     tc5.begin();
43.     tc5.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
44.     tc6.begin();
45.     tc6.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
46.     tc7.begin();
47.     tc7.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
48.     // tc8.begin();
49.     // tc8.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
50.
51.     Wire.begin();
52.
53.     radio.begin();
54.     radio.openWritingPipe(ADDRESS0);
```

```
55.     radio.setPALevel(RF24_PA_MAX);      //Transmit Power
56.     radio.setDataRate( RF24_2MBPS );   //Transmit Speed
57. }
58.
59. void loop() {
60.
61.     #define TFACTOR 99.2909              //Skalierungsfaktoren laut Datenblatt
62.     #define TDELTA 40.0
63.     #define HFACTOR 163.83
64.     unsigned char buffer[4];
65.
66.     //Erster Feuchtesensor, Adresse 0x31
67.     unsigned int traw1;
68.     unsigned int hraw1;
69.     float temp1;
70.     float hum1;
71.     int i;
72.
73.     Wire.beginTransmission(HYT939_ADDR1);
74.     Wire.endTransmission();
75.     delay(100); //100ms warten
76.     Wire.requestFrom(HYT939_ADDR1, 4,true); //4 Bytes vom Sensor lesen
77.
78.     i=0;
79.
80.     while(Wire.available()) {
81.         char c = Wire.read();
82.         buffer[i]=c;
83.         i++;}
84.
85.     traw1=buffer[2]*256+buffer[3]; //Rohdaten aus Puffer lesen
86.     hraw1=buffer[0]*256+buffer[1];
87.
88.     traw1&=0xfffc;
89.     hraw1&=0x3fff; //Daten laut Datenblatt maskieren
90.     traw1>>=2;
91.
92.     //Zweiter Feuchtesensor, Adresse 0x28
93.     unsigned int traw2;
94.     unsigned int hraw2;
95.     float temp2;
96.     float hum2;
97.     int j;
98.
99.     Wire.beginTransmission(HYT939_ADDR2);
100.    Wire.endTransmission();
101.    delay(100); //100ms warten
102.    Wire.requestFrom(HYT939_ADDR2, 4,true); //4 Bytes vom Sensor lesen
103.
104.    j=0;
105.
106.    while(Wire.available()) {
107.        char c = Wire.read();
108.        buffer[j]=c;
109.        j++;}
110.
111.    traw2=buffer[2]*256+buffer[3]; //Rohdaten aus Puffer lesen
112.    hraw2=buffer[0]*256+buffer[1];
113.
114.    traw2&=0xfffc;
115.    hraw2&=0x3fff; //Daten laut Datenblatt maskieren
116.    traw2>>=2;
117.
```

```

118. //Rohdaten umrechnen
119.
120. temp1=(float)traw1/TFACTOR;
121. temp1=(temp1-TDELTA)*100;
122. hum1=(float)hraw1/HFACTOR*100;
123.
124. temp2=(float)traw2/TFACTOR;
125. temp2=(temp2-TDELTA)*100;
126. hum2=(float)hraw2/HFACTOR*100;
127.
128. int16_t temp12 = (int16_t)temp1;
129. int16_t hum12 = (int16_t)hum1;
130. int16_t temp22 = (int16_t)temp2;
131. int16_t hum22 = (int16_t)hum2;
132.
133. analogReadResolution(12); // analoges Signal auslesen
134.
135. int FF = 9; // Filter Faktor für Glättung
136. // Rohdrucksignal Absolutdruck am Eingang
137. Absolut_raw = map(analogRead(analogPin1), 819, 4095, 0, 7000);
138. // Glätten des Drucksignals
139. Absolut = ((Absolut * FF) + Absolut_raw) / (FF + 1);
140. // Rohdrucksignal Differenzdruck, p2-p1, Ausgang-Eingang
141. Differenz_raw = map(analogRead(analogPin2), 819, 4095, -1000, 1000);
142. // Glätten des Drucksignals
143. Differenz = ((Differenz * FF) + Differenz_raw) / (FF + 1);
144.
145. int16_t dataout1[13];
146. dataout1[0] = tc1.readThermocoupleTemperature()*10;
147. dataout1[1] = tc2.readThermocoupleTemperature()*10;
148. dataout1[2] = tc3.readThermocoupleTemperature()*10;
149. dataout1[3] = tc4.readThermocoupleTemperature()*10;
150. dataout1[4] = tc5.readThermocoupleTemperature()*10;
151. dataout1[5] = tc6.readThermocoupleTemperature()*10;
152. dataout1[6] = tc7.readThermocoupleTemperature()*10;
153. dataout1[7] = temp12;
154. dataout1[8] = hum12;
155. dataout1[9] = temp22;
156. dataout1[10] = hum22;
157. dataout1[11] = Absolut;
158. dataout1[12] = Differenz;
159.
160. radio.write(dataout1, sizeof(dataout1));
161. }

```

## A5.2. Arduino MKRZERO System 2 (Arduino 1.18.13)

```

1. // TX_2 für Daten
2.
3. #include <Wire.h>
4. #include <Adafruit_MAX31856.h>
5. #include <SPI.h>
6. #include <nRF24L01.h>
7. #include <RF24.h>
8.
9. #define HYT939_ADDR1 0x31
10. #define HYT939_ADDR2 0x28
11.
12. RF24 radio(6,7);

```

```
13. unsigned char ADDRESS1[5] = {0xb2,0x43,0x88,0x99,0x45};
14.
15. Adafruit_MAX31856 tc1 = Adafruit_MAX31856(0, 1, 2, 13);
16. Adafruit_MAX31856 tc2 = Adafruit_MAX31856(A1, 1, 2, 13);
17. Adafruit_MAX31856 tc3 = Adafruit_MAX31856(A2, 1, 2, 13);
18. Adafruit_MAX31856 tc4 = Adafruit_MAX31856(A3, 1, 2, 13);
19. Adafruit_MAX31856 tc5 = Adafruit_MAX31856(A4, 1, 2, 13);
20. Adafruit_MAX31856 tc6 = Adafruit_MAX31856(A5, 1, 2, 13);
21. //Adafruit_MAX31856 tc7 = Adafruit_MAX31856(4, 1, 2, 13);
22. //Adafruit_MAX31856 tc8 = Adafruit_MAX31856(5, 1, 2, 13);
23.
24. int16_t analogPin1 = A6;
25. int16_t analogPin2 = A0;
26. int16_t Absolut;
27. int16_t Absolut_raw;
28. int16_t Differenz;
29. int16_t Differenz_raw;
30.
31. void setup() {
32.   Serial.begin(115200);
33.
34.   tc1.begin();
35.   tc1.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
36.   tc2.begin();
37.   tc2.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
38.   tc3.begin();
39.   tc3.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
40.   tc4.begin();
41.   tc4.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
42.   tc5.begin();
43.   tc5.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
44.   tc6.begin();
45.   tc6.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
46.   // tc7.begin();
47.   // tc7.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
48.   // tc8.begin();
49.   // tc8.setThermocoupleType(MAX31856_TCTYPE_K);
50.
51.   Wire.begin();
52.
53.   radio.begin();
54.   radio.openWritingPipe(ADDRESS1);
55.   radio.setPALevel(RF24_PA_MAX);
56.   radio.setDataRate( RF24_2MBPS );
57. }
58.
59. void loop() {
60.
```

...  
**Zeile 60 bis 144 - analog zu TX\_1**  
...

```
144.
145.   int16_t dataout2[12];
146.   dataout2[0] = tc1.readThermocoupleTemperature() *10;
147.   dataout2[1] = tc2.readThermocoupleTemperature() *10;
148.   dataout2[2] = tc3.readThermocoupleTemperature() *10;
149.   dataout2[3] = tc4.readThermocoupleTemperature() *10;
150.   dataout2[4] = tc5.readThermocoupleTemperature() *10;
151.   dataout2[5] = tc6.readThermocoupleTemperature() *10;
152.   dataout2[6] = temp12;
153.   dataout2[7] = hum12;
154.   dataout2[8] = temp22;
155.   dataout2[9] = hum22;
```

```

156.   dataout2[10] = Absolut;
157.   dataout2[11] = Differenz;
158.
159.   radio.write(dataout2, sizeof(dataout2));
160. }

```

### A5.3. Arduino Mega (Arduino 1.18.13)

```

1.   // RX für Daten
2.
3.   #include <SPI.h>
4.   #include <nRF24L01.h>
5.   #include <RF24.h>
6.
7.   RF24 radio(6, 7);           // Radio für Funk
8.
9.   unsigned char ADDRESS0[5] = {0xb1,0x43,0x88,0x99,0x45};
10.  unsigned char ADDRESS1[5] = {0xb2,0x43,0x88,0x99,0x45};
11.
12.  int period = 20000;         // Zeitabstand zwischen Messungen
13.  unsigned long time_now = 0;
14.
15.  void setup() {
16.
17.      Serial.begin(115200);
18.      radio.begin();
19.      radio.openReadingPipe(0, ADDRESS0);
20.      radio.openReadingPipe(1, ADDRESS1);
21.      radio.setPALevel(RF24_PA_MAX); //Transmit Power
22.      radio.setDataRate( RF24_2MBPS ); //Transmit Speed
23.      radio.startListening();
24.  }
25.
26.  void loop() {
27.
28.      time_now = millis();
29.
30.      int16_t got_dataout1[13];
31.      int16_t got_dataout2[12];
32.
33.      float data1[25];
34.      float m;
35.
36.      byte pipe;
37.
38.      if (radio.available(&pipe)) {
39.          if (pipe == 0) {
40.              radio.read(got_dataout1, sizeof(got_dataout1));
41.              data1[0] = (float)got_dataout1[0]/10;
42.              data1[1] = (float)got_dataout1[1]/10;
43.              data1[2] = (float)got_dataout1[2]/10;
44.              data1[3] = (float)got_dataout1[3]/10;
45.              data1[4] = (float)got_dataout1[4]/10;
46.              data1[5] = (float)got_dataout1[5]/10;
47.              data1[6] = (float)got_dataout1[6]/10;
48.              data1[7] = (float)got_dataout1[7]/100;
49.              data1[8] = (float)got_dataout1[8]/100;
50.              data1[9] = (float)got_dataout1[9]/100;
51.              data1[10] = (float)got_dataout1[10]/100;

```

```

52.         data1[11] = (float)got_dataout1[11];
53.         data1[12] = (float)got_dataout1[12];
54.     }
55.     else {
56.         radio.read(got_dataout2, sizeof(got_dataout2));
57.         data1[13] = (float)got_dataout2[0]/10;
58.         data1[14] = (float)got_dataout2[1]/10;
59.         data1[15] = (float)got_dataout2[2]/10;
60.         data1[16] = (float)got_dataout2[3]/10;
61.         data1[17] = (float)got_dataout2[4]/10;
62.         data1[18] = (float)got_dataout2[5]/10;
63.         data1[19] = (float)got_dataout2[6]/100;
64.         data1[20] = (float)got_dataout2[7]/100;
65.         data1[21] = (float)got_dataout2[8]/100;
66.         data1[22] = (float)got_dataout2[9]/100;
67.         data1[23] = (float)got_dataout2[10];
68.         data1[24] = (float)got_dataout2[11];
69.     }
70.     for (byte m = 0; m < 25; ++m ) {
71.         Serial.print(data1[m]);
72.         Serial.print("\t");
73.         Serial.println("");
74.         while(millis() < time_now + period){}}
  
```

## A5.4. I2C change for HYT939 (Arduino 1.8.13)

```

1. // Change the I2C address of a HYT humidity sensor with Arduino Mega
2.
3. #include "Wire.h"
4. #define OLDADDRESS 0x28
5. #define NEWADDRESS 0x31
6. int powerPin = 19; //connect sensor VCC to pin 19, other pins as usual
7.
8. void setup()
9. {
10.     pinMode(powerPin, OUTPUT);
11.     Wire.begin();
12.     Serial.begin(57600);
13. }
14.
15. void loop()
16. {
17.     Serial.println("Changing the address of HYT sensor");
18.     Serial.print("Old address (HEX): ");
19.     Serial.println(OLDADDRESS, HEX);
20.     Serial.print("New address (HEX): ");
21.     Serial.println(NEWADDRESS, HEX);
22.
23.     Serial.println("Power-on the sensor");
24.     digitalWrite(powerPin, HIGH);
25.
26.     Serial.println("Trying to put the sensor to Command mode");
27.     Wire.beginTransmission(OLDADDRESS);
28.     Wire.write(0xA0); //start-command-mode
29.     Wire.write(0x00); //highbyte
30.     Wire.write(0x00); //lowbyte
31.     Wire.endTransmission(); //transmitting bytes
32.     Serial.println("Sensor should be now in Command mode");
33.
  
```

```

34.   Wire.beginTransmission(OLDADDRESS);
35.   Wire.write(0x5C);           //change i2c address
36.   Wire.write(0x00);         //highbyte
37.   Wire.write(NEWADDRESS);   //lowbyte, new address
38.   Wire.endTransmission();
39.   Serial.println("Address should be now changed");
40.
41.   Wire.beginTransmission(OLDADDRESS);
42.   Wire.write(0x80);         //normal mode
43.   Wire.write(0x00);         //highbyte
44.   Wire.write(0x00);         //lowbyte
45.   Wire.endTransmission();
46.   Serial.println("Sensor should be now in normal mode");
47.
48.   for (uint8_t add = 0X0; add < 0X80; add++) {
49.       Wire.requestFrom(add, (uint8_t)1);
50.       if (Wire.available()) {
51.           Serial.print("Found I2C device from address: ");
52.           Serial.println(add, HEX);
53.       }
54.   }
55.
56.   Serial.println("Power-off the sensor");
57.   digitalWrite(powerPin, LOW);
58.
59.   Serial.println("Done!");
60.   while (1){} //infinite loop
61. }

```

## A5.5. Python-Auslesen und Speichern der seriellen Daten (Python 2.7)

```

1.   # -*- coding: cp1252 -*-
2.
3.   "@author: Florian Reschenhofer"
4.
5.   Datei = "Name.txt"
6.
7.   Error = "Fehlerdatei.txt"
8.
9.   Port_Waage = '/dev/ttyS0'           #serielle Schnittstelle
10.  Baud_Waage = 2400
11.
12.  Port_Waage2 = '/dev/ttyS1'
13.  Baud_Waage2 = 2400
14.
15.  Port_Arduino = '/dev/arduinoomega'  #udev Regel
16.  Baud_Arduino = 115200
17.
18.
19.  import serial                       #Serielle Lib importieren
20.  from datetime import datetime      #Echtzeit importieren
21.  import time
22.
23.  def aufzeichnung():
24.
25.      waage = serial.Serial(Port_Waage, Baud_Waage)
26.      waage2 = serial.Serial(Port_Waage2, Baud_Waage2)
27.      arduino = serial.Serial(Port_Arduino, Baud_Arduino)
28.

```



```
29.     file = open(Datei, "a")
30.     file.write("Makro_TGA_Florian_Reschenhofer\n")
31.     file.write("[Datum] [Uhrzeit] [Masse_Waage1]")
32.     file.write("[T1] [T2] [T3] [T4][T5] [T6] [T7]")
33.     file.write("[Temp_Eingang] [Feuchte_Eingang]")
34.     file.write("[Temp_Ausgang] [Feuchte_Ausgang]")
35.     file.write("[Absolutdruck] [Differenzdruck(Ausgang-Eingang)]")
36.     file.write("[T1] [T2] [T3] [T4] [T5] [T6]")
37.     file.write("[Temp_Eingang] [Feuchte_Eingang]")
38.     file.write("[Temp_Ausgang] [Feuchte_Ausgang]")
39.     file.write("[Absolutdruck] [Differenzdruck(Ausgang-Eingang)]")
40.     file.write("[Masse_Waage2]\n")
41.     file.write("\n")
42.     file.close()
43.
44.     while True:                                     #Schleife erzeugen
45.         if arduino.inWaiting()>0:                 #Warten auf Arduino-Daten
46.
47.             waage.write("w")                       #'w' an Waage senden
48.             daten_waage = waage.readline()         #Waagen-Daten auslesen
49.             daten_waage = str(daten_waage)         #Wert in string
50.             daten_waage = daten_waage.replace("g", "")
51.             daten_waage = daten_waage.replace("\r\n", "")
52.
53.             waage2.write("w")
54.             daten_waage2 = waage2.readline()
55.             daten_waage2 = str(daten_waage2)
56.             daten_waage2 = daten_waage2.replace("g", "")
57.             daten_waage2 = daten_waage2.replace("\r\n", "")
58.
59.             daten_arduino = arduino.readline()     #Arduino-Daten
60.             daten_arduino = str(daten_arduino)     #Wert in string
61.             daten_arduino = daten_arduino.replace("\r\n", "")
62.
63.             daten = daten_waage + daten_arduino + daten_waage2
64.
65.             aktuelle_zeit = datetime.now().strftime('%d.%m.%y %H:%M:%S')
66.
67.             print(aktuelle_zeit)
68.             print(daten)
69.
70.             with open(Datei, "a") as file:
71.                 file.write(aktuelle_zeit)
72.                 file.write(daten)
73.                 #file.write("\n")
74.
75. def main():
76.     while True:
77.         try:
78.             aufzeichnung()
79.         except IOError as err:                     # bei Fehler einfach neustarten
80.             print(err)
81.             file = open(Error, "a")
82.             file.write(datetime.now().strftime('%Y.%m.%d %H:%M:%S : '))
83.             file.write(str(err))
84.             file.write("\n")
85.             file.close()
86.             time.sleep(5)
87.
88. if __name__ == "__main__":
89.     main()
```