



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und
Kommunikation UVEK

Bundesamt für Energie BFE

Schlussbericht 25. November 2014

GlaSolo - Vorentwicklung von Ganzglas- kollektoren

(Zur Publikation gekürzte Version)

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Solarwärme
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Institut für Solartechnik SPF
Hochschule für Technik HSR
Oberseestr. 10
CH-8640 Rapperswil
www.solarenergy.ch

Autoren:

Stefan Brunold, SPF-HSR, stefan.brunold@spf.ch
Dr. Daniel Zenhäusern, SPF-HSR, daniel.zenhaeusern@spf.ch
Achille Capelli, SPF-HSR, achille.capelli@spf.ch
Lukas Omlin, SPF-HSR, lukas.omlin@spf.ch
Georg Bahr, SPF-HSR, georg.bahr@spf.ch
Felix Flückiger, SPF-HSR, felix.flueckiger@spf.ch

BFE-Bereichsleiter: Andreas Eckmanns
BFE-Programmleiter: Jean-Christophe Hadorn
BFE-Vertrags- und Projektnummer: SI/500315-02

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis.....	3
2	Motivation	4
3	Durchgeführte Arbeiten	4
3.1	Kollektor-Randverbund.....	4
3.1.1	Metalllot-Randverbund	4
3.1.2	Glaslot-Randverbund.....	6
3.1.3	Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM) Randverbund	8
3.1.4	Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA) Randverbund	8
3.2	Thermosiphon-Betrieb und Druckverluste im Kollektor.....	11
3.2.1	Funktionsprinzip Thermosiphon	11
3.2.2	Versuch Thermosiphon	12
3.2.3	Druckverlust im Kollektor.....	13
3.3	Auswahl eines geeigneten Absorberfluids mit Schaltmechanismus	14
3.3.1	Kollektor entleeren.....	15
3.3.2	Abtrennung mittels Zentrifugal- oder Schwerkraft.....	16
3.3.3	Thermochrome Teilchen.....	17
3.3.4	Entfärbung durch Einsatz von magnetischen Partikeln und Magnetfilter.....	18
3.4	Dispersionen magnetischer Teilchen	19
3.4.1	Kommerzielle wässrige Dispersionen von Eisenoxid Nanoteilchen.....	19
3.4.2	Dispersionen industriell hergestellter Eisenoxid Nanoteilchen in Pulverform	22
3.4.3	PVA beschichtete Maghemit Teilchen.....	23
3.5	Herstellung von Eisenoxid Nanopartikeln	24
3.5.1	Erstellung:.....	24
3.5.2	Beurteilung:	25
3.5.3	Absorption des Solarspektrums:	27
3.5.4	Hitzebeständigkeit:	28
3.5.5	Schlussfolgerungen:	30
3.6	Abtrennung magnetischer Teilchen auf Laborskala	31
3.6.1	Aufbau der Filtervorrichtung	31
3.6.2	Messung der Teilchenkonzentration	31
3.6.3	Erzeugung des Magnetfeldes.....	32
3.6.4	Abtrennversuche	33
3.7	Anwendung an einem Kollektorprototyp	37
3.7.1	Prototypaufbau	37
3.7.2	Filtervariante 1	37
3.7.3	Filtervariante 2 – Schaltbares Filter.....	38
3.7.4	Abtrennversuche mit Filtervarianten 1 und 2.....	39
3.7.5	Filtervariante 3 – kontinuierlich arbeitendes Filter.....	42
3.7.6	Systemaufbau und Abtrennversuche mit Filtervariante 3	43
3.7.7	Schlussfolgerungen	45
4	Schlussfolgerung.....	46

2 Motivation

Glas weist als Material eine hohe Toleranz für hohe Temperaturen und Temperaturschwankungen sowie eine sehr gute Beständigkeit gegen vielerlei Umwelteinflüsse auf und hat seine Langzeitstabilität im Ausseneinsatz seit Jahrhunderten unter Beweis gestellt. Zudem ist Glas in grossen Mengen und günstig verfügbar. Deswegen wird als transparente Abdeckung für Sonnenkollektoren fast ausschliesslich Glas verwendet. Typischerweise wird diese mit einem Absorber (Blech mit aufgeschweissten Rohren) aus Kupfer und/oder Aluminium, einer Isolationschicht aus Mineralwolle und einer Rahmenkonstruktion ergänzt. Interessant wäre jedoch ein Kollektorkonzept, bei dem sowohl die vordere wie auch die rückseitige Abdeckung aus Glas besteht, ähnlich wie bei Isolierverglasungen, welche in einer Vielzahl von Bauvorhaben eingesetzt werden und daher sowohl Architekten und Planern als auch dem Baugewerbe bestens bekannt sind.

Glas/Glas Absorber können Bestandteil eines Ganzglaskollektors sein, aber auch als ungedeckte Kollektoren für Niedertemperaturanwendungen oder als intelligente Verschattungsmöglichkeit zum Einsatz kommen. Ein weiteres Potential liegt auch bei deren Anwendung in PVT Kollektoren, da ein direktes Laminieren von c-Si Zellen auf Glas problemlos möglich ist.

Ein weiterer Entwicklungsschritt bei Glas/Glas Absorbern betrifft die Realisation eines Überhitzungsschutzes. Da bei einem Absorber ganz aus Glas die Funktion der Solarstrahlungsabsorption von einem schwarzen Fluid übernommen wird, kann die Stagnationstemperatur über die (variable) Einfärbung des Fluides gesteuert werden.

Ziel dieses Projektes ist es, einige grundsätzliche Fragen zur Machbarkeit eines Ganzglasabsorbers mit absorbierendem Fluid beantworten zu können. Dazu wurden sowohl theoretische wie auch experimentelle Untersuchungen durchgeführt.

3 Durchgeführte Arbeiten

3.1 Kollektor-Randverbund

Es wurden verschiedene Ansätze zur Erzeugung eines Randverbundes zwischen zwei Glasscheiben untersucht. Die wichtigsten Anforderungen an einen solchen Verbund sind: mechanische Festigkeit, gute Dichteigenschaften sowie Langzeitstabilität, insbesondere in Kontakt mit Wasser/Glykol. Eine zentrale Rolle bei der Erstellung des Randverbundes spielt die Verarbeitungstemperatur. Thermisch vorgespanntes Einscheibensicherheitsglas (ESG) entspannt bei Temperaturen über ca. 400°C und verliert dadurch seine speziellen „Sicherheits“-Eigenschaften.

3.1.1 Metalllot-Randverbund

Die Eignung metallischer Aktivlote zum Ultraschall (US) – Verlöten von Glasscheiben wurde eruiert.

Der chemische Effekt der Haftung von Aktivloten auf Glas beruht auf Adhäsion. Zur Lötung ist eine Vorheizung des Substrates erforderlich. Dieses dient u.a. dazu, ein möglichst geringes Temperaturgefälle zwischen Lötkolbenspitze und Substrat zu erzielen, um so einen nicht zu starken, stabilen, möglichst schwankungsfreien Wärmeabfluss zu ermöglichen. Die optimale Vorheiztemperatur ist abhängig von Lot und Glassorte. Ideal für die Lötung mit Aktivloten wäre die Situation Substrattemperatur = Lotschmelztemperatur - dies auch im Hinblick auf eine idealerweise vorher zu bewerkstellende Vorverzinnung auf dem Glassubstrat.

Auch der Vorschub beim Lötvorgang ist u.a. abhängig von der Substrattemperatur. Je höher diese ist, desto schneller könnte bei industrieller Anwendung gelötet werden.

Die Haftung von Aktivloten an Glas hängt ebenfalls wesentlich von der Glas – Lot -Kombination ab. Bleihaltige Lote beispielsweise, haften und binden sehr gut an Blei- und Cadmiumhaltigen Gläsern. Bleifreie Lote weisen dagegen allgemein schlechtere Benetzungseigenschaften und keine guten Haftungseigenschaften an Glas auf.

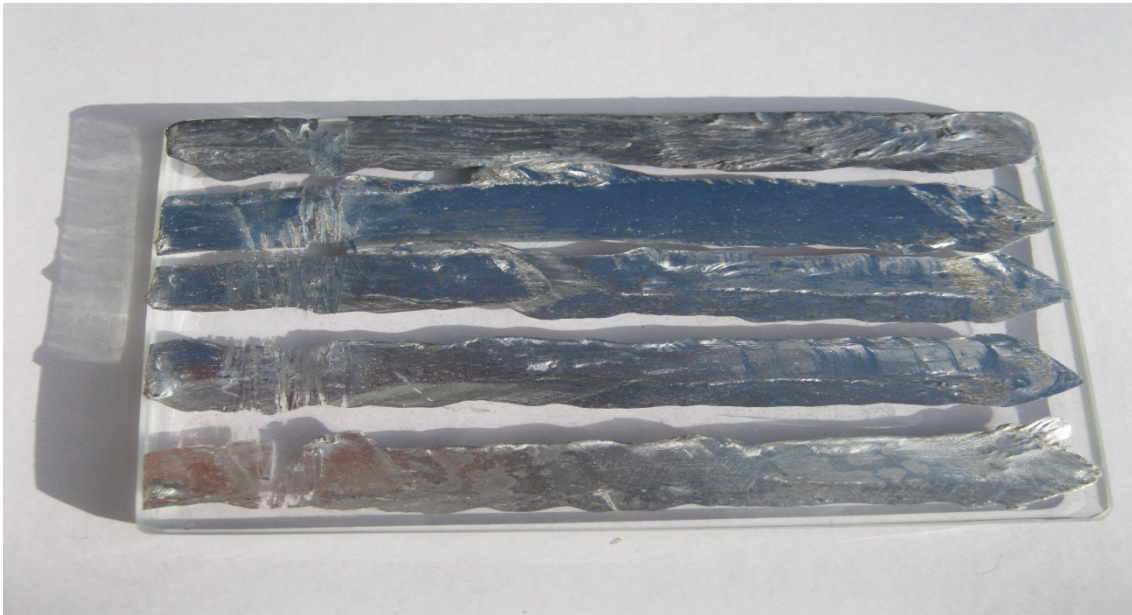


Abbildung 1: Löt- und Haftungstests

Allgemeine Testergebnisse zum US-Löten

Es hat sich gezeigt, dass die US-Lötung bei Verwendung von harten Substratunterlagen besser funktioniert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass US-Schwingungen weniger gedämpft werden, je härter die Substratunterlage ist.

Ein Hauptproblem, neben der geringen Lötgeschwindigkeit, ist, dass das Blei- und Flussmittelfreie Aktivlot nicht wie gewöhnliches Lot in Kapillaren fließt. Deshalb sollte das Substrat (hier Glas) im Idealfall vorverzinnt bzw. vorbeschichtet werden. Zudem kann der Lötprozess verbessert werden durch einen zusätzlichen Lotauftrag von oben, der dafür sorgt, dass Vorverzinnung und Lot gut ineinander fließen. Daraus ergibt sich jedoch eine relativ dicke Material-Gesamtstärke der Lotversiegelungszone, was auf Grund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Aktivlot bei wechselnder Temperaturbelastung ein Risiko birgt.

Weitere Herausforderungen beim US-Löten, insbesondere im Hinblick auf eine Automatisierung des Prozesses, stellen sich bei der Dosierung des Lotes und beim Start- bzw. Initialpunkt der Lötung.

Neben der schlechten Benetzung des Substrates ist der Einsatz bleifreier Lote mit einer wesentlich höheren Sprödigkeit der Lote verbunden, was im Bindungsbereich zum Glassubstrat leicht zu Mikrorissen führt. Diese Rissbildung nimmt bei Materialkombinationen mit unterschiedlichen Temperaturexpansionskoeffizienten (wie sie hier vorliegen) mit zunehmender Materialstärke zu. Ein möglicher Ausweg wären beispielsweise Indium-haltige Lote, die aber zum einen extrem teuer sind und zum anderen wiederum eine nur mittelmäßige Haftung auf Glas ermöglichen.

Die mit Lot versehenen Gläser wurden bei 95°C einem Korrosionstest unterzogen. Es wurde dabei beobachtet, dass Lotbestandteile korrodierten und im Wasser/Glykol-Gemisch in Lösung gingen. Um welche Bestandteile es sich dabei exakt handelte wurde nicht näher untersucht.

Sollen zwei Gläser aufeinander gelötet werden, hat sich gezeigt, dass der zusätzliche Arbeitsschritt einer Vorverzinnung oder Vorbelötung der Glasflächen erforderlich ist. Selbst wenn diese Vorbelötung erfolgte, war es aufgrund der schlechten Kapillar- und Fließigenschaften der Lote kaum möglich, eine saubere, lineare Verbindung zweier Gläser herzustellen.

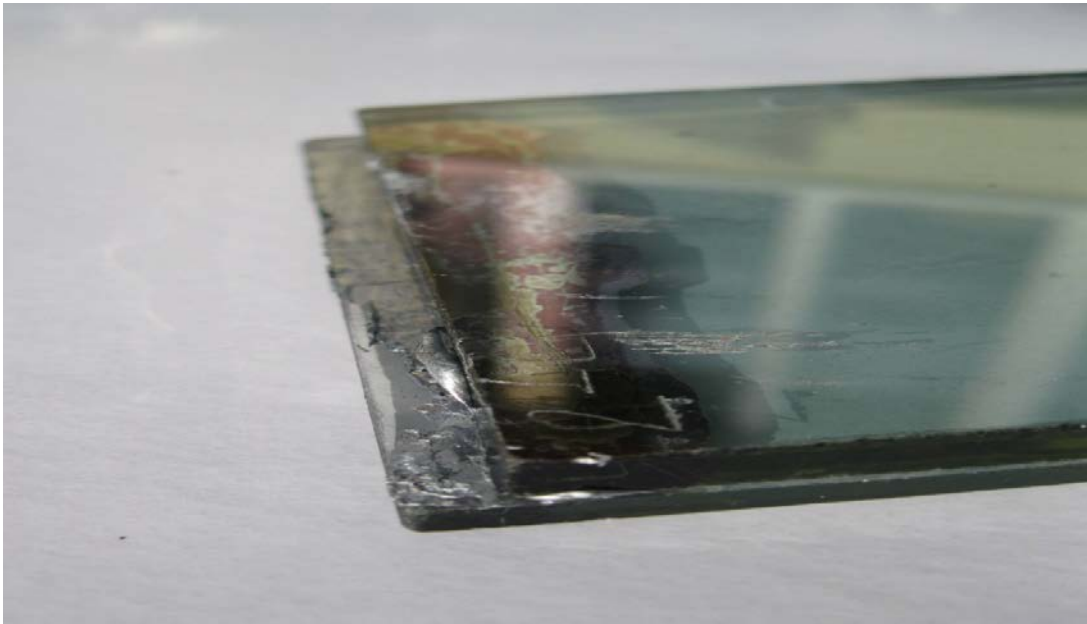


Abbildung 2: Glas-Glas-Lötversuch

Für eine Glas/Glas-Randversiegelung scheinen die empfohlenen und getesteten Aktivlote aus den genannten Gründen nur sehr bedingt geeignet.

3.1.2 Glaslot-Randverbund

Neben den oben beschriebenen Metallloten wurden auch Versuche mit Glasloten aufgenommen. Aus (strukturierten) Solargläsern, Floatgläsern und chemisch vorgespannten Floatgläsern wurden sowohl verschiedene Handmusterscheiben als auch Einscheiben-Vormuster für Miniabsorber im A4-Format erzeugt.

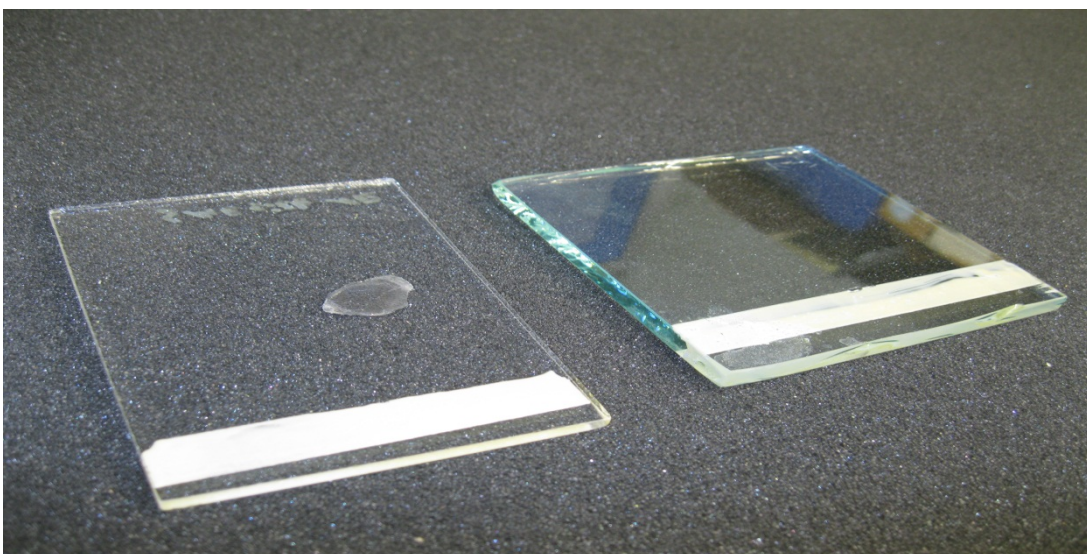


Abbildung 3: Mit Lotproben versehene eisenoxidarme Solar- und herkömmliche Floatgläser

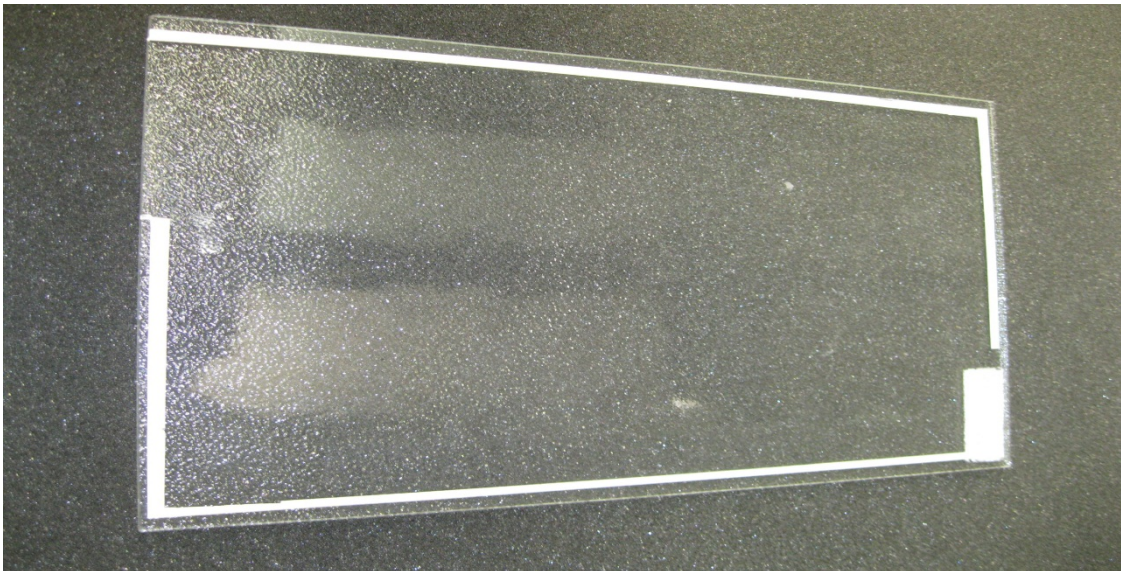


Abbildung 4: Vorgesintertes Glaslot für einen Miniabsorber auf Solarglas

Glaslot - Vorversuche (Floatglas-Glaslot)

Die Versuche wurden mit dem Glaslot Ferro 10 214-E mit Schott Binder 20732, ohne Zuschlag von Aerosil / Terpeneol, sowie dem neuen, bleifreien Glaslot HP-LG-21 durchgeführt. Sämtliche Versuche erfolgten in einem Umluftofen. Es wurden Glaslotstärken von 50 - 60µm auf Kalk-Natron-Floatgläsern mit Stärken von 3 - 6mm verwendet. Die Lotbeschichtung der Gläser wurde nach einer Vorbehandlung mit Aceton durchgeführt. Die Vorbehandlung dient dazu, eventuell vorhandene anomale Verunreinigungen, insbesondere durch Kohlenwasserstoffverbindungen, zu entfernen. Die spezifischen Verarbeitungstemperaturen und Temperaturprofile wurden im Wesentlichen in dem vom Hersteller empfohlenen Bereich untersucht. Darüber hinaus wurden auch Variationen im Temperaturprofil der jeweiligen Fügetemperaturen durchgeführt:

Gute Ergebnisse konnten in den Vorversuchen mit dem bleifreien Ferro-Glaslot 10 214-E bei 500°C und einer Verweildauer von 30 min erzielt werden. Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient dieses Lotes liegt bei $9,8 \cdot 10^{-5}/K$, die empfohlene Verarbeitungstemperatur bei 490°C.

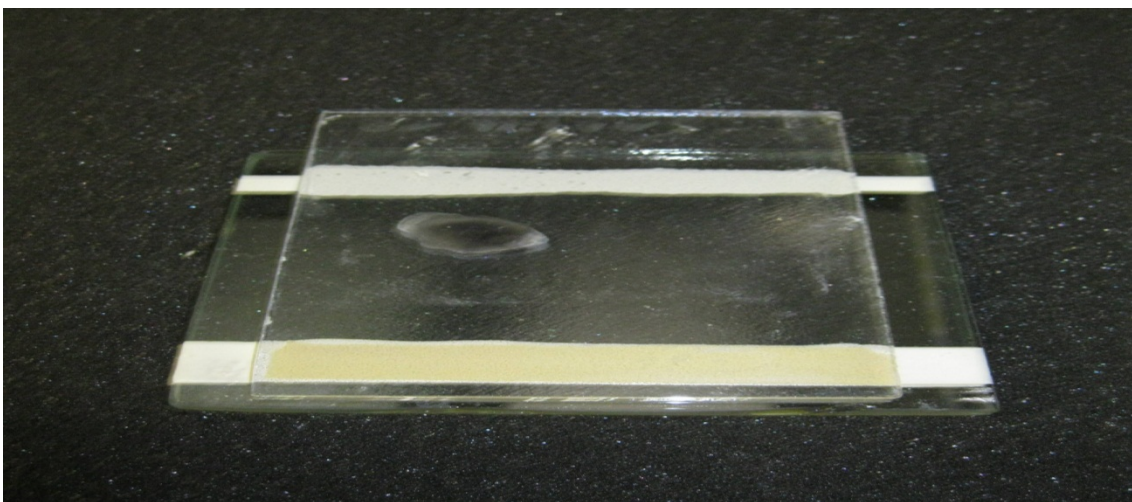


Abbildung 5: Doppelseitige Floatglasverbindung mit dem bleifreien Lot 10 214-E

Glaslot - Vorversuche (Floatglas-Glaslot mit Füllstoffen)

Um mittels Lotverbund Scheibenabstände von etwa 1 mm realisieren zu können, müssen dickere (Lot-)Materialstärken erreicht werden. Daher wurden Versuche mit einem mit speziellen Füllstoffen versetzten Lot durchgeführt.

Es hat sich gezeigt, dass es ist schwierig, das Lot in geeigneter Materialdicke (>1mm) aufzubringen, das Lot ist zu dünnflüssig. Eine befriedigende Festigkeit der Lötverbindung konnte nicht erreicht werden (weder zwischen Lot und Lot, noch zwischen Glas und Lot). Die nötigen Back-Temperaturen sind für ESG zu hoch. Das verwendete Lot scheint in dieser Zusammensetzung für diesen Anwendungszweck nicht geeignet zu sein. Der Lotlieferant erwägt eine Änderung in der Zusammensetzung.

3.1.3 Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM) Randverbund

Als weitere Möglichkeit für den Glas/Glas Randverbund wird der Einsatz von verschiedenen Kautschuken geprüft.

Vorgespräche und erste Bemusterungsanfragen erfolgten mit den Firmen Daetwyler und Seriplastika. Der Prozess des Aufvulkanisierens von EPDM auf Glas funktioniert derzeit mit instabilen und eingeschränkten Haftungseigenschaften. Für den Prozess wird ein vorgefertigtes EPDM-Band zwischen die zu verbindenden Gläser („matt“ strukturiertes Solarglas) gelegt und unter erhöhter Temperatur zusammengepresst. Um eine stabilere und bessere Anbindung an der Glasoberfläche zu gewährleisten, werden noch Anpassungen an der Materialmischung des Ausgangsmaterials sowie an den Prozessbedingungen erforderlich sein.



Abbildung 6: Solarglasmuster mit aufvulkanisierten EPDM-Mustern variabler Zusammensetzung
Im A4-Format

3.1.4 Ethylen-Vinylacetat-Kautschuk (EVA) Randverbund

Die Eignung von EVA wird in Zusammenarbeit mit der Firma LanXess beurteilt. Das Produkt Levamelt der Firma LanXess ist ein EVA Kautschuk der unter anderem für den Einsatz in der Photovoltaik Branche zur Einkapselung von c-Si Zellen entwickelt wurde. Es zeichnet sich aus, durch eine hohe Scherfestigkeit, eine guten Alterungsbeständigkeit sowie eine einstellbare Haftung für diverse Oberflächen. Neben der Frage nach der Haftung auf Glas muss bei Kunststoffen vor allem auch die Frage nach der nötigen Langzeitbeständigkeit beantwortet werden.

Untersuchung Langzeitstabilität in Wasser-Glykol

Um die Langzeitstabilität des EVA Kautschuks in einer Wasser-Glykol-Umgebung zu untersuchen, wurde ein Immersionstest durchgeführt:

Ein Dampfkochtopf wird bis zur Hälfte mit einem 40 V% Glykol-Wasser Gemisch gefüllt und auf 110°C erhitzt. Ein Teil des Glykol-Wasser Gemischs verdampft und sammelt sich in der obere Hälfte des Topfs an, bis sich in Abhängigkeit des Innendrucks ein Gleichgewicht einstellt. Der entstandene Glykol-Wasser-Dampf hat eine Glykolkonzentration von 20V%. Durch ein Ventil am Deckel kann die Überschüssige Luft abgelassen werden. Als Glykol wurde das weit verbreitete Tyfocor L der Firma Tyforop Chemie GmbH eingesetzt.

UV-vernetzte Proben werden sowohl in der Dampfphase als auch in der Flüssigphase exponiert.

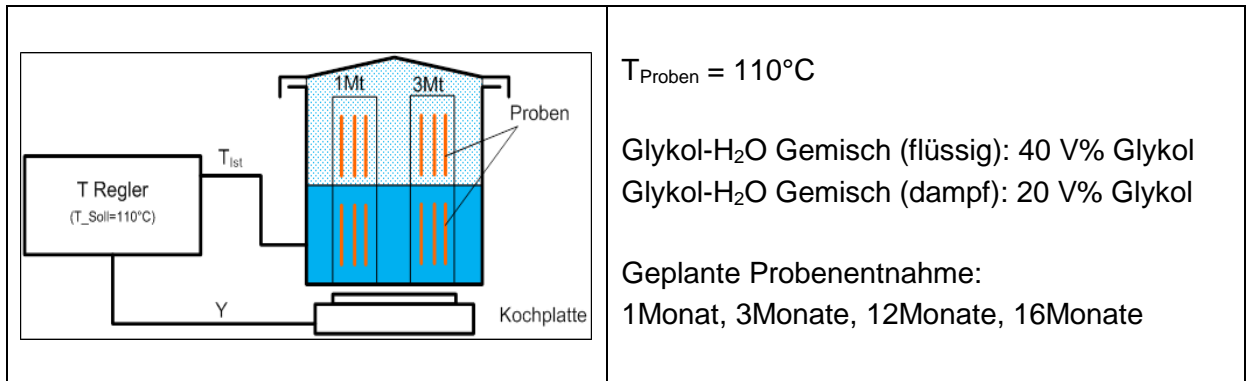


Abbildung 7: Einrichtung zum Testen der Langzeitstabilität von EVA-Materialien

Nach der Entnahme der Proben wurden diese mit entsalztem Wasser gespült, abgetrocknet und für mindestens eine Stunde zum Trocknen liegen gelassen. Anschliessend wurde Gewicht und Dicke bestimmt und die Proben einem Zugversuch unterzogen.

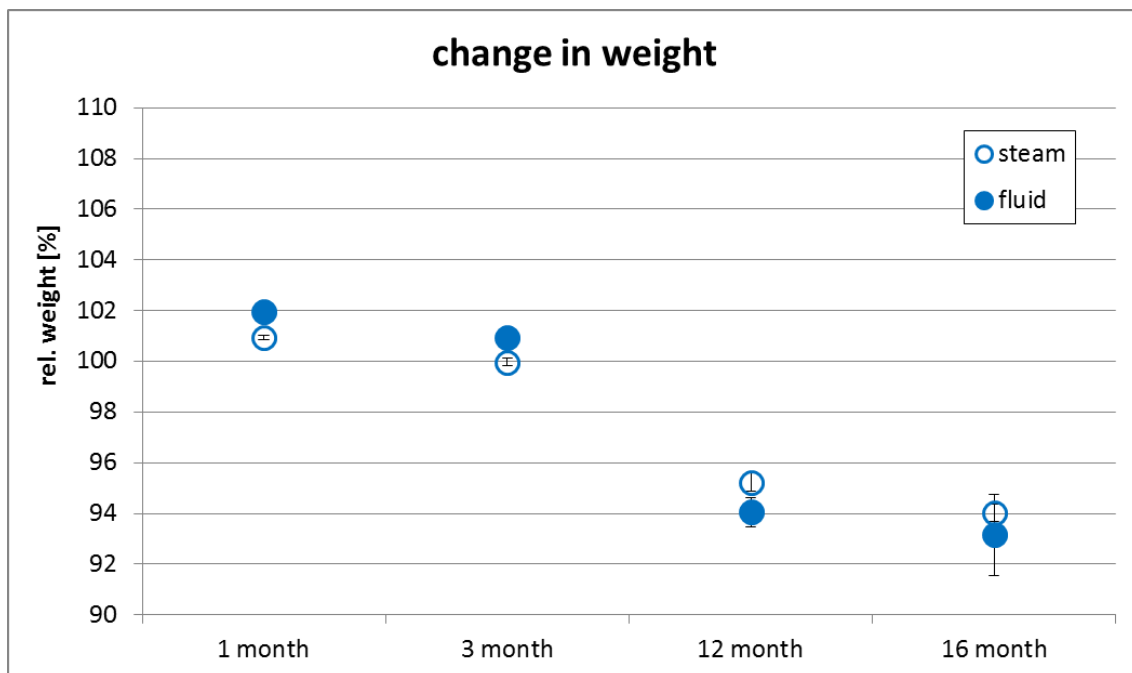


Abbildung 8: Änderung der Reissfestigkeit der Proben durch Auslagerung in Wasser-Glykol

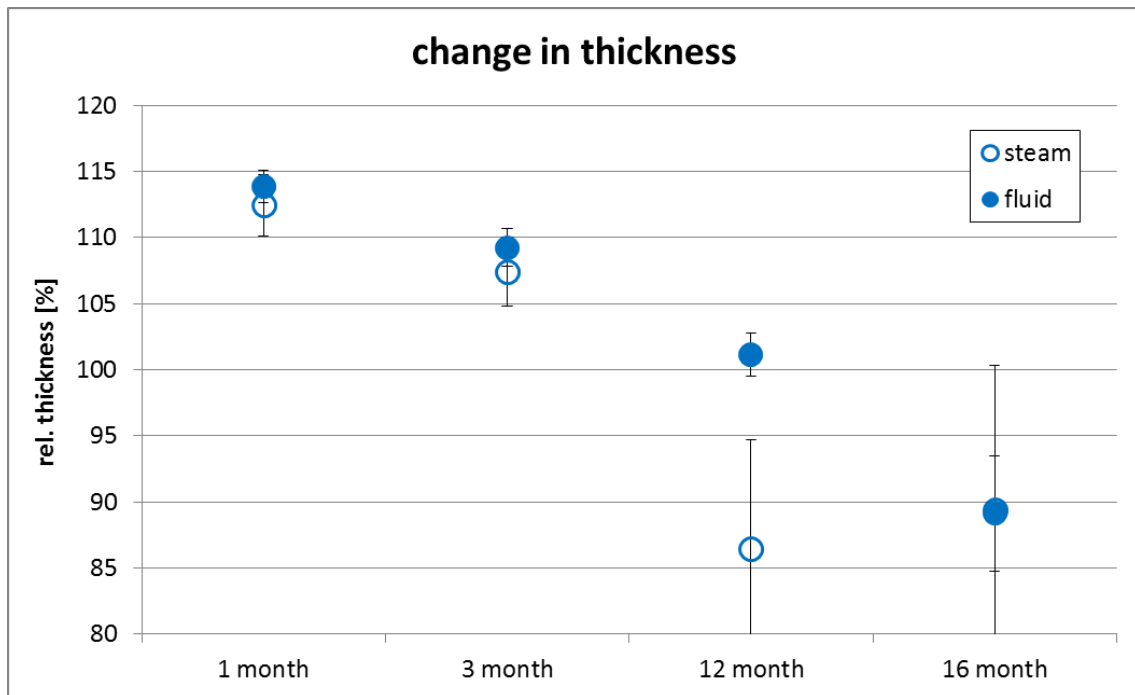


Abbildung 9: Änderung der Reissdehnung der Proben durch Auslagerung in Wasser-Glykol

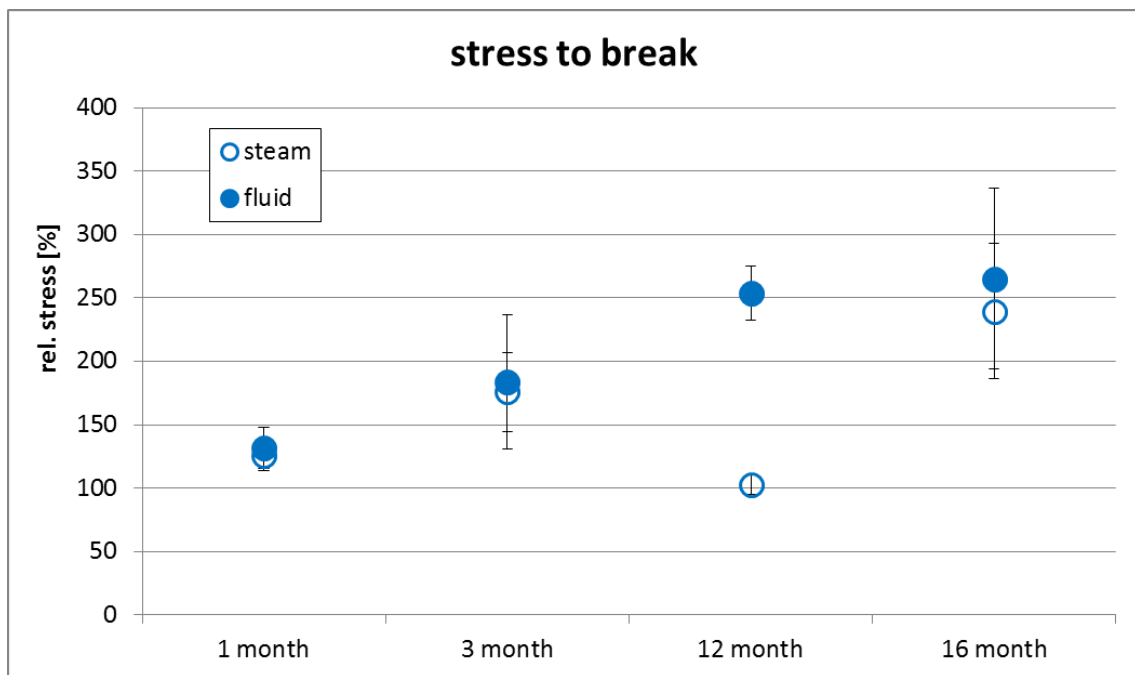


Abbildung 10: Änderung der Reissfestigkeit der Proben durch Auslagerung in Wasser-Glykol

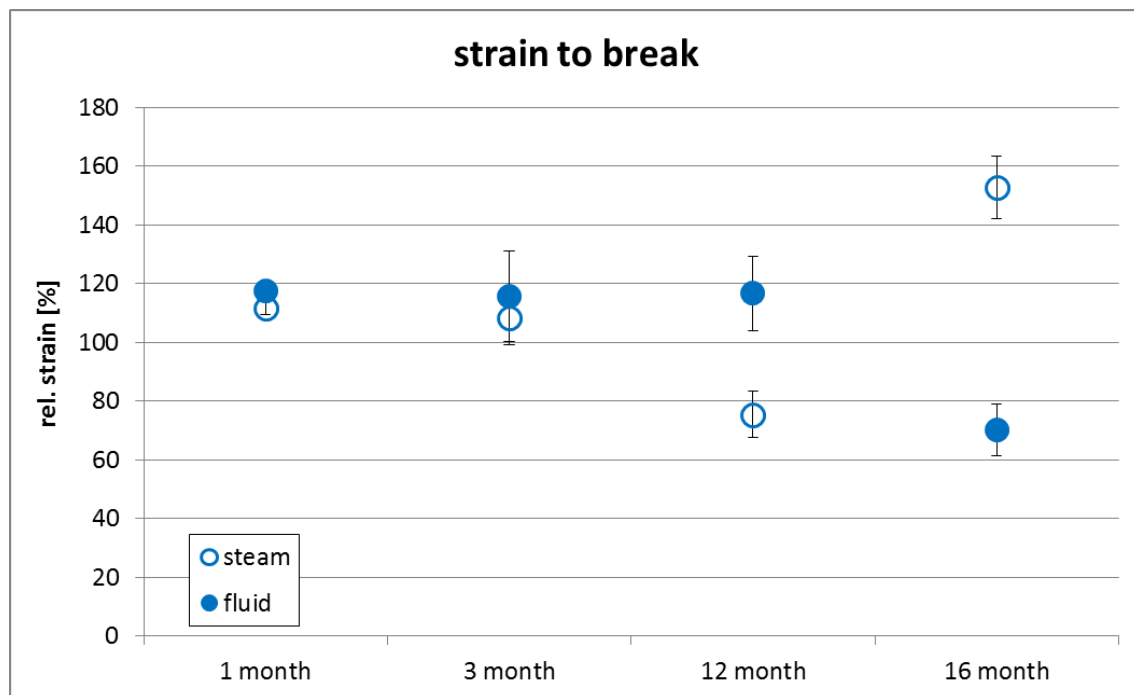


Abbildung 11: Änderung der Reissdehnung der Proben durch Auslagerung in Wasser-Glykol

Offensichtlich nimmt zu Beginn (bis Monat 3) sowohl das Gewicht als auch die Dicke der Proben zu, was auf eine Aufnahme des Wärmeträgers schließen lässt. Bei noch längerer Auslagerung in Wasser-Glykol nimmt jedoch Gewicht und Dicke ab. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass Bestandteile des EVA in Lösung gehen.

Bei der Interpretation der Zugversuche muss man Vorsicht walten lassen. Da es sich hier um eine zerstörende Prüfung handelt, werden die Messungen vor bzw. nach Exposition an unterschiedlichen Proben durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass bereits die Messungen der virginalen Proben mit einer Unsicherheit zwischen 10% und 20% behaftet sind. Dennoch kann man davon ausgehen, dass die Reissfestigkeit mit der Expositionszeit zunimmt und die Reissdehnung sich im ersten Jahr wenig ändert.

3.2 Thermosiphon-Betrieb und Druckverluste im Kollektor

Es wurde untersucht, ob ein vollflächig durchströmter Glas/Glas-Kollektor mit Hilfe des Thermosiphoneffekts betrieben werden könnte.

3.2.1 Funktionsprinzip Thermosiphon

Bei passiv durchströmten Kollektoren wird der für die Fluidzirkulation benötigte Druckunterschied durch den Dichteunterschied zwischen dem wärmeren Fluid im Kollektor und dem kälteren Fluid in der Rückleitung generiert. Ist dieser Druckunterschied gross genug, kann auf eine Umwälzpumpe verzichtet werden. Ein weiterer Vorteil eines durch den Thermosiphoneffekt betriebenen Systems ist dessen automatische Regulierung: Ist der durch den Dichteunterschied verursachte Durchfluss zu klein um die absorbierte Wärme vom Kollektor wegzutragen, steigt die Temperatur im Kollektor. Wenn die Temperatur steigt, steigt aber auch der Dichteunterschied und folglich der Durchfluss. In herkömmlichen Systemen ergibt sich bei durchschnittlichen Betriebsbedingungen ein Temperaturunterschied von etwa 10 °C zwischen (kaltem) Kollektoreintritt und (warmem) Kollektoraustritt.

Der Durchfluss Φ , welcher benötigt wird, um die generierte Leistung P vom Kollektor abzutransportieren, kann aus der Eingangstemperatur T_{ein} , der Ausgangstemperatur T_{aus} und der Wärmekapazität des Fluides C_V berechnet werden:

$$\Phi = \frac{P}{C_V(T_{aus})T_{aus} - C_V(T_{ein})T_{ein}}$$

Wenn man annimmt, dass die Temperatur im Kollektor ($T_1 = \frac{T_{ein} + T_{aus}}{2}$) und in der Rückleitung (T_0) homogen ist, kann man die Druckdifferenz wie folgt berechnen:

$$\Delta p = (\rho(T_0) - \rho(T_1)) \cdot h \cdot g$$

mit der Dichte ρ , der Höhe des Kollektor h und der Erdbeschleunigung g .

3.2.2 Versuch Thermosiphon

Die Möglichkeit, den Glasolo-Kollektor durch den Thermosiphoneffekt betreiben zu können wurde experimentell geprüft. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 12 a dargestellt. Der Kollektor besteht aus zwei Glasscheiben mit einem 1mm dicken Spalt, welcher vom absorbierenden Fluid durchströmt wird. Es wurde derselbe Kollektorprototyp verwendet, welcher für die Durchströmungsversuche verwendet wurde (Bericht 2012). Beim Fluid handelt es sich um eine 50% Tyfocor-L-Wasserlösung, welche mit 1 V% Tusche schwarz eingefärbt wurde. Der Kollektor ist 1.8 m hoch und 0.8 m breit. Die Absorberoberfläche beträgt 1.25 m². Der Kollektor muss im Unterdruck befüllt werden. Der Wärmetauscher wird mit kaltem Leitungswasser (ca. 15 °C) abgekühlt.

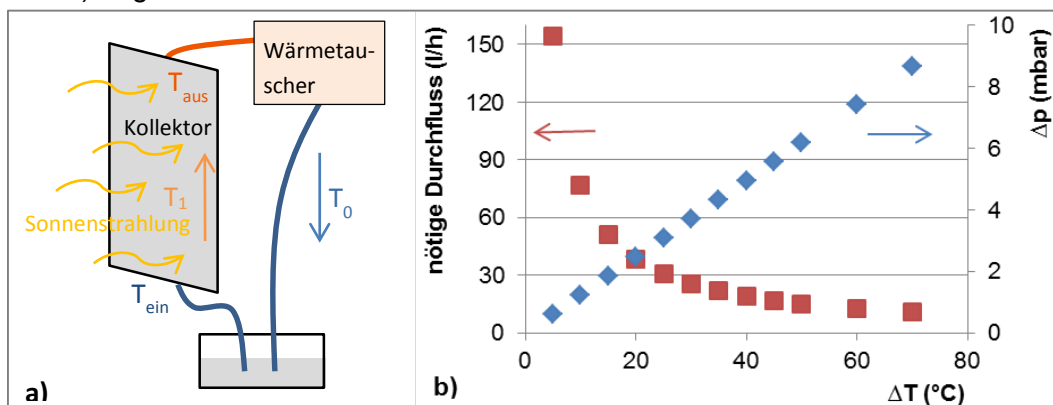


Abbildung 12: a) Schema des Versuchsaufbaus zum Testen des Thermosiphoneffekts, **b)** Rot: Benötigter Durchfluss um eine Leistung von 750 W vom Kollektor abzutransportieren in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zwischen Kollektor Ein- und Ausgang. Blau: Vom Temperaturunterschied verursachter Druckunterschied in einem 1.8 m hohen Kollektor. Es wurde angenommen, dass die Temperatur im Kollektor homogen ist

Abbildung 12 b zeigt die berechneten Werte für den Druckunterschied (Blau) und den zum Wärmeabtransport benötigten Durchfluss (Rot) in Funktion des Temperaturunterschieds. Es wurde angenommen, dass die absorbierte Leistung 750 W beträgt. Ein Temperaturunterschied von 40 °C resultiert also beispielsweise in einem Druckunterschied von 5 mbar. Der Durchfluss, welcher nötig wäre um bei diesem Temperaturunterschied die Wärme abzuführen beträgt ca. 20 l/h.

Der Kollektor wurde mit 8 Scheinwerfern von je 500 W elektrischer Leistung beleuchtet. Trotz eines gemessenen Temperaturunterschieds von 45°C konnte nur einen sehr geringer Durchfluss (<0.1 l/h) festgestellt werden. Der Thermosiphoneffekt reicht also beim gegebenen Kollektordesign nicht aus, um einen Durchfluss der benötigten Größenordnung zu erzeugen. Grund dafür ist der hohe Druckverlust im Kollektor (siehe Abschnitt 3.2.3).

3.2.3 Druckverlust im Kollektor

Strömung zwischen zwei parallelen Platten

Die Strömung im Kollektor kann durch die Strömung eines viskosen Fluides zwischen zwei parallelen Platten approximiert werden.

Unter der Annahme, dass der Abstand h zwischen den Platten klein gegenüber deren Fläche ist ($h \ll H, L$), dass die Strömung laminar und stationär ist und dass das Fluid inkompressibel ist, reduzieren sich die Navier-Stokes Gleichungen auf:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}$$

Wenn man weiter annimmt, dass der Druckgradient konstant ist ($\frac{\partial p}{\partial x} = p' = \text{konst.} < 0$) und die Randbedingungen durch $v_x(0) = v_x(h) = 0$ gegeben sind (das Fluid haftet an den Wänden), erhält man die Lösung:

$$v_x(y) = \frac{p'}{2\mu}(y^2 - hy)$$

Den Durchfluss erhält man durch Integration über die Querschnittsfläche. (Kollektorbreite: L):

$$\Phi(p') = \int_0^L L \int_0^h v_x(y) dy dl = \frac{p' h^3 L}{12\mu}$$

Der Druckunterschied über die gesamte Länge des Kollektors ist dann:

$$\Delta p(\Phi) = H p' = \frac{-12\mu\Phi H}{Lh^3}$$

Der Druckverlust wurde mit der obigen Formel für verschiedene Durchflüsse berechnet und mit den gemessenen Resultaten verglichen. (Abbildung 14)

Messung der Druckverluste

Die Druckverluste wurden an zwei Kollektorprototypen mit 1 mm und 0.5 mm Spaltbreite für verschiedene Durchflüsse gemessen. Die erhaltenen Resultate sind in Abbildung 14 zusammen mit den theoretischen Werten für das Modell mit zwei parallelen Platten dargestellt.

Für die Messung des Druckverlusts wird eine 50 % Wasser-Glykol Lösung mit variierendem Durchfluss durch den Kollektor gesaugt. Der Druck wird am Ein- und Ausgang des Kollektors gemessen. Die Differenz dieser beiden Werte ergibt den Druckverlust. Um den genauen Wert zu bestimmen wird dazu noch der (statische) Druck bei ausgeschalteter Pumpe subtrahiert.

$$\Delta p = (p_{2,durchfluss} - p_{1,durchfluss}) - (p_{2,stillstand} - p_{1,stillstand})$$

Wenn man die erhaltenen Werte der Druckverluste mit den im Abschnitt 3.2.2 berechneten Werte für den nötigen Durchfluss vergleicht, wird offensichtlich, dass die Druckverluste im Kollektor viel zu gross sind, damit ein genug grosser Durchfluss durch den Thermosiphoneffekt erzeugt werden könnte. Als Beispiel: Bei einem Temperaturunterschied von $\Delta T = 40^\circ \text{C}$ betrüge der nötige Durchfluss, um 750 W Leistung abzutransportieren 20 l/h. Der Druckverlust am Kollektor mit 1mm Spaltbreite bei diesem Durchfluss liegt bei 50 mbar. Der durch die Dichtedifferenz erzeugte Druckunterschied beträgt aber lediglich 5 mbar.

Mit Spaltgrösse 0.5 mm ist der Druckverlust gar so hoch (0.5 bar mit 30 l/h), dass die mechanische Stabilität des Kollektors beansprucht wird. Zum Beispiel ist der aus den Druckverlusten resultierende Unterdruck im Kollektor so gross, dass die Glasscheiben sich biegen und sich an manchen Stellen berühren. Wegen der hohen Druckverluste wird deshalb von einer Spaltbreite von weniger als 1 mm abgesehen. Der theoretische Druckverlust des Zweiplattenmodells ist viel geringer als der gemessene reale Druckverlust Abbildung 14. Die Differenz kann einerseits durch Druckverluste an den Anschlüssen erklärt werden. Um die Druckverluste zu reduzieren, wurden der Einlass und der Auslass des Kollektors modifiziert und die Anzahl Abstandhalter in der Nähe von Ein- und Auslass reduziert. Die Druckverluste konnten auf diese

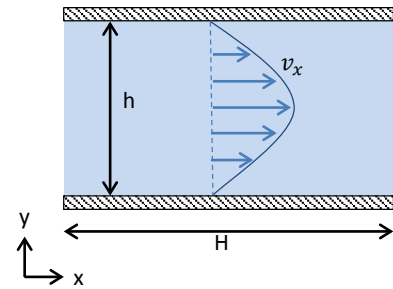


Abbildung 13: Schema des 2-Plattenmodells mit Fluidgeschwindigkeit in x-Richtung

Weise um die Hälfte reduziert werden (Abbildung 14). Sie sind aber immer noch etwa 3 Mal grösser als die theoretischen Werte für zwei Platten mit 1mm Abstand.

Bei der Messung des Innenvolumens des Kollektors wurde festgestellt, dass der Abstand zwischen den Glasscheiben bei Betrieb des Kollektors im Mittel nur ca. 0.75mm anstatt 1 mm beträgt, da die Glasscheiben durch den Unterdruck zusammengepresst werden. Dies erklärt die wider Erwarten hohen Druckverluste, welche von der dritten Potenz der Spaltbreite ($\Delta p \sim 1/h^3$) abhängig sind. Die theoretischen Werte für den Druckverlust bei 0.75 mm Spaltbreite entsprechen dann auch gut den gemessenen realen Werten (Abbildung 14).

Bei der Konstruktion des nächsten Prototyps sollte deshalb die Anzahl der Abstandhalter erhöht werden, damit eine Spaltbreite von 1mm über die gesamte Kollektorfläche gewährleistet ist.

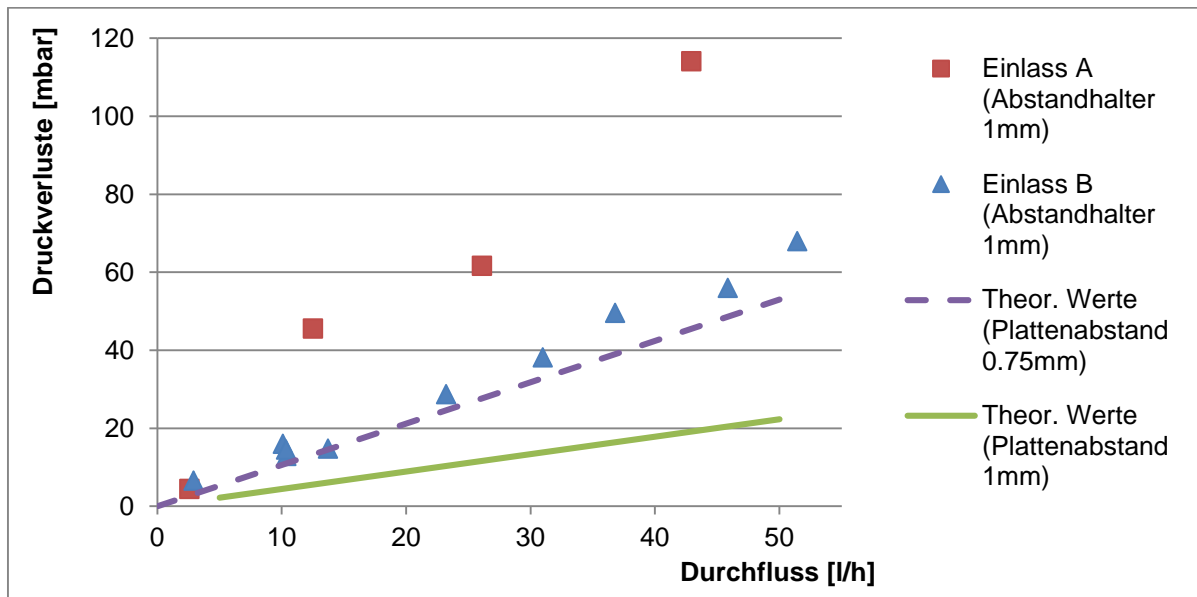


Abbildung 14: Druckverluste im Kollektor mit der ersten Version des Einlasses (Quadrate) und der zweiten Version (Dreiecke). Mit den Linien sind die theoretischen Werte für zwei parallele Platten mit 0.75 mm Abstand (gestrichelte Linie) und 1 mm Abstand (durchgehende Linie) dargestellt.

3.3 Auswahl eines geeigneten Absorberfluids mit Schaltmechanismus

Ein wichtiger Schritt zum erfolgreichen Design eines schaltbaren Kollektors ist die Auswahl eines geeigneten Absorberfluids.

Dieses sollte im Wesentlichen die folgenden Kriterien erfüllen:

- Möglichst vollständige Absorption der solaren Einstrahlung durch eine Fluidschicht von 1-2 mm Dicke.
- Ähnliche thermische und mechanische Eigenschaften wie in üblichen Flachkollektoren eingesetzte Wasser-Glykol Gemische.
- Ermöglichen eines reversiblen Schaltmechanismus ("Entfärbung"), durch welchen die Absorption der solaren Einstrahlung durch das Fluid auf ein Minimum reduziert werden kann. Es soll damit ein effizienter Überhitzungsschutz ermöglicht werden.
- Temperaturbeständigkeit im Bereich der Einsatztemperaturen, sowie Langzeitstabilität.
- Bestmögliche Umweltverträglichkeit.

Es wurden verschiedene Konzepte für den Schaltmechanismus theoretisch und experimentell geprüft. In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Versuche präsentiert und diskutiert. Als effektivste Technik erwies sich die Anwendung von magnetischen Teilchen, die durch ein Magnetfeld mit starkem Feldgradienten vom Fluid getrennt werden können.

3.3.1 Kollektor entleeren

Der einfachste Schaltmechanismus besteht darin, den Kollektor durch Entleerung transparent zu machen.

Als Absorberfluid könnte etwa eine mit Tusche gefärbte Wasser/Glykol Mischung eingesetzt werden. Um den Kollektor zu entleeren kann das Fluid durch das Öffnen eines Ventils abgelassen werden.

Eine alternative Methode besteht darin, das Fluid im Stagnationsfall kochen zu lassen, so dass der entstehende Dampf das Fluid aus dem Kollektor verdrängt. Dies würde als automatischer Überhitzungsschutz dienen. Ein entsprechender Versuch mit dem Kollektorprototyp wurde mit einem Wasser-Tusche Gemisch erfolgreich durchgeführt.

Mit beiden Methoden ist es jedoch nicht möglich, den Kollektor vollständig zu entleeren, da kleine Fluidtropfen an den Kollektorwänden zurückbleiben. Diese Tropfen trocknen nach einer gewissen Zeit aus, und die darin enthaltenen Partikel bleiben an der Glasoberfläche haften. Dies führt mit der Zeit unvermeidlich zur Verschmutzung der Kollektorwände und damit zu einer reduzierten Funktionsfähigkeit des Schaltmechanismus.

Um Fluidrückstände bei der Entleerung zu verhindern wurde die Anwendung einer wasserabweisenden Schicht an den Kollektorinnenwänden geprüft. Die Abweisende Wirkung einer festen Oberfläche auf eine Flüssigkeit kann durch die Bestimmung des Kontaktwinkels¹ zwischen einem Flüssigkeitstropfen und der Oberfläche oder anhand der Tropfenform beurteilt werden [1]. Je grösser der Kontaktwinkel, respektive je runder der Tropfen, desto grösser ist die Abweisende Wirkung. Das Argument wird in [1] vertiefter diskutiert. Eine Glasscheibe wurde mit dem Produkt „Aktinova Set 10“ beschichtet. (Dieses Produkt wurde für die Behandlung von Autoscheiben entwickelt.) Die abweisende Wirkung gegenüber Wasser und Tusche von beschichtetem und unbeschichtetem Glas wurde verglichen (Abbildung 15a-d)). Beim Vergleich zwischen a) und b) ist die Wirkung der wasserabweisenden Schicht auf die Form der Tropfen klar ersichtlich. Auf dem behandelten Glas sind die Wassertropfen rund, während sie auf dem unbehandelten Glas eher flach sind. Dazu fliessen die Wassertropfen vom beschichteten Glas gut ab, wenn das Glas geneigt wird. Die Tuschetropfen sind in beiden Fällen relativ flach (Abbildung 15 c-d). Das ist auf die in der Tusche enthaltenen Lösungsmittel zurückzuführen. Die Lösungsmittel werden eingesetzt um die Dispersion der Partikel in der Tusche zu stabilisieren, indem sie die Oberflächenspannung zwischen der festen und der flüssigen Phase (Pigmente/Wasser) verringern [1]. Damit wird aber auch die Wirkung der hydrophoben Schicht

¹ Winkel zwischen der Tangente der Flüssigkeitsoberfläche und der Tangente der festen Oberfläche.

verringert. Im Übrigen nimmt die Wirkung der wasserabweisenden Schicht mit der Zeit rasch ab. Wegen dieser beiden Nachteile wurde entschieden, diesen Weg nicht weiter zu verfolgen.

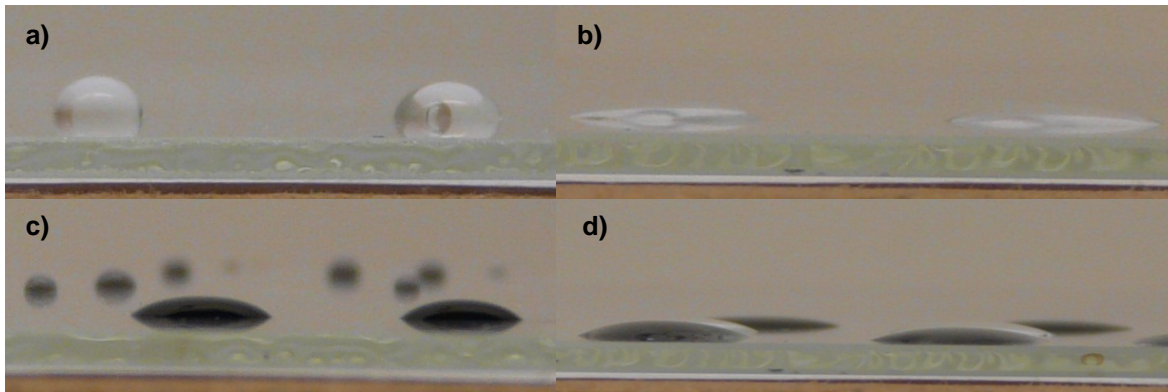


Abbildung 15 a) Wassertropfen auf Glas behandelt mit Aktinova 10. b) Wassertropfen auf unbehandeltem Glas. c) Tuschetropfen auf Glas behandelt mit Aktinova 10. d) Tuschetropfen auf unbehandeltem Glas

3.3.2 Abtrennung mittels Zentrifugal- oder Schwerkraft

Ein weiterer möglicher Schaltmechanismus besteht darin, Teilchen einzusetzen, die mit Zentrifugalkräften oder mit der Schwerkraft abtrennbar sind.

Das Fluid sollte eine stabile Dispersion von Teilchen mit Grössen im Nanometerbereich sein, die sich unter Normalbedingungen nicht absetzen. Die Teilchen sollten dann mit einer Zentrifuge vom Fluid getrennt werden können. Um eine „stabile“ Dispersionen effizient zu trennen, werden Zentrifugen mit sehr hohen Drehzahlen ($>10^4$ rpm) eingesetzt [2], [3]. (Die Sedimentationsgeschwindigkeit von 100 nm grossen Teilchen mit Dichte $\rho = 5 \text{ g/cm}^3$ in einer 50% Wasser-Glykol Lösung in einer Zentrifuge mit 10^4 rpm und 10 cm Radius beträgt ca. 1 cm/min.) Die Integration einer solchen Zentrifuge in eine Solaranlage wäre jedoch zu teuer.

Eine andere Möglichkeit ist, eine Suspension von Teilchen zu benützen, die sich unter der Gravitationskraft rasch absetzen. Der Mechanismus, um das Fluid transparent zu machen, wäre der folgende:

1. Wenn das Fluid durch den Kollektor fliesst, werden die Teilchen durch Wirbel und Scherkräfte in Suspension gehalten. Der Kollektor sollte von unten nach oben durchströmt werden.
2. Wenn das Fluid zum Stillstand kommt, wie es im Stagnationsfall geschieht, sedimentieren die Teilchen auf den Boden des Kollektors. Damit wird das Fluid transparent.
3. Wenn das Fluid wieder in Bewegung kommt, werden die Teilchen erneut dispergiert.

Bei der Entwicklung eines geeigneten Fluid müssen verschiedene Probleme überwunden werden. Damit die Teilchen sich rasch absetzen, sollen sie relativ gross sein (Sedimentationsgeschwindigkeit abhängig von Dichte, Fluidviskosität, Geometrie [1]). Grössere Teilchen absorbieren jedoch das Licht schlechter, da bei gleichem Volumenanteil die Gesamtoberfläche der Partikel kleiner ist. Es ist dann eine grössere Teilchenmenge nötig. Im Weiteren muss die Bildung von Aggregaten, welche zu einer Reduktion der Absorption führen würde, verhindert werden.

Es müssten zusätzlich einige konstruktive Herausforderungen gelöst werden:

- Damit die Teilchen erneut dispergiert werden können, sollte in der Ansammlungszone stets eine turbulente Strömung herrschen.
- Zonen im Kollektor mit ungenügender Fluidgeschwindigkeit würden zu Ansammlungen von Teilchen führen.

- Bei horizontalen Leitungssegmenten würden sich die Teilchen am Boden des Rohrs absetzen.
- Die Fluidgeschwindigkeit im Kollektor sollte genügend hoch sein um zu vermeiden, dass sich die Partikel absetzen. Dies wiederum würde eine relativ hohe Pumpleistung erfordern.

Die Anwendung einer Aktivkohle/Wasser-Dispersion wurde experimentell geprüft. Es wurde jedoch rasch ersichtlich, dass es sehr schwierig ist eine stabile Dispersion zu erhalten, da die Aktivkohleteilchen sehr rasch agglomerieren und an den Glaswänden haften bleiben. Die Aktivkohle-Wasser Dispersion wird deshalb für eine konkrete Anwendung als ungeeignet erachtet.

Auch die Anwendung von Carbon Black (Russ) ist getestet worden. Es wurde mit einem Russ-Hersteller Kontakt aufgenommen. Aufgrund ähnlicher Probleme wie im Fall von Aktivkohle, hat sich aber auch dieses Material als ungeeignet erwiesen.

Wegen der Schwierigkeit, geeignete Teilchen zu finden und den oben genannten konstruktiven Schwierigkeiten wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

3.3.3 Thermochrome Teilchen

Im Weiteren wurde der Einsatz einer Dispersion thermochromer Teilchen, die bei Temperaturanstieg von schwarz zu transparent wechseln, geprüft.

Die eingesetzten Teilchen bestehen aus thermisch sensiblen organischen Stoffen (leuco-dyes), die in einer Kunststoffhülle mikroverkapselt sind. Der Umschalt-punkt liegt bei ca. 70°C. Die Teilchen werden von der Firma NCC - New Prismatic Enterprise Co., Ltd. in Taiwan hergestellt.

Um die thermochromen Eigenschaften zu untersuchen, wurden 50 ml wässrige Dispersion mit einer Teilchenkonzentration von 5 mg/ml auf 80 °C erwärmt. Oberhalb von 75 °C wurde die Dispersion hell (Abbildung 16).

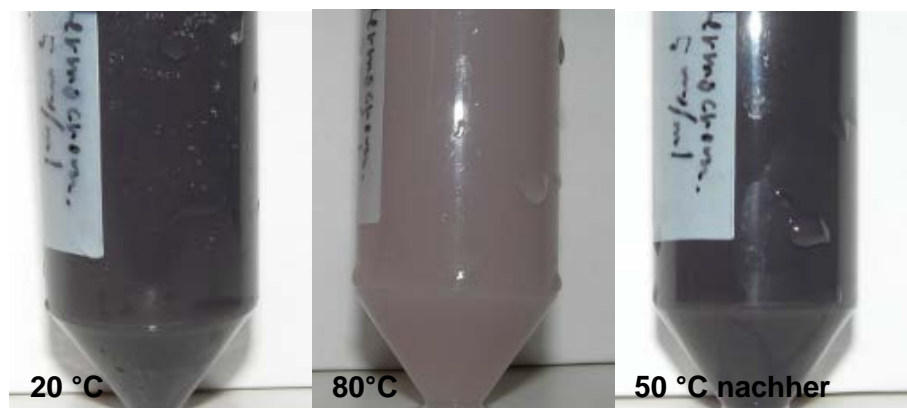


Abbildung 16: Bilder einer Dispersion von thermochromen Teilchen in Wasser mit Teilchenkonzentration 5 g/l unterhalb und oberhalb des Umschalt-punktes. Bei 80 °C wird die Dispersion heller. Sie bleibt jedoch trüb. Sobald die Temperatur unter 70 °C sinkt, hat die Dispersion wieder die Original-farbe.

Die Wirkung von Sonnenexposition auf die thermochromen Teilchen wurde untersucht. Dazu wurden zwei Behälter gefertigt, bestehend aus jeweils zwei Glasscheiben (20 cm x30 cm) mit einem 1mm breiten Spalt. Der Rand wurde mit Silikon versiegelt. Beide Behälter wurden mit ca. 40 ml Flüssigkeit mit Konzentration 20 mg/ml gefüllt. Weitere 40 ml Flüssigkeit wurden im Kühlschrank bei ca. 5°C als Referenz aufbewahrt. Um ein Sedimentieren der Teilchen zu verhindern, wurden die Proben horizontal gelegt, so dass die Teilchen im Falle von Sedimentation eine dünne Schicht auf dem Boden der Behälter bildeten.

Die Proben wurden für ca. 75 Tage (Anfang August bis Mitte Oktober) an der Sonne exponiert. Einer der Behälter ist nach etwa 50 Tage zersprungen, so dass die Flüssigkeit ausgelaufen ist. Eine feste Teilchenschicht ist aber im Behälter zurückgeblieben. Bei der unversehrten Probe hat sich die Teilchenschicht auf dem Boden verfestigt. Auch durch kräftiges Schütteln konnten die Teilchen nicht erneut dispergiert werden. Die sonnenexponierte Seite ist heller geworden, während die Schattenseite sich nur wenig verändert hat. Dies ist ein Hinweis auf eine Unbeständigkeit gegen Licht- oder UV-Exposition.

Wegen dieser Stabilitätsprobleme (Absetzung der Teilchen + Verlust der Farbe) wurde diese Option verworfen.

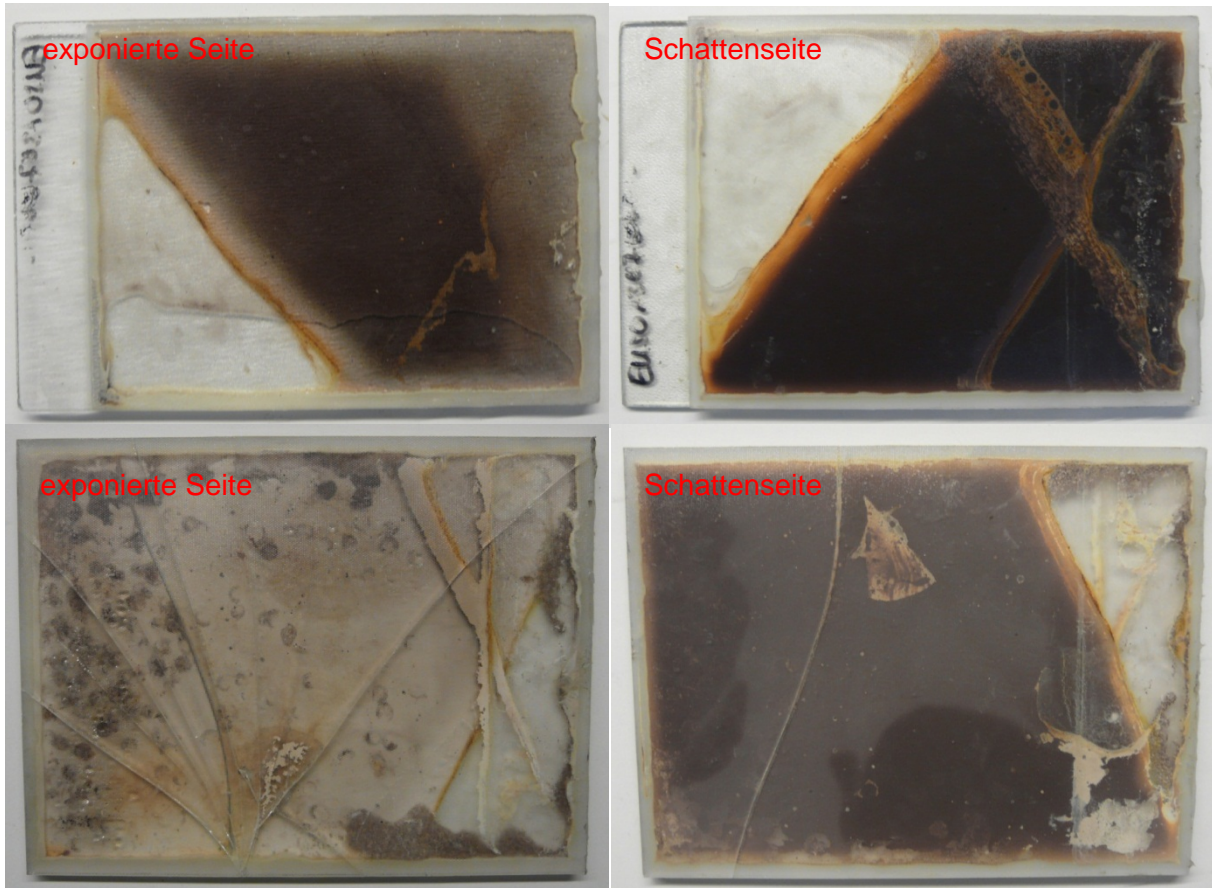


Abbildung 17: Bilder der Proben mit den thermochromen Teilchen nach 75 Tagen Sonnenexposition. Es ist ersichtlich dass die sonnenexponierte Seite heller geworden ist.

3.3.4 Entfärbung durch Einsatz von magnetischen Partikeln und Magnetfilter

Als effektivste Methode erwies sich die Anwendung einer Dispersion von magnetischen Teilchen, die mittels eines starken Magnetfeldgradienten aus dem Fluid abgetrennt werden können.

Um eine effiziente Abtrennung der Teilchen zu erreichen, benötigt man sehr starke Gradienten im Magnetfeld. Diese können mit Hilfe von dünnen Drähten eines ferromagnetischen Materials (Stahlwolle) erzeugt werden. Die Drähte werden in einem homogenen Magnetfeld magnetisiert, so dass das Magnetfeld in deren Umgebung verzerrt wird dadurch und ein starker Gradient entsteht. Die Teilchen werden dann in der Umgebung der Drähte gefangen. Diese Technik wird als High Gradient Magnetic Separation (HGMS) bezeichnet [4].

Die grössten Herausforderungen dieser Technik sind die Stabilität der Dispersion und die Teilchen sowohl effizient abtrennen als auch gut wieder dispergieren zu können.

Die in diesem Bereich durchgeführten Arbeiten werden in den nächsten Abschnitten detailliert beschrieben.

3.4 Dispersionen magnetischer Teilchen

Eine Dispersion von magnetischen Teilchen sollte verschiedene Kriterien erfüllen, damit sie als schaltbares Absorberfluid eingesetzt werden kann.

- Die Teilchen sollten gut abtrennbar sein
- Die Dispersion sollte über lange Zeit stabil bleiben und viele Trennungs- und Wiederbeimischungszyklen bestehen können
- Die Absorption sollte über das ganze Solarspektrum hoch sein
- Die Teilchen sollten ungiftig und ökologisch unbedenklich sein
- Die Teilchen dürfen nicht zu teuer sein. Der Preis sollte im Bereich von 1 Fr./g liegen.

Magnetische Teilchen können aus verschiedenen ferromagnetischen Materialien hergestellt werden. Die durchgeführte Literaturrecherche hat aber ergeben, dass im Moment praktisch nur Eisenoxidpartikel in Frage kommen. Deren Herstellungsprozess ist eine ausgereifte Technologie, mit welcher stabile, billige und ökologisch unbedenkliche Teilchen hergestellt werden können.

Die Magnetisierung von Eisenoxidteilchen ist zwar nicht so stark wie bei metallischen Teilchen, etwa aus Eisen oder Kobalt. Kommerziell erhältliche metallische Nanopartikel sind aber momentan noch zu wenig ausgereift und zu teuer (1800 Fr/g). Ein weiterer Nachteil wäre auch die Toxizität von Kobalt.

Drei verschiedene Typen von wässrigen Dispersionen von Eisenoxid Nanoteilchen, welche von der Firma Chemicell zur Verfügung gestellt wurden, wurden untersucht.

Im Hinblick auf eine mögliche Kostenreduktion wurde versucht, pulverförmige, industriell hergestellte Eisenoxid Teilchen in Wasser/ Wasser-Glykol zu dispergieren. Im Weiteren wurden mit Polyvinylalkohol beschichtete Maghemiteilchen, welche von einem Labor der EPFL zur Verfügung gestellt wurden, getestet. Schliesslich wurden auch selber polymerbeschichtete Magnetitnanopartikel synthetisiert (Abschnitt 3.5).

3.4.1 Kommerzielle wässrige Dispersionen von Eisenoxid Nanoteilchen

Drei verschiedene Typen von wässrigen Dispersionen von Eisenoxid Nanoteilchen wurden von der Firma Chemicell zur Verfügung gestellt. Die Stabilität der Dispersionen, die Abtrennbarkeit der Teilchen und die Absorption des Solarspektrums wurden untersucht.

FluidMag 150nm

Das FluidMag150nm ist eine wässrige Dispersion von Magnetit (Fe_3O_4) Nanoteilchen. Die Teilchen sind superparamagnetisch, und sind mit Stärke beschichtet, welche der Stabilisierung der Dispersion dient. Der hydrodynamische Durchmesser der Partikel beträgt ca. 150 nm. Die Dispersion ist klar, weil die Teilchen sehr klein sind und das Licht zwar stark absorbieren aber kaum streuen.

Verschiedene Trennungsversuche wurden unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Die höchste gemessene Filterkapazität ist 50g/l (HGMS Magnetfilter mit Edelstahlwolle mit 0.02 μm Drahtdurchmesser und einem externen Magnetfeld mit $B = 1\text{T}$ bei einer restlichen Teilchenkonzentration von 0.15 g/l). Das bedeutet, dass das nötige Filtervolumen pro Liter Absorberfluid ca. 1 dl betragen würde. Weitere Details dazu werden in Abschnitt 3.6.4 diskutiert.

Zu Beginn ist die Dispersion stabil, und die Teilchen setzen sich nicht ab. Nach Abtrennung und erneuter Dispergierung der Teilchen konnte jedoch eine teilweise Sedimentation festgestellt werden.

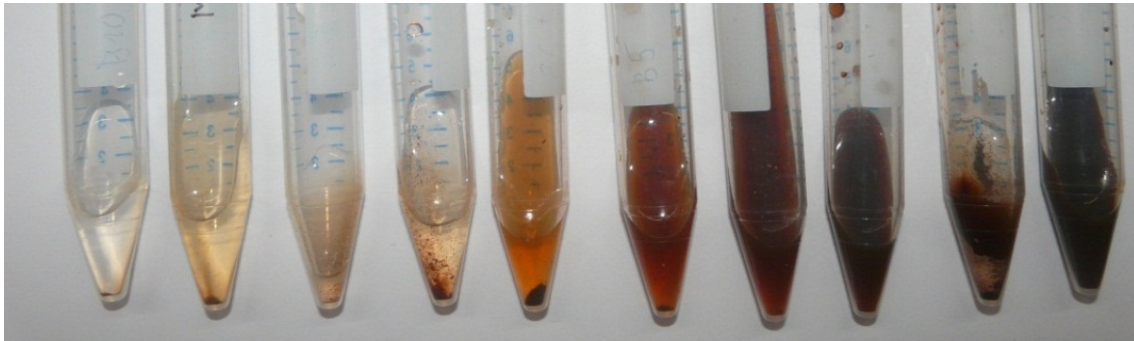


Abbildung 18: Ursprüngliche Proben von FluidMag150 mit unterschiedlicher Teilchenkonzentration nach zwei Monaten Lagerung bei Raumtemperatur.

Nachdem die ursprünglichen noch nie abgetrennten Dispersionen zwei Monate lang bei Raumtemperatur gelagert wurden, haben sich die Teilchen zum Teil abgesetzt. (Abbildung 18) Bei manchen Proben haben die Teilchen grosse Aggregate gebildet (Schneeflockenform). Bei anderen Proben haben die Teilchen eine Kruste an den Wänden des Behälters gebildet.

Es wurde versucht, die Teilchen mit starken Scherkräften (Dissolver) und in einem Ultraschallbad wieder zu dispergieren. Die Dispersionen konnten dadurch aber nicht langfristig stabilisiert werden.

Spektrale Transmissionsmessung Fluid-MAG 150nm

Die Transmission für das gesamte Solarspektrum wurde für Teilchendispersionen mit unterschiedlichen Teilchenkonzentrationen gemessen. Die Messung wurde an einer 1mm dicken Fluidschicht zwischen zwei 3mm dicken Glasscheiben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt. Die Transmission nimmt mit steigender Konzentration für die einzelnen Wellenlängen exponentiell ab. Der entsprechende Faktor im Exponent ist jedoch wellenlängenabhängig, so dass die über das gesamte Spektrum integrierte Transmission keine exponentielle Funktion der Konzentration ist.

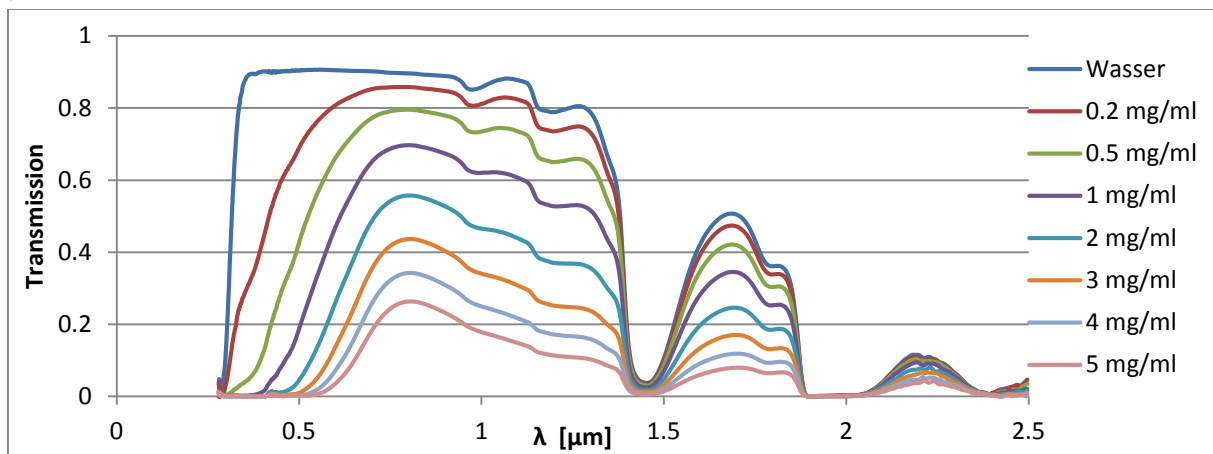


Abbildung 19: Transmissionsspektren für 1mm dicke Fluidschicht mit verschiedenen Teilchenkonzentrationen von 0 bis 5 mg/ml.

In der Tabelle 1 findet man die solare Absorption und Transmission für unterschiedliche Teilchenkonzentrationen. Die Absorption wurde aus der Transmission berechnet. Dabei wurden auch die Reflexion an der Glas-Luft-Grenzfläche ($R = 4\%$) und die Absorption im Glas ($A_{Glas} = 1\%$) berücksichtigt. Die Transmission ist gegeben durch:

$$T = (1 - R)(1 - A_{Glas})(1 - A_{Fluid})(1 - A_{Glas})(1 - R).$$

Man kann daraus die Absorption im Fluid in erster Ordnung berechnen (Anteil des aufs Fluid einfallenden Lichts der absorbiert wird):

$$A_{Fluid} = 1 - \frac{T}{(1 - R)^2(1 - A_{Glas})^2}$$

Um den Anteil des auf den Kollektor einfallenden Lichts, welcher vom Fluid absorbiert wird zu berechnen, benützt man die Formel:

$$A_{Tot,Fluid} = (1 - R)(1 - A_{Glas})A_{Fluid} \sum_{n=0}^{\infty} [(1 - A_{Glas})^2 R(1 - A_{Fluid})]^n$$

$$= \frac{(1 - R)(1 - A_{Glas})A_{Fluid}}{1 - (1 - A_{Glas})^2 R(1 - A_{Fluid})}$$

Dabei werden auch die mehrfachen Reflexionen an den Glas/Luft-Grenzschichten mitberücksichtigt.

Konzentration [mg/ml]	0.0	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
Solare Transmission	0.810	0.689	0.556	0.420	0.287	0.200	0.143	0.101
Sol. Absorption im Fluid; A_{Fluid}	0.100	0.234	0.382	0.533	0.681	0.778	0.841	0.888
$A_{Tot,Fluid}$	0.099	0.230	0.372	0.516	0.656	0.746	0.804	0.847

Tabelle 1: Solare Transmission gemessen an einer 1mm dicken Fluidschicht mit unterschiedliche Konzentration FluidMag Teilchen. Die Absorption im Fluid wurde aus der Transmission berechnet.

Bei einer Teilchenkonzentration von 5 mg/ml würden also 85 % der solaren Einstrahlung absorbiert. Um die Absorption auf 20 % zu reduzieren, müsste die Konzentration auf ca. 0.15 mg/ml reduziert werden.

FluidMag 300nm

Hierbei handelt es sich um eine Dispersion von Magnetitteilchen, die ebenfalls mit Stärke beschichtet sind. Der Unterschied zu FluidMag150nm liegt bei der Grösse der Teilchen. Deren hydrodynamischer Durchmesser beträgt 300 nm. Aufgrund ihrer Grösse sind diese Teilchen nicht superparamagnetisch, sondern ferromagnetisch, und die Dispersion ist trüb, was auf eine stärkere Streuung des Lichts schliessen lässt.

Da die Teilchen ferromagnetisch sind, bilden sie durch die gegenseitige magnetische Anziehungskraft schnell grosse Aggregate, welche sich rasch absetzen. Die Sinkgeschwindigkeit beträgt ca. 1.5 cm/s.

Die Teilchen können mit einem starken Permanentmagneten innert Sekunden abgetrennt werden (Abbildung 20). Es braucht keine grösseren Magnetfeldgradienten und damit auch keine Stahlwolle.

Im Vergleich zu den kleineren Partikeln ist hier die Absorption relativ gering, weil die Gesamtoberfläche der Teilchen im dispergierten Zustand kleiner ist und bei der Aggregatbildung noch zusätzlich reduziert wird.

Wegen der schlechten Dispersionsstabilität und der geringen Absorption sind die Teilchen für die geplante Anwendung nicht optimal.

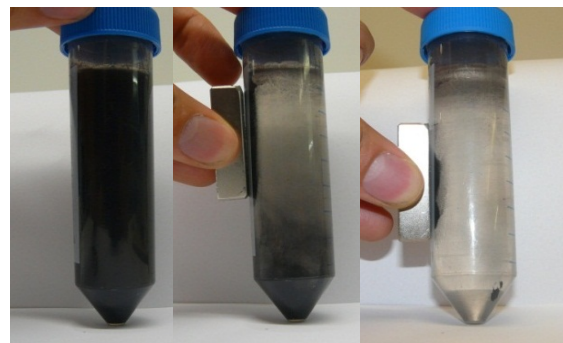


Abbildung 20: Abtrennung der FluidMag 300 nm Teilchen mit einem Neodym-Magneten. Der ganze Prozess dauert ca. 20 Sekunden.

SiMag-Silanol

Die SiMag Teilchen bestehen aus einem Kern aus Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), der mit Silizium Oxid beschichtet ist. Die Oberfläche der Teilchen ist von stark polaren Silanol-Gruppen umgeben, welche die Dispersion durch elektrostatische Abstossung stabilisieren. Der hydrostatische

Durchmesser der Partikel ist ca. $1 \mu\text{m}$. Gemäss Hersteller sind die Teilchen superparamagnetisch.

Die frische Dispersion ist relativ stabil, nur ein kleiner Teil der Partikel setzt sich ab. Durch kräftiges Schütteln können die abgesetzten Teilchen leicht wieder dispergiert werden. Nach wenigen Wochen Lagerung bei Raumtemperatur nimmt die Menge der sich absetzenden Teilchen zu. Auch bei bereits abgetrennten und wieder dispergierten Teilchen wächst der Anteil der sich absetzenden Teilchen.

Mit der Zeit nimmt auch die Lichtabsorption ab. In Abbildung 21a werden zwei Bilder der gleichen Probe in 43 Tagen Abstand verglichen. Die Farbe hat sich von dunkelbraun-schwarz zu braun geändert. Die Abnahme der Absorption und die Änderung der Farbe sind wahrscheinlich auf eine Oxidation der Teilchen zurückzuführen.

Die Teilchen lassen sich mit einem starken Permanentmagneten abtrennen (Abbildung 21b). Die Trennung dauert ca. 3 min. Ein Teil der Teilchen bleibt in der Dispersion (restliche braune Färbung der Flüssigkeit). Durch kräftiges Schütteln können die Teilchen leicht wieder dispergiert werden. Mit der HGMS Methode können die Teilchen sehr gut abgetrennt werden. Mit Edelstahlwolle als Filtermaterial und einer Magnetfeldstärke von 1 T ist die Filterkapazität 140 g/l bei einer Teilchenrestkonzentration von 0.16 g/l. (Abschnitt 3.6.4)

Einige Versuche mit einem Kollektorprototyp mit 1.2 l Fluid wurden durchgeführt und ergaben gute Resultate (Abschnitt 3.7).

Da sich die Teilchen absetzen und auch deren Lichtabsorption mit der Zeit abnimmt und letztendlich auch wegen des hohen Preises (480 Euro/g), wurde weiter an einer Alternative gearbeitet.

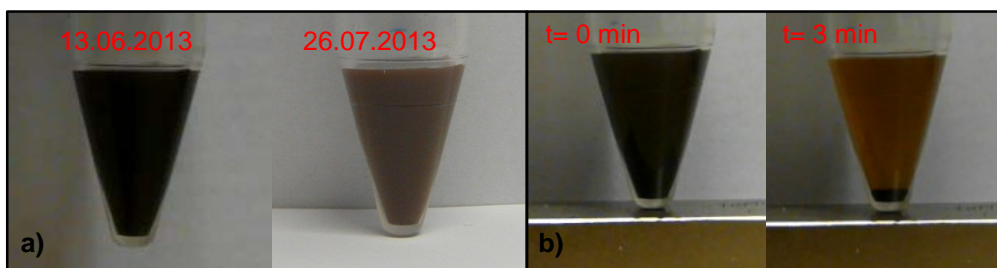


Abbildung 21: **a)** Änderung der Farbe einer SiMag Probe (5 mg/l) über 43 Tage. Die Teilchen wurden bei Raumtemperatur gelagert. Die Farbe hat sich von dunkelbraun-schwarz zu braun geändert. **b)** Abtrennung der Teilchen mit einem starken Neodym-Magneten. Die Trennung dauert ca. 3 min. Ein Teil der Partikel bleibt in der Dispersion (restliche braune Färbung der Flüssigkeit).

3.4.2 Dispersionen industriell hergestellter Eisenoxid Nanoteilchen in Pulverform

Pulverförmige Eisenoxid-Nanoteilchen sind viel billiger erhältlich als wässrige Dispersionen. Es wurde deshalb versucht, solche Teilchen in Wasser zu dispergieren. Industriell hergestellte Eisenoxid Nanoteilchen in Pulverform wurden von der Firma „Nanoshel LLC, Wilmington, USA“ für 2 CHF/g gekauft. Der Preis liegt also ca. 250 Mal tiefer als der Preis der SiMag Teilchen.

Die Eisenoxid Teilchen sind im Wasser nicht dispergierbar, da die Teilchenoberfläche hydrophob ist. In sauren oder basischen wässrigen Lösungen bilden sich elektrische Ladungen (basisch +, sauer -) an der Teilchenoberfläche, welche damit hydrophil wird. Zusätzlich entsteht eine elektrostatische Abstoßung zwischen den einzelnen Teilchen, die eine Monodispersion der Teilchen erlaubt [1]. Es wurde versucht die Teilchen in einer sauren (Salpetersäure, pH=2) und einer basischen (Ammoniak) Lösung zu dispergieren.

Eine zweite Option besteht darin, die Teilchen mit wasserlöslichen Polymeren oder Tensiden zu beschichten, damit die Oberflächenspannung reduziert wird und die Teilchen wasserlöslich werden. Sind die Polymere geladen, entsteht zusätzlich eine elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen [1]. Der Einsatz von PEG (Poly-Ethylene Glykol), BioUltra 6000, Sigma-Aldrich), PVA (Polyvinylalkohol, Mowiol 4-88 Sigma-Aldrich) und Ölsäure (*cis*-9-Octadecensäure, Fluka) wurde untersucht.

Um die Teilchen zu dispergieren und die Teilchenaggregate zu brechen wurde ein leistungsstarker Ultraschallhomogenisator (Branson Digital Sonifier) benützt. Der Ultraschallhomogenisator wurde durch das Institut für Chemie und Bioingenieurwissenschaften ICB (Forschungsgruppe von Prof. Morbidelli) der ETH Zürich zu Verfügung gestellt.

Ergebnisse:

- a) Salpetersäure (sauer, pH=2) und Ammoniak Lösung (basisch):
- auch durch Ultraschallbehandlung keine stabile Dispersion
 - nach 30 Min. Bildung von Satz und „schwimmender Phase“ (Dichte von Teilchen grösser als Wasserdichte)
 - Teilchen kleben an den Glasbehälterwänden
 - Basische Lösung: leichte gelbliche Verfärbung der Flüssigkeit, die von einem kleinen Anteil dispergierter Teilchen verursacht werden könnte
- ➔ Mindestens ein Teil der Teilchen bleibt hydrophob und die grossen Aggregate können nicht gebrochen werden
- b) PVA, PEG und Ölsäure Beschichtung:
- bessere Lösbarkeit als in basische/säure Lösung
 - Mehrheit der Teilchen setzt sich innerhalb von 20 Min. ab
 - PEG: leichte gelbliche Verfärbung der Flüssigkeit, die durch einen kleinen Anteil dispergierter Teilchen verursacht sein könnte
 - Bildung von Schaum (geringer bei PEG)
- ➔ Die Teilchen, respektive deren Aggregate, werden durch die Beschichtung wasserlöslich (keine Schwimmende Phase, keine Teilchen kleben an den Wänden)
- ➔ Die Teilchenaggregate können jedoch nicht gebrochen werden (Teilchen/Aggregate setzen sich ab)

Mit den angewandten Methoden konnte keine stabile Dispersion der Eisenoxid Nanoteilchen in Wasser oder Wasser-Glykol Lösung hergestellt werden, weil es nicht möglich war, die Teilchenaggregate zu brechen.

3.4.3 PVA beschichtete Maghemit Teilchen

Eine Dispersion superparamagnetischer Nanoteilchen aus Maghemit wurde durch das „Powder Technology Laboratory“ der EPFL Lausanne zu Verfügung gestellt.

Die Teilchen sind mit Poly-Vinylalkohol (PVA) beschichtet, wodurch eine auch bei neutralem pH stabile Dispersion möglich ist. Der Durchmesser des Maghemitkerns liegt bei ca. 10 nm. Der hydrodynamische Durchmesser (mit PVA-Schicht) ist ca. 20 nm. Die Teilchenkonzentration beträgt 5 g/l.

Die Teilchen können nicht mit einem Permanentmagneten abgetrennt werden. Die Filterkapazität wird stark von der Fluidgeschwindigkeit beschränkt. Für $v = 0.8 \text{ cm/s}$ ist die Kapazität kleiner als 10 g/l. Gemäss *Moeser et al.* [5] wird die Filterkapazität von der Fluidgeschwindigkeit nicht mehr beeinflusst, wenn diese unterhalb 0.2 cm/s ist, da in dieser Situation der limitierende Faktor die Diffusion der Teilchen ist. Die bei $v = 0.13 \text{ cm/s}$ gemessene Filterkapazität beträgt 18 g/l.

Im Kühlschrank gelagert ist die Dispersion sehr stabil. Auch nach mehreren Wochen gibt es keinen Hinweis auf eine Agglomeration der Teilchen. Bei bereits abgetrennten und erneut dispergierten Teilchen, die bei Raumtemperatur aufbewahrt werden, bilden sich jedoch schneeflockenartige Teilchenaggregate.

Die Teilchendispersion ist rot-braun. Das Transmissionsspektrum wird in Abbildung 22 mit den Transmissionsspektra von Wasser und einer Dispersion von Magnetitteilchen (gleiche Konzentration, 5mg/ml) verglichen. Die Lichtabsorption für Wellenlängen oberhalb von 500 nm ist sehr gering, nur ca. 10 % höher als für reines Wasser und viel kleiner als für die Dispersion der Magnetitteilchen. Die Absorption des gesamten Solarspektrums beträgt 53 % für eine 1mm

dicke Schicht bei Teilchenkonzentration 5 g/l. Zum Vergleich: Für reines Wasser beträgt die Absorption 19 % und für die FluidMag150nm Dispersion rund 90 %.

Aufgrund der schlechten Absorption oberhalb von 500 nm, wäre eine sehr hohe Teilchenkonzentration nötig. Deshalb sind Magnetitteilchen zu bevorzugen.

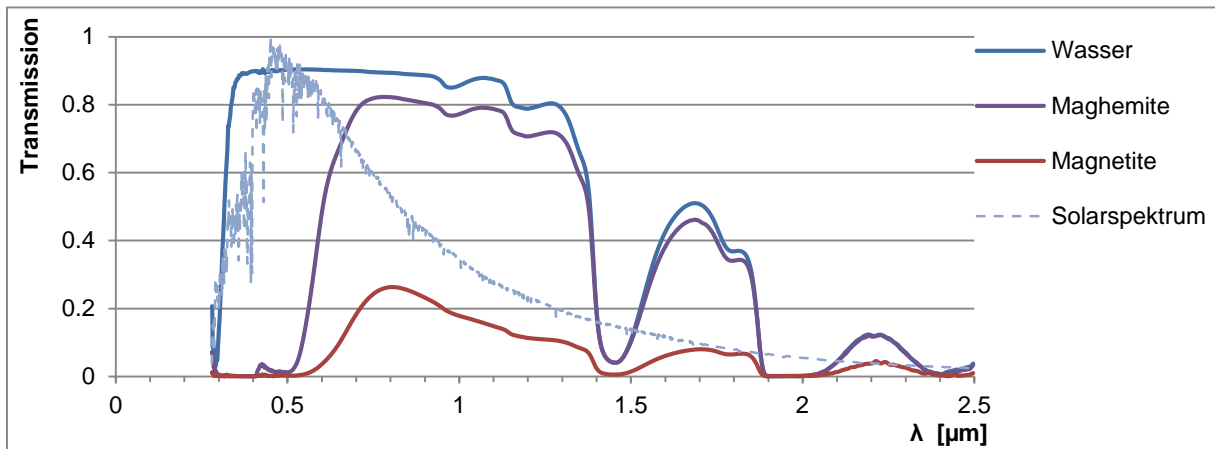


Abbildung 22: Transmissionsspektren von Maghemit Teilchen (EPFL, PVA beschichtet, 5 mg/ml), Wasser und Magnetit Teilchen (FluidMag 150 nm, 5 mg/ml). Die Transmission wurde an 1mm Fluidschicht zwischen zwei 3mm dicken Glasscheiben gemessen. Zusätzlich ist das normierte Solarspektrum dargestellt.

3.5 Herstellung von Eisenoxid Nanopartikeln

Magnetit-Nanoteilchen können mit der Massart-Methode [6] einfach und kostengünstig hergestellt werden. Die Teilchen entstehen durch Ausfällung aus einer wässrigen Lösung von Eisenchlorid (Fe(II)Cl_2 und Fe(III)Cl_3 , molares Verhältnis 1:2) nach Zugabe einer starken Base (Ammoniak).

Damit die Dispersion bei neutralem pH-Wert stabil ist, müssen die Teilchen beschichtet werden. Zu diesem Zweck wurden zwei wasserlösliche Polymere (Poly(Ethylene Glykol) PEG und Polyvinylalkohol PVA) eingesetzt.

3.5.1 Erstellung:

Verwendete Chemikalien: PEG(Polyethylen Glykol 6.000, Alfa Aesar), PVA (Mowiol 3-85, Kuraray), Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat ($\text{Fe(III)Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.2%, VWR Chemicals), Eisen(II)-chlorid-Tetrahydrat ($\text{Fe(II)Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%, AlfaAesar), hochkonzentrierte Ammoniaklösung 32%, hochkonzentrierte Salpetersäure 68%, „ultrapures“ Wasser (MilliQ).

PEG:

Der Teilchenherstellungsprozess wird von *S.García-Jimeno* und *J. Estelrich* in [7] beschrieben.

In einem Becherglas wurden 6 g PEG in 10 ml Wasser gelöst. Sobald das PEG vollständig gelöst war, wurden 0.87g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.32 M) und 0.32 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.16 M) dazugegeben. Die Lösung wurde im Wasserbad auf 45°C geheizt. Unter kräftigem mechanischem Rühren wurden 20 ml 0.75 M Ammoniak Lösung (0.91 ml konzentriertes Ammoniak 32%) tropfenweise (ca. 1 ml/min) dazugegeben. Die erhaltene schwarze Flüssigkeit wurde weitere 25 Minuten bei 45°C gerührt. Die Teilchen wurden mehrmals gewaschen um das überflüssige PEG und das Ammoniak zu entfernen. Dafür wurde die Suspension zentrifugiert, der Überstand wurde weggesaugt und destilliertes Wasser wurde hinzugegeben.

Aus 0.0032 Mol Fe(III) und 0.0016 Mol Fe(II) entstehen 0.0016 Mol Magnetitteilchen (ca. 0.37 g). Die Teilchen können mit der gewünschten Konzentration in Wasser durch 10-20 min im Ultraschallbad dispergiert werden.

Es wurde festgestellt, dass die Teilchen ausflocken, wenn anstatt „ultrapurem“ Wasser normales Osmosewasser benützt wird. Es ist deswegen bei jedem Herstellungsschritt „ultrapures“ Wasser zu benutzen.

PVA:

Eine Methode für die Herstellung von PVA-beschichteten Maghemit-Teilchen wird von *Chastellain et al.* in [8] beschrieben. Für die Herstellung und Beschichtung der Magnetitteilchen wurde eine ähnliche Methode angewendet. Der Schritt mit der Oxidation von Magnetit zu Maghemit wurde weggelassen.

In einem Becherglas wurden 0.87g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.64M) und 0.32 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.32 M) in 5 ml Wasser gelöst. In einem grösseren Becherglas wurden 50 ml Ammoniaklösung vorbereitet und im Wasserbad auf 45°C aufgeheizt. Unter kräftigem mechanischem Rühren wurde die Eisenchloridlösung tropfenweise (ca. 0.5 ml/min) dazugegeben. Die erhaltene schwarze Flüssigkeit wurde zusätzliche 25 Minuten bei 45°C weiter kräftig gerührt.

Die Teilchen wurden mehrmals gewaschen um das Ammoniak zu entfernen. Dazu wurde die Suspension zentrifugiert, der Überstand weggesaugt und destilliertes Wasser hinzugegeben. Stöchiometrisch entstehen aus 0.0032 Mol Fe(III) und 0.0016 Mol Fe(II) 0.0016 Mol Magnetitteilchen (ca. 0.37 g). Die Teilchen wurden in 0.01 M Salpetersäurelösung (0.663 ml 68% Salpetersäure pro Liter) dispergiert. Die Proben wurden anschliessend 10 min ins Ultraschallbad gegeben, um die Teilchen zu dispergieren.

Die erhaltene Teilchendispersion wurde mit einer PVA-Wasserlösung gemischt (50:50). Die PVA Konzentration darf variiert werden. Das Verhältnis Eisenoxidteilchen/PVA wird mit $r = m_{\text{PVA}}/m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ bezeichnet. Gemäss *Chastellain et al.* in [8] sind die Teilchen im Fall von $r > 2$ bei neutralem pH=7 stabil, während sie mit $r \leq 2$ innerhalb von 24 h sich absetzen.

Weitere 10 h im Ultraschallbad sorgten für eine gute Dispersion der Teilchen.

Durchführung der Reaktion unter Stickstoffatmosphäre:

Die Fällungsreaktion sollte möglichst ohne Sauerstoff durchgeführt werden, damit vermieden wird, dass die Teilchen bereits während der Fällungsreaktion oxidieren und unerwünschte Ausgangsprodukte entstehen. Dies wurde dadurch erreicht werden, indem die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde.

Die Reaktion wird in einem Dreihalskolben durchgeführt. Der Stickstoff wird von einer Flasche durch ein dünnes Rohr ins Reaktionsgefäss eingeleitet. Das Gas sprudelt durch die Reaktionslösung und reisst den vorhandenen Sauerstoff mit. Das Gas wird durch einen Silikon Schlauch aus dem Reaktionsgefäss geleitet. Das Ende des Schlauches ist in einen Behälter mit wenigen Millilitern Paraffinöl eingetaucht, so dass das austretende Gas in kleinen Blasen entweicht. Damit wird das Eintreten von Sauerstoff vermieden.

Der Rührmechanismus wird durch die mittlere Öffnung des Dreihalskolbens eingesetzt. An der dritten Öffnung ist ein Tropftrichter angeschlossen. Dadurch wird die Ammoniaklösung zugeführt.

Die ganze Vorrichtung ist dicht, bis auf einen dünnen Spalt entlang der Rührachse. Man kann aber davon ausgehen, dass keine grosse Menge Sauerstoff eindringt, da das Gefäss im leichten Überdruck ist und ständig Stickstoff durch den Spalt ausströmt.

Vor der Durchführung der Reaktion, sollte die Vorrichtung gut mit Stickstoff durchlüftet werden. Während der Reaktion sollte dann eine langsame aber kontinuierliche Durchströmung mit Stickstoff herrschen.

3.5.2 Beurteilung:

Stabilität der erhaltenen Dispersionen und magnetische Abtrennung der Partikel

Stabile Dispersionen konnten sowohl mit PEG als mit PVA hergestellt werden.

Nach einigen Tagen setzte sich sowohl bei den PEG- als bei den PVA-beschichteten Teilchen ein kleiner Anteil der Teilchen ab, wobei die Menge der sedimentierten Teilchen im Fall

von PEG kleiner war. Durch zentrifugieren der Dispersionen (15-20 min mit 2800 g) können grössere Agglomerate entfernt werden. Die so erhaltenen Dispersionen zeigen dann über eine Zeitspanne von mehreren Wochen keine Sedimentation.

Die Stabilität der Teilchen in einer Wasser-Propylenglykol Lösung wurde ebenfalls untersucht. Die Teilchen wurden in einer 50%-Propylenglykol Lösung mit einer Konzentration von 5 mg/ml gelöst. Die PEG-beschichteten Teilchen bildeten durch Ausflockung grosse Aggregate und setzen sich innerhalb von 2 h ab. Durch kräftiges schütteln konnten die Teilchen wieder gelöst werden. Die PVA-beschichteten Teilchen mit $r \leq 5$ setzen sich in der Glykollösung ebenfalls innerhalb von 12 h ab. Mit $r = 10$ (50 g/l PVA) setzen sich die Teilchen nicht vollständig ab. Sie bildeten jedoch von blosserem Auge sichtbare Aggregate. Wenn die Dispersion zentrifugiert wurde, setzen sich die Teilchen vollständig ab. Zudem war in diesem Fall die Viskosität des Fluides sehr hoch, wegen der hohen Menge PVA und Glykol.

Die hergestellten Teilchen können mit einem Permanentmagneten (ohne Stahlwolle) abgetrennt werden. Es ist aber ein sehr langsamer Prozess (ca. 5h). Nachher können die Teilchen durch schütteln wieder dispergiert werden. Es wurden dann aber grosse Klumpen beobachtet.

Die PEG-beschichteten Teilchen können gut mit HGMS getrennt werden. Die höchste erreichte Filterkapazität beträgt ca. 60 mg/ml und die tiefste gemessene Konzentration 0.07 mg/ml (Ausgangspunkt: ca. 5 mg/ml). Die Konzentration und die Filterkapazität sind stark abhängig von der Fluidgeschwindigkeit, der Stahlwolle-Dichte und des Stahlwolle-Typs.

Bei den PVA-beschichteten Teilchen ist die Filterkapazität etwas höher. Die höchste gemessene Kapazität beträgt 80 mg/ml und die tiefste Konzentration 0.06 mg/ml. Die Teilchen bilden jedoch grosse Agglomerate und können nicht redispersiert werden. Sie sind deswegen ungeeignet für diese Anwendung.

Teilchengrössenverteilung:

Die Teilchengrössenverteilung wurde mit der Dynamic Light Scattering (DLS) Methode gemessen. Die Messung wurde von B. Jaquet vom Institut für Chemie- und Bioingenieurwissenschaften ICB der ETH Zürich durchgeführt.

Die Zusammensetzung der untersuchten Proben und die erhaltenen mittleren Teilchendurchmesser sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Für die Messung wurden die Proben zuerst während 5 min mit 13000 g zentrifugiert, um die grössten Teilchenagglomerate zu abzutrennen. Danach wurden 20-30 μ l der konzentrierten Dispersionen (5 mg/ml) in ca. 20 ml Lösungsmittel verdünnt.

Probe	PEG_2b	PVA_4b	PVA_4d	PVA_4f	PVA_4j	PVA_4c
Mittlerer Durchmesser [nm]	90	130	99.9	93	-	-
r (=m PVA/m SPION)	-	10	5	2	0	10
Beschichtung	PEG	PVA	PVA	PVA	-	PVA
Lösungsmittel	H2O	H2O	H2O	H2O	0.01 M Salpetersäure	50% Glykol

Der mittlere Durchmesser der PEG-beschichteten Teilchen beträgt 90 nm. Der Durchmesser der PVA-beschichteten Teilchen liegt zwischen 90 und 130 nm. Ein höherer Anteil an PVA führt zu einem grösseren Durchmesser (Abbildung 23), in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen der Autoren von [8].

Die unbeschichteten Teilchen haben eine sehr breite Grössenverteilung. Die zwei Peaks in Abbildung 23 sind ein Hinweis dafür, dass ein Anteil der Teilchen monodispers ist und ein weiterer Anteil grössere Agglomerate gebildet hat. Diese Interpretation ist jedoch wegen der breiten Teilchengrössenverteilung mit erheblicher Unsicherheit behaftet.

Die gemessenen Durchmesser der PVA-beschichteten Teilchen in 50 % Glykol-Wasser Lösung sind teilweise über $10 \mu\text{m}$ gross. Die erhaltenen Werte liegen ausserhalb des Messbereichs des Messgeräts. Es ist aber eindeutig, dass die Teilchen im Glykol-Wasser Gemisch sehr grosse Agglomerate bilden.

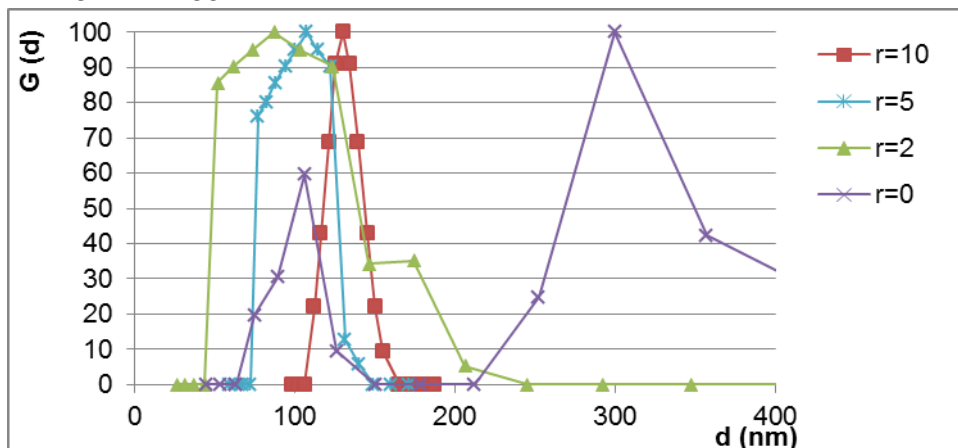


Abbildung 23: Teilchengrössenverteilung der PVA-beschichtete Teilchen mit verschiedene PVA/Teilchen ratio r ($r = m_{PVA}/m_{Fe3O4}$).

3.5.3 Absorption des Solarspektrums:

Die Transmission wurde an einer 1 mm dicken Schicht Teilchendispersion gemessen. Die genaue Konzentration ist unbekannt, da der Teilchenertrag im Erstellungsprozess nicht genau bekannt ist. Sie kann jedoch auf ca. 5 mg/ml geschätzt werden. Die erhaltenen Transmissionsspektren von PEG- und PVA-beschichtete Teilchen sind in Abbildung 24 dargestellt. Zum Vergleich sind die Spektren von reinem Wasser und Maghemit-Teilchen (EPFL, 5 mg/ml) dargestellt. Die hergestellten Teilchen zeigen eine gute Absorption über das gesamte Solarspektrum. Der Unterschied zwischen PEG- und PVA-beschichtete Teilchen ist minimal. Im Vergleich zu Maghemit ist die Absorption oberhalb von 500 nm sehr hoch. Unter diesem Aspekt sind die erhaltenen Teilchendispersionen für den Einsatz als Absorberfluid gut geeignet.

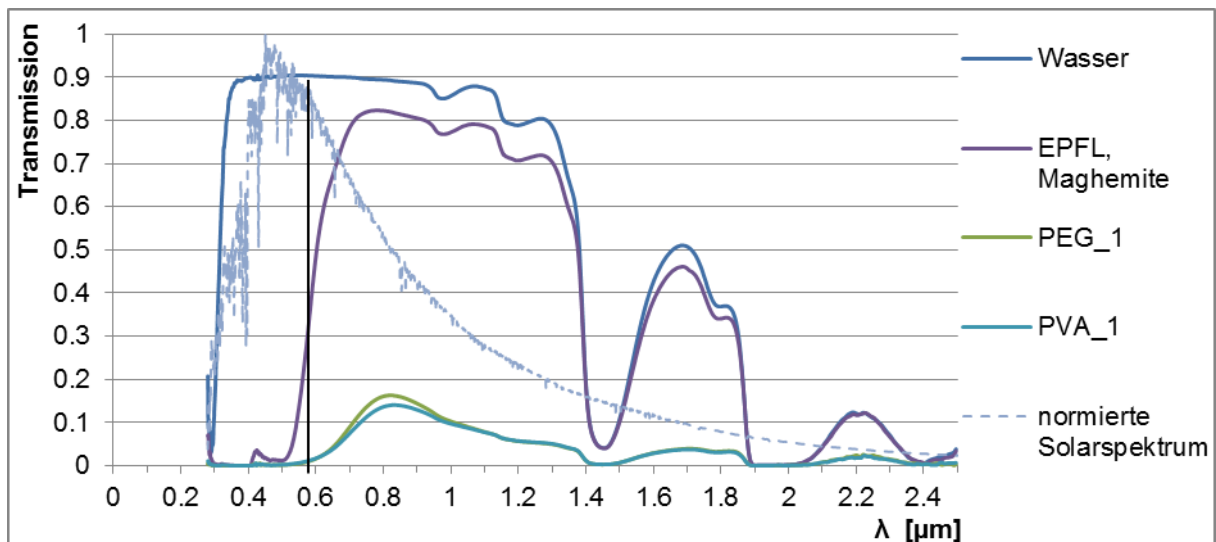


Abbildung 24: Transmissionsspektren einer 1mm dicken Schicht wässriger Dispersion von PVA- und PEG-beschichteten Teilchen mit einer Konzentration von $\sim 5 \text{ mg/ml}$. Weiter dargestellt sind die Spektren von Wasser und Maghemitteilchen, sowie das normierte Sonnenspektrum. Im Vergleich zu den Maghemitteilchen ist die Absorption über das ganze Solarspektrum sehr hoch.

3.5.4 Hitzebeständigkeit:

Die Hitzebeständigkeit der hergestellten Teilchendisersionen wurde geprüft. Dafür wurden die Teilchendisersionen während mehrerer Tage im Klimaschrank einer Temperatur von 80°C ausgesetzt. Die Fluidproben wurden in kleinen Glasbehältern mit einem Kunststoffdeckel aufbewahrt. Der Inhalt der Behälter betrug 35 ml. Während des ersten Tests wurde jede Probe mit 4 ml Fluid gefüllt. Im zweiten Test wurden die Behälter bis an den Rand gefüllt. Im ersten Test wurden auch eine Probe PVA-beschichteter Maghemiteilchen (EPFL) und eine Probe Siliziumoxid-beschichteter Magnetitteilchen (SiMag) getestet.

Die Probenbehälter wurden in einem Einmachglas eingeschlossen. Damit kann vermieden werden, dass sich die Behälter durch den mit der Temperaturerhöhung entstehenden Druck öffnen, da der Druck im Einmachglas den Druck in den Probenbehälter kompensiert.

Die Farbe von der hergestellten Magnetitteilchen wechselte nach wenigen Stunden von schwarz zu braun-rot (Abbildung 25, erste Bilderreihe). Es wurden keine sichtbaren Unterschiede zwischen den PVA- und den PEG-beschichteten Teilchen festgestellt. Die siliziumoxidbeschichteten Teilchen wurden ebenfalls heller und röter (Abbildung 25, zweite Bilderreihe, Probe 5). Die Farbe der PVA-beschichteten Maghemiteilchen hat sich kaum verändert (Abbildung 25, zweite Bilderreihe, Probe 7).

Bei einem Teil der Proben sich nach 85 h ein Satz gebildet. Die Stabilität der Teilchendisersionen hat sich aber nicht drastisch verändert. Man kann dennoch vermuten, dass der Teilchenagglomerationsprozess bei höheren Temperaturen schneller ist.

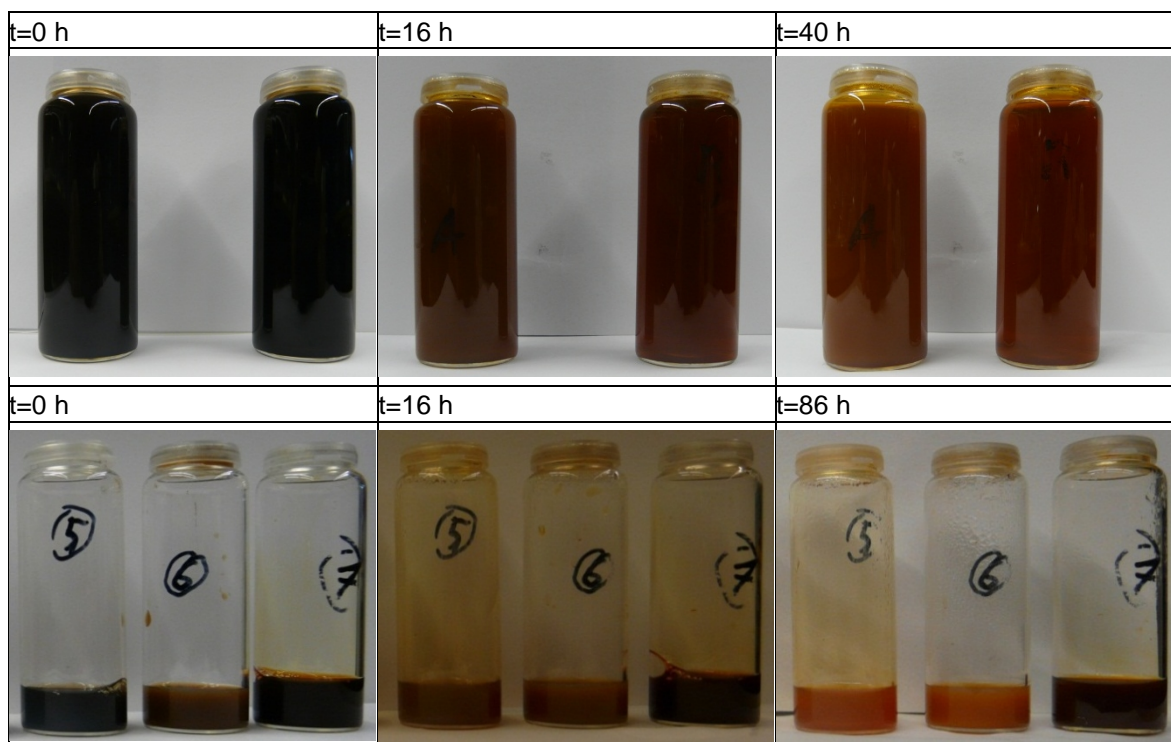


Abbildung 25: Farbliche Änderung der Teilchendisersionen, die bei 80° C gehalten wurden. Die Bilder wurden vor dem Test, nach 16 h und am Ende der Temperaturbelastung gemacht. In der ersten Bilderreihe sind zwei Proben PVA-beschichteter (links) und PEG-beschichteter (rechts) Teilchen abgebildet. Die Proben in der zweite Reihe sind Dispersionen von: PVA-beschichteten Magnetitteilchen (5), Siliziumoxid-beschichteten Maghemiteilchen (SiMag) (6) und PVA-beschichteten Maghemiteilchen (EPFL) (7). Die Teilchenkonzentration der Maghemiteilchen ist höher (5 mg/ml) als diejenige der Magnetitteilchen (1 mg/ml), so dass die Maghemiteilchendisersion fast gleich dunkel wie die Magnetitteilchendisersion ist. Es ist ersichtlich, dass die Farbe der Magnetitteilchen von schwarz zu rot wechselt, während die Farbe der Maghemiteilchen praktisch unverändert bleibt.

Nach dem Temperaturtest (86 h, 80°C) wurden die Transmissionsspektren der PEG-beschichteten Magnetitteilchen und der PVA-beschichteten Maghemitteilchen gemessen. Referenzproben waren während den Tests im Kühlschrank aufbewahrt worden. Die Absorption der Magnetitdispersion oberhalb von 450 nm hat durch die Temperaturbelastung stark abgenommen (Abbildung 26). In Abbildung 27 ist der Absorptionskoeffizient $\sigma(\lambda)$, normiert mit der Teilchenkonzentration, dargestellt. Der Absorptionskoeffizient wird durch die folgende Gleichung berechnet:

$$\sigma(\lambda) = -\ln \left[\frac{T(\lambda)}{T_{Wasser}(\lambda)} \right] \cdot C^{-1}.$$

Der Absorptionskoeffizient $\sigma(\lambda)$ der PEG-Teilchen ist nach dem Test bis zu 10 mal kleiner (Abbildung 27). Im Fall der Maghemitteilchen ist die Abnahme viel kleiner. Der Absorptionskoeffizient der Magnetitteilchen nach dem Temperaturtest stimmt praktisch mit dem Absorptionskoeffizienten der Maghemitteilchen überein.

Sowohl die PEG- als auch die PVA-beschichteten Teilchen sind auch nach dem Temperaturbeständigkeitstest gut mit HGMS abtrennbar.

Die Änderung der optischen Eigenschaften der Dispersionen deutet auf eine Oxidation der Magnetitteilchen zu Maghemit hin. Andere Eisenoxidtypen können ausgeschlossen werden, da Magnetit und Maghemit die einzigen ferromagnetischen Eisenoxide sind. Ähnliche Beobachtungen werden von J. Tang et al. in [9] vorgestellt.

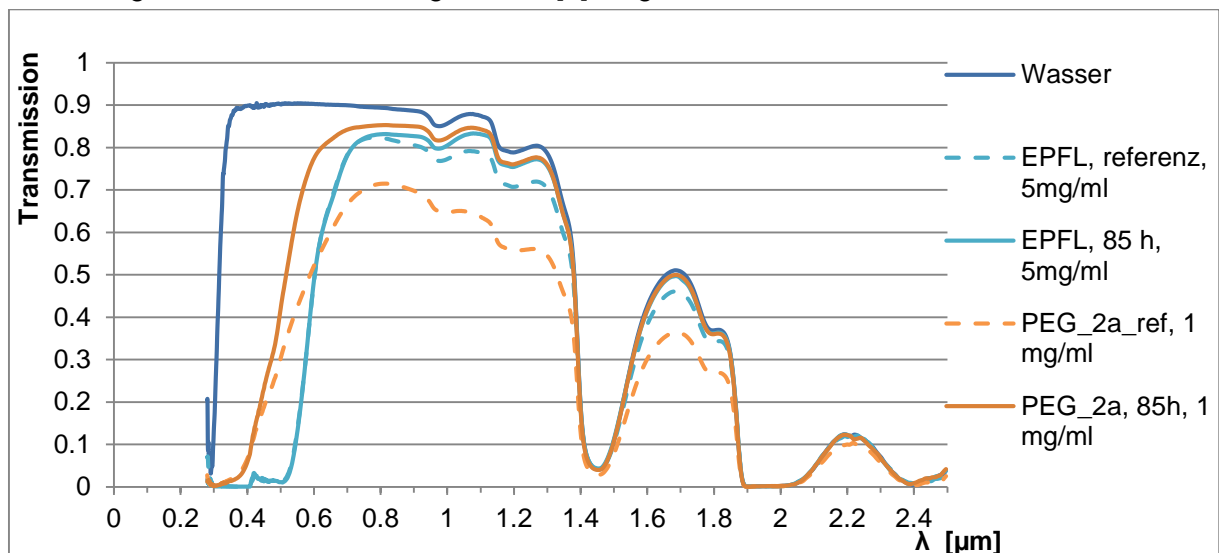


Abbildung 26: Absorptionsspektren von der PEG-beschichteten Magnetitteilchen und der Maghemitteilchen vor und nach dem Temperaturbeständigkeitstest. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum von reinem Wasser abgebildet. Es ist zu beachten, dass die Teilchenkonzentration der PEG-beschichteten Teilchen 5 Mal tiefer ist.

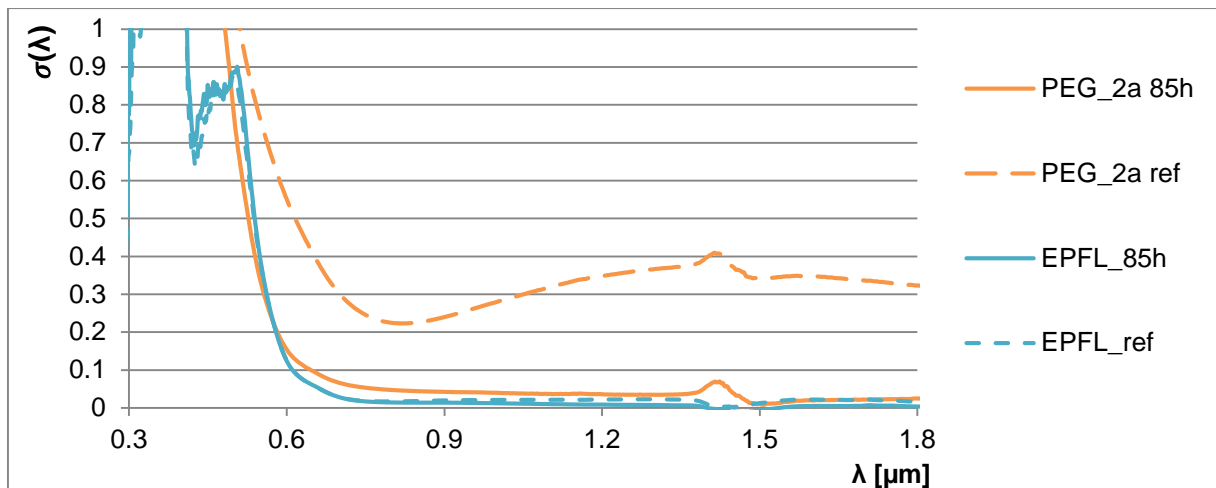


Abbildung 27: Plot der Absorptionskoeffizienten $\sigma(\lambda)$ (normiert mit der Teilchenkonzentration) in Funktion der Wellenlänge. Die Absorption oberhalb von 600 nm nimmt bei den Magnetitteilchen nach 85 h bei 80°C stark ab. Der Absorptionskoeffizient der Maghemitteilchen, der schon zu Beginn sehr tief ist, bleibt praktisch unverändert. Der Absorptionskoeffizient der hergestellten Magnetitteilchen stimmt nach 85h bei 80°C mit dem Absorptionskoeffizienten der Maghemitteilchen überein.

3.5.5 Schlussfolgerungen:

- Es konnten stabile Dispersionen sowohl PEG- als von PVA-beschichteter Magnetitteilchen hergestellt werden
- Bei der Herstellung ist zu beachten dass nur „ultrapures“ Wasser benützt wird, da die Teilchen andernfalls schneller ausflocken.
- Es ist vorteilhaft, die Reaktion unter Stickstoff durchzuführen, um die unerwünschte Oxidation der Teilchen während der Herstellung zu vermeiden.
- Die PVA-beschichteten Teilchen sind weniger stabil und bilden schneller Klumpen, wenn sie magnetisch gefiltert werden.
- Sowohl die PVA als auch die PEG-beschichteten Teilchen sind instabil in einer Glykol-Wasserlösung
- Die Teilchen weisen eine gute Absorption über dem gesamten Solarspektrum auf. Mit der Zeit oxidieren die Teilchen jedoch zu Maghemit, wodurch die Absorption oberhalb von 450 nm stark abnimmt. Dieser Prozess wird durch höhere Temperaturen stark beschleunigt.

Für einen Demonstrationsprototyp sind die PEG-beschichteten Teilchen geeignet. Für eine reale Anwendung müsste das Fluid jedoch weiterentwickelt werden. Vor allem die folgenden Punkte sind zu verbessern:

- Stabilität der Dispersionen über lange Zeiträume und eine grosse Anzahl von Filterzyklen
- Schutz der Teilchen vor Oxidation
- Stabilität der Teilchen in Glykol/Wasser-Gemisch (oder Einsatz eines alternativen Antifrostmechanismus)

3.6 Abtrennung magnetischer Teilchen auf Laborskala

3.6.1 Aufbau der Filtervorrichtung

Um den Filtervorgang zu untersuchen und zu optimieren, wurde ein Prototyp einer Filtervorrichtung für die magnetische Trennung gebaut.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 28 dargestellt. Die wässrige Dispersion der magnetischen Teilchen wird mit einer Schlauchpumpe in einem geschlossenen Kreislauf durch den Filter und den Konzentrationssensor gepumpt. Der Durchfluss kann durch die Drehzahl der Pumpe und durch den Schlauchquerschnitt geregelt werden. Der Filter besteht aus einem mit Filtermaterial gefüllten Kunststoffröhrchen von 8 cm Durchmesser. Das Volumen kann zwischen 0 und 2.5 cm³ eingestellt werden. Als Filtermaterial wurde Edelstahlwolle oder dünn aufgerolltes Edelstahlblech verwendet. Die Menge und der Typ der Edelstahlwolle wurden ebenfalls variiert. Das Magnetfeld wird mit einem Elektromagneten oder mit Permanentmagneten erzeugt.

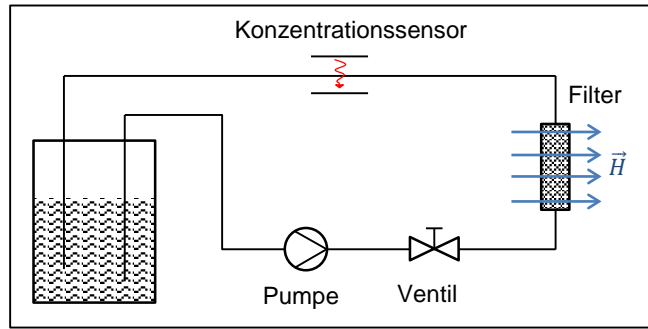


Abbildung 28: Schema der Versuchsaufbau für die magnetische Trennung der Teilchen.

Das Messverlauf ist wie folgt: Das Fluid zirkuliert mit einem gegebenen Durchfluss im Kreislauf. Nach dem Einschalten des Magnetfeldes sammeln sich die Teilchen im Filter an. Die Teilchenkonzentration im zirkulierenden Fluid sinkt und erreicht nach einer gewissen Zeit einen stabilen Wert, da der Filter gesättigt ist. Die Filterkapazität ist definiert als die Masse der Teilchen die pro Filtervolumeneinheit aufgenommen werden. Aus der Anfangskonzentration C_{Anfang} , der Endkonzentration C_{Ende} und dem Volumen des Fluides V_{Fluid} kann die Filterkapazität K bei gesättigtem Filter bestimmt werden:

$$K = \frac{V_{Fluid}(C_{Anfang} - C_{Ende})}{V_{Filter}}$$

3.6.2 Messung der Teilchenkonzentration

Eine einfache Methode um die Teilchenkonzentration zu bestimmen besteht darin, die Lichttransmission einer Fluidschicht zu messen und daraus die Teilchenkonzentration zu berechnen. Die Transmission von monochromatischem Licht hängt exponentiell von der Teilchenkonzentration c_V ab:

$$T = C_1 \exp(-c_V C_2).$$

Die Konstante C_1 ist die Transmission von reinem Wasser ($c_V = 0$), die Konstante C_2 ist von der Schichtdicke, der Wellenlänge und dem Teilchentyp abhängig. Sind C_1 und C_2 bekannt, kann aus der Transmission die Teilchenkonzentration bestimmt werden. Um den Sensor zu eichen, wird die Transmission bei unterschiedlichen bekannten Teilchenkonzentrationen gemessen. Die Konstanten C_1 und C_2 werden dann durch einen Fit mit einer Exponentialfunktion bestimmt.

Der Aufbau des Sensors für die Transmissionsmessung ist in Abbildung 29 schematisch dargestellt. Der Sensor besteht aus zwei Glasscheiben mit einem 1mm breiten Spalt, der mit dem absorbierenden Fluid gefüllt ist. Ein LED (OPTEK OP165), welches Licht mit Peakwellenlänge 935 ± 25 nm emittiert, und eine Photodiode (Silonex SLSD-71N3) mit maxi-

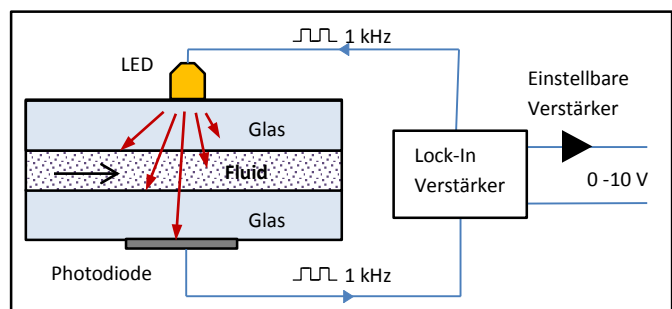


Abbildung 29: Schema des Transmissionsensors.

maler Sensibilität auf Licht mit Wellenlänge 930 nm sind gegenüberliegend an der Seite des Sensors befestigt. In Abhängigkeit der Teilchenkonzentration im Fluid wird mehr oder wenig Licht absorbiert und das Ausgangssignal der Photodiode wird entsprechend grösser oder kleiner. Um äussere Einflüsse zu vermeiden, wird die LED pulsierend mit Frequenz 1 kHz betrieben. Das von der Photodiode gemessene Signal wird durch einen Lock-In gefiltert und verstärkt. Das Ausgangssignal liegt zwischen 0 V und 10 V. Im Bereich 0-8V hängt das Ausgangssignal linear von der Transmission ab. Der Empfindlichkeitsbereich des Sensors kann durch einen variablen Widerstand eingestellt werden.

3.6.3 Erzeugung des Magnetfeldes

Um ein starkes Magnetfeld zu erzeugen, wurden verschiedene Aufbauten mit Elektro- und Permanentmagneten getestet. Die Schemata der verschiedenen Varianten sind in Abbildung 30 a-e dargestellt. Die Stärke des Magnetfeldes ist mit einem *Lakeshore 475* Gaussmeter gemessen worden (Hall-Spannung).

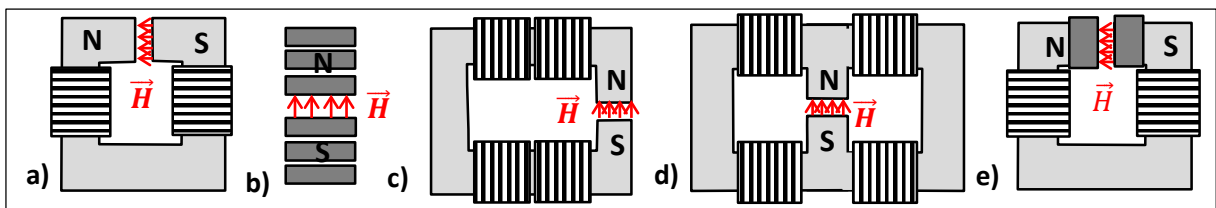


Abbildung 30: Schemata der getesteten Magnetaufbauten: **a)** Elektromagnet mit O-förmigem Eisenkern und 2 Spulen mit insgesamt 500 Wicklungen. **b)** Magnetfeld durch Permanentmagnete erzeugt. **c)** Elektromagnet mit O-förmigem Eisenkern und 4 Spulen mit insgesamt 2000 Wicklungen. **d)** Elektromagnet mit 8-förmigem Eisenkern und 4 Spulen mit insgesamt 2000 Wicklungen. **e)** Elektromagnet mit O-förmigem Eisenkern und zwei Permanentmagneten an den Polen (2 Spulen mit insgesamt 500 Wicklungen).

Die erste Variante (Abbildung 30a) besteht aus einem O-förmigen Eisenkern und zwei Spulen mit insgesamt 500 Windungen. Die zwei Pole sind zylindrisch mit Durchmesser 5.3 cm. Die Breite des Spalts zwischen den Polen, wo der Filter eingesetzt wird, beträgt 1 cm. Der maximale Strom durch die Spulen für den Dauerbetrieb beträgt 5 A (Herstellerangabe). Für den Kurzbetrieb sind 12 A unproblematisch. Das Magnetfeld als Funktion des Stroms für die Variante (a) ist in Abbildung 33 dargestellt. Bis $B = 300$ mT (6 A) hängt das Magnetfeld linear vom Strom ab. Oberhalb von 300 mT wird die Kurve flacher, weil der Eisenkern magnetisch gesättigt wird. Beim maximalen für den Dauerbetrieb zulässigen Strom ($I = 5$ A) beträgt das Magnetfeld 269 mT. Innerhalb von einem Radius von 2 cm vom Zentrum des Magneten ist das Magnetfeld homogen, ausserhalb fällt es rasch ab.

Als Alternative zum Elektromagneten kann das Magnetfeld durch Permanentmagneten erzeugt werden (Abbildung 30b). Zu diesem Zweck wurden 8 Magneten mit Grösse $4 \times 2 \times 1.5$ cm³ mit 5 mm dicken Kunststoffabstandhaltern in zwei Blöcke gestapelt. Die zwei Blöcke wurden mittels zwei Aluminiumplatten auseinandergehalten. Der gesamte Abstand zwischen den

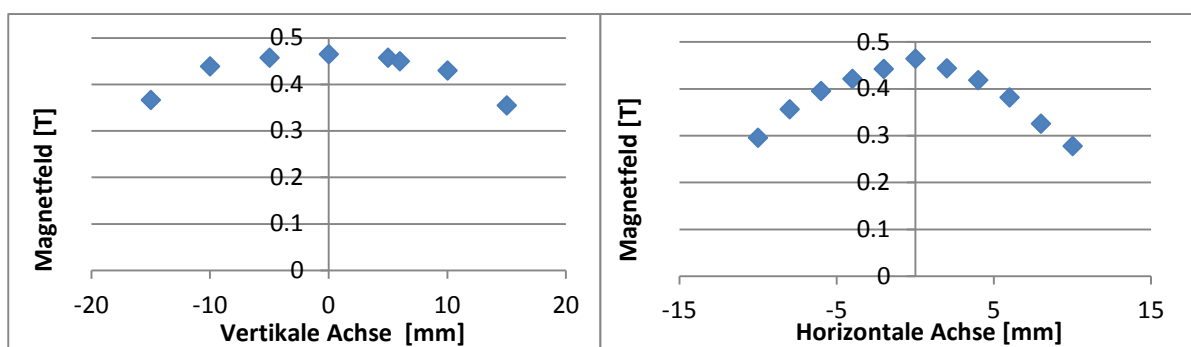


Abbildung 31: Abhängigkeit der Magnetfeldstärke von der Position entlang der längeren Achse (a) und der kürzere Achse (b) bei den Permanentmagneten (Variante b).

Polen ist 16 mm. Das Magnetfeld beträgt in der Mitte 0.44 T. Die Intensität nimmt aber mit der Abstand vom Zentrum ab (Abbildung 31a, b).

Um ein stärkeres Magnetfeld zu erreichen, wurden 2 verschiedene Anordnungen mit 4 Spulen getestet (Varianten d und c in Abbildung 30). In diesem Fall wurden Spulen mit 500 Windungen und maximalem Strom im Dauerbetrieb von 2.5 A verwendet. Die Spulen mit $n=250$ und $n=500$ haben die gleiche Querschnittsfläche und Länge, deswegen ist der erzeugte Magnetfluss bei maximalem Strom (2.5 A resp. 5 A) in beiden Fällen gleich stark, da $H \sim n/L$. Der Spalt zwischen den beiden Polen ist auch in diesem Fall 1 cm. Das Magnetfeld bei 2.5 A beträgt 290 mT für die 8-förmige Variante und 300mT für die U-förmige Variante (Abbildung 33). Trotz doppeltem Energieverbrauch ist das Magnetfeld nur 10 bis 20% stärker. Auch bei diesen Anordnungen steigt das Magnetfeld ab 300 mT nicht mehr linear mit dem Strom, weil der Eisenkern gesättigt wird.

An den Polen der U-förmigen Eisenkerne (a) wurden zwei zylindrische Neodym-Permanentmagnete mit 4.5 cm Durchmesser und 3 cm Höhe fixiert (Variante (d)). Die zwei Pole wurden mit zwei Abstandhaltern aus Holz der Dicke 1 cm auseinandergehalten. Mit diesem Aufbau konnte ein Magnetfeld von 1 T erreicht werden (Abbildung 33). Die Spulen haben nur einen geringen Einfluss auf die Magnetfeldstärke. Bei $I = 0$ A ist $B = 975$ mT und bei $I = 10$ A ist $B = 1008$ mT. Das entspricht einem Anstieg von nur 3 %.

Der Einsatz von Neodym-Permanentmagneten erwies sich als effektivste Variante. Die erreichte Magnetfeldstärke ist höher als diejenige der uns zu Verfügung stehenden Elektromagnete. Dazu kommt, dass keine Stromquelle (Energieverbrauch) benötigt wird. Der Nachteil von Permanentmagneten ist, dass das Magnetfeld nicht ausgeschaltet werden kann, und der Filter zur Entleerung mechanisch aus dem Magnetfeld gezogen werden muss.

3.6.4 Abtrennversuche

Die Abhängigkeit der Filterkapazität von der Fluidgeschwindigkeit und der Magnetfeldstärke wurde untersucht. Der Versuch wurde mit 42 ml FluidMag150nm Dispersion und einer Teilchenkonzentration von 3.1 mg/ml durchgeführt. Als Filtermaterial wurde Edelstahlwolle des Typs „extrafein“ mit Dichte 0.11 g/cm³ benützt. Das Magnetfeld wurde mit einem Elektromagneten und mit Permanentmagneten erzeugt.

Die Resultate sind in Abbildung 32 dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Teilchenkonzentration bei den verschiedenen Messpunkten nicht gleich ist, da die Teilchenmenge im System konstant ist. Wie erwartet nimmt die Filterkapazität mit steigendem Durchfluss ab und mit steigendem Magnetfeld zu.

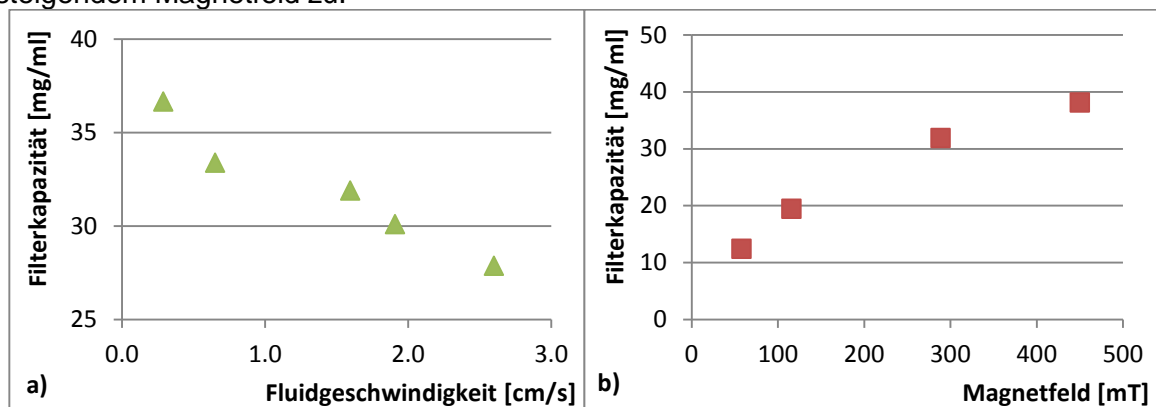


Abbildung 32: a) Abhängigkeit der Filterkapazität von der Fluidgeschwindigkeit bei $B=290$ mT
b) Abhängigkeit der Filterkapazität vom Magnetfeld, bei Fluidgeschwindigkeit 1.6 cm/s. Man muss beachten, dass die Teilchenkonzentration bei jedem Messpunkt anders ist.

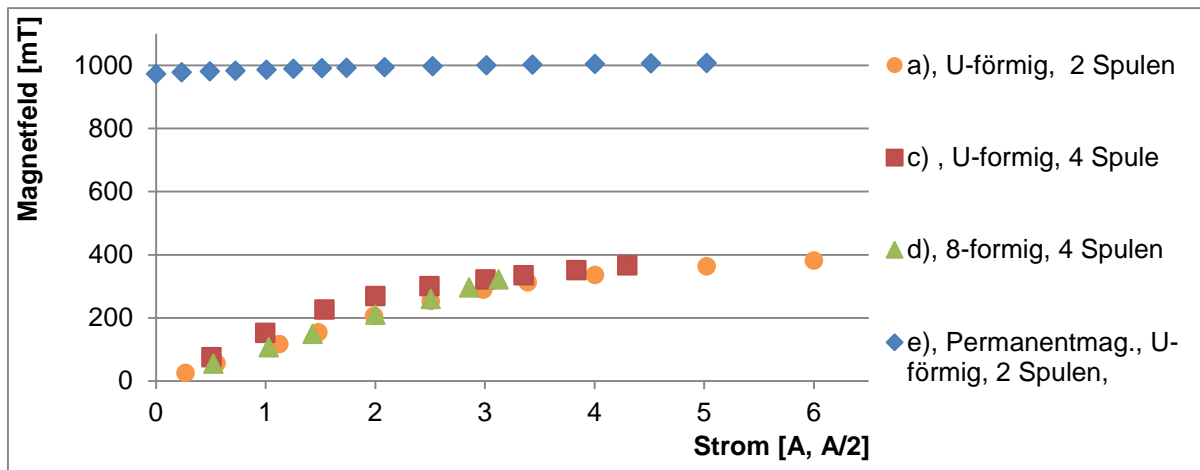


Abbildung 33: Magnetfeld als Funktion des Stroms für verschiedene Magnetanordnungen (Abbildung 30 a-e). Bei den Varianten mit insgesamt 500 Windungen (a und e) wurde der Strom durch 2 geteilt, damit die Resultate vergleichbar sind.

Bei der beschriebenen Messung wurde angenommen, dass die Filterkapazität nur von Durchflussgeschwindigkeit, Teilchenkonzentration und Magnetfeldstärke usw. abhängt und dass der Weg, über den dieser Zustand erreicht wurde, keinen Einfluss hat. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Filterkapazität bei steigender und abnehmender Teilchenkonzentration gemessen. Der Versuch wurde mit einer Teilchenkonzentration von 0.15 mg/ml begonnen. Nachdem das Magnetfeld eingeschaltet wurde, ist die Konzentration auf 0.02 mg/ml gesunken. Danach wurde die Konzentration in mehreren Schritten durch Zugabe von konzentrierter FluidMag –Wasser Lösung auf 1.1 mg/ml erhöht. Schliesslich wurde die Lösung schrittweise verdünnt bis die Teilchenkonzentration wieder den Anfangswert erreichte. Das Magnetfeld und der Durchfluss wurden konstant auf 285 ± 5 mT und 1 ml/s gehalten. Bei jedem Messschritt wurde mindestens 5 Minuten gewartet, bis sich ein stabiler Zustand eingestellt hatte. Die Filterkapazität K wurde aus der gemessenen Teilchenkonzentration C , der Masse der Teilchen im Kreislauf m und dem Volumen des Fluides im gesamten Kreislauf V_{Fluid} berechnet:

$$K = \frac{m - V_{Fluid}C}{V_{Filter}},$$

wobei V_{Filter} das Volumen des Filters bezeichnet.

Die Messung mit steigender und abnehmender Teilchenkonzentration wurde mit doppelter Stahlwollendichte (0.22 g/cm^3) und mit stärkerem Magnetfeld $B = 1\text{T}$ wiederholt. Die Resultate sind in Abbildung 34 dargestellt. Es ist offensichtlich, dass die Eingangs genannte Annahme ungültig ist, da die Filterkapazität bei abnehmender Teilchenkonzentration deutlich höher ausfällt. Man kann daraus schliessen, dass die Filterkapazität von der Vorgeschichte abhängig ist. Die Filterkapazität für 0.44 g Stahlwolle ist nur 10% höher als die Kapazität für 0.22 g Stahl-

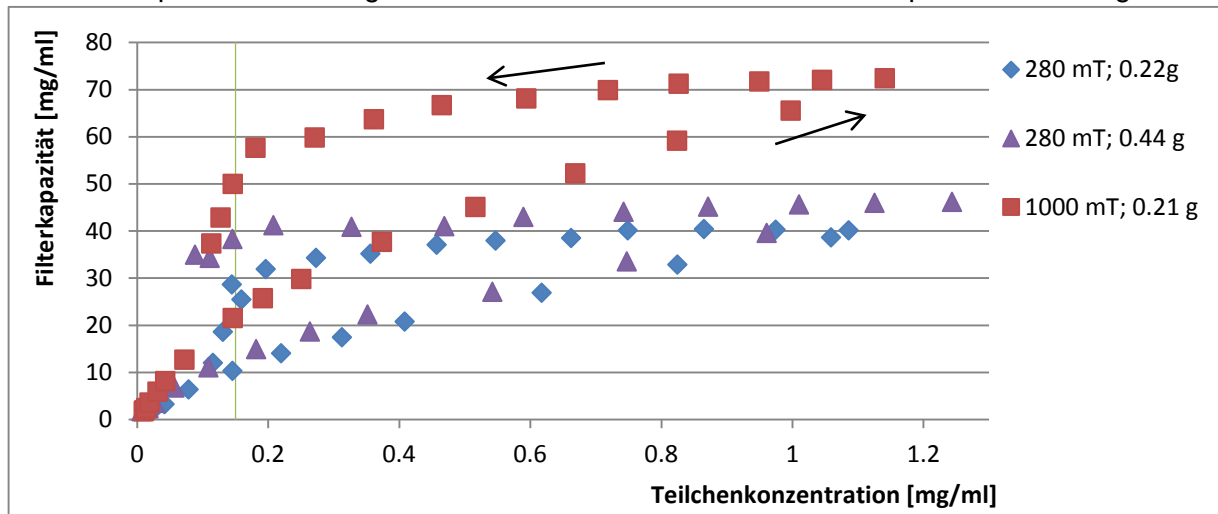


Abbildung 34: Filterkapazität bei steigender und abnehmender Teilchenkonzentration. Um die Konzentration zu erhöhen wurde konzentriertes FluidMag, beziehungsweise, um die Konzentration zu verringern, Wasser zugegeben. Der Durchfluss wurde konstant auf 1 ml/s gehalten. Die Messung wurde mit unterschiedlichen Mengen von Edelstahlwolle und mit unterschiedlichen Magnetfeldstärken durchgeführt. In allen Fällen ist die Filterkapazität bei steigender Konzentration tiefer als bei sinkender Konzentration.

wolle. Für $B = 1000 \text{ mT}$ ist die Kapazität fast doppelt so hoch als mit 280 mT. In beiden Fällen fällt die Filterkapazität bei sinkender Teilchenkonzentration unter 0.2 mg/ml rasch ab.

Weiter wurde die Abhängigkeit der Filterkapazität von der Fluidgeschwindigkeit untersucht. Die Filterkapazität wurde mit steigenden und sinkenden Fluidgeschwindigkeiten bei konstanter Teilchenmenge gemessen. Die Messung wurde mit der höchstmöglichen Fluidgeschwindigkeit von 3.7 cm/s gestartet. Nach 10 Min. war der Filter gesättigt, und die Konzentration konnte gemessen werden. Als Nächstes wurde der Durchfluss reduziert. Der Prozess wurde mehrmals wiederholt bis die minimale Geschwindigkeit von 0.31 cm/s erreicht wurde. Danach wurde der Durchfluss wieder schrittweise bis auf den Anfangswert erhöht.

Als Filtermaterial wurde anstelle der Stahlwolle ein aufgerolltes Edelstahlnetz eingesetzt. Das Netz wird von *Knitmesh Ltd.* produziert und besteht aus 140 μm dickem Draht. Der Filter wurde mit 1 g Netz gebaut, was dieselbe Drahtoberfläche wie 0.15 g Stahlwolle des Typs Extrafein ergibt (Extrafein: 130 cm^2/g , Mittel: 24 cm^2/g , Knitmesh: 19 cm^2/g). Die Messung wurde mit 40ml FluidMag-Lösung mit einer Anfangskonzentration von 2.5 mg/ml und Magnetfeldstärke 1 T durchgeführt.

Teilchenkonzentration und Filterkapazität sind in der Abbildung 35 a und b dargestellt. Die Filterkapazität sinkt mit steigendem Durchfluss. Da die Gesamtmenge der Teilchen während des Versuchs konstant ist, ist die Teilchenkonzentration bei höherer Filterkapazität tiefer. Es wurde kein relevanter Unterschied zwischen der Filterkapazität bei steigendem und sinkendem Durchfluss gemessen. Die Filterkapazität bei 1 ml/s (Konz. 0.2 mg/ml) ist 45 mg/ml, was zwischen den Werten der vorhergehenden Versuche liegt (30-60 mg/ml bei 1T).

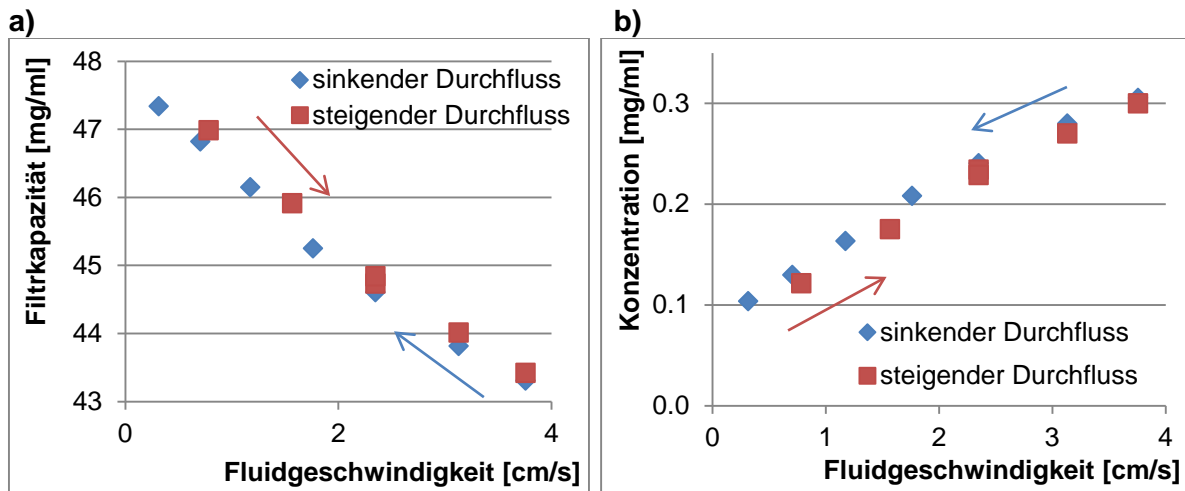


Abbildung 35: Filterkapazität **(a)** und dazugehörige Teilchenkonzentration **(b)** bei steigender und sinkender Fluidgeschwindigkeit. Als Filtermaterial wurde ein aufgerolltes feines Edelstahlnetz angewendet.

Filtertyp:	Masse Filtermaterial: (g)	Filteroberfläche (cm ²)	Menge Fluid (ml)	Fluidgeschw. (cm/s)	Magnetfeld (mT)	Konzentration (mg/ml)	Kapazität (mg/ml)
Stahlwolle, Extrafein (10-30 μm)	0.22	28.6	25	1.76	110	0.38	119.7
				1.76	270	0.17	122.35
	0.282	36.7	98	1.76	110	1.2	90.7
				1.76	270	0.64	118
				1.76	975	0.233	138
106	975	0.165	141				
Stahlwolle, Mittel (70-150 μm)	0.29	7	99	1.76	110	1.54	78
				1.76	270	0.95	107
				1.76	975	0.29	140
Aufgerolltes Stahlblech (240 μm)	4.65	24.8	22	1.76	53	1.59	59
					110	0.51	70
					270	0.17	73.5

Tabelle 2: Zusammenfassung der Resultate zur Messung der Filterkapazität für die Teilchen SiMag mit verschiedenen Filtermaterialtypen

Die Filterkapazität für die Teilchen des Typs SiMag wurde ebenfalls gemessen. Unterschiedliche Filtermaterialien wurden untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Ein Vergleich der erhaltenen Daten ist nur begrenzt möglich, da verschiedene Parameter wie die Filtermasse oder die Filteroberfläche stark unterschiedlich sind. Die höchste Filterkapazität wird mit der feineren Stahlwolle erreicht. Mit der Edelstahlwolle des Typs Mittel ist die Kapazität nur geringfügig kleiner. Mit dem aufgerollten Stahlblech ist die Kapazität ungefähr halb so gross.

3.7 Anwendung an einem Kollektorprototyp

Das Absorberfluid mit magnetischen Teilchen wurde auf einem grösseren Prototyp mit 1.2m² Kollektoroberfläche getestet.

3.7.1 Prototypaufbau

Ein Schema des Prototyps ist in Abbildung 36 dargestellt. Der Aufbau besteht aus einem Glas-kollektor, dem Filter und einem Reservoir. Das Fluid wird mit einer Membranpumpe durch das System gesaugt, damit im ganzen System Unterdruck herrscht. Der Durchfluss kann mittels eines Ventils eingestellt werden. Die Kollektoroberfläche beträgt 1.2 m². Der Kollektor besteht aus zwei Glasscheiben, die mit 1 mm dicken Abstandhaltern separiert sind. Der Rand wurde mit Silikonklebstoff abgedichtet.

Die Glasscheiben werden vom Aussendruck zusammengedrückt, wodurch deren mittlerer Abstand im gefüllten Zustand etwas weniger als 1 mm beträgt. Das Gesamtvolumen im System beträgt ca. 1.1 l.

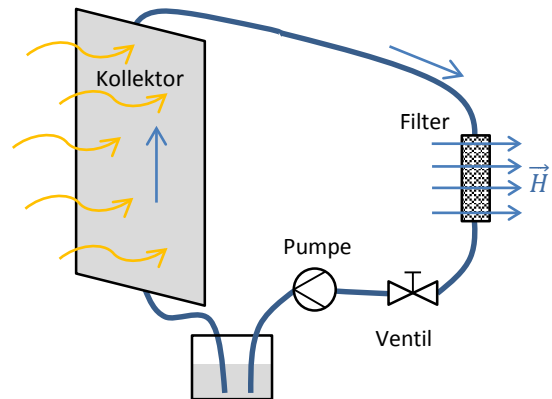


Abbildung 36: Schema des Versuchsprototyps mit 1.2 m² Kollektoroberfläche

3.7.2 Filtervariante 1

Abbildung 37 zeigt eine Skizze des ersten Filterprototyps. Der Filter hat ein Gesamtvolumen von 88 cm³. Davon sind ca. 64 cm³ mit Edeldstahlwolle gefüllt. Beide Enden wurden mit einer Schicht von aufgerolltem ferromagnetischem Edeldstahlnetz gefüllt. Diese Schichten haben eine tiefere Dichte als die Stahlwolle und sollen einer besseren Verteilung des Fluidflusses im Filter dienen. Das Edeldstahlnetz wurde von der Firma KnitMesh Ltd. aus einem 140 µm breiten ferromagnetischen Edeldstahl Draht hergestellt. Das Filtergehäuse ist aus austenitischem Edeldstahlblech (paramagnetisch) gebaut. Es wurde mit Silikonklebstoff zusammengeklebt und abgedichtet. Beide Anschlüsse haben ein Serto 8 Gewinde.

Das Magnetfeld wurde mit zwei zylindrischen Neodym Permanentmagneten erzeugt. Die Magnete haben einen Durchmesser von 45 mm und eine Höhe von 30 mm. Der Abstand zwischen den Polen beträgt 44 mm. Die gemessene Magnetfeldstärke in der axialen und radialen Richtung ist in Abbildung 38 dargestellt. Sie beträgt in der Mitte ca. 350 mT. In axialer Richtung ist die Magnetfeldstärke am Rand maximal (600 mT). In der radialen Richtung nimmt sie mit dem Abstand vom Zentrum ab (200 mT in 20 mm Abstand).

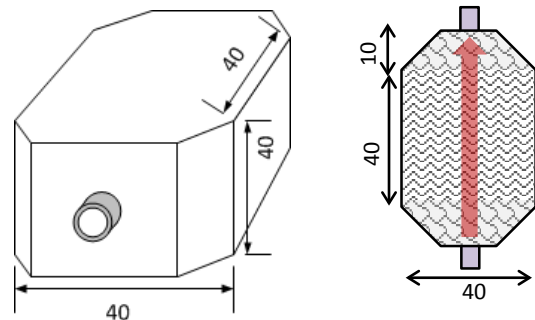


Abbildung 37: Skizze des Filtermodells Nr. 1. Die Masse sind in mm angegeben. Das Bild rechts zeigt die Füllung mit Edeldstahlwolle (in der Mitte) und Edeldstahlnetz (am Rand).

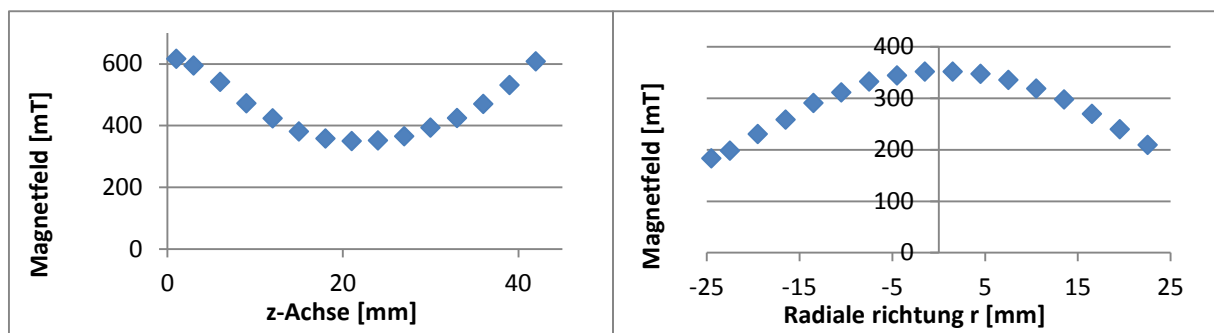


Abbildung 38: Magnetfeldstärke in der radialen und axialen Richtung.

3.7.3 Filtervariante 2 – Schaltbares Filter

Wenn die Teilchen aus dem Fluid gefiltert werden, sollte die Fluidgeschwindigkeit im Filter tief sein, damit die eingefangenen Teilchen nicht wieder weggespült werden und die resultierende Filterkapazität hoch ist. Umgekehrt muss die Fluidgeschwindigkeit im Filter hoch sein, wenn der Filter gespült werden soll.

Eine Möglichkeit, um bei konstantem Durchsatz unterschiedliche Fluidgeschwindigkeiten im Filter zu erzeugen, ist, den Filter in zwei Richtungen mit verschiedenen Querschnittsflächen durchfließen zu lassen. Da die Fluidgeschwindigkeit $v_{Fluid} = \frac{\text{Durchfluss}}{\text{Querschnittsfläche}} = \frac{\Phi}{A}$ ist, gilt für zwei unterschiedliche Querschnittsflächen bei konstantem Durchfluss $\frac{v_1}{v_2} = \frac{A_2}{A_1}$.

Verschiedene Konstruktionsvarianten wurden geprüft, bevor man sich für den unten beschriebenen Prototyp entschied.

Der Filteraufbau ist in Abbildung 39 und Abbildung 40 dargestellt. Die Filtervorrichtung besteht aus zwei coaxialen Rohren mit Bohrungen im Mantel. Durch Drehen des Innenrohrs um 90° kann zwischen der Position „Filtern“ mit geringerer Fluidgeschwindigkeit (Abbildung 40a) und der Position „Durchspülen“ mit höherer Fluidgeschwindigkeit (Abbildung 40b) geschaltet werden. Einfachheitshalber wird die Einstellung mit geringerer Fluidgeschwindigkeit mit **A** und diejenige mit höherer Fluidgeschwindigkeit mit **B** bezeichnet. Das Aussenrohr hat zwei gegenüberliegende Reihen von 12 Löchern parallel zur Länge. Das Innenrohr hat ebenfalls zwei Reihen von Löchern, hat aber an beiden Enden ein um 90° verstelltes Loch (Abbildung 39b). Das Innenrohr ist mit Stahlwolle gefüllt. Das Volumen der Stahlwolle ist 62.5 cm³, die Masse 6.1 g. An der Seite des Aussenrohrs, parallel zu den Lochreihen, sind zwei rechteckige Sammelkanäle angebracht. Die Kanäle bestehen aus einem gebogenen Blech, welches mit Hartlot am Rohr befestigt ist. An den gegenüberliegenden Enden wurden Anschlüsse befestigt. Beide Rohre sind an einem Ende verschlossen. Alle Teile sind aus Messing gefertigt. Zum Abdichten wurde Hartlot benützt. Um den Spalt zwischen den Röhren abzudichten wurde ein O-Ring eingesetzt (Innendurchmesser 22.2 mm, Schnurstärke 3mm). Für die O-Ring-Dichtung wurde eine Nut im Innenrohr ausgedreht. Alle Masse sind in Abbildung 40a in Millimetern angegeben.

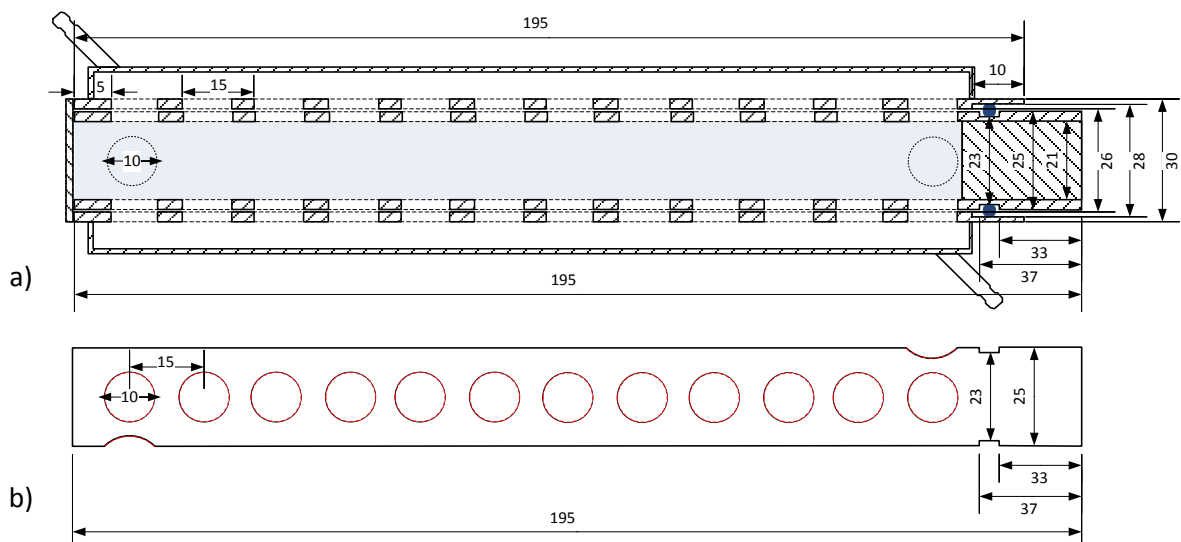


Abbildung 39: a) Plan der Filtervorrichtung mit allen Massen. b) Skizze des Innenrohrs. Zu beachten sind die beiden um 90° verstellten Löcher.

Wenn die Lochreihen von Aussen- und Innenrohr über einander liegen, fließt das Fluid senkrecht zur Zylinderachse durch die Stahlwolle (Abbildung 40a). Die Fluidgeschwindigkeit

ist somit gering und die Filterkapazität ist höher. Wird das Innenrohr um 90° gedreht, kann das Fluid nur durch das erste Loch der vorderen Reihe im Innerrohr eintreten und durch das letzte Loch der gegenüberliegenden Reihe austreten. Deswegen fließt das Fluid mit erhöhter Geschwindigkeit parallel zur Rohrachse (Abbildung 40b). Die Stahlwolle wird in dieser Weise effizienter durchgespült. Beim Spülen sollte das Innenrohr so gedreht werden, dass das Fluid auch durch die Sammelkanäle fließt, damit es keine Stagnationszonen gibt.

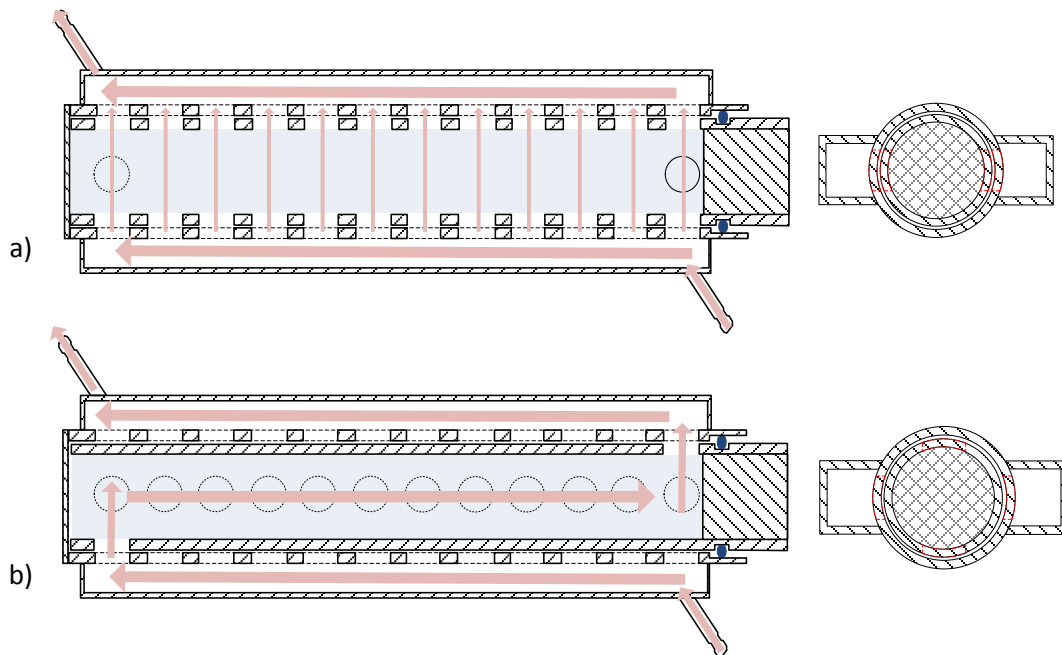


Abbildung 40 a) Schema des Filters in der Position „Filtern“- von oben und von vorne gesehen. Das Fluid durchfließt die Stahlwolle senkrecht zur Zylinderachse. b) Filter in der Position „Durchspülen“- Das Fluid durchfließt die Stahlwolle parallel zur Zylinderachse.

Um das nötige Magnetfeld zu erzeugen, wurde ein Hufeisenmagnet mit 6 Neodym Permanentmagneten gebaut. Die Permanentmagnete sind 15x30x60 mm gross. Der Abstand zwischen den Polen beträgt 31 mm. Die anderen Masse sind in Abbildung 41 gegeben.

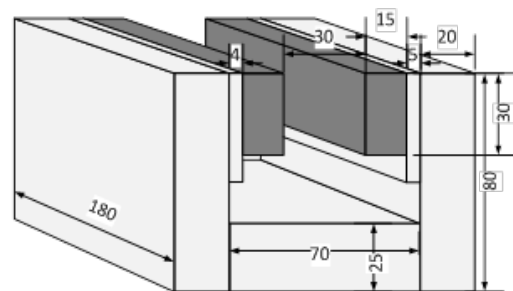


Abbildung 41: Hufeisenmagnet mit Neodym Permanentmagneten (Dunkel) und Magnetfeldleiter aus Eisen.

3.7.4 Abtrennversuche mit Filtervarianten 1 und 2

Das System wurde mit 1.2 l SiMag-Wasser Dispersion gefüllt. Die gemessene² Anfangskonzentration betrug 5.6 mg/ml

Die Resultate des Versuches sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Der Filterprozess ist in der untenstehenden Bildserie abgebildet (Abbildung 42 a-h). Es war nicht möglich, das Fluid

² Bemerkung: Die Teilchenkonzentration wird aus dem Transmissionswert für Licht (ca. 930 nm) bestimmt. Wenn die Teilchen Aggregate bilden und die Absorption abnimmt, entspricht der gemessene Wert nicht mehr der realen Konzentration, da bei grösseren Teilchen die Absorption bei gleicher Konzentration kleiner ist.

stärker einzufärben, da keine genügend grosse Menge an Teilchen zur Verfügung stand. Nachdem der Filter (erste Variante) in das Magnetfeld gesetzt wurde, ist die Teilchenkonzentration innerhalb von 7 Min. auf ein Minimum von 0.03 g/l gesunken (a-d). Mit dieser Konzentration werden vom Kollektor weniger als 10% der Sonnenstrahlung absorbiert. Die Filterkapazität beträgt in diesem Fall 105 g/l.

Der Filter wurde aus dem Magnetfeld genommen und entmagnetisiert, so dass die Teilchen wieder im Wasser dispergiert (e-h) wurden. Die so erreichte Teilchenkonzentration war jedoch tiefer als die Anfangskonzentration (Vergleich Bilder a und h). Erst nachdem der Filter mit einem höheren Durchfluss gespült wurde, stieg die Teilchenkonzentration wieder auf 5.6 g/l an.

Das Vorgehen wurde mehrmals erfolgreich wiederholt. Es wurde festgestellt, dass es bei der Durchspülung des Filters hilfreich ist, auf den Filter zu klopfen, um die Teilchenreste im Filter zu reduzieren. Die beim Klopfen entstehenden Vibrationen führen offenbar zu einer besseren Ablösung der Teilchen von den Stahldrähten. Zudem wurde festgestellt, dass sich die Lichtabsorption nach wiederholten Zyklen verringert. Dies ist wohl auf eine vermehrte Bildung von Aggregaten zurückzuführen. Im Weiteren wurde festgestellt, dass sich im Verlaufe der Zeit ein Teil der Partikel absetzt. So hat sich etwa am Boden des Kollektors, auch bei permanent eingeschalteter Pumpe, ein Teilchensatz gebildet.

Ein Versuch zur Abtrennung der Teilchen wurde auch mit der zweiten Filtervariante durchgeführt. Die Teilchenkonzentration, die Filterkapazität und die Reste im Filter zu den verschiedenen Zeitpunkten sind in Tabelle 3 dargestellt. Das Fluid wurde zuerst mit dem Filter in Position A gefiltert, und später, ohne den Filter zu Spülen, wurde er auf Position B gesetzt.

Es wurde kein Unterschied der Filterkapazität zwischen Position A und B festgestellt. Beim Spülen in Position B sind die Reste jedoch deutlich tiefer als beim Spülen in Position A. Die Teilchenreste im Filter konnten mittels durch Klopfen erzeugter Vibrationen zusätzlich gesenkt werden



Abbildung 42: (a-d) Bilder des Kollektors während des Filterprozesses. Der Kollektor wird von unten nach oben durchströmt. (e-h) Bilder des Kollektors während dem Durchspülen des Filters.

	Position Filter	Teilchenkonzentration (g/l)	Filterkapazität (g/l)	Reste im Filter (g/l)
Erste Filtervariante:				
Ausgangssituation	-	5.6	-	-
Gefiltert	-	0.03	104.5	-
Gespült	-	4.6	-	19
Auf Filter geklopft	-	5.4	-	3.5
Zweite Filtervariante:				
Ausgangssituation	-	5.37	-	-
Filtern:				
Filtern in Position A	A	0.07	101.7	-
Filtern in Position B	B	0.04	102.2	-
Spülen:				
Spülen in Position A	A	4.56	-	15.5
Spülen in Position B	B	4.89	-	9.2
Auf Filter geklopft	B	5.13	-	4.6

Tabelle 3: Teilchenkonzentration, Filterkapazität und Reste im Filter während der verschiedenen Stadien des Teilchentrennungsprozesses.

3.7.5 Filtervariante 3 – kontinuierlich arbeitendes Filter

Bei grösseren Systemen muss eine grössere Fluidmenge gefiltert werden. Der einfachste Ansatz dafür wäre, den Filter und damit die Filterkapazität mit der Systemgrösse zu skalieren. Die Skalierung des Filters und der Magnete in Funktion der Systemgrösse wäre in der Realität jedoch sehr aufwändig. Ein alternativer Ansatz besteht darin, den Filterprozess so zu konzipieren, dass dabei die absorbierenden Partikel aus dem Kollektorkreislauf herausgefiltert und in einen geschlossenen Spülkreislauf abgegeben werden. Zur erneuten Beimischung der Partikel in den Kollektorkreislauf, wird entweder der Vorgang umgekehrt, d.h. die Partikel werden aus dem Spülkreislauf herausgefiltert und im Kollektorkreislauf abgegeben, oder es werden die beiden Kreisläufe gemischt. Bei diesem Ansatz könnte derselbe Filter für verschiedene Systemgrössen eingesetzt werden, während nur der Spülkreislauf skaliert werden müsste. Die maximale Teilchenkonzentration im Spülkreislauf entspricht der maximalen Filterkapazität.

Für ein solches System, in welchem der Filter die Partikel von einem Kreislauf in den anderen transferiert, sind die ersten beiden Filtervarianten nur bedingt geeignet. Sie können nicht kontinuierlich, sondern nur durch Zyklen betrieben werden. Der Filter müsste jeweils bis zur Sättigung in den Kollektorkreislauf eingebunden sein und anschliessend, durch eine hydraulische Umschaltung, zum Entleeren in den Spülkreislauf eingebunden werden. Diese zwei Vorgänge müssten dann abwechselungsweise durchgeführt werden, bis die Partikelkonzentration im Kollektorkreislauf genügend abgesenkt ist. Eine weitere Schwierigkeit bei diesem Ansatz besteht darin, dass sich der Filterbereich während dem Spülvorgang nicht im Magnetfeld befinden sollte, was ein Ein-/Aus-switchen des Magnetfeldes bzw. die Verschiebung der Permanentmagneten erfordern würde.

Aus diesen Gründen wurde in einem nächsten Schritt ein kontinuierlich arbeitendes Filter entwickelt und getestet, welches detailliert im vertraulichen Teil dieses Berichtes dargestellt ist.

3.7.6 Systemaufbau und Abtrennversuche mit Filtervariante 3

Um die Funktionsweise des neuen Filters zu testen, wurde im Labor ein System aufgebaut, bestehend aus folgenden Komponenten:

- K Ganzglasabsorber bzw. Kollektor
- P_K Kollektorkreispumpe
- V Dreiwegeventil
- G_K Ausgleichsgefäss Kollektorkreis
- F_i kontinuierlich arbeitendes Filter
- P_{F_i} Filterkreispumpe
- G_{F_i} Ausgleichsgefäss Filterkreis = Vorratsbehälter für konzentriertes Absorberfluid

Als Absorberfluid wurde Wasser mit PEG beschichteten Magnetitteilchen mit einer Konzentration von etwa 3.3 g/l verwendet. Die Teilchen wurden nach dem in Abschnitt 3.5 beschriebenen Vorgehen (ohne Stickstoffatmosphäre) synthetisiert. Die Füllmenge im „Kollektorkreis“, im Wesentlichen durch die Volumina in K und in G_K gegeben, liegt bei knapp 2 l, die Füllmenge im „Filterkreis“, im Wesentlichen durch das Volumen in G_{F_i} gegeben, liegt bei gut 1 l. Um den Einfluss von durch Systemkomponenten erzeugten Magnetfeldern auf das Absorberfluid zu minimieren, wurden ausschliesslich Membranpumpen verwendet und das Dreiwegeventil V durch ein T-Stück mit einer Schlauchklemme realisiert.

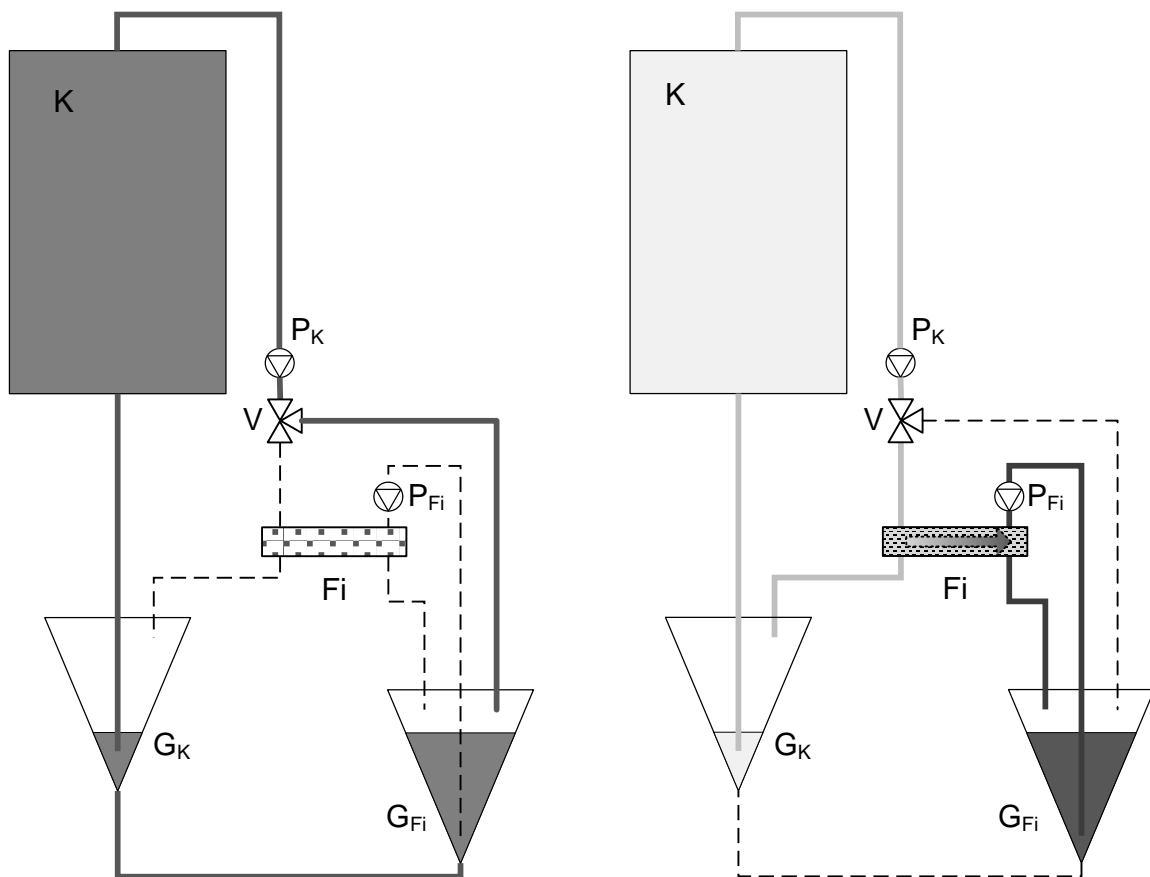


Abbildung 43: System in Betrieb (links) und ausser Betrieb in Stagnationsschutz (rechts).

Im Normalbetrieb, wenn also der Kollektor Wärme liefern soll, ist nur die Kollektorkreispumpe P_K in Betrieb, und die gesamte homogen durchmischte Fluidmenge ist via der beiden Ausgleichsgefässe G_{F_i} und G_K sowie dem Kollektor K im Umlauf (siehe Abbildung 43 (links)). Das Filter F_i sowie die Filterpumpe P_{F_i} sind ausser Betrieb.

Soll der Kollektor (trotz Sonneneinstrahlung) keine Wärme mehr liefern, wird das Dreiwegeventil V um- und das Revolverfilter F_i mit Filterpumpe P_{F_i} eingeschaltet. Dadurch bilden sich

zwei, nur über das Filter F_i verbundene, Kreisläufe (siehe Abbildung 43 (rechts)). Aus dem Kollektorkreis $K-P_K-V-F_i-G_K$ entnimmt das Filter nun absorbierende Magnetitpartikel und gibt diese kontinuierlich an den Filterkreis $P_{F_i}-F_i-G_{F_i}$ ab, bis in diesem eine Partikelkonzentration erreicht wird, welche der maximalen Filterdichte entspricht. Nun ist im Kollektorkreis die minimale Partikelkonzentration erreicht, so dass das Absorptionsvermögen im Absorber klein genug ist, um den Kollektor vor Übertemperatur zu schützen und das gesamte System (d.h. beide Pumpen sowie das Filterrad) kann abgeschaltet werden.

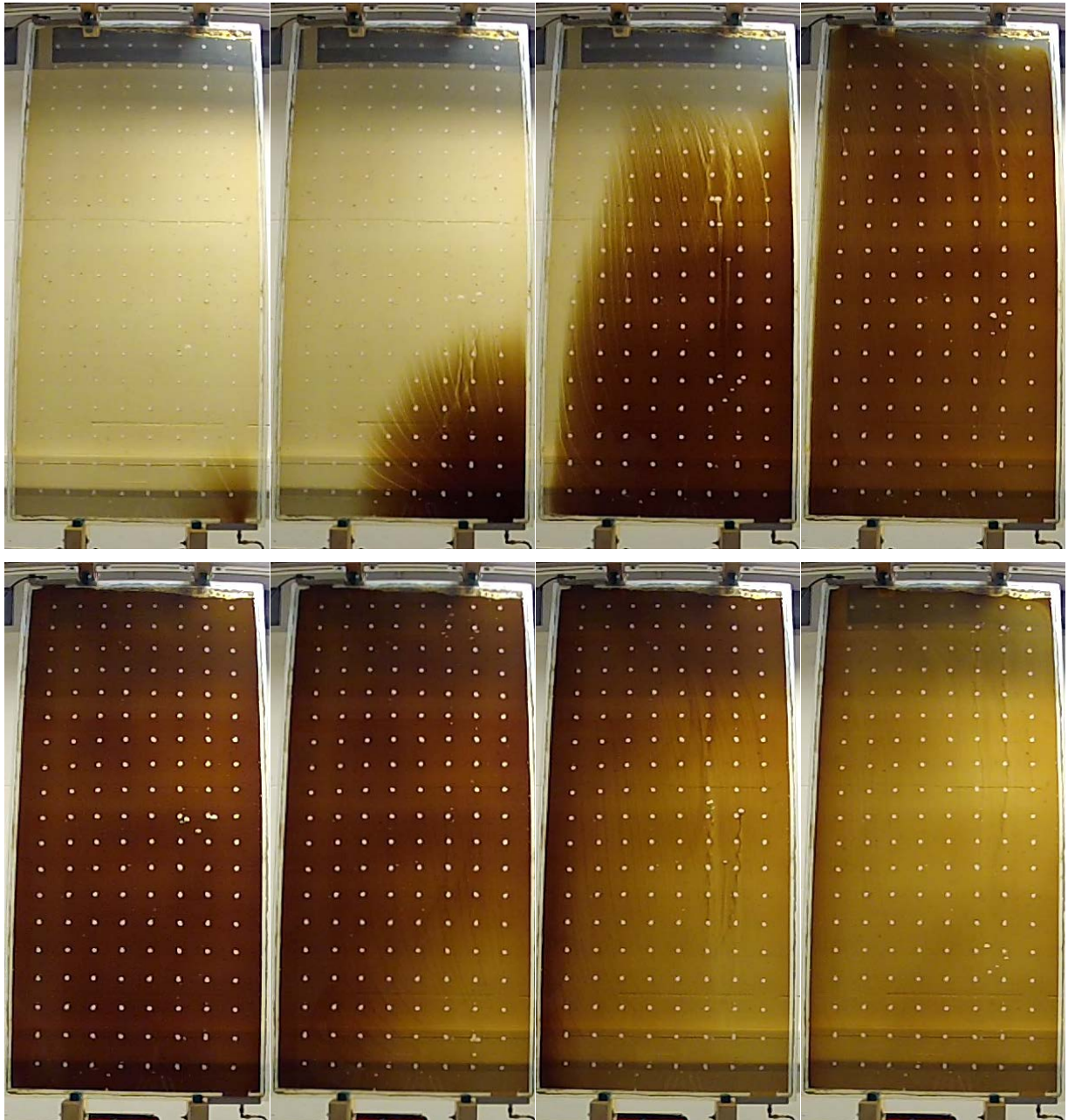


Abbildung 44: Erscheinungsbild des Absorbers beim Umschaltvorgang von: transparent auf absorbierend nach 1 s, 12 s, 27 s, und 40 s (von l.n.r. oben) und von absorbierend auf transparent nach 1 s, 20 s, 40 s und 80 s (von l.n.r., unten).

Die Umschaltvorgänge sind in den Bilderfolgen in Abbildung 44 illustriert. Das Bild oben links zeigt den Absorber nach dem ersten Umschaltvorgang von „absorbierend“ nach „transparent“ direkt nach Inbetriebnahme des Systems. Die hohe Transparenz belegt, dass das Filter sehr effizient gearbeitet hat. Nun beginnt der Umschaltvorgang auf „absorbierend“, zu erkennen am beginnenden Einströmen des aufkonzentrierten Absorberfluids in der rechten unter-

ren Ecke. Bereits nach 40 Sekunden (Bild oben rechts) ist der Umschaltvorgang abgeschlossen. Es ist gut zu erkennen, dass das Absorberfluid in den Zwischenzuständen dunkler ist als am Ende. Dies liegt daran, dass zunächst das konzentrierte Fluid aus dem Ausgleichgefäß G_{Fi} via G_K in den Absorber strömt und erst mit der Zeit eine Durchmischung (und damit Verdünnung) mit dem vormals gefilterten Fluid stattfindet.

Um diesen unerwünschten Effekt zu vermeiden sollten die beiden Kreisläufe (Kollektorkreis und Filterkreis, siehe auch Abbildung 43 rechts) nicht mehr vermischt werden. Das Dreiwegeventil V und die gestrichelt gezeichneten Leitungen würden entfallen, so dass beide Kreise nur noch über das Filter in Verbindung stehen. Um die Wirkrichtung dieses Filters umschalten zu können, müsste dieses dann mit zwei 4/2-Wegeventilen eingebunden werden. Um die Betriebszustände zu wechseln, würden dann nur noch die Partikel von dem einen Kreislauf in den anderen „verschoben“ werden. Somit wäre ein Kreis immer transparent während der andere absorbierend ist.

Die untere Bilderreihe in Abbildung 44 zeigt (von links nach rechts) den Umschaltvorgang von „absorbierend“ nach „transparent“. Dieser ist nach ca. 80 Sekunden abgeschlossen. Es fällt auf, dass der sehr transparente Zustand, wie dieser nach dem ersten Filtervorgang nach Inbetriebnahme des Systems vorlag (Abbildung 44 oben links), nicht mehr erreicht wurde. Dazu muss gesagt werden, dass zwischen der oberen und der unteren Bildersequenz mehrere Umschaltzyklen gelegen haben. Dabei wurde festgestellt, dass das aufkonzentrierte Fluid immer weniger absorbierend erschien, woraufhin durch Zugabe von mit Magnetit angereichertem Fluid die Konzentration im System weiter erhöht wurde. Als Ursache für das offensichtliche „Verschwinden“ der Magnetitteilchen wurde das Filter ausgemacht. Magnetitpartikel haben sich nicht nur in Ecken und Kanten des Filtergehäuses angesammelt, sondern wurden auch nicht mehr vollständig aus den eigentlichen Filterelementen ausgespült. Dies ist auch der Grund für die abnehmende Filterwirkung, so dass der „transparente“ Zustand immer weniger transparent und der „absorbierende“ Zustand immer weniger dunkel erschien.

3.7.7 Schlussfolgerungen

Positive Ergebnisse:

- Filtern eines grossen Fluidvolumens ist möglich
- Die Filterkapazität ist auch mit einem grösseren Filter sehr hoch (~ 100 g/l)
- Kurze Dauer des Filterprozess (wenige Minuten, durchflussabhängig)
- Die Reste im Filter können durch Änderung der Flussrichtung verringert werden
- Möglichkeit, durch Vibrationen die Rückstände im Filter zu verringern

Negative Ergebnisse:

- Mit der Zeit abnehmende Absorption der Sonnenstrahlung aufgrund von Agglomeration der Teilchen (und eventuell durch Oxidation von Magnetit zu Maghemit) im Fluid
- Sedimentation der Teilchen

Für eine mögliche Anwendung sollten kleinere und stabilere Teilchen eingesetzt werden. Die abnehmende Filterkapazität durch Anreicherung von Teilchen im Filter sollte mit einem verbesserten Filtermechanismus kompensiert werden.

4 Schlussfolgerung

Die erzielten Ergebnisse können wie folgt beurteilt werden:

- **Verbindung der Glasscheiben:**

Mit dem derzeitigen Wissensstand scheint eine Verbindung der Glasscheiben zu einem vollflächig durchströmten Absorber mittels Polymeren eher nicht in Frage zu kommen. Sämtliche evaluierten Klebstoffe als auch das auf Kautschuk basierende EVA von LanXess sind nicht langzeitstabil gegenüber Wasser bzw. Wasser-Glykol Gemischen. EPDM wäre zwar prinzipiell beständig, aber bislang wurde keine ausreichende Adhäsion auf Glas erreicht.

Die untersuchten Metallote hätten ebenfalls den Vorteil der niedrigen Verarbeitungstemperatur, so dass die Eigenschaften von ESG beim Lötvorgang erhalten bleiben. Allerdings sind die Lote relativ teuer. Aufgrund des zum Glas sehr unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten kann damit kein Scheibenabstand von etwa 1mm realisiert werden. Es wäre zu überlegen, ob die Verbindung der beiden Glasscheiben durch eine aufgelötete Metallfolie zu bewerkstelligen wäre.

Die Versuche mit Glaslot sind noch nicht abgeschlossen. Momentan realistisch sind Prozesstemperaturen um 500°C, was die Verwendung von ESG praktisch ausschliesst. Erste Beständigkeitsuntersuchungen an Loten für Prozesstemperaturen unter 400°C wurden begonnen.
- **Absorbierendes Fluid mit Schaltmechanismus:**

Als effektivste Technik erwies sich die Anwendung von superparamagnetischen Magnetit-Nanoteilchen, die durch ein Hochgradient-Magnetfeld vom Fluid abgetrennt werden können. Die Magnetitteilchen erzielen eine hohe Absorption über das gesamte Solarspektrum. Die Abtrennung der Teilchen ist relativ effizient. Die Teilchenkonzentration kann so weit verringert werden, dass nur noch 10%-20 % der Sonnenstrahlung absorbiert werden. Die im Handel erhältlichen wässrigen Dispersionen von Magnetitteilchen sind sehr teuer (500 CHF/g). Es ist jedoch ohne grossen Aufwand möglich, die Teilchen selber zu synthetisieren. Die Materialkosten liegen dann bei < 1 CHF/g. Die Abtrennung der Teilchen wurde an einem Kollektorprototyp mit 1.2 m² Bruttofläche und 1.2 l Fluidvolumen erfolgreich angewandt.
- **Durchströmung und Druckverlust am Kollektor:**

Es stellte sich heraus, dass der Druckverlust im Kollektor durch konstruktive Massnahmen deutlich verringert werden könnte. Der Druckverlust bei 1 mm Abstand zwischen den Glasscheiben ist jedoch zu hoch um eine passive Durchströmung (Thermosiphon) des Kollektors zu ermöglichen. Eine weitere Verringerung des Abstands auf 0.5 mm ist nicht möglich, da der Kollektor in diesem Fall durch die hohen Druckverluste (0.5 bar mit 30 l/h) zu stark mechanisch belastet wird.

Aufbauend auf die bisherigen Untersuchungen sollen folgende weitere Entwicklungsschritte unternommen werden:

- **Verbindung der Glasscheiben:**

In Zusammenarbeit mit Herstellern von Glasloten wird weiter an einer Lösung für den Glas/Glas Verbund gearbeitet. Konkret sollen Lotversuche mit niedrigschmelzenden Glasloten durchgeführt werden sowie mehrere grosse Muster (0.6 m²) mit hochschmelzendem Lot angefertigt werden.

- **Absorbierendes Fluid:**
Die grösste Herausforderung ist die benötigte Stabilität der Dispersion über lange Zeit, bei hohen Temperaturen und nach vielen Schaltzyklen. Deshalb muss der Herstellungsprozess weiter optimiert und der Einfluss verschiedener Beschichtungen der Partikel untersucht werden.
- **Magnetische Abtrennung der Partikel:**
Das Prinzip des HGMS Filters mit kontinuierlicher Abtrennung der Nanopartikel aus dem Fluid hat sich prinzipiell bewährt. Das Filterdesign muss aber überarbeitet werden, um eine Ablagerung in den Ecken und Kanten zu vermeiden. Der Spülvorgang, durch welchen die Partikel aus den Filterzellen gewaschen werden, bedarf der Optimierung.
- **Verbesserungen im Aufbau des Kollektors**
Anzahl und Verteilung der Abstandhalter sollen so geändert werden, dass eine gleichmässige Dicke der Fluidschicht gewährleistet ist.

Referenzen

- [1] I. D. Morrison und S. Ross, Colloidal suspensions: Suspensions, Emulsions and Foams, New York: John Wiley and Sons, Inc., 2002.
- [2] E. A. Perry und A. Weissberger, Separation and purification, New York: Wiley, 1978.
- [3] W. Mächtler und L. Böger, Analytical ultracentrifugation of polymers and nanoparticles, Berlin: Springer, 2006.
- [4] M. Franzreb, «Magnettechnologie in der Verfahrenstechnik wässriger Medien,» Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2003.
- [5] G. D. e. a. Moeser, «High-Gradient Magnetic Separation of Coated,» *AIChE Journal*, Bd. 50, Nr. 11, pp. 2835-2848, 2004.
- [6] R. Massart, «Preparation of Aqueous Magnetic Liquids,» *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, Bd. 17, Nr. 2, pp. 1247-1248, 1981.
- [7] S. Garcia-Jimeno und J. Estelrich, «Ferrofluid based on polyethylene glycol-coated iron oxide nanoparticles: characterisation and properties,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Bd. 420, pp. 74-81, 2013.
- [8] M. Chastellain, A. Petri und H. Hofman, «Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated,» *Journal of Colloid and Interface Science*, Bd. 278, pp. 353-360, 2004.
- [9] J. Tang, M. Matt, K. Bosnick und L. Brus, «Magnetite Fe₃O₄ Nanocrystals: Spectroscopic Observation of Aqueous Oxidation Kinetics,» *Journal Physical Chemie B*, Bd. 107, Nr. 30, pp. 7501-7506, 2003.