

Zeoliet

vochtbuffering met behulp van hygroscopische materialen

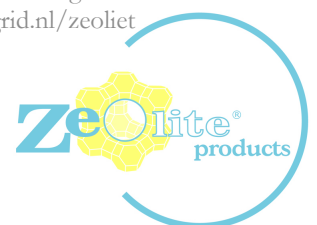
Deel 1 : toepassingsmogelijkheden van zeoliet in de bouw

R.H.J. Looman
faculteit Civiele Techniek
sectie Gebouwen en Bouwtechniek
Technische Universiteit Delft



R.H.J. Looman
Paulus Buijsstraat 83
2613 HM Delft

r.h.j.looman@universalgrid.nl
www.universalgrid.nl/zeolite



www.zeolite-products.com

Afstudeercommissie

Prof.ir. J.J.M. Cauberg
TU Delft, faculteit Civiele Techniek

Dr. J.C. Jansen
TU Delft, faculteit Technische Natuurwetenschappen

Ir. A.C. Van der Linden
TU Delft, faculteit Civiele Techniek

Dr. ir. W.H. Van der Spoel
TU Delft, faculteit Civiele Techniek





Voorwoord

Dit verslag is het resultaat van de verkenning, in het kader van mijn afstudeeronderzoek, naar de toepassingsmogelijkheden van zeoliet in de civiele wereld, met bouwfysica in het bijzonder. Mijn wens is om te kijken naar een innovatieve ontwikkeling in de wereld van de bouwfysica.

De aanleiding voor dit onderzoek wordt gevormd door de toepassing van zeoliet als medium voor warmte opslag in een zogenaamd 'zero-energy' ontwerp van een nieuwe 'ferry terminal' in de haven van Liverpool, Engeland. Dit ontwerp is tot stand gekomen door de samenwerking van het Delftse architectenbureau opMAAT en het Duitse bouwfysisch adviesbureau Transsolar.

Dit verslag is het resultaat van een grotendeels op de literatuur gebaseerd onderzoek naar de achtergrond, de eigenschappen, huidige ontwikkelingen en de toepassingsmogelijkheden van zeoliet. De nadruk ligt op de toepassing van zeoliet met betrekking tot de bouwfysica. Meer specifiek moet hierbij gedacht worden aan doeleinden met betrekking tot verwarming, koeling en de opslag van energie / warmte. Omdat de ontwikkeling van zeoliet mijn inziens niet los gezien kan worden van huidige ontwikkelingen onder de term duurzaamheid, kijk ik bewust vanuit een duurzaam perspectief.

Remco Looman
Delft, april 2004

Samenvatting

Zeolieten vormen een groep poreuze mineralen met een zeer geordende atoomstructuur zodat er regelmatig met elkaar verbonden holle ruimten ontstaan. Al sinds halverwege de 18^e eeuw staat het materiaal in toenemende mate in de belangstelling van wetenschappers. Deze belangstelling is voornamelijk toe te schrijven aan een aantal goed ontwikkelde eigenschappen van zeoliet. Namelijk adsorptie, ionenuitwisseling, moleculaire zeef en katalysator. Onderzoek heeft zich in de beginjaren toegespitst op het vergroten van de kennis omtrent zeolieten en haar eigenschappen en op de ontwikkeling van beter presterende kunstmatige varianten.

Er is in de loop van de jaren zoveel vooruitgang geboekt bij de ontwikkeling van zeolieten dat dit er toe geleid heeft dat de fundamentele basis van verschillende zeolieten (de chemische samenstelling en de structuur) vrijwel volledig in kaart gebracht zijn. De mogelijkheden van het materiaal en deze fundamentele kennis maken zeoliet tot een materiaal dat enorme ontwikkelingen in de industrie mogelijk gemaakt heeft en nog steeds mogelijk maakt.

Het grootste commerciële nut van zeolieten is heden ten dage grotendeels terug te vinden in de chemische industrie. Maar op een kleinschaliger gebied vinden onschadelijke zeolieten ook een duurzame toepassing bij de verwerking van nucleair afval of bij het gebruik in waterzuiveringsinstallaties.

De goed ontwikkelde eigenschap van de omgekeerde hydratatie van zeoliet vormt de basis van onderzoek binnen de bouwfysica. Het uitnuttigen van een thermochemische reactie, waarbij de warmte die wordt opgeslagen bij het scheiden van water(damp) en zeoliet weer vrijkomt bij het samenvoegen van beide stoffen, is het onderwerp van grootschalige onderzoek naar het gebruik van zeoliet voor warmte-opslag en voor verwarming- en koeldoeleinden.

De 'andere kant' van het thermochemisch proces, water opname en afgifte, wordt in onderzoek nauwelijks als uitgangspunt gebruikt. Deze ontwikkeling is te verklaren uit het feit dat het comfort van een mens in een gebouw sterker bepaald wordt door de temperatuur dan door andere factoren zoals bijvoorbeeld de vochtigheid van de lucht.

Toch is vocht wel een belangrijke veroorzaker van problemen in een binnenmilieu. Maatregelen die nu getroffen worden om deze problemen het hoofd te bieden zijn niet altijd even effectief of hebben nadelige consequenties. Het kunnen opnemen en afstaan van vocht door poreuze materialen, zoals bijvoorbeeld zeolieten, zou een positieve rol kunnen spelen bij het controleren van het vochtgehalte in een gebouw en alle daarmee gerelateerde problemen.

Inhoudsopgave

Voorwoord	i
Samenvatting	ii
Inhoudsopgave	iii
1 Inleiding	1
2 Zeoliet	2
2.1 Ontdekking en ontwikkeling.....	2
2.2 Structuur en chemische samenstelling.....	3
2.3 Eigenschappen en toepassingen.....	4
2.3.1 Inleiding.....	4
2.3.2 Eigenschappen en toepassingen van zeoliet.....	4
2.3.3 Innovatieve ontwikkelingen.....	6
2.4 Soorten zeolieten.....	7
2.4.1 Inleiding.....	7
2.4.2 Natuurlijke zeolieten.....	7
2.4.3 Kunstmatige zeolieten.....	8
2.4.4 Natuurlijke versus kunstmatige zeolieten.....	9
2.4.5 Verschijningsvormen van zeoliet.....	10
2.5 Duurzaamheid.....	10
2.6 Prijsvorming.....	10
3 Omgekeerde hydratatie	12
3.1 Inleiding.....	12
3.2 Warmteopslag.....	13
3.2.1 Lage temperatuur systemen.....	13
3.2.2 Soorten warmteopslag.....	14
3.2.3 Thermochemische systemen voor warmteopslag.....	15
3.3 Water-zeoliet adsorptie.....	15
3.4 Toepassingen van een thermochemisch systeem.....	16
3.4.1 Verwarming.....	16
3.4.2 Koeling.....	17
3.5 Experimenteel onderzoek.....	20
3.5.1 Verwarming en koeling van een school in München.....	20
3.5.2 Koelkast op zonne-energie.....	22
4 Aanzet vervolgstudie	23
Literatuurlijst	24



1 Inleiding

Zeoliet is de algemene benaming voor een groot aantal microporeuze mineralen met een zeer uniforme structuur en met in grote lijnen identieke eigenschappen. Deze eigenschappen (onder meer omgekeerde hydratatie, moleculair zeven en ionenuitwisseling) zijn bij zeolieten in vergelijking tot veel andere mineralen vaak goed ontwikkeld. Dit komt voornamelijk door de zeer regelmatige 3-dimensionale open structuur van het materiaal.

Sinds de ontdekking in de 18^e eeuw is de belangstelling voor zeolieten vanuit verschillende wetenschapsgebieden enorm gegroeid. De interesse vanuit de chemische wereld is vooral gericht op het gebruik van zeolieten als katalysator, voor het beïnvloeden van chemische reacties. Vanwege de grote invloed die deze katalysatoren hebben op het rendement van een chemisch proces is vanuit deze hoek veel onderzoek gedaan naar een beter begrip van het materiaal om zodoende gericht de eigenschappen van zeolieten te kunnen optimaliseren. Dit heeft geleid tot een zeer gedetailleerde kennis van de samenstelling en de structuur van zeolieten waardoor grote winsten geboekt konden worden bij de ontwikkeling van specifieke zeolieten met op bepaalde vlakken sterk verbeterde eigenschappen.

De laatste jaren is er ook toenemende belangstelling uit de hoek van de civiele wereld. Met name voor de eigenschap van het omgekeerd water opnemen en afstaan door zeoliet met directe uitwisseling van warmte. Deze ontwikkeling wordt onder meer gevoed door het toenemende besef van de niet onuitputtelijke bron van de fossiele brandstoffen.

In hoofdstuk 2 wordt een algemene inleiding gegeven van het materiaal zeoliet waarbij de eigenschappen van het mineraal centraal staan. Daarnaast komt de chemische samenstelling van het mineraal aan bod en zullen de verschillende soorten zeolieten en hun toepassingen behandeld worden. In hoofdstuk 3 wordt zeoliet bekeken vanuit het perspectief van een bouwfysicus. De water-zeoliet adsorptie is de eigenschap die de interesse uit deze hoek heeft doen groeien. Tenslotte is de aanzet van de vervolgstudie uitgewerkt in hoofdstuk 4.

2 Zeoliet

Zeolieten vormen een groep poreuze mineralen die sinds halverwege de 18^e eeuw in de toenemende mate in de belangstelling staan van wetenschappers. Deze belangstelling is toe te schrijven aan een aantal goed ontwikkelde eigenschappen van zeoliet, te weten adsorptie, ionenuitwisseling, moleculaire zeef en katalysator. Dit hoofdstuk geeft een algemene inleiding van de ontdekking en ontwikkeling van zeoliet, gaat in op de chemische samenstelling en de structuur van het mineraal, beschrijft de eigenschappen, beschouwd verschillende soorten zeolieten en een aantal van de toepassingsmogelijkheden.

2.1 Ontdekking en ontwikkeling

In 1756 ontdekte de Zweedse chemicus en mineraloog Axel Frederik Cronstedt dat een natuurlijk mineraal (stilbiet) bij verhitting water afgaf. Door de snelle verdamping van het water in het mineraal begon het mineraal te bewegen. Het leek alsof het mineraal aan het koken was. Cronstedt noemde het mineraal daarom 'zeoliet', afkomstig van de Griekse woorden 'Zeo' en 'Lithos' wat 'kokende stenen' betekend.

Al gauw was bekend dat deze eigenschap niet aan een enkel mineraal voorbehouden was, maar aan een grotere groep mineralen. Tegenwoordig staat de naam zeoliet dan ook synoniem voor een groep microporeuze mineralen met een zeer regelmatige open poriënstructuur.



figuur 2.1 - opgegraven zeoliet mineraal

Interesse in het materiaal was er in eerste instantie nauwelijks. Tot eind jaren dertig van de twintigste eeuw de chemicus Richard Maling Barrer onderzoek deed naar de chemische samenstelling en karakteristieken van zeolieten. In zijn eerste publicatie bekrachtigt hij de eigenschap van het mineraal op het gebied van moleculair zeven. Zeoliet is in staat om moleculen uit te wisselen met zijn omgeving. Dit gebeurt niet willekeurig maar is afhankelijk van de chemische samenstelling en de structuur van het zeoliet. In zijn latere publicaties beschrijft hij verder de adsorberende en katalytische eigenschappen van zeoliet, legt hij uit hoe zeolieten kunstmatig vervaardigd kunnen worden, hoe ze gemodificeerd kunnen worden middels ionenuitwisseling en zodoende geschikt gemaakt kunnen worden als zeer sterke katalysatoren met specifieke voorkeuren voor een bepaalde stof.

Zijn onderzoeken kunnen beschouwd worden als de basis voor een grote groep toepassingsmogelijkheden die zeolieten vandaag de dag hebben, te weten het verwijderen van verontreinigingen met behulp van adsorptie, het uitwisselen van ionen bij onder meer nucleair afval en het gebruik als katalysator voor het beïnvloeden van chemische reacties in bijvoorbeeld de petrochemie (het kraken van olie).

Tegenwoordig is ook de belangstelling van wetenschappers uit andere vakgebieden dan de chemie aan het groeien. De mogelijkheden die zeolieten bieden vinden inmiddels ook toepassing in onder meer de agrarische sector en de gezondheidszorg.

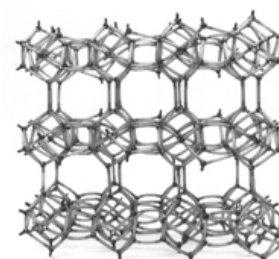
Speciale belangstelling is de laatste decennia ook ontstaan naar de eigenschap van zeoliet om omgekeerd water op te nemen en af te geven met gelijktijdige uitwisseling van warmte. Deze omgekeerde hydratatie biedt mogelijkheden op het gebied van opslag van warmte en het verzorgen van warmte of juist koeling met behulp van zeoliet en duurzame energiebronnen. Deze eigenschap vormt de basis van dit literatuuronderzoek en wordt nader bekeken in hoofdstuk 3.

2.2 Structuur en chemische samenstelling

Zeolieten behoren tot de aluminosilicaten, een subgroep van de silicaten. Silicaten zijn de meest voorkomende mineralen in de natuur en zijn opgebouwd uit de twee meest voorkomende elementen in de natuur : silicium en zuurstof. In tegenstelling tot andere silicaten (bijvoorbeeld kwarts en veldspaat, die in veel grotere mate voorkomen in de natuur) hebben zeolieten een kristallijne structuur waarin zeer regelmatige openingen in 3 dimensies voorkomen die met elkaar verbonden zijn. In deze openingen kan het mineraal allerlei chemische stoffen opnemen (waaronder water) die vrij kunnen bewegen door het netwerk.

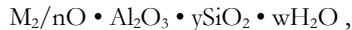
Chemische samenstelling

Het basiselement van zeoliet bestaat uit een tetraëder van vier zuurstof deeltjes en een centraal geplaatst silicium of aluminium deeltje. Elk zuurstof deeltje bindt twee van deze tetraëders met elkaar. Daarnaast bevat het mineraal vaak nog een of meer verschillende andere elementen (bijvoorbeeld calcium, natrium of kalium).



figuur 2.2 - atoomstructuur van clinoptiloliet

De algemene empirische chemische formule van zeoliet is :



Met $2 \leq y \leq 10$
n waarde positieve lading van atoom M
w percentage water in de poriën

Structuur

Zeoliet heeft een structuur waarin de atomen zo geordend zijn dat er regelmatige met elkaar verbonden holtes ontstaan. Deze holle ruimte (op moleculair niveau) kan oplopen tot zo'n 50 % van het totale volume. Afhankelijk van de chemische samenstelling van het zeoliet is deze ruimte gevuld met bepaalde ionen en / of watermoleculen.

De ionen zitten los in het rooster en kunnen uitgewisseld worden met andere ionen. Het uitwisselen gebeurt op basis van voorkeur. Het zeoliet gaat tot uitwisseling over als een specifiek ion 'langs' komt dat beter past in de kristalstructuur dan het huidige ion.

Veel van de holle ruimte in zeoliet zijn normaliter opgevuld met watermoleculen. Dit fenomeen was bekend bij de ontdekking van zeoliet door Cronstedt. De eerste wetenschappelijke onderzoeken met betrekking tot deze ontdekking werden gedaan en beschreven door Damour in 1840. Zijn belangrijkste conclusie was de constatering dat zeoliet omkeerbaar water kon opnemen en afstaan zonder dat daarbij de morfologie van het mineraal veranderde. Overigens is deze veronderstelling later enigszins ontkracht.

Stabiliteit

Stabiliteit is een belangrijke punt bij de beschouwing van de efficiëntie en betrouwbaarheid van het gebruik van materialen met zeolieten in het bijzonder. Met vernieuwde technieken is onder meer bekend geworden dat zeolieten bij omgekeerde hydratatie wel van structuur veranderen. Anders dan Damour in 1840 beweerde. Grofweg is een indeling te maken in twee soorten vervorming.

Een eerste groep zeolieten vervormt nauwelijks bij verhitting tot zo'n 700 tot 1000°C, waardoor de mogelijkheid van omgekeerde hydratatie vrijwel volledig in stand blijft. Een tweede groep daarentegen vervormt wel bij verhitting. Vanwege deze vervorming neemt de capaciteit van de omgekeerde hydratatie af.

2.3 Eigenschappen en toepassingen

2.3.1 Inleiding

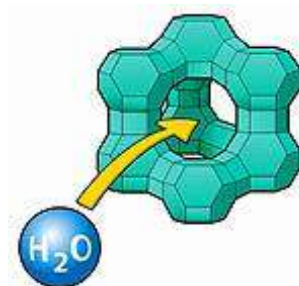
Er is in de loop van de jaren zoveel vooruitgang geboekt bij de ontwikkeling van zeolieten dat dit er toe geleid heeft dat de fundamentele basis van zeolieten (de chemische samenstelling en de structuur) vrijwel volledig in kaart gebracht zijn. De mogelijkheden die zeolieten bieden en deze fundamentele kennis maken zeoliet tot een materiaal dat enorme ontwikkelingen in de industrie mogelijk gemaakt heeft en nog steeds mogelijk maakt.

2.3.2 Eigenschappen en toepassingen van zeoliet

De basis van bijna alle huidige toepassingen van zeoliet wordt gevormd door vier eigenschappen van het mineraal, te weten adsorptie, ionenuitwisseling, moleculaire zeef en katalysator. Hoewel deze eigenschappen veel overeenkomsten vertonen worden ze toch apart gepresenteerd, omdat ze leiden tot verschillende uiteenlopende toepassingsmogelijkheden.

Adsorptie

Een bekend praktisch voorbeeld is dat van het proces van omkeerbare hydratatie. Zeoliet is in staat een grote hoeveelheid water op te nemen in z'n kristalstructuur en weer af te geven zonder dat de kristalstructuur hierdoor wijzigt. Daarnaast is het mineraal ook in staat een keur aan andere stoffen te onttrekken. Voor welke stoffen een zeoliet een voorkeur heeft hangt af van de chemische samenstelling en het structuur van het zeoliet. Sommige zeolieten zijn in staat verschillende gassen (zoals stikstof en ammoniak) tot zo'n 30% van hun droge gewicht op te nemen. Water kan tot 70% van het droge gewicht geabsorbeerd worden en sommige koolwaterstoffen zelfs tot 90%. Er zijn ook zeolieten die een voorkeur hebben voor het bepaalde zware metalen zoals lood en chroom.



figuur 2.3 - opname van een watermolecule in een porie van een zeolietkristal

Het vermogen van adsorptie vindt een toepassing in onder meer het filteren van water. Voorbeelden hiervan zijn gebruik van zeoliet voor filters in visvijvers en in waterzuiveringsinstallaties.

De filtereigenschap van zeolieten vindt ook toepassing bij het zuiveren van lucht ten behoeve van airconditioning. Het zeoliet vermindert de hoeveelheid water in de lucht waardoor een effectievere koeling kan plaatsvinden. In sigaretten filters worden naast actieve koolstoffen en houtskool soms ook met zeolieten gewerkt om schadelijke stoffen te filteren zonder dat aan smaak wordt ingeboet.

Een andere toepassing is het drogen van levensmiddelen of bij het branden van koffie, cacao en noten. Het gebruik van zeoliet leidt hier tot energiebesparing, een verhoogde productkwaliteit en een lagere geuremissie.

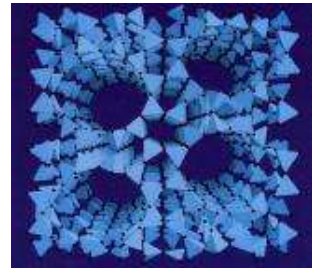
Ionenuitwisseling

In de lijn van de bovengenoemde adsorptie ligt de mogelijkheid van zeoliet om ionen uit te wisselen. Sommige van de 'losse' ionen die in het zeoliet zijn opgenomen zijn vatbaar voor een omkeerbare uitwisseling met andere ionen. Deze eigenschap vindt zijn weg in verschillende toepassingen met betrekking tot de zuivering en de scheiding van stoffen. Wordt bijvoorbeeld een oplossing met ongewenste ionen (cesium in radioactief water of ammonium in afvalwater) door een bed van zeolieten geleid, dan kunnen deze ionen in het zeoliet opgenomen worden in ruil voor het veel minder schadelijke natrium. De gevangen ionen blijven geconcentreerd achter in het zeoliet. Deze zijn hierna relatief makkelijker handelbaar.

De eigenschap van het uitwisselen van ionen vindt verder toepassing in onder meer waterontharders (het uitwisselen van sodium uit zeoliet met calcium of magnesium uit water) in wasmiddelen en toevoeging op diervoeding (voor het reguleren van het gehalte ammonium en ammoniak in de maag van dieren).

Moleculaire zeef

Zeoliet is in staat om afhankelijk van de vorm of van de grootte selectief moleculen te absorberen. Zolang een molecuul kleiner is dan de grootte van de holle ruimte kan deze in het zeoliet opgesloten worden. De grotere moleculen worden niet opgenomen. Door deze eigenschap wordt het mineraal ook wel aangeduid met de term 'moleculaire zeef'. Het filtert als het ware bepaalde moleculen. De verschillen in structuur en samenstelling zorgen ervoor dat de filtereigenschappen per zeoliet verschillen.



figuur 2.4 - 3d representatie van een zeoliet mineraal

Afhankelijk van de toepassing verkrijgen zeolieten vaak de voorkeur boven andere zeven (glas, oxiden en koolstoffen) vanwege de betere prestaties. De techniek van het zeven wordt onder andere gebruikt bij het verhogen van het octaangetal van benzine.

Katalysator

Een katalysator is een stof die gebruikt wordt om chemische reacties te beïnvloeden. Hiermee wordt meestal het versnellen van de reactie bedoeld. Door de grote hoeveelheid holle ruimte in zeoliet heeft het mineraal een zeer groot reactief oppervlak. Reactieve oppervlakken van 200 m²/g zijn voor vele zeolieten geen uitzondering, terwijl er zelfs zeolieten zijn die een oppervlak van 700 m²/g hebben. Door deze relatief grote reactieve oppervlakken zijn zeolieten zeer geschikt om dienst te doen als katalysator. Een katalysator wordt tijdens de reactie niet verbruikt, en is dus keer op keer herbruikbaar.

Het gebruik van zeolieten als katalysator vindt op grote schaal plaats in de petrochemie, bijvoorbeeld ten behoeve van het raffineren van olie. Andere toepassingen waarin zeolietkatalysatoren hun toepassing vinden is bij de fabricage van kunststoffen. Naast de veelal superieure eigenschappen van zeoliet worden ze ook geprefereerd boven andere katalysatoren vanwege het feit dat ze gescheiden van de productiestroom kunnen opereren en daardoor relatief eenvoudig recyclebaar zijn. De hoeveelheid afval is hierdoor beperkt.

Samenvattend kan gezegd worden dat de speciale karakteristieken van zeolieten, te weten het open netwerk, de omkeerbare hydratatie en de circulatie en uitwisseling van kleine ionen of kleine moleculen, hen eigenschappen geven die in veel uiteenlopende toepassingen benut kunnen worden.

2.3.3 Innovatieve ontwikkelingen

Innovatief zijn de ontwikkelingen van het gebruik van zeolieten in de auto-industrie. Bijvoorbeeld voor het filteren van uitlaatgassen in auto's. Bekend is dat een zeolietkatalysator het schadelijke NO_x omzet in stikstof, zuurstof en water. Er is echter een nadeel aan de zeolietkatalysator en dat is de ongewenste productie van kleine hoeveelheden organische gassen. Onderzoek richt zich nu op de reactie tussen zeoliet, de brandstof en andere stoffen die bij de verbranding vrijkomen. Inzicht op moleculair niveau moet uitwijzen hoe deze bijproducten ontstaan en of het zeoliet zodanig geoptimaliseerd kan worden dat de bijproducten kunnen worden voorkomen.

Een andere innovatie is het gebruik van waterstof als brandstof voor auto's. De voordelen zijn dat het in overvloed aanwezig is en als afval enkel water produceert. Er kleeft echter een groot nadeel aan waterstof en dat is de explosiviteit. Er zijn vele voorbeelden van waterstofmotoren die net als LPG het gas in een tank vloeibaar houden, maar die zijn vanwege deze explosiviteit niet commercieel bruikbaar. Zeolieten zouden hier een uitkomst kunnen zijn. Bekend is dat zeolieten in staat zijn grote hoeveelheden waterstof op te nemen. Onderzoek richt zich nu op het vinden van een manier om grote hoeveelheden waterstof op een veilige manier op te slaan in een hoeveelheid zeoliet dat gemakkelijk in een auto vervoerd kan worden.

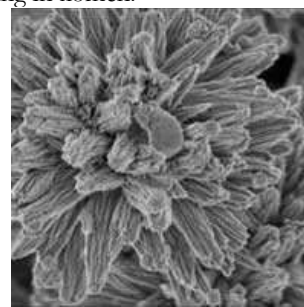
Er is tegenwoordig ook onderzoek gaande naar een lichtgewicht zeoliet beton ('lightweight zeoliet concrete' - LZC). Zeoliet beton gebruikt zeoliet als puzzolaan (bindmiddel, als vervanger van cement) voor het vervaardigen van beton. In sommige landen gebeurt dit al op relatief grote schaal als zeoliet wel commercieel winbaar is in tegenstelling tot bijvoorbeeld natuurlijk puzzolaan, vliegashoudend of silica fume.

Zeoliet beton is licht ($500 - 1500 \text{ kg/m}^3$) maar ook sterk ($5 - 30 \text{ Mpa}$). Het is duurzaam en is beter bestand tegen seismische belastingen dan conventioneel beton (op basis van cement). Het beschikt daarnaast over goede thermische en akoestische eigenschappen. Voor het fabriceren van zeoliet beton is veel minder energie nodig dan voor de productie van conventioneel beton.

De patenthouder werkt samen met de universiteit van British Columbia in de Verenigde Staten aan de ontwikkeling van zeoliet beton. Op dit moment is de prijs van zeoliet beton niet concurrerend met de prijs van conventioneel beton. Maar met stijgende energieprijzen en het groeiende milieubewust denken van de mens kan hier in de toekomst verandering in komen.

De hierboven genoemde ontwikkelingen zijn maar enkele ontwikkelingen op het gebied van het gebruik van zeolieten. De toepassingsmogelijkheden zijn groot en het onderzoek naar nieuwe ontwikkelingen vindt dan ook nog steeds op grote schaal plaats.

Een ontwikkeling die de aanleiding vormt van dit afstudeeronderzoek is de ontwikkeling van het gebruik van zeoliet in toepassingen voor warmteopslag en de productie van verwarming en koeling met behulp van duurzame energiebronnen. Deze ontwikkeling komt in hoofdstuk 3 uitgebreid aan de orde.



figuur 2.5 - sterk vergrootte opname van een zeolietkristal

2.4 Soorten zeolieten

2.4.1 Inleiding

Voor de meeste commerciële toepassingen in onder meer de chemische wereld zijn de ruim 40 bekende natuurlijke zeolieten niet altijd even goed inzetbaar. Dit vaak vanwege een beperkte efficiëntie of omdat ze simpelweg niet commercieel winbaar zijn. Er wordt tegenwoordig grotendeels met kunstmatige zeolieten gewerkt. Al sinds enkele decennia worden in laboratoria de samenstelling en de structuur van zeolieten geoptimaliseerd. Inmiddels zijn er ruim 150 kunstmatige zeolieten gefabriceerd in laboratoria over de hele wereld. Sommige van deze zeolieten hebben een natuurlijke tegenhanger, en zijn zodoende ook ontwikkeld. Andere zeolieten hebben geen natuurlijke tegenhanger of hebben deze wel maar werd deze pas later ontdekt.

In de wetenschap wordt de laatste jaren met de term zeoliet ook nog wel eens verwezen naar andere materialen dan de aluminosilicaten. Over het algemeen worden materialen met een zelfde uniforme open structuur aangeduid met de term zeoliet of zeolietachtige materialen. In de chemische wereld worden zeolieten vaak enkel aangeduid met de term moleculaire zeven.

2.4.2 Natuurlijke zeolieten

De ontdekking van Cronstedt was de aanzet tot vele onderzoeken naar het materiaal zeoliet en de eigenschappen. In de 200 jaar na de ontdekking van Cronstedt zijn door vele verschillende onderzoekers zo'n 40 verschillende natuurlijke zeolieten ontdekt. Deze zeolieten verschillen van elkaar qua structuur en samenstelling. Waarschijnlijk zal de vondst van nieuwe natuurlijke zeolieten gestaag doorgaan.

De meest gangbare en meest voorkomende natuurlijke soorten zijn analciem, chabaziet, clinoptiloliet, erioniet, ferrieriet, heulandiet, laumontiet, mordeniet en phillipsiet.

Ontstaan natuurlijke zeolieten

Zeolieten kunnen op verschillende manieren gevormd worden. De meeste zeolieten worden in basaltgesteenten gevormd. Dit zijn vaak de best homogeen ontwikkelde soorten. Zouten, ontstaan uit vulkanische activiteit en regenwater, stromen door de holtes in het basalt, dat de kristallisatie bevordert.

Daarnaast zijn er ook sedimentair gevormde zeolieten. Deze zijn meestal het gevolg van veranderingen in vulkanisch materiaal onder invloed van hoge drukken.

Het mag vanzelf spreken dat het vormingsproces een grote invloed heeft op de uiteindelijke bouw en dus de eigenschappen van het mineraal.

Classificatie

Er zijn verschillende soorten zeolieten die voornamelijk van elkaar verschillen in kristalstructuur, grootte van de poriën en in chemische samenstelling. Wetenschappers begrepen al in een vroeg stadium dat voor een fundamenteel begrip van het gedrag van het materiaal een classificatie van zeolieten nodig was. Op dit moment zijn er drie schema's die algemeen gebruikt worden. Het bestaan van drie classificaties lijkt onhandig maar komt voort uit de verschillende vakgebieden waarop zeoliet betrekking heeft. Omdat de gewenste informatie per vakgebied nogal sterk verschilt is het bestaan van meerdere classificaties naast elkaar praktisch.



figuur 2.6 : microscopopname van barreriet

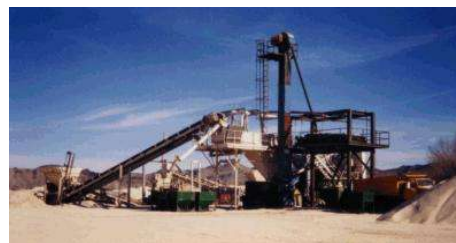
In 1970 kwam het eerste voorstel van Meier en Olsen voor het indelen van zeolieten op basis van hun structuur. De classificatie is gemaakt op basis van de grootst mogelijke symmetrie van basiselementen waaruit zeoliet is opgebouwd, de eerder genoemde tetraëders. Er wordt daarbij verder niet gekeken naar de samenstelling of de afmetingen van het materiaal. Hierdoor zijn veel zeolieten onder een enkele noemer te plaatsen. Elke klasse wordt aangeduid met een drie letterige code. Deze code is meestal afgeleid van het voorbeeld zeoliet (in het engels : 'type material'). De IZA (International Zeolite Association) bepaald welke structuren als nieuw beschouwd kunnen worden en dus als een aparte klasse kunnen worden aangemerkt. Inmiddels bestaat de lijst uit 133 klassen.

Een tweede indeling die net als de indeling van Meier en Olsen gebaseerd is op de structuur van zeoliet gaat uit van de zogenaamde SBU ('secondary building units'). Hier worden de zeolieten ingedeeld op basis van de geometrische ordening van de basiselementen, de tetraëders, in ringen of kettingen. Breck (1974) maakte een indeling van zeven hoofdgroepen.

Een derde indeling van zeolieten komt grotendeels overeen met de hiervoor genoemde indeling gebaseerd op SBU's, met het verschil dat er ook een historische context meespeelt. Deze indeling van Gottardi en Galli (1985) wordt vooral gebruikt door geologen.

Winning

Tot in de jaren zestig werd aangenomen dat natuurlijke zeolieten enkel in kleine hoeveelheden voorkwamen in vulkanisch gesteente. Uitgebreid geologisch onderzoek toonde later grote hoeveelheden winbaar zeoliet aan in het westen van de Verenigde Staten.



figuur 2.7 - zeoliet wordt middels conventionele mijntechnieken uit de grond gewonnen

Inmiddels is gebleken dat over de gehele wereld grote winplaatsen te vinden zijn. De grootste wingebeden liggen in het westen van de Verenigde Staten, Rusland, Japan en in de woestijnen van Australië. Minder grote winplaatsen bevinden zich in Hongarije, Italië, Polen en in het zuidoosten van de Balkan.

Het winnen van zeoliet gebeurt met behulp van conventionele mijntechnieken. Het zeoliet wordt blootgelegd en daarna uit de mijn gehakt. Na de winning wordt het materiaal gedroogd en gebroken. Afhankelijk van de bestemming wordt het materiaal verder gefilterd en bewerkt voor transport. Het transport van zeoliet gaat zowel in bulk als zakken.

2.4.3 Kunstmatige zeolieten

In 1949 werd in de Verenigde Staten de eerste kunstmatige zeolieten ontwikkeld. In eerste instantie was het doel om natuurlijke zeolieten via een synthetische weg te produceren, om zodoende de eigenschappen van een natuurlijke zeoliet te optimaliseren. Omdat nu veel meer bekend is over het materiaal en de eigenschappen wordt de nadruk bij de ontwikkeling nu vaak gelegd op het zoeken naar zeolieten met een voor een bepaald doel optimale structuur. Er wordt dus niet meer specifiek gekeken naar voorbeelden uit de natuur. Inmiddels zijn er zo'n 150 soorten kunstmatige zeolieten bekend.

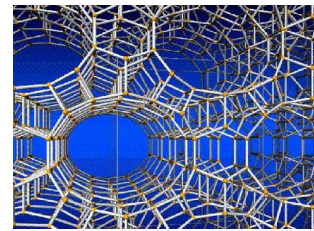
Productie kunstmatige zeolieten

De meeste kunstmatige zeolieten worden gefabriceerd door middel van het oplossen van silica (SiO_2) en alumina (Al_2O_3) in een sterk basische oplossing. Dit resulteert in de vorming van een soort gel. De oplosbaarheid, de silica-alumina verhouding, de soort ionen opgenomen in het silica en het alumina en de temperatuur van de resulterende gel bepalen uiteindelijk de vorm van het mineraal.

De jaarlijkse productie van kunstmatige zeolieten ligt rond de 1,6 miljoen ton. Hiervan wordt bijna 80% gebruikt voor zuiveringsdoeleinden in wasmiddelen. De rest wordt voornamelijk gebruikt als katalysator in de chemische wereld.

Historisch overzicht ontwikkeling kunstmatige zeolieten

In de jaren 30 van de twintigste eeuw deed de Nieuw-Zeelandse chemicus Richard Maling Barrer uitgebreid onderzoek naar de chemische karakteristieken van zeolieten. Zijn bevindingen kunnen als de basis beschouwd worden van de sterk toegenomen belangstelling voor het materiaal door de chemische wereld.



figuur 2.8 : 3d structuur van zeoliet

In 1954 was Union Carbide Corporation het eerste bedrijf dat synthetische zeolieten commercieel gebruikte bij de scheiding en zuivering van stoffen. Zij presteerden het om als zeolieten te vormen middels een relatief simpele techniek. In 1962 introduceerde Mobil Oil het gebruik van een kunstmatige zeoliet als een katalysator voor het kraken van olie. Henkel verving in 1974 fosfaten in wasmiddelen door zeolieten. Het was wederom Union Carbide Corporation dat in 1977 zeolieten voor het eerst commercieel gebruikte voor de uitwisseling van ionen.

Tegenwoordig worden wereldwijd op grote schaal in laboratoria kunstmatige zeolieten ontwikkeld. Dit gebeurt onder meer met als doel het verbeteren voor de eigenschappen, voornamelijk voor toepassingen in de chemische wereld. Als een zeoliet ook maar een fractie geoptimaliseerd kan worden (aanpassen van de poriëngrootte of de vorm van de poriënstructuur) kan dit grote gevolgen hebben voor het rendement van een chemische proces. Door het optimaliseren van bepaalde zeolieten wordt bijvoorbeeld door olieraffinaderijen gepoogd een hogere rendement te behalen uit een vat ruwe olie.

Daarnaast worden veel kunstmatige zeolieten gefabriceerd met als doel meer bekendheid te verkrijgen over het materiaal en haar eigenschappen.

2.4.4 Natuurlijke versus kunstmatige zeolieten

Het grootste verschil tussen natuurlijk en kunstmatige zeolieten is natuurlijk het feit dat natuurlijke zeolieten als erts in de bodem zitten en dat kunstmatige zeolieten geproduceerd worden uit chemicaliën.

Op het gebied van de samenstelling zit een groot verschil in de verhouding van het aantal silicium en aluminium deeltjes in de structuur. Bij de synthetische zeolieten is deze verhouding 1:1, terwijl bij natuurlijke zeolieten deze verhouding hoger ligt (bijvoorbeeld bij chabaziet is de verhouding 2:1 en bij clinoptiloliet 5:1). Deze verhouding is van invloed op de eigenschappen en het gedrag van het mineraal. De mate van ionuitwisseling is bijvoorbeeld sterk afhankelijk van de Si/Al ratio van het zeoliet. Hoe beter de verdeling (dus dichter tegen 1:1 aan) hoe beter de uitwisselbaarheid. Hierdoor zijn synthetische zeolieten dus beter geschikt voor toepassingen op het gebied van de ionuitwisseling dan natuurlijke zeolieten.

De grotere verhouding geeft natuurlijke zeolieten wel een voordeel in een zure omgeving. Het silicium zorgt ervoor dat een zeoliet in een zure omgeving zijn structuur behoudt. Synthetische zeolieten zijn in een zure omgeving vaak instabiel en daardoor niet geschikt in onder meer vele landbouwkundige toepassingen. De natuurlijke zeolieten zijn hier wel goed bruikbaar.

Overigens is de scheidingslijn tussen natuurlijke en kunstmatige zeolieten vaag. Het modificeren van een uit de natuur gemijnde zeoliet kan eigenlijk al beschouwd worden als een kunstmatige zeoliet en zodoende ook gekwalificeerd worden.

2.4.5 Verschijningsvormen van zeoliet

Zeolieten zijn in vele verschillende vormen te verkrijgen. Vanuit het basismateriaal in poedervorm is het materiaal in vrijwel elke gewenste vorm te realiseren.

Afhankelijk van de toepassing waarvoor het zeoliet gebruikt gaat worden of de gewenste verwerkbaarheid van het materiaal worden de zeolieten behandeld om in onder meer een korrelvorm, een coating of een membraan hun toepasbare vorm te vinden. Een veel toegepast bindmiddel is klei.



figuur 2.9 - natuurlijk clinoptiloliet in korrelvorm

2.5 Duurzaamheid

Zeolieten spelen op verschillende manieren een belangrijke rol in het streven naar een schoner en gezonder milieu. Vaak worden toepassingen met zeoliet juist ontwikkeld naar aanleiding van bepaalde milieu vraagstukken. Denk hierbij aan de verwerking van nucleair afval of bij het gebruik van zeolieten in waterzuiveringsinstallaties.

Andere toepassingen van zeoliet zijn het vervangen van het uiterst milieuvriendelijke fosfaat in bijvoorbeeld wasmiddelen. Als katalysator versnelt het zeoliet een chemisch proces, waardoor deze processen efficiënter uitgevoerd worden. Dit leidt tot een energiebesparing en minder afval. Daarnaast worden zeolieten gebruikt in tal van toepassingen voor het filteren van vervuilende stoffen.

Tegelijkertijd met de ontwikkeling van zeolieten is uitgebreid onderzoek gedaan de maatschappelijk effecten van het gebruik van het mineraal. Het materiaal is niet giftig en is onbrandbaar. Het is tot op hoge temperaturen stabiel, wat een pre is voor toepassing in vele chemische processen. Tot op heden heeft het gebruik van zeoliet geen ongunstige gezondheidsinvloeden vertoond op zowel mens als dier.

2.6 Prijsvorming

Kosten van zeolieten

De markt voor zeolieten had in 2000 een geschatte waarde van bijna 2,2 miljard dollar. Hoewel het grootste volume bestaat uit natuurlijk zeoliet, wordt deze waarde voornamelijk bepaald door specifieke duurdere kunstmatige zeolieten voor onder meer toepassing als katalysator.

De kosten van zeolieten beginnen in de orde van enkele eurocenten per kilogram bulk. Voor specifieke zeolieten gelden prijzen die vele malen hoger liggen.

Prijsontwikkeling

De kosten van natuurlijke bulk wordt grotendeels bepaald door de transportkosten en de voorraad zeoliet. De vraag naar natuurlijk zeoliet staat in geen verhouding tot de hoeveelheid zeoliet die momenteel voorhanden is. Er mag verwacht worden dat er in de toekomst een relatief kleine stijging van de vraag zal optreden. Hierdoor zal de prijs van natuurlijk bulk op het eenzelfde niveau blijven.

De prijs van de duurdere kunstmatige zeolieten wordt voornamelijk bepaald door het verbruik van energie bij de productie ervan of door hoge onderzoekskosten voor de ontwikkeling van bestaande en nieuwe zeolieten. Nieuwe energiezuinige productieprocessen en het onderzoek en de ontwikkeling van bestaande en nieuwe zeolieten hebben een grote invloed op de prijs. Met het oog op de zeer specifieke toepassingsmogelijkheden van zeolieten en de hoge rendementen die er mee gemoeid zijn is dit voor de industrie geen belemmering.

3 Omgekeerde hydratatie

De goed ontwikkelde eigenschap van de omgekeerde hydratatie van zeoliet vormt de basis van een aantal toepassingen binnen de civiele wereld met grote potentie. In dit hoofdstuk wordt de eigenschap van deze omgekeerde hydratatie uitgebreid beschouwd. Er wordt ingegaan op de achtergrond van deze eigenschap, in welke vormen het toepasbaar is en hoe dit in concrete toepassingen vertaald wordt. Om het verhaal helder te houden wordt het principe van omkeerbare hydratatie zo veel mogelijk in zijn algemeenheid beschreven, maar wel met de nadruk op de water-zeoliet adsorptie.

3.1 Inleiding

Zeoliet als bouw materiaal

In oude beschavingen werden zeolieten al vaak gebruikt als bouw materiaal. De Romeinen gebruikte zeoliet voor hun aquaducten. In Centraal Amerika bouwden de Maya's met gesteente dat voor 90% uit zeolieten bestond.

De muren van veel oude huizen in het zuiden van Italië zijn opgetrokken van blokken sedimentair zeoliet. Toen was al bekend dat deze bouwstenen betere thermische eigenschappen bezat dan 'gewone' bouwstenen. In de winter bleven de huizen relatief warm en in de zomer relatief koel.



figuur 3.1 - de Kukulcán Tempel in Chichén Itzá, Mexico

Tegenwoordig wordt net als vroeger op een kleine schaal gebruik gemaakt van met zeoliet verrijkt

tufsteen als bouwsteen. Tufsteen is een poreus vulkanisch gesteente en komt op vele plekken op aarde voor in zowel kleine als grote hoeveelheden. De mechanische eigenschappen van het materiaal worden mede bepaald door de deeltjes zeoliet die als 'cement' dienen voor de andere niet-zeoliet deeltjes van het gesteente. Onder meer in Italië, Duitsland, Turkije en Japan wordt met zeoliet verrijkt tufsteen nog steeds toegepast in de bouw. De jaarlijkse wereldwijde consumptie van met zeoliet verrijkt tufsteen is ongeveer 3 miljoen ton.

Er zijn betrekkelijk weinig gegevens bekend van de fysische en mechanische eigenschappen van met name natuurlijke zeolieten zoals die in de bouw nogal eens gebruikt worden. Omdat het met zeoliet verrijkte tufsteen geen homogeen materiaal is, bedenk dat per winplaats de samenstelling van tufsteen sterk kan verschillen, zijn de beschikbare meetgegevens niet algemeen bruikbaar. Er zijn de laatste jaren wel wat proeven gedaan met 'zuiver' natuurlijk zeoliet. Maar door de schaal waarop dit onderzoek heeft plaatsgevonden zijn ook deze cijfers niet betrouwbaar genoeg.

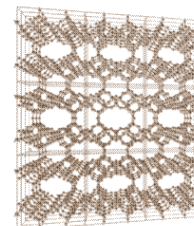
Hoewel kunstmatige zeolieten wel volledig 'zuiver' van samenstelling en structuur zijn, zijn ook hiervan op het fysische en mechanische gebied betrekkelijk weinig getallen bekend. Dit is eenvoudig te verklaren uit het feit dat kunstmatige zeolieten momenteel nauwelijks toepassing vinden in gebieden waarin fysische en mechanische eigenschappen van belang zijn.

Thermische eigenschappen

Hoewel er dus nauwelijks betrouwbare meetgegevens zijn van onder meer het thermisch gedrag van zeolieten zijn er wel een aantal indicaties te geven naar aanleiding van een aantal experimenten.

In Hongarije is middels een experiment de invloed van zeoliet op de temperatuur in een afgesloten ruimte in kaart gebracht. Bij het experiment werd de temperatuur in een uit baksteen opgetrokken gebouw zonder openingen gemeten. De afmetingen van het gebouw waren 10 m bij 10 m en 3 m hoog.

In de zomer schommelde de temperatuur in het gebouw in de 'normale' situatie tussen de 16 en 20°C in de nacht en tussen de 30 en 33°C op de dag. In de andere situatie werd het dak bedekt met een 10 cm dikke laag steen, verrijkt met het natuurlijke zeoliet clinoptiloliet. De korrels hadden een grootte van 2 tot 5 mm. De temperatuur in het gebouw schommelde met deze dakbedekking tussen de 20 en 22°C in de nacht en tussen de 22 en 24°C op de dag.



figuur 3.2 - 3d voorstelling van de kristalstructuur van clinoptiloliet

De warmtegeleidingscoëfficiënt van sommige met zeoliet verrijkt tufgesteente ligt in de orde van 0,30 á 0,40 W/mK. Proeven met zeolieten die meer homogeen waren opgebouwd lieten waarden van 0,15 W/mK of zelfs iets lager zien. De waarden zijn dus vergelijkbaar met die van gangbare constructiematerialen met een relatief goede isolatiewaarde.

Deze indicatieve cijfers geven een beeld van de thermische eigenschappen van zeoliet. Deze eigenschappen hangen samen met de eerder genoemde eigenschap van de omgekeerde hydratatie. Deze eigenschap is niet zozeer uniek voor zeoliet, maar is bij dit mineraal wel goed ontwikkeld.

De omkeerbare hydratatie vormt de basis voor vele onderzoeken en toepassingen op het gebied van warmteopslag, verwarming en koeling. Dit hoofdstuk behandelt daar de achtergrond van en geeft een beschouwing van de toepassingsmogelijkheden.

Dit gebeurt aan de hand van een verband tussen lage temperatuur systemen, warmteopslag en duurzame energiebronnen. Dit omdat deze termen nauw aan elkaar verbonden zijn, maar ook omdat het tot een beter begrip leidt van de duurzame mogelijkheden van zeolieten.

3.2 Warmteopslag

3.2.1 Lage temperatuur systemen

Lage temperatuur systemen (LTS) zijn verwarmingssystemen met een aanvoertemperatuur van maximaal 55°C en een retour temperatuur van maximaal 45°C. Het gebruik van lage temperatuur systemen maakt het mogelijk om duurzame energiebronnen toe te passen in systemen die vergelijkbaar zijn met de conventionele systemen met betrekking tot verwarming en koeling van gebouwen. Voor de meest efficiënte werking is wel een vernieuwde infrastructuur nodig in de bestaande bebouwing. Ketels, leidingen en afgiftepunten van bestaande conventionele verwarmingstechnieken dienen bij toepassing van een LTS aangepast te worden. Mits goed toegepast zorgt LTS voor een aanzienlijke energiebesparing. Daarnaast verzorgt een compleet systeem voor een verbeterde thermisch binnenklimaat en heeft het een gunstige invloed op de luchtkwaliteit.

Bij het gebruik van LTS in combinatie met duurzame energiebronnen is een belangrijke rol weggelegd voor de mogelijkheid van het opslaan van warmte. Dit vanwege het feit dat het aanbod van duurzame energiebronnen (bijvoorbeeld zonnewarmte) niet continu is. Hierdoor kan een vraag naar energie niet altijd direct beantwoord worden door een duurzame energiebron.

Een tweede reden om buffering van warmte toe te passen is dat door het opslaan of bufferen van warmte pieken in de vraag naar warmte afgevlakt kunnen worden. Het opslaan of bufferen van warmte gebeurt op de momenten dat de vraag naar warmte minimaal is (bijvoorbeeld in de avond of het weekend). Als tijdens de piekvraag warmte gewenst is wordt deze onttrokken aan de buffer in plaats van aan het warmtenet. Door het afvlakken van de pieken is een capaciteitsvergroting van het warmtenet niet altijd nodig.

3.2.2 Soorten warmteopslag

Er zijn verschillende technieken voor het opslaan van warmte. Warmte opslag met gebruik van voelbare warmte, warmte opslag met gebruik van latente warmte en chemische warmte opslag.

Voelbare warmte opslag

De meest voor de hand liggende methode van opslag maakt gebruik van de warmtecapaciteit van het opslagmateriaal. Het materiaal wordt direct opgewarmd door voelbare warmte in de vorm van bijvoorbeeld zonnestraling. Afhankelijk van de soortelijke warmte van het opslagmateriaal en de grootte van het temperatuurverschil kan een behoorlijke hoeveelheid warmte opgeslagen worden. Een nadeel van deze techniek is de lage energie dichtheid van de opslag en de korte duur van de opslag. Door gebruik te maken van een goede isolatie kan deze warmte wel voor een langere tijd opgeslagen worden.

Warmte opslag met gebruik van faseovergangs-warmte

Het is ook mogelijk gebruik te maken van zogenaamde FTM's (fase transformatie materialen). Bij een faseovergang van een materiaal wordt bij een niet veranderende temperatuur warmte opgeslagen dan wel afgegeven. Deze warmte kan op verschillende manieren opgeslagen of direct gebruikt worden. Een voordeel van deze techniek is de grote energiedichtheid ten opzichte van de opslag van voelbare warmte. Deze latente warmte ligt namelijk een orde hoger dan de soortelijke warmte, waardoor er bijvoorbeeld een kleinere hoeveelheid FTM nodig is om een zelfde hoeveelheid energie te genereren.

Thermochemische warmte opslag

Een methode die hogere energiedichtheden behaalt dan de opslag van latente warmte middels FTM's is thermochemische warmteopslag. Bij thermochemische reacties wordt energie opgeslagen bij het scheiden van twee materialen, een zogenaamde endothermische reactie. Deze energie komt in de vorm van warmte weer vrij bij het samenvoegen van de materialen, een exothermische reactie.

Een thermochemisch systeem ziet er schematisch als volgt uit :



Warmte wordt opgeslagen in stof A als stof A en stof B gescheiden worden. Bij het samenvoegen van de stoffen tot het stoffenpaar AB komt deze energie in de vorm van warmte weer vrij.

3.2.3 Thermochemische systemen voor warmteopslag

Er zijn twee mogelijkheden van het opslaan van warmte in een thermochemisch systeem, te weten absorptie en adsorptie. Het stoffenpaar AB bestaat voor beide methoden uit een koudemiddel en een absorbeermiddel of adsorbeermiddel, waarin de energie opgeslagen wordt.

Bij absorptie wordt de energie opgeslagen in een vloeistof. Onder toevoeging van warmte wordt een koudemiddel uit een absorbeermiddel verdampt. Het koudemiddel wordt vervolgens afgekoeld en condenseert. Onder afgifte van warmte lost het koelmiddel weer op in het absorbeermiddel. Veel gebruikte combinaties van koudemiddel en absorbeermiddel zijn water met lithiumbromide en ammonia met water.

Bij adsorptie wordt energie opgeslagen in een vaste stof. Dit gebeurt meestal door het opslaan van een gas in het adsorbeermiddel. Over het algemeen wordt water als koudemiddel gebruikt dat verdampt uit het opslagmateriaal door verwarming. Bij het adsorberen van het water(damp) komt energie in de vorm van warmte vrij. Waterdamp kan geadsorbeerd worden door in principe elk poreus materiaal, maar vanwege de samenstelling en structuur van veel materialen is de efficiëntie van deze materialen relatief klein vergeleken bij andere materialen zoals onder meer silica gel en zeoliet.

Groot voordeel van thermochemische warmteopslag is de nagenoeg verliesvrije opslag over een lange periode van (latente) warmte, zonder dat een vorm van isolatie vereist is. Met als enige eis dat het adsorbeermiddel niet in contact komt met het koudemiddel. Alleen bij het laden en ontladen gaat energie verloren.

In vergelijking met adsorptie heeft absorptie een betrekkelijk lage energiedichtheid. Daarnaast is het regelen van een absorptieproces vrij complex. Hier tegenover staat wel dat absorptiemiddelen vaak veel goedkoper zijn dan adsorptiematerialen.

Ter verduidelijking dient opgemerkt te worden dat de hier gebruikte termen absorptie en adsorptie in andere vakgebieden van de wetenschap soms een andere betekenis hebben. Onder absorptie wordt ook wel verstaan dat een stof volledig opgenomen wordt door een andere stof, er ontstaat dus chemisch gezien een nieuwe stof. Bij adsorptie wordt een stof dan opgenomen door een andere stof, zonder dat daarbij een nieuwe chemische stof ontstaat. In deze context is het adsorptie proces dan ook betrekkelijk eenvoudig om te keren. In de energietechniek worden weer iets andere definities gebruikt voor absorptie en adsorptie.

In dit onderzoek wordt het onderscheid in definitie gemaakt tussen vloeibare stoffen (absorptie) en vaste stoffen (adsorptie) als opslagmedium in thermochemische systemen. Beide systemen kunnen onder de noemer sorptie samengevat worden. Als de termen absorptie en adsorptie weer ter sprake komen zal steeds duidelijk vermeld worden om welke definitie het gaat, mocht dit niet uit de context blijken.

3.3 Water-zeoliet adsorptie

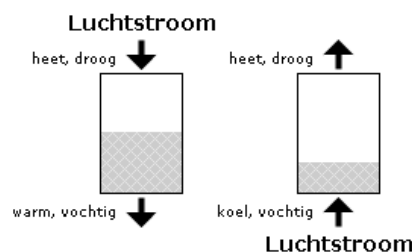
De eigenschap van zeoliet om omgekeerd water op te nemen en af te staan is een voorbeeld van een thermochemisch systeem. Als we kijken naar de water-zeoliet adsorptie dan is het eerdergenoemd schema als volgt in te vullen :

AB (Gehydrateerd zeoliet) + warmte \leftrightarrow A (Zeoliet) + Bd (Waterdamp)

Warmte wordt opgeslagen in stof A (het zeoliet) als de stof A (droog zeoliet) en de stof Bd (waterdamp) gescheiden worden. Dit opslaan van warmte in het zeoliet wordt ook wel het activeren van het zeoliet genoemd. Bij het samenvoegen van de stoffen tot het stoffenpaar AB (gehydrateerd zeoliet) komt deze warmte weer vrij.

In figuur 3.3 is het basisprincipe van de water-zeoliet adsorptie te zien. Bij dit proces wordt de omgevingslucht door het zeoliet geleid, en speelt zich derhalve af onder atmosferische druk. Dit systeem wordt daarom ook wel een open systeem genoemd.

In de eerste fase (links) wordt het gehydrateerde zeoliet opgewarmd door hete droge lucht, onttrokken aan de omgeving, door het zeoliet te leiden. Het water verdampt uit het zeoliet en wordt afgevoerd door de luchtstroom. De temperatuur van deze luchtstroom neemt af terwijl de vochtigheid toeneemt. In deze fase wordt het zeoliet geactiveerd; er wordt warmte aan het zeoliet toegevoegd. In de tweede fase (rechts) wordt koude vochtige lucht door het droge zeoliet geleid. Het zeoliet adsorbeert het water uit de lucht terwijl door deze reactie tegelijkertijd de opgeslagen warmte aan de lucht mee wordt gegeven.



figuur 3.3 : basis principe van een open zeoliet systeem

In deze fase wordt het zeoliet geactiveerd; er wordt warmte aan het zeoliet toegevoegd. In de tweede fase (rechts) wordt koude vochtige lucht door het droge zeoliet geleid. Het zeoliet adsorbeert het water uit de lucht terwijl door deze reactie tegelijkertijd de opgeslagen warmte aan de lucht mee wordt gegeven.

3.4 Toepassingen van een thermochemisch systeem

Naast het in de vorige paragraaf gebruikte voorbeeld van de opslag van warmte in een thermochemisch systeem kan hetzelfde principe ook gebruikt worden voor temperatuurregeling in het algemeen (dus verwarmen of koelen of een combinatie ervan) of het drogen van lucht. Een en ander zal in deze paragraaf belicht worden en geïllustreerd worden met enkele praktische toepassingen. In het kader van dit afstudeeronderzoek zal de nadruk zal liggen op het gebruik van water en zeoliet.

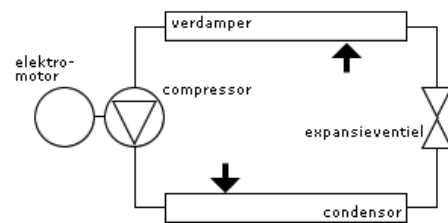
3.4.1 Verwarming

Verwarming is onlosmakelijk verbonden aan warmteopslag. Het doel van de opslag is om de warmte op een ander tijdstip dan waarin de opslag plaatsvindt beschikbaar te maken. Als het thermochemische systeem direct na activatie wordt ontladen dan heb je een thermochemisch warmtesysteem waarbij dus geen opslag plaatsvindt. Naast het open systeem zoals in de vorige paragraaf beschreven is zijn er meer technieken om warmte te winnen met behulp van een thermochemisch systeem. Een voorbeeld hiervan is de warmtepomp. Dit is een voorbeeld van een gesloten systeem. Hier wordt de druk in het systeem bepaald door de processen die plaatsvinden in het systeem.

Warmtepomp

Een warmtepomp verplaatst warmte van een lage temperatuur naar een hoge temperatuur, met als gegeven dat voor het koken en verdampen van een vloeistof warmte nodig is (thermochemisch proces). Het kookpunt wordt tevens bepaald door de druk in het systeem. Hoe lager de druk, hoe lager het kookpunt.

Een conventioneel systeem bestaat uit drie componenten : een verdamper, een condensor en een compressor. De werking is in drie stappen te beschrijven. In de eerste stap wordt een vloeistof met een kookpunt dat lager is dan de temperatuur van de omgeving gebruikt als transportmiddel van warmte. Deze vloeistof verdampt in een verdamper terwijl tegelijkertijd warmte wordt onttrokken aan de omgeving. In de tweede stap wordt de verdamppte vloeistof vervolgens samengedrukt in een compressor. Hierdoor neemt de temperatuur van de damp toe. In de laatste stap wordt de damp in een condensor gecondenseerd tot een vloeistof, waarbij warmte vrijkomt. De temperatuur van deze warmte ligt hoger dan die bij de eerste stap. De vloeistof stroomt weer naar de verdamper, waar het proces weer van voor af aan begint.



figuur 3.4 : schematische voorstelling van een warmtepomp

In een sorptiewarmtepomp wordt de 'gewone' compressor vervangen door een 'thermische compressor'. De druk wordt nu niet opgebouwd door middel van de mechanisch aangedreven compressor maar door het thermische proces van sorptie en desorptie van een koudemiddel door het sorptiemiddel. Buiten het feit dat een conventionele warmtepomp mechanisch wordt aangedreven en een sorptiewarmtepomp thermisch, dat wil zeggen met behulp van warmte, verschilt het principe verder niet van elkaar.

Bij een absorptiewarmtepomp wordt het koudemiddel samengedrukt in een thermisch systeem waarbij de compressor vervangen is door een gesloten circuit waarin het absorptiemiddel het koudemiddel absorbeert bij een lage druk (afgifte warmte) en weer los laat bij een hoge druk (opslag van warmte).

Bij een adsorptiewarmtepomp is het adsorptiemateriaal vast opgenomen in het systeem. Enkel het koudemiddel wordt door het systeem getransporteerd. Door het verwarmen van het adsorbeermiddel neemt de temperatuur en de druk toe. Het gas wordt in de condensor geleid en condenseert daar. De vrijgekomen condensatiewarmte kan gebruikt worden voor verwarmingsdoeleinden. De vloeistof wordt middels een verdamper weer in gasfase teruggebracht opdat het in een lage druk weer opgenomen kan worden door het adsorbeermiddel.

3.4.2 Koeling

Ook het principe van koelen middels een thermochemisch systeem is op niets anders gebaseerd dan op het feit dat voor verdamping warmte benodigd is. Het medium waaraan deze warmte wordt onttrokken koelt hierdoor af.

Koeling door verdamping

Een bekend voorbeeld van koelen door verdamping is het proces van zweten van de mens. Op het moment dat de lichaamstemperatuur van een mens de neiging heeft om te stijgen, wordt zweet op de huid afgescheiden. Het zweet (dat bestaat voor 95% uit water) verdampt op de huid en heeft daar warmte voor nodig. Deze warmte wordt onttrokken aan het lichaam en zorgt er op deze manier voor dat de lichaamstemperatuur op peil blijft.

Vroeger werd onder meer in de Perzische en de Romeinse beschaving gebruik gemaakt van het verdampen van water voor het afkoelen van de omgevingslucht. In het heersende warme en droge klimaat werden poreuze vaten met water in huis geplaatst. Het water dat door de poriën naar de buitenoppervlak geraakt, verdampt en koelt daarmee het vat en de omringende lucht af. Hierdoor blijft het water (of bijvoorbeeld wijn) in het vat koel en kan de koele lucht middels natuurlijke ventilatie desgewenst door het huis geleid worden.

Tegenwoordig is deze manier van afkoelen nog steeds op grote schaal toepasbaar in gebieden met warme, droge lucht (woestijnachtige klimaten). De lucht wordt door een ventilator de koeler ingeleid en komt daar langs een rooster. Dit rooster wordt continu nat gehouden met water. Het water op het rooster verdampt als het in contact komt met de hete lucht en koelt daarmee de lucht af. De koele lucht wordt afgevoerd door de ventilator en kan dan bijvoorbeeld met behulp van natuurlijke ventilatie door het huis geleid worden.

Dit systeem verliest echter zijn rendement in gebieden met een te hoge luchtvochtigheid. Dit komt omdat dan te weinig water de mogelijkheid heeft om te verdampen, waardoor het koelproces niet de gewenste uitwerking heeft.

Als reactie op dit probleem is sinds enkele decennia onderzoek gedaan naar het onttrekken van water uit lucht. Bij het verdampen van een koelvloeistof in een koelsysteem wordt warmte onttrokken aan de omringende of toegevoerde luchtstroom, die daardoor afkoelt. Dit proces wordt versterkt als het droge lucht betreft. Dit maakt het drogen van de luchtstroom ten behoeve van een koelsysteem rendabel omdat er minder energie benodigd is om deze droge lucht af te koelen.

Bij open koelsystemen wordt de omgevingslucht gedroogd door bijvoorbeeld een adsorptiemiddel en daarna afgekoeld tot de omgevingstemperatuur. Daarna wordt deze mechanisch verder afgekoeld door gebruik te maken van de behoefte aan verdampingswarmte bij de verdamping van een koudemiddel.

Om een adsorptiemiddel na verzadiging met water weer geschikt te maken voor hergebruik dient het materiaal weer ontdaan te worden van vocht. De meest voor de hand liggende manier is het kortstondig verhitten van het materiaal. Om een continu proces van koeling te verkrijgen zijn twee adsorbeerters nodig. Op het moment dat een van de twee vocht onttrekt aan de lucht wordt de ander geschikt gemaakt voor hergebruik.

Droogwiel

Een ander manier om een continu proces van koeling te verkrijgen is met behulp van een zogenaamd droogwiel (engels : 'desiccant wheel'). Een droogwiel bevat een adsorbeermiddel (silica gel of zeoliet) dat in de constructie vastgehouden wordt. Vochtige lucht wordt door het wiel geleid waarna het vocht door het zeoliet geadsorbeerd wordt. Het wiel draait mechanisch aangedreven langzaam rond. Het verzadigde zeoliet komt dan in een tweede hete luchtstroom terecht. Hier verdampt het vocht uit het zeoliet, waardoor het weer geschikt wordt gemaakt voor hergebruik. Overigens verschilt dit principe niets van een warmtewiel waarbij de warmte van afgevoerde lucht opgeslagen wordt in het warmtewiel en daarna weer afgegeven wordt aan de koele inkomende lucht.

Voornamelijk in de Verenigde Staten worden in grote publieke gebouwen (bijvoorbeeld hotels en warenhuizen) grote installaties gebruikt voor het regelen van de luchtvochtigheid, die gebruik maken van het droogwiel principe. Veelal wordt als adsorbeerder gebruikt gemaakt van zeolieten. Met behulp van zeolieten is de luchtvochtigheid namelijk eenvoudiger tot een laag niveau terug te brengen dan bijvoorbeeld met silica gel.

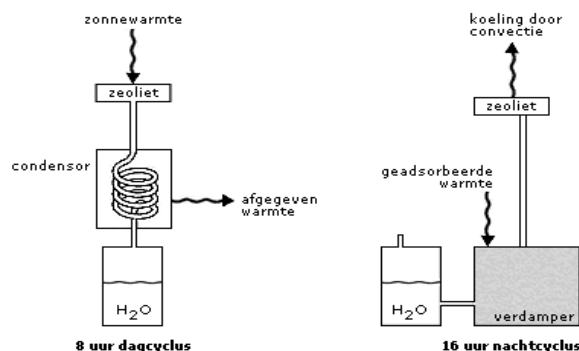
Koeling met behulp van een warmtepomp

Het in de vorige paragraaf beschreven principe van de warmtepomp is ook toepasbaar voor koeldoeleinden. Een van de meest bekende gesloten koelsystemen is de koelkast. De werking ervan is feitelijk niet anders dan de werking van een warmtepomp. Alleen is het proces nu gericht op de koeling door onttrekking van warmte dan op het produceren van warmte. In eerste instantie werd water als absorptiemiddel en ammonia als het koelmiddel gebruikt. Vanwege het gevaar voor het lekken van ammonia is deze vorm van vloeistof/gas absorptie niet meer toegestaan in Nederland. Tegenwoordig worden propaan en isobutaan gebruikt als koelmiddel. Deze stoffen zijn milieuvriendelijk en in de kleine hoeveelheden waarin ze gebruikt worden vrijwel ongevaarlijk.

Vanaf het begin van de jaren '70 is onderzoek gedaan naar een gesloten adsorptie systemen (vaste stof / gas). Het gebruik van zeolieten en water gaf goede resultaten in een gesloten koelsysteem waarbij bijvoorbeeld zonnewarmte als energiebron werd gebruikt.

Gesloten water-zeoliet cyclus

In figuur 3.5 is een opstelling te zien van een water-zeoliet systeem aangedreven door zonnewarmte. Het zeoliet is opgeslagen in een afgesloten container en wordt overdag opgewarmd door de zon. De temperatuur van het zeoliet stijgt en de druk in de container neemt toe. Op het moment dat een bepaalde druk wordt bereikt (condensordruk) dan wordt de container aangesloten op de condensor. Waterdamp begint uit het zeoliet te verdampen, condenseert in de condensor en wordt opgeslagen in een tank.



figuur 3.5 - schematische voorstelling van een gesloten water-zeoliet systeem

's Nachts koelt het zeoliet af, door onder meer convectie en straling, tot de temperatuur van de omgevingslucht en is zo in staat om weer water te adsorberen bij een lage druk. Vloeibaar water wordt uit de opslagtank naar de verdamper geleid, waar het verdampt en wordt geadsorbeerd door het zeoliet. Hiervoor is warmte nodig die wordt onttrokken aan het te koelen medium. De aantrekkingskracht van het water door het zeoliet is zo krachtig dat het overgebleven water in de opslagtank zeer snel afkoelt en zelfs direct bevriest (vanwege een gebrek aan warmte-energie in een bijna vacuüm) en zodoende voor langere tijd geschikt is voor koeldoeleinden.

Bij experimenten met een vergelijkbaar water-zeoliet systeem is een koelvermogen van 2400 kJ/kg gehaald. Over de gehele dag wordt in totaal zo'n 5000 kJ/kg vermogen door de zon geleverd. Het rendement van het systeem komt daarmee op zo'n 50%. Het rendement is sterk afhankelijk van het vermogen dat de zonnecollectoren kunnen leveren. Met de huidige ontwikkelingen moeten hogere rendementen haalbaar zijn.

Gesloten airconditioning systemen zijn gemeengoed in veel grote commerciële en industriële toepassingen. Bij de absorptiesystemen wordt meestal water(damp) als koelmiddel en een zoutoplossing als absorptiemiddel toegepast. Onderzoek heeft uitgewezen dat zeoliet bij de adsorptiesystemen in combinatie met water of alcohol superieur is ten opzichte van andere combinaties. Dit komt onder meer doordat zeoliet extreme niet-lineaire isothermen (evenwichtsvergelijkingen waarlangs het thermochemische proces zich afspeelt) heeft, waardoor bij een kleine verandering in temperatuur grote drukverschillen ontstaan.

Het is niet lastig om te bedenken dat een thermochemisch systeem ook gebruikt kan worden voor tegelijkertijd voorzien in verwarming of opslag van warmte alsmede produceren van koeling. Door meerdere systemen naast elkaar te gebruiken is het vrij eenvoudig een continu systeem te creëren.

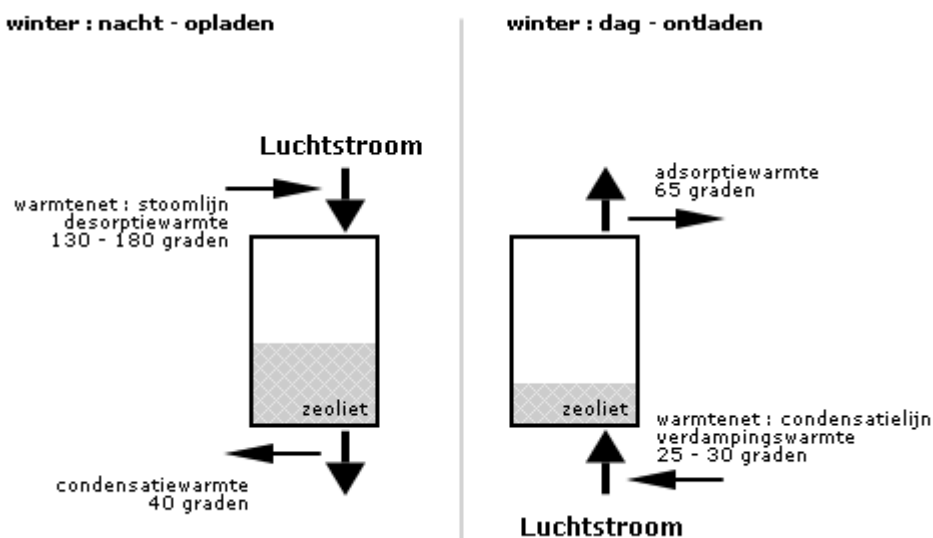
3.5 Experimenteel onderzoek

De laatste jaren zijn er verschillende experimenten, geweest op het gebied van warmteopslag, koeling en droging van lucht met behulp van zeolieten. Dit heeft zelfs al geleid tot een aantal concrete toepassingen. Ter illustratie is een experimenteel onderzoek naar verwarming en koeling met gebruik van warmte opslag in zeolieten en een concrete toepassing in de vorm van een koelkast op zonne-energie opgenomen in dit verslag.

3.5.1 Verwarming en koeling van een school in München

In Duitsland is halverwege de jaren '90 een grootschalige proef uitgevoerd met het opslaan van warmte in zeoliet. In een school in München is een opslag systeem geïnstalleerd met 7000 kg kunstmatig zeoliet 13X. Dit systeem is aan de ene kant gekoppeld aan het warmtenet van de stad en aan de andere kant aan het verwarmingssysteem van de school. Doel van het project was het afvlakken van de pieken in de warmtebehoefte. Als de vraag naar warmte laag is, in de avond of in het weekend, wordt er warmte vanuit het warmtenet opgeslagen in het zeoliet. Op het moment dat verwarming gewenst is kan het systeem losgekoppeld worden van het warmtenet en wordt het gebouw verwarmd met behulp van de in het zeoliet opgeslagen warmte. Het zeolietstelsel functioneert hier dus als een buffer.

In figuur 3.6 is het principe van het laden en ontladen van het systeem tijdens de wintermaanden afgebeeld. Tijdens deze periode wordt het systeem gebruikt voor de verwarming van de school.

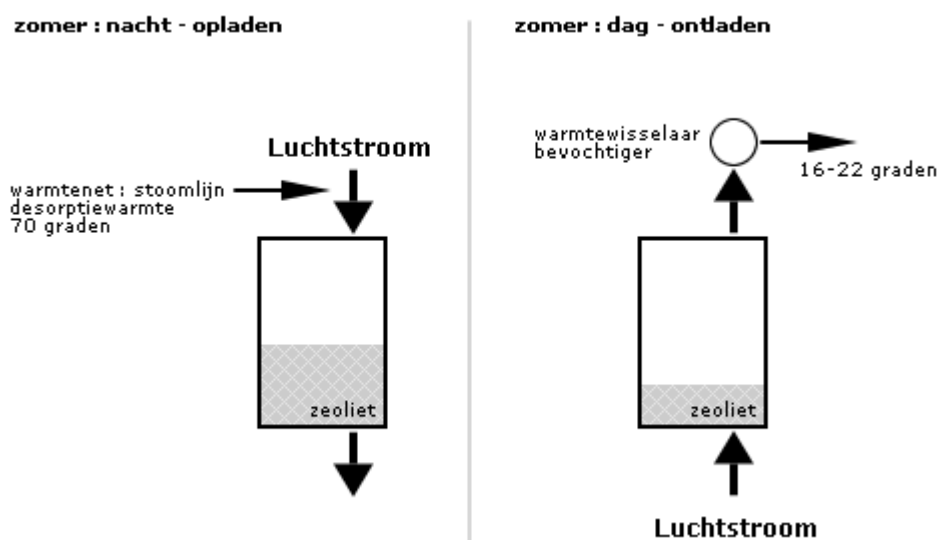


figuur 3.6 : verwarming van de school gedurende de wintermaanden

Tijdens de nacht wordt lucht, verwarmd tot $\pm 130^{\circ}\text{C}$ door aangevoerde stoom van het warmtenet, door het zeoliet geleid. Hierdoor verdampt water uit het zeoliet, dat door de luchtstroom wordt meegenomen. De luchtstroom koelt tegelijkertijd af. De restwarmte van het proces (met een temperatuur van ongeveer 40°C) wordt afgegeven aan het verwarmingssysteem van de school.

Overdag wordt het systeem losgekoppeld van het warmtenet. Lucht wordt verwarmd met behulp van de lage temperatuur afvoerwarmte uit het verwarmingssysteem (ongeveer 25°C). Tevens wordt de lucht kunstmatig bevochtigd. Deze vochtige lucht wordt door de opslagtank met gedroogd zeoliet geleid en daardoor opgewarmd tot 100°C. De warme lucht wordt middels een warmtewisselaar afgestaan aan het verwarmingssysteem van de school (temperatuur van ongeveer 65°C). Hiermee is het systeem ontladen.

In figuur 3.7 is het principe van het gebruik van het systeem tijdens de zomermaanden afgebeeld. Door een relatief simpele aanpassing aan het systeem wordt het nu bruikbaar voor koeling in de zomer.



figuur 3.7 : koeling van de school gedurende de zomermaanden

In de nacht wordt het zeoliet geactiveerd door lucht van 70°C uit het warmtenet. Dit is beduidend lager dan de 130°C die benodigd is voor de verwarming in de winter. Overdag wordt omgevingslucht gebruikt als lage temperatuur voorziening. De lucht wordt achtereenvolgens door het zeoliet, een warmtewisselaar en een bevochtiger geleid. De lucht verkrijgt na dit proces een temperatuur van 16°C. De lucht wordt eerst gemengd met frisse lucht alvorens het met een temperatuur tussen de 16 en 22°C aangewend wordt voor koeling van de school.

In eerste instantie werd dit systeem enkel gebruikt voor verwarming. Door het continu verbeteren van het systeem kon uiteindelijk een energiedichtheid van 135 kWh/m³ behaald worden. Het rendement van het systeem (verschil tussen de hoeveelheid energie gebruikt voor het verwarmingssysteem en de hoeveelheid energie afgetapt van het warmtenet voor het laden en ontladen van het zeolietstelsel) was daarbij 92%. Theoretisch zou het rendement verhoogd kunnen worden tot 110%.

Ten behoeve van ruimtekoeling in de zomer is het systeem later met relatief goedkope aanpassingen uitgebreid. Voor koeldoeleinden is dit systeem wel minder rendabel. Een rendement van 30% kan hiermee behaald worden.

3.5.2 Koelkast op zonne-energie

Zeolieten met water in de poriën worden geplaatst in een zonnepaneel. Verder bestaat het systeem uit een compressor, een lage druk wateropslag en de koelruimte. Het zonlicht droogt het zeoliet, waardoor opgeslagen waterdamp vrij komt. De damp wordt door de compressor geleid, waarna de damp condenseert. Het water wordt opgevangen. Door de lage druk in deze opslagruimte verdampt 's nachts een beetje water (lage druk betekent een laag kookpunt). Via de compressor komt deze damp weer bij de zeolieten terecht. Daar neemt het zeoliet de damp op. De vrijgekomen warmte wordt afgestaan aan de omgeving. Het overgebleven water bevriest vanwege het verlies aan warmte energie. Dit houdt de koelruimte gekoeld totdat een nieuwe cyclus weer begint.

Een simpele uitvoering van dit systeem bestaat uit verwisselbare containers voor de opslag van zeoliet. Deze containers kunnen in het zonnepaneel geplaatst worden. Hierdoor wordt het zeoliet gedroogd. De container met het gedroogde zeoliet wordt dan gekoppeld aan de koelbox. Met behulp van een simpel handmatig pompsysteem kan de druk in de koelbox verlaagd worden. Een verdampert in de koelbox zorgt ervoor dat waterdamp verdampt en bij een lage druk kan worden opgenomen door het zeoliet. De benodigde energie voor de verdamping wordt onttrokken aan de koelbox. Hierdoor daalt de temperatuur in de box. Het zeoliet neemt het vocht op. Als het zeoliet verzadigd is wordt er een nieuwe container aan de koelbox gekoppeld.

4 Aanzet vervolgstudie

In het vorige hoofdstuk is de eigenschap van omgekeerde hydratatie van zeoliet en de huidige ontwikkelingen van deze eigenschap in concrete toepassingen beschouwd. Wat opvalt is dat bij de huidige ontwikkelingen op bouwfysisch gebied het zwaartepunt op de thermische aspecten van het thermochemische proces ligt. Het principe van de omgekeerde hydratatie wordt gebruikt met als doel warmte voor langere tijd te kunnen opslaan of om verwarming of koeling te verkrijgen. De 'andere kant' van een thermochemisch proces, water opname en afgifte, wordt in onderzoek nauwelijks als uitgangspunt gebruikt. Enkel bij de toepassing van zeoliet in airconditioning wordt vochtregulatie bekeken, hoewel ook dit weer een thermisch doel heeft : het efficiënter kunnen afkoelen van lucht.

Deze ontwikkeling is te verklaren uit het feit dat het comfort van een mens in een gebouw sterker bepaald wordt door de temperatuur dan door de ander factoren zoals bijvoorbeeld de vochtigheid van de lucht. Tegenwoordig zijn er allerlei mechanische installaties voorhanden die de behaaglijkheid van de mens met betrekking tot de temperatuur kunnen regelen. Deze installaties verbruiken over het algemeen veel energie en omdat energie geen onuitputtelijke bron is, dient er zuinig maar vooral ook bewust mee omgesprongen te worden. De onderzoeken en ontwikkelingen met de toepassing van zeolieten die in het vorige hoofdstuk aan de orde zijn gekomen zijn liggen in de lijn van het toenemende milieugericht denken.

Hoewel vocht vaak niet direct van invloed is op de behaaglijkheid van de mens is het wel een grote boosdoener met betrekking tot problemen in het binnenmilieu van gebouwen. Op de langere termijn kan vocht grote problemen veroorzaken aan zowel mens als materiaal. Maatregelen die nu getroffen worden om deze problemen het hoofd te bieden zijn niet altijd even effectief of hebben nadelige consequenties. Het kunnen opnemen en afstaan van vocht door poreuze materialen, zoals bijvoorbeeld zeolieten, zou een positieve rol kunnen spelen bij het controleren van het vochtgehalte in een gebouw en alle vochtgerelateerde problemen. Dit vormt het uitgangspunt van het vervolg van mijn afstudeeronderzoek.

Literatuurlijst

- Barrer, R.M., 1978
'Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves'
- Bauer, H., 1981
'Wärmespeicherung in Salz-Wasser-Systemen und in Zeolith-Wasser-Systemen' - Dissertation, Technischen Universität München, Fakultät für Physik
- Van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C., 2001
'Studies in Surface Science and Catalysis 137 - Introduction to Zeolite Science and Practice, 2nd completely revised and expanded edition'
- Bish, D.L., Ming, D.W.
'Reviews in Mineralogy & Geochemistry, volume 45 – Natural Zeolites : Occurrence, Properties, Applications'
- Breck, D.W., 1974
'Zeolite Molecular Sieves'
- Carpenter, T.G., 2001
'Environment, Construction and Sustainable Development – Volume 2 Sustainable Civil Engineering'
- Dyer, A., 1988
'An Introduction to Zeolite Molecular Sieves'
- Gottardi, G., Galli, E., 1985
'Minerals and Rocks – Natural Zeolites'
- Kraushaar-Czarnetzki, B., 1989
'Characterization and Modification of Zeolites and Related Materials' - Proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven
- Maier-Laxhuber, P.K., 1983
'Sorptionswärmepumpen und Sorptionspeicher mit dem Stoffpaar Zeolith - H₂O' - Dissertation, Technischen Universität München, Fakultät für Physik
- Ruthven, D.M., 1984
'Principles of Adsorption and Adsorption Processes'
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., 1992
'Natural Zeolites'