



Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen

Katharina Brands

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen

Katharina Brands

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 72

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-640-8

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 72

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-640-8

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Um den weiteren Anstieg des CO₂-Anteils in der Atmosphäre zu vermindern, wird angestrebt, CO₂ aus dem Abgas fossiler Kraftwerke abzuscheiden und zu speichern. Neben etablierten Abtrennverfahren wie der chemischen Wäsche wird alternativ der Einsatz der Membrantechnologie zur CO₂-Abscheidung intensiv untersucht.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Entwicklung metallgestützter Substrate für mikroporöse keramische Gastrennmembranen, die im Vergleich zu keramikgestützten Substraten eine höhere mechanische Stabilität erwarten lassen. Ausgehend von kommerziellen porösen Stahlsubstraten werden Zwischenschichten mittels Nasspulverspritzen aufgebracht. Für die Zwischenschichten werden die Werkstoffkombinationen Edelstahl (1.4404) und TiO₂ bzw. 1.4845 und vollstabilisiertes ZrO₂ (8YSZ) gewählt.

An die Zwischenschichten werden hohe Anforderungen gestellt, da geringste Fehlstellen die Membraneigenschaften erheblich verschlechtern können. Über eine mechanische Nachbehandlung der porösen Stahlzwischen-schicht und eine gezielte Anpassung der Viskosität der 8YSZ-Suspension kann die Oberflächenqualität signifikant verbessert werden. Gleichzeitig werden die Grenzen des Nasspulverspritzprozesses deutlich, da sich vereinzelt Sprühagglomerate auf Grund der Verwirbelung beim Sprühprozess nicht vollständig vermeiden lassen.

Die stahlgestützten Substrate werden hinsichtlich der Wechselwirkung zwischen Stahl und Keramik, der Rauheit der Schichten im Vergleich zu polierten vollkeramischen Substraten, der mechanischen Eigenschaften und der Durchströmbarkeit charakterisiert. Des Weiteren werden mikroporöse keramische Gastrennmembranen auf Nasspulvergespritzten und tauchbeschichteten Substraten abgeschrieben, die eine Selektivität oberhalb der Knudensenselektivität aufweisen.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit ist die Auslagerung von Substraten und Membranen unter Rauchgasbedingungen. Hierbei werden neben mikroporösen keramischen Membranen als Referenz auch Polymermembranen untersucht, die in Bezug auf die CO₂-Abtrennung aus Rauchgasen einen höheren Entwicklungsstand aufweisen als keramische Membranen. Dazu wird ein Prüfstand im EnBW Rheinshafendampfkraftwerk RDK 7 hinter der Rauchgasentschwefelung aufgebaut und für maximal 1600 h mit Keramik- und Polymermembranen betrieben. In mehreren Iterationen mit immer längeren Auslagerungszeiten wird der Prüfstand weiter optimiert und automatisiert, so dass Langzeitmessungen mit kontinuierlicher Datenaufnahme möglich sind.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Bildung eines Filterkuchens aus Gips und Flugasche auf den Gastrennmembranen zu einer Reduktion des Massenflusses durch die Membranen führt. Die verwendeten Stahllegierungen 1.4404 und 1.4845 weisen nach Auslagerungen über 1000 h erste Korrosionserscheinungen auf.

Bei Polymermembranen kann im Permeat eine CO₂ Anreicherung auf 40 Vol-% bis 57 Vol-% nachgewiesen werden. Nach über 1000 h Auslagerung zeigen die Polymermembranen eine irreversible Schädigung, wodurch eine Gastrennung nicht mehr möglich ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen eine wichtige Grundlage für die Weiterentwicklung von Gastrennmembranen für die CO₂-Abtrennung aus den Rauchgasen fossil befeuerter Kraftwerke dar, da erstmals die Randbedingungen von Membranen im Rauchgas ermittelt wurden. Weiterhin ergeben sich erste Hinweise in Bezug auf die Stabilität der verwendeten Membranwerkstoffe im Rauchgas, die in Folgearbeiten einfließen.

Abstract

In order to minimize the further increase of CO₂-content in the atmosphere, efforts are made to separate and store CO₂ from exhaust gases of fossil power plants. Beside well-established separation techniques like chemical scrubber, the application of membrane technology is intensively investigated.

One focus of this thesis is the development of metal supported substrates for microporous ceramic gas separation membranes, which are expected to have a higher mechanical stability than ceramic supported substrates. Starting with commercial porous steel substrates, interlayers are applied by wet powder spraying. For the interlayers the materials 1.4404-stainless steel and TiO₂ or 1.4845-stainless steel and yttria stabilized zirconia (8YSZ) are chosen.

The interlayers have to be defect-free, as minimal defects can deteriorate the membrane performance. By a subsequent mechanical treatment and an adjustment of the viscosity of the 8YSZ-suspension, the surface quality is considerably increased. At the same time the limits of the wet powder spraying process become obvious, as sporadic agglomerates, which are formed during the spraying process, cannot be totally avoided.

The metal supported substrates are characterized regarding to the interaction between steel and ceramic, the roughness of the layers compared to polished ceramic substrates, the mechanical properties and the flow through the substrates. Furthermore microporous ceramic gas separation membranes are deposited on wet powder sprayed and dip coated substrates. The selectivity of these membranes is above Knudsen selectivity.

The other focus of the thesis is the exposure of substrates and membranes to real flue gas conditions. Beside microporous ceramic membranes polymer membranes are analysed as a reference, which show a higher state of development compared to microporous ceramic membranes. For this purpose a test bed is built up in the EnBW "Rheinhafendampfkraftwerk RDK 7" after the flue gas desulfurization plant. It is operated for a maximum time of 1600 h with polymer and microporous ceramic membranes. In several iterations with longer periods of time the test bed is optimized and automated so that long term measurements with continuous data recording are possible.

The results show that the formation of a filter cake from gypsum and fly ash on the gas separation membrane reduces the mass flow through the membranes. The used steel alloys 1.4404 and 1.4845 show after exposure to flue gas for more than 1000 h first signs of corrosion.

In the case of polymer membranes an enrichment of the CO₂ content in the permeate to the range of 40 Vol.-% to 57 Vol.-% can be demonstrated. After more than 1000 h exposure the polymer membranes showed irreversible defects, which inhibit gas separation.

The results of the thesis are important basis for the further development of gas separation membranes for CO₂ separation from fossil-fired power plants, as for the first time the boundary conditions for membranes in the flue gas are characterized. Furthermore first hints regarding the stability of the used membrane materials in the flue gas are given, which will contribute to follow-up activities.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	CO ₂ -Abscheidung und -Speicherung	5
2.1.1	Rauchgasdekarbonisierung	7
2.1.2	Brenngasdekarbonisierung	8
2.1.3	Abtrennverfahren	9
2.2	Gastrennmembranen	12
2.2.1	Kenngrößen von Membranprozessen	13
2.2.2	Einteilung von Gastrennmembranen	13
2.2.3	Poröse Membranen	14
2.2.4	Polymermembranen	25
3	Experimentelles	29
3.1	Probenherstellung	29
3.1.1	Aufbau der Gastrennmembranen	29
3.1.2	Nasspulverspritzen	32
3.1.3	Ausgangsmaterialien	35
3.1.4	Suspensionsherstellung	36
3.1.5	Sinterparameter der 1. und 2. Zwischenschicht	38
3.1.6	Sol-Gel-Beschichtungen	38
3.2	Charakterisierungsmethoden	39
3.2.1	Partikelgröße	39

INHALTSVERZEICHNIS

3.2.2	Dilatometermessung und Schüttsinterung	40
3.2.3	Chemische Analysemethoden	40
3.2.4	Rheometrie	41
3.2.5	Rauheit	41
3.2.6	Durchströmbarkeit	41
3.2.7	Einzelgaspermeation	42
3.2.8	4-Punkt-Biegeversuch	43
3.2.9	Mikrostrukturuntersuchung	44
3.3	In-situ-Membrantests unter Post-Combustion Bedingungen	45
3.3.1	Proben	47
3.3.2	Probenhalterung	49
3.3.3	Messaufbau für Substrate und Zwischenschichten	50
3.3.4	Messaufbau für Gastrennmembranen	50
3.3.5	Gasanalyse	51
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Entwicklung der ersten und zweiten Zwischenschicht	53
4.1.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	53
4.1.2	Optimierung der ersten beiden Zwischenschichten	56
4.1.3	Charakterisierung des Substrats und der Zwischenschichten	64
4.2	Stahlgestützte mikroporöse Membranen	73
4.2.1	γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht	73
4.2.2	Beschichtungen mit kobalthaltigem SiO ₂	77
4.3	In-situ-Membrantests unter Rauchgasdekarbonisierungsbedingungen	84
4.3.1	Beeinflussung der Massenflussmessung durch den Wasserdampfanteil	84
4.3.2	Filterkuchen	85
4.3.3	Stahlgestützte Substrate	88
4.3.4	Keramische Membranen	90
4.3.5	Polymermembranen	98
5	Zusammenfassung und Ausblick	111
	Literatur	117

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis	129
Anhang	131
Danksagung	135

KAPITEL 1

EINLEITUNG

Während der letzten 100 Jahre stieg die mittlere Temperatur der Erdoberfläche um $0,6^\circ\text{C}$ bis $0,8^\circ\text{C}$ an [1, S. 337]. Dieses Phänomen wird als globale Erwärmung bezeichnet. Durch das Abschmelzen von Gletschern und Polkappen erhöht sich der Meeresspiegel. Dies wird in Zukunft zur Überflutung von Inseln und Küstenregionen führen. Auch werden Wetterkatastrophen wie Wirbelstürme, Überflutungen und Dürreperioden erwartet [1, S. 338]. Nach heutiger, vorherrschender wissenschaftlicher Ansicht wird die globale Erwärmung sehr wahrscheinlich durch die Emission von Treibhausgasen durch den Menschen mitverursacht [2]. Die wichtigsten Treibhausgase sind Wasserdampf (H_2O), Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), troposphärisches Ozon (O_3), Distickstoffmonoxid (N_2O) und Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) [3]. Das Treibhausgas CO_2 hat nach heutigem Kenntnisstand einen Anteil von 80 % an der globalen Erwärmung [4]. Von dem emittierten CO_2 werden 30 % durch fossile Kraftwerke ausgestoßen [5].

Einen Ansatz diesen Anteil zu reduzieren bietet die Technologie der CO_2 -Abtrennung und Speicherung (engl. „*CO₂ capture and storage (CCS)*“). Bei der CCS-Technologie wird das CO_2 abgetrennt, zur Lagerstätte transportiert und dann gespeichert. Drei Verfahrensvarianten kommen für die CO_2 -Abtrennung im Kraftwerk in Frage: die Rauchgasdekarbonisierung (engl. „*Post-Combustion*“), die Brenngasdekarbonisierung (engl. „*Pre-Combustion*“) und die Verbrennung der Kohle mit Sauerstoff (engl. „*Oxyfuel-Combustion*“). Bei der Rauchgasdekarbonisierung wird das CO_2 aus dem Rauchgas eines konventionellen fossilen Kraftwerks abgetrennt. Die Verfahrensvariante der Brenngasdekarbonisierung beruht darauf, Kohle mit Luft oder Sauerstoff zu vergasen und aus dem Synthesegas das CO_2 zu entfernen. Bei der dritten Variante entsteht durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff ein CO_2 -reiches Rauchgas. Der im Rauchgas enthaltene Wasserdampf wird auskondensiert. Im Anschluss wird das CO_2 -reiche Gas dann verflüssigt. Ein in der chemischen Industrie schon etabliertes Verfahren zur CO_2 -Abscheidung ist die Amin-Wäsche (z.B. Monoethanolamin). Sie hat aber einen Effizienzverlust des Kraftwerks von 8,2 % bis 14 % zur Folge [6, 7]. Des Weiteren werden große Mengen an toxischen Chemikalien benötigt. Als Alternative bietet sich die Membrantechnologie an, die ab einem CO_2 -Gehalt von 20 Vol.-% als konkurrenzfähig angesehen wird [8, 9]. Zudem sind Mem-

branen aus ökologischer Sicht unbedenklicher.

In der vorliegenden Arbeit werden grundlegende Versuche zur Beurteilung des Potentials von Membranen zur Rauchgasdekarbonisierung und zur Brenngasdekarbonisierung durchgeführt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf mikroporösen keramischen Membranen, die auf einer metallischen Trägerstruktur abgeschieden werden. Es werden aber auch Polymermembranen berücksichtigt. Keramische Membranen bieten gegenüber den Polymermembranen eine höhere thermische und chemische Stabilität [10, S. 3]. Polymermembranen hingegen werden schon kommerziell zur Gastrennung eingesetzt [11], können in großen Flächen defektarm hergestellt werden und sind gegenüber keramischen Membranen kostengünstiger [12, S. 468].

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden stahlgestützte Substrate für keramische Membranen entwickelt. Es handelt sich also um eine Kompositmembran, da verschiedene Werkstoffe eingesetzt werden. Metallische Substrate besitzen eine bessere mechanische Stabilität als keramische Substrate. Des Weiteren können Verbindungstechniken, wie Schweißen oder Löten eingesetzt werden. Um eine gute Durchströmbarkeit zu erzielen, wird ein gradierter Aufbau der Membran gewählt, d. h. die Trägerstruktur besteht aus Zwischenschichten mit abnehmender Porengröße. Da sehr feine Metallpulver aufgrund ihrer Oxidationsneigung schwer zu handhaben sind, werden neben einer Zwischenschicht aus Stahlpulver auch keramische Zwischenschichten eingesetzt. So werden die Vorzüge von metallischen und keramischen Materialien kombiniert.

Als Substratmaterial kommen hochlegierte Stähle zum Einsatz (1.4404, 1.4845 und 1.4841), die sich u. a. bereits in der Flüssigkeitsfiltration und für Dieselpartikelfilter bewährt haben. Aus diesem Grund ist die kommerzielle Verfügbarkeit geeigneter Ausgangspulver gegeben. Das Substrat wird mit einer Stahlzwischen-schicht beschichtet (1.4404 oder 1.4845). Die keramische zweite Zwischenschichten ist aus TiO_2 oder aus vollstabilisiertem Zirkoniumdioxid (8YSZ), die eine gute hydrothermale Stabilität erwarten lassen. Die ersten beiden Zwischenschichten werden mittels Nasspulverspritzen aufgebracht. Die dritte Zwischenschicht aus mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird mittels der Sol-Gel-Technik aufgebracht. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird standardmäßig als mesoporöse Zwischenschicht für keramische mikroporöse Membranen eingesetzt und die Sol-Gel-Technik ist für dieses Material für eine mesoporöse Struktur optimiert. Auf dieser stufenweise gradierten Trägerstruktur werden die eigentlichen Gastrennmembranen aus metallhaltigem SiO_2 , TiO_2 und ZrO_2 , bzw. Mischungen dieser Materialien ebenfalls über das Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. Der Fokus der Arbeit liegt aber nicht auf den Sol-Gel-Beschichtungen, sondern auf der Herstellung und Charakterisierung des Substrats mit den ersten beiden Zwischenschichten. Diese müssen eine ausreichende Qualität aufweisen, um eine defektarme Sol-Gel-Beschichtung zu ermöglichen.

In der Arbeit von F. HAULER [13], welche in enger Abstimmung parallel zu der vorliegenden Dissertation entstand, wurden die Sol-Gel-Beschichtungen für metallgestützte Substrate optimiert.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit ist die Auslagerung unter realen Rauchgasdekarbonisierungsbedingungen im Kraftwerk. Hierfür wurde im EnBW Rhein-hafendampfkraftwerk RDK 7 ein Membranprüfstand aufgebaut und für maximal 1600 h mit Keramik-

und Polymermembranen betrieben. Ein solcher Prüfstand wurde erstmalig aufgebaut. In mehreren Iterationen mit immer längeren Auslagerungszeiten wurde der Prüfstand weiter optimiert und automatisiert, so dass Langzeitmessungen mit kontinuierlicher Datenaufnahme möglich sind. Hintergrund der Untersuchungen ist die Tatsache, dass über die Beständigkeit von Substratmaterialien und Membranmaterialien unter Anwendungsbedingungen bisher sehr wenig bekannt ist. Bis jetzt wurde nur eine Polymermembran zur Dehydrierung von Rauchgas unter realen Anwendungsbedingungen untersucht [14]. Andere Untersuchungen verwenden Laborbedingungen und beschränken sich auf den Einfluss einzelner Komponenten, wie z. B. Wasserdampf oder SO_2 [15]. Für den zukünftigen Einsatz von Gastrennmembranen ist der Nachweis der Stabilität der Membranen unter Anwendungsbedingungen unerlässlich. Darüber hinaus ist die zeitliche Entwicklung der Permeabilität und der Selektivität einer Membran im Kontakt mit dem Rauchgas essentiell. Nur wenn eine Membran dauerhaft unter Anwendungsbedingungen gute Trenneigenschaften aufweist, ist sie für den Praxisgebrauch geeignet. In dieser Arbeit werden daher Gastrennmembranen zur CO_2 -Abscheidung erstmals unter realen Rauchgasbedingungen ausgelagert. Dabei werden die chemische Stabilität des Substratsmaterials und des Membranwerkstoffs, die Änderung des Massenflusses durch die Membranen untersucht, sowie Gasanalysen des Permeats von Gastrennmembranen durchgeführt.

Diese Arbeit ist Teil des Projektes METPORE (Nanostrukturierte metallgetragene Keramikmembranen für die Gastrennung in fossilen Kraftwerken), welches in Kooperation mit der Universität Queensland (UQ) in Australien durchgeführt wurde. Die in Kap. 4.2 beschriebenen Sol-Gel-Beschichtungen wurden dort durchgeführt. Gefördert wurde das Projekt im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsprogramms COORETEC (CO_2 -Reduktions-Technologien) durch das BMWi (Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie) und Industrieunternehmen (u. a. E.ON, EnBW, RWE).

Für weiterführende Forschung und Entwicklung im Rahmen des Anschlussprojektes METPORE II wurden in dieser Arbeit die nötigen Grundlagen geschaffen, so dass der Betrieb eines Membranmodulprüfstands als nächster Schritt in Angriff genommen werden kann.

KAPITEL 2

GRUNDLAGEN

2.1 CO₂-Abscheidung und -Speicherung

Nach heutiger wissenschaftlicher Sicht ist die anthropogene Emission von Treibhausgasen höchstwahrscheinlich die Hauptursache für die globale Erwärmung mit all ihren ökologischen und ökonomischen Folgen [2].

Treibhausgase sind z.B. Wasserdampf (H₂O), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄), troposphärisches Ozon (O₃), Distickstoffmonoxid (N₂O) und Fluorchlorkohlenwasserstoffe [16, 17]. Der Ausstoß von Treibhausgasen führt zu einer Anreicherung dieser Gase in der Atmosphäre, was zu einer Verstärkung des Treibhauseffektes führt. Hierbei ist vor allem CO₂ kritisch, dessen Anteil am Treibhauseffekt mit bis zu 80 % beziffert wird [4]. Ca. 30 % des CO₂ wird durch fossile Kraftwerke ausgestoßen [5].

Eine Möglichkeit den CO₂-Ausstoß fossiler Kraftwerke zu verringern ist neben einer Effizienzsteigerung des Verbrennungsprozesses und der Verbrennung von Gas statt Kohle, die CO₂-Abtrennung und Speicherung (engl. „CO₂ capture and storage (CCS)“) [18] (Abb. 2.1). Die CCS-Technologie beinhaltet drei Prozessschritte: die CO₂-Abscheidung im Kraftwerk, die CO₂-Verflüssigung und den Transport zur Lagerstätte und die CO₂-Speicherung.

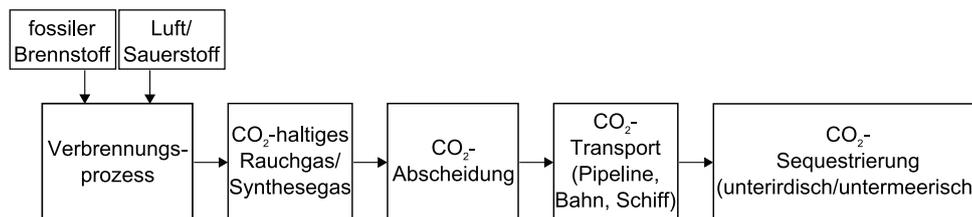


Abbildung 2.1: Prinzipskizze der CO₂-Abtrennung und Speicherung

CO₂-Abscheidung im Kraftwerk: Die möglichen Verfahrensvarianten zur Abtrennung des Kohlenstoffdioxids, die sich durch den Eingriffspunkt in den Kraftwerksprozess unterscheiden, sind [19]:

- Rauchgasdekarbonisierung (engl. „*Post-Combustion*“)
- Brenngasdekarbonisierung (engl. „*Pre-Combustion*“)
- Verbrennung mit Sauerstoff (engl. „*Oxyfuel-Combustion*“).

Die für die Arbeit relevanten Verfahren Rauchgasdekarbonisierung und Brenngasdekarbonisierung werden in den Kapiteln 2.1.1 und 2.1.2 näher beschrieben.

CO₂-Verflüssigung und Transport: Zum Transport wird das abgeschiedene CO₂ in den überkritischen Zustand gebracht. Der überkritische Zustand ist ein Zustand hoher Dichte, bei dem es keine Phasenabgrenzung zwischen flüssig und gasförmig gibt. Der kritische Punkt liegt bei Kohlenstoffdioxid bei 31 °C und 73,7 bar [20]. Der Vorteil des überkritischen Zustands gegenüber der flüssigen Phase ist, dass keine Kavitation in Pumpen, Kompressoren o. ä. auftreten kann. Kavitation ist die Bildung und Auflösung von Gasblasen durch lokale Unterdrücke. Durch das spontane Verdampfen und die anschließende Implosion kommt es zu Druckstößen, die Anlagen schädigen könnten. Das CO₂ im überkritischen Zustand kann per Pipeline, Bahn oder Schiff an den Speicherort transportiert werden.

CO₂-Speicherung: Industriell kann das enorme Volumen des CO₂, welches bei der flächendeckenden Einführung der CCS-Technologie anfallen würde, nur begrenzt genutzt werden. Sekundäre Ölfördertechniken (engl. „*enhanced oil recovery*“) und erhöhte Methangewinnung aus Kohleflözen (engl. „*enhanced coalbed methane production*“) sind die potentiellen Hauptabnehmer. Algenzuchten könnten auch einen Teil des CO₂ aufnehmen, aber hätten einen großen Platzbedarf und Wasserverbrauch. Um das Gesamte anfallende CO₂ zu speichern, müsste der Großteil geologisch gelagert werden. Die drei wichtigsten geologischen Formationen sind erschöpfte Öl- und Gasreservoirs, nicht abbauwürdige Kohlelagerstätten und saline Aquifere (mit Salzwasser gefüllte unterirdische Bodenschichten) [21].

Seit 1996 wird in Europa im Rahmen des Sleipner-Projekts CO₂ großtechnisch abgetrennt und gespeichert [22]. Die Firma Statoil bereitet im Rahmen dieses Projektes Erdgas vor der Küste Norwegens auf, das 9% CO₂ enthält. Die im Zeitraum 1996-2009 angefallenen 10¹⁰ kg CO₂ wurden in salinen Aquiferen unterhalb der Gaslagerstätte gespeichert.

Seit Mitte 2008 speichert das Deutsche GeoForschungsZentrum im Rahmen des europäischen CO₂SINK-Projekts CO₂ unterirdisch in über 600 m Tiefe in Ketzin [23].

Innerhalb von zwei Jahren sollen $6 \cdot 10^{10}$ kg CO_2 in Lebensmittelqualität gespeichert werden. Die Speicherung wird von der Oberfläche bis in die Tiefe überwacht, um Veränderungen zu erfassen.

2.1.1 Rauchgasdekarbonisierung

Bei der Rauchgasdekarbonisierung wird CO_2 aus dem Rauchgas eines konventionellen fossilen Kraftwerks abgetrennt. Das Verfahrensschema ist in Abb. 2.2 skizziert. In fossilen Kraftwerken wird der Brennstoff (z. B. Kohle, Gas oder Öl) mit Luft verbrannt. Die entstehende Wärme wird dazu genutzt, Wasserdampf zu erzeugen und über eine Dampfturbine und einen Generator elektrische Energie zu generieren.

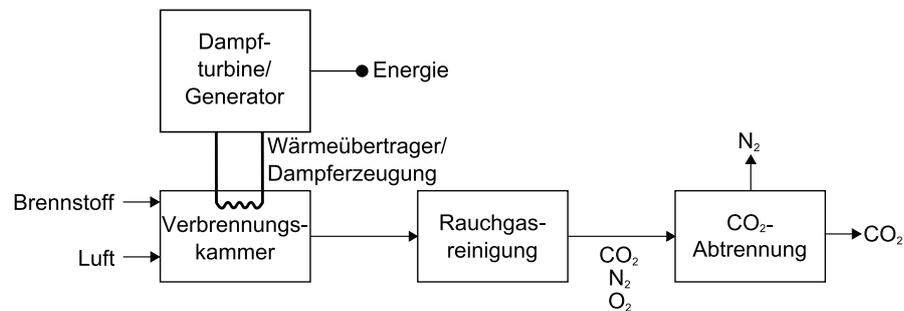
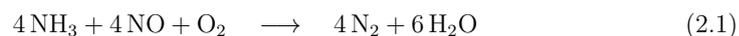


Abbildung 2.2: Prinzipskizze des Rauchgasdekarbonisierungsverfahrens [24]

Das sich bei der Verbrennung bildende Rauchgas wird bei konventionellen Kraftwerken in Deutschland von Stickstoffoxiden (NO_x), Staub und Schwefeloxiden (SO_x) gereinigt. Im Folgenden werden die Schritte zur Rauchgasreinigung beschrieben, die im Rheinhardtdampfkraftwerk (RDK) im Block 7 in Karlsruhe bei der Energie Baden-Württemberg AG (EnBW) eingesetzt werden. Der Block besitzt eine Leistung von 550 MW und wurde im Jahr 1985 in Betrieb genommen. Die Verfahrensschritte zur Rauchgasreinigung haben eine hohe Relevanz für die vorliegende Arbeit, da sie bei der Positionierung des Membranprüfstands im RDK berücksichtigt werden müssen. Bei moderneren Kohlekraftwerken sind Modifikationen im Reinigungsprozess möglich (z. B. REAplus von RWE).

Zuerst wird Stickstoffmonoxid (NO) in der Denitrifikations-Anlage (De NO_x -Anlage) entfernt. Hier reagiert Ammoniak (NH_3) mit NO und O_2 zu Stickstoff und Wasser (Gleichung 2.1), wobei der Prozess durch Katalysatoren (z.B. Vanadium(V)-oxid (V_2O_5)) unterstützt wird, damit die Reaktion bei niedrigen Temperaturen zwischen 320°C bis 400°C ablaufen kann [25, Seite 308-309].



Im zweiten Schritt wird im Elektrofilter das Rauchgas von Staub gereinigt. Dazu findet im Filter eine räumlich begrenzte Gasentladung statt, wodurch die Rauchgaspartikel elektrisch aufgeladen werden und sich auf geladenen Abscheideplatten sammeln [25, Seite 303-304]. Im letzten Schritt der Rauchgasreinigung wird das Gas in der nassen Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) entschwefelt. Das SO_2 im Rauchgas reagiert mit einer kalkhaltigen Waschsuspension. Als Endprodukte der Reaktion entstehen CO_2 und Gips ($\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [26, 27].

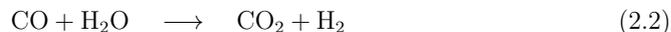
Nach der Rauchgasreinigung besteht das Rauchgas hauptsächlich aus CO_2 , O_2 und N_2 . Exakte Analysen der Rauchgaszusammensetzung sind im Kap. 4.3.5 aufgeführt.

Die bevorzugte Position für die CO_2 -Abtrennung befindet sich nach der kompletten Reinigung des Rauchgases („am kalten Ende“ des Rauchgasstroms). Dies gilt sowohl für die chemische Wäsche als auch für die Membrantechnologie. Die Begründung hierfür folgt später in Kap. 2.1.3, in dem die wichtigsten Abtrennverfahren vorgestellt werden.

Die bevorzugte Positionierung der CO_2 -Abtrennung am kalten Ende des Rauchgasstroms hat den großen Vorteil, dass nur ein geringer Eingriff in den Kraftwerksprozess notwendig ist, also bestehende Kraftwerke umgerüstet werden könnten [21]. Nachteile sind, dass die Gastrennung bei großen Volumenströmen (ca. $850\text{ m}^3/\text{s}$ bei einer 1000 MW-Anlage), nahe am atmosphärischen Druck und bei niedrigen CO_2 -Gehalten (12-15 Vol.% bei Kohlekraftwerken und 4-8 Vol.% bei Gaskraftwerken [18]) durchgeführt werden muss.

2.1.2 Brenngasdekarbonisierung

Bei der Brenngasdekarbonisierung wird das CO_2 aus dem Synthesegas vor dem Verbrennungsprozess in der Turbine herausgefiltert. Der bekannteste Ansatz ist ein Kombikraftwerk mit integrierter Kohlevergasung und anschließenden Gas- und Dampf-(GuD)-Prozess (engl. „*Integrated Gasification Combined Cycle*“ (IGCC)) mit Wassergas-Shift-Reaktion und CO_2 -Abtrennung (Abb.2.3). Kohle wird zusammen mit Sauerstoff vergast. Dabei entsteht ein Synthesegas, das aus einer Mischung aus CO (60 Vol.-%), H_2 (29 Vol.-%), kleineren Mengen Stickstoff und Argon (7 Vol.-%), Wasser (2 Vol.-%), CO_2 (1,5 Vol.-%) besteht. Des Weiteren enthält das Synthesegas ca. 0,5 Vol.-% Verunreinigungen, wie Schwefelwasserstoff (H_2S), Carbonylsulfid (COS), Chlorwasserstoff (HCl) und Cyanwasserstoff (HCN). Die Zusammensetzung des Synthesegases bezieht sich auf einen PRENFLOTM-Vergaser [28]. Aus dem Synthesegas wird dann die Flugasche entfernt [29] und die exotherme Wassergas-Shift-Reaktion durchgeführt [30]:



Die Reaktion wird bei Temperaturen zwischen 180°C und 550°C durchgeführt [31, S. 131]. Die CO_2 -Konzentration liegt danach bei etwa 36,5 Vol.-% und der Druck bei ca. 23 bar [28]. Kohlenstoffdioxid kann dann abgetrennt werden und der verbleibende Wasserstoff wird verwendet, um in einem GuD-Prozess Strom zu erzeugen. H_2 wird dazu in einer Verbrennungsturbine verbrannt und mit einem Generator elektrische Energie erzeugt. Die Abwärme der Verbrennungsturbine wird über eine Wärmerückgewinnung einer

Dampfturbine zugeführt, welche weitere Energie produziert. Beim Brenngasdekarbonisierungsverfahren ist der CO_2 -Partialdruck höher und der Volumenstrom deutlich geringer als bei dem Rauchgasdekarbonisierungsverfahren, da der im konventionellen Rauchgas übliche hohe Stickstoffanteil vermieden wird. Diese Technologie kann aber nur bei den neuen IGCC-Kraftwerken eingesetzt werden, da eine umfassende Anpassung bzw. Neuentwicklung der Anlagentechnik notwendig ist.

Der Wirkungsgradverlust durch die CO_2 -Abscheidung mit physikalischen Wäschen liegt zwischen 6,5 % und 11,2 % [28, 32, 33].

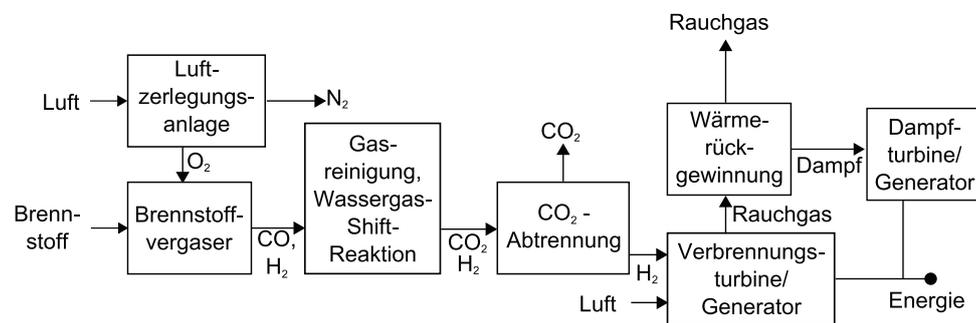


Abbildung 2.3: Prinzipskizze des Brenngasdekarbonisierungsverfahrens [24]

2.1.3 Abtrennverfahren

Großtechnisch geeignete Abtrennverfahren müssen in einem ausreichenden Maße CO_2 aus dem Rauchgas bzw. aus dem Synthesegas abtrennen. Zudem müssen sie kostengünstig bei den verwendeten Gaszusammensetzungen, Temperaturen und Drücken sein. Eine Übersicht über die bekanntesten Verfahren ist in Abb. 2.4 gezeigt, wobei der Fokus dieser Arbeit auf mikroporösen keramischen Gastrennmembranen und Polymermembranen liegt. Auf die Vor- und Nachteile der Verfahren wird im Folgenden eingegangen.

Chemische Wäsche: Bestimmte chemische Lösungsmittel sind in der Lage, in einem definierten Temperatur- und Druckbereich große Mengen an CO_2 durch einen Absorptionsprozess zu binden. Durch Erhöhung der Temperatur und Absenkung des Drucks kann das CO_2 wieder vom Lösungsmittel abgegeben werden. Sehr bekannt sind Amine, welche mit CO_2 wasserlösliche Verbindungen bilden [24]. Typische Amine sind Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin und Methyldiethanolamin (MDEA). Die MEA-Wäsche ist erprobt und wird schon seit über 60 Jahren in der chemischen Industrie angewendet [5]. Das CO_2 wird bei dieser Wäsche bei einer Temperatur von ca. 40°C bis 65°C absorbiert und bei 100°C bis 120°C desorbiert [34, S. 325]. Es gibt bereits Kraftwerke, bei denen CO_2 mit chemischen Wäschen abgetrennt wird. Ein Beispiel hierfür ist Shady Point (Oklahoma,

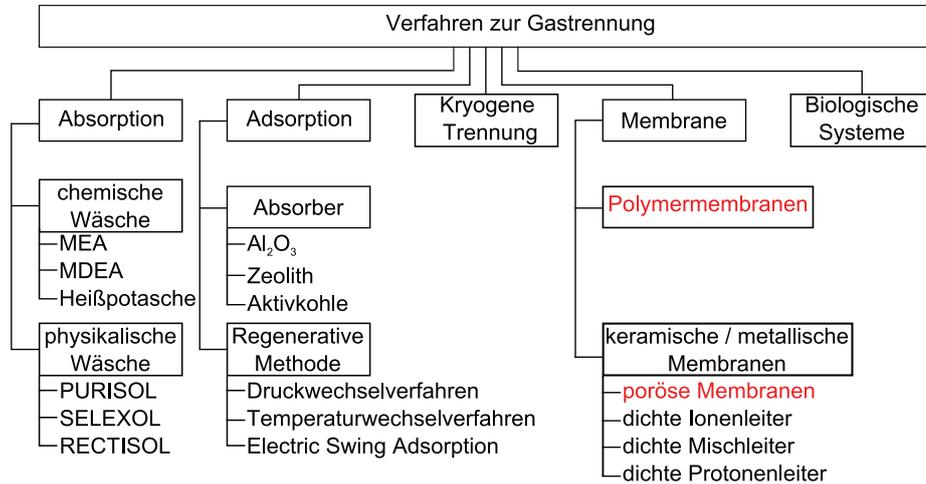


Abbildung 2.4: Übersicht über die Verfahren zur Gastrennung

USA) mit einer elektrischen Leistung von 320 MW. Hier werden ca. $2 \cdot 10^5$ kg/Tag zur Verwendung in der Lebensmittelindustrie abgetrennt [35].

Amine bilden aber stabile Verbindungen mit Verunreinigungen im Rauchgas wie z. B. COS , SO_2 , SO_3 und NO_x , so dass die Effektivität der Wäsche mit der Zeit abnimmt und das Lösungsmittel erneuert werden muss [21]. Auch führt Sauerstoff zu einer Degradation der Amine. Die Abscheidung mit aminbasierten Wäschen führt zu einem hohen Effizienzverlust zwischen 8,2 % und 14 % [6, 7], da zur Regeneration der Aminwäsche Dampf aus dem Kraftwerksprozess entnommen wird. Neuere Amin-Wäschen wie z. B. DC103[®] von Cansolv Technologies, Inc. weisen im Vergleich zur MEA-Wäsche eine deutlich geringere Degradation und geringen Energiebedarf für die Regeneration auf [36]. Ein weiteres chemisches Lösungsmittel ist Kaliumcarbonat (K_2CO_3). Das CO_2 wird dabei gemäß folgender Reaktion gebunden:



Der Vorteil von Kaliumcarbonat gegenüber den Aminen ist ein deutlich geringerer Energieaufwand zur Regeneration [21]. Auch Wäschen mit Salmiakgeist weisen einen deutlich geringeren Energiebedarf auf als die MEA-Wäsche, sind aber noch nicht im gleichen Umfang technisch erprobt. Ein großer Vorteil der chemischen Lösungsmittel ist, dass der Abtrenngrad nur geringfügig von dem Partialdruck des CO_2 abhängt, im Gegensatz z. B. zu physikalischen Lösungsmitteln oder Membranen.

Physikalische Wäsche: Die physikalische Wäsche beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit einzelner Gaskomponenten in Flüssigkeiten. In diesem Fall findet jedoch keine

chemische Wechselwirkung statt.

Physikalische Lösungsmittel eignen sich am besten für die CO₂-Abtrennung bei niedrigen Temperaturen und hohen Partialdrücken. Aufgrund der benötigten hohen Partialdrücken des CO₂, eignet sich die physikalische Wäsche besser für die Brenngasdekarbonisierung als für die Rauchgasdekarbonisierung [30]. In diesem Fall muss aber das Synthesegas vor der CO₂-Absorption gekühlt werden. Die Betriebstemperatur ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Bei Selexol liegt sie zwischen 0 °C bis 40 °C, bei Rectisol zwischen -60 °C bis -30 °C und bei Purisol zwischen 15 °C bis 40 °C [37, S. 334-337].

Die Regeneration von physikalischen Lösungsmitteln ist endotherm und die nötige Energie wird aus dem Dampf der Turbine entnommen was auch zu einem Wirkungsgradverlust führt, der aber geringer ist als bei der aminbasierten Wäsche [21].

Adsorption: Bei der Adsorption wird das Gas an der Oberfläche eines Feststoffs chemisch oder physikalisch gebunden. Mögliche Adsorber sind z. B. Al₂O₃, Zeolithe oder Aktivkohle. Um den Absorber zu regenerieren, kann der Druck vermindert (Druckwechselfverfahren), die Temperatur erhöht (Temperaturwechsel-Verfahren) oder eine niedrige Spannung angelegt werden (engl. „*Electric Swing Adsorption*“) [5].

Die niedrigsten CO₂-Konzentrationen mit ca. 14 Vol.-% treten bei der Rauchgasdekarbonisierung auf. Die CO₂-Adsorption funktioniert aber am besten bei noch niedrigeren CO₂-Konzentrationen zwischen 0,04 % und 1,5 % [38]. Des Weiteren weist die Adsorption eine geringe Selektivität auf, da nicht nur CO₂ sondern auch andere Gaskomponenten wie N₂ adsorbiert werden. Dies führt zu einer verminderten CO₂-Konzentration im Adsorbat. Für die anschließende Speicherung ist dies von Nachteil, weil die Verflüssigung behindert und sich dadurch das zu speichernde Gasvolumen vergrößert wird. Eventuell können Adsorber in Kombination mit anderen Abtrennverfahren verwendet werden [5].

Kryogene Trennung: Vor der kryogenen Trennung müssen alle Komponenten bis auf N₂ und CO₂ aus dem Rauchgas entfernt werden. Temperatur und Druck werden so angepasst, dass sich das CO₂ verflüssigt, während der Stickstoff weiterhin gasförmig vorliegt. Der Vorteil der kryogenen Trennung ist, dass das CO₂ transportfertig im flüssigen Zustand vorliegt und direkt gespeichert werden kann. Nachteile des Prozesses sind aber, dass er sehr energieaufwendig ist und das Rauchgas in sehr reiner Form vorliegen muss.

Membranen: Die Trennung durch eine Gastrennmembran beruht darauf, dass die Membran für verschiedene Gases unterschiedlich permeabel ist. Gastrennmembranen werden schon kommerziell genutzt, um CO₂ aus Erdgas abzutrennen. Der Vorteil dieser Trennaufgabe ist, dass das Erdgas in natürlichen Lagerstätten bereits eine hohe CO₂-Konzentration von bis zu 50 % [39] und einen hohen Gesamtdruck aufweist. Bei der Rauchgasdekarbonisierung herrschen nicht diese günstigen Bedingungen. Mit dem gegenwärtigen Stand der Technik würde bei dem Einsatz von Polymermembranen zur CO₂-Abtrennung aus dem Rauchgas konventioneller Kraftwerke ein höherer Wirkungsgradver-

lust auftreten als bei der MEA-Wäsche, wenn eine vollständige CO₂-Abtrennung angestrebt wird [8,9,40]. In [41] wird eine Selektivität (Definition siehe Gleichung 2.4 in Kapitel 2.2.1) von mindestens 200 verlangt, um Membranen zur Abtrennung im Rauchgas einzusetzen. Ab einer CO₂-Konzentration von 20 % (z. B. Stahlproduktion, Zementfabriken) können Membranen mit einer Selektivität von 60 eingesetzt werden, welche derzeit schon kommerziell verfügbar sind. Insgesamt muss sich die Permeabilität und Selektivität von Membranen weiter verbessern, um konkurrenzfähig zu anderen Verfahren zu werden.

Biologische Systeme: Bei biologischen Abtrennverfahren werden chemische Reaktionen kopiert, welche in lebenden Organismen ablaufen. Die Firma „Carbozyme“ arbeitet an der Imitation der CO₂-Aufnahme und Abgabe in Atemwegen mit kohlenstoffhaltiger Anhydrase (Enzym). Im Labor konnte eine Abtrennung von 90 % CO₂ nachgewiesen werden und eine Regeneration bei Umgebungsbedingungen [24]. Die Technologie kann bei niedrigen Temperaturen zwischen 10 °C bis 75 °C und CO₂-Konzentrationen von weniger als 1 % bis über 20 % eingesetzt werden [42]. Es wird vermutet, dass dieses Verfahren kostengünstiger als der MEA-Wäsche sein wird. Bisher wurde der Prozess aber noch nicht über einen längeren Zeitraum erprobt und großtechnisch umgesetzt.

Ein anderer Ansatz ist das CO₂ in Form von Biomasse zu speichern. Dazu wird das Rauchgas eines konventionellen Kraftwerks in eine Mikroalgensuspension geleitet. Das CO₂ wird von den Algen aufgenommen, die ca. zehnmals schneller als Landpflanzen wachsen. An der Verwendbarkeit der Algenbiomasse als Energieträger, Treib- der Brennstoff wird zurzeit noch geforscht. RWE hat in Niederaußem eine Pilotanlage aufgebaut, die seit August 2008 in Betrieb ist. Die Anlage erzeugt $6 \cdot 10^3$ kg Algentrockensubstanz pro Jahr, wobei $12 \cdot 10^3$ kg CO₂ gebunden werden [43].

2.2 Gastrennmembranen

Schon 1829 beobachtete T. GRAHAM Gaspermeation durch eine Tierblase [44]. 1831 wurde von J. K. MITCHELL die Gastransporteigenschaften von Naturkautschuk untersucht [45]. Mit der Veröffentlichung von T. GRAHAM 1866 wurde die Grundlage für das Lösungs-Diffusion Modell für die Gaspermeation durch porenfreie Membranen gelegt [46]. Aber erst Anfang der vierziger Jahre des 20. Jahrhunderts wurde die Gastrennung mit Membranen erstmals großtechnisch genutzt. Um das Isotop U²³⁵ im Uran von 0,71 Gew.-% auf 3 Gew.-% anzureichern wird gasförmiges Uranhexafluorid (UF₆) in einer Kaskadenschaltung von mesoporösen anorganischen Membranen (ca. 1200 Trennstufen [47]) getrennt. Dieses Verfahren ist aufgrund seines enormen Energiebedarfs nicht wirtschaftlich (die Urananreicherungsanlage in Oak Ridge benötigte 2000 MW [11]). Es standen aber damals keine anderen Trennverfahren zur Verfügung. Die Membrantechnologie wurde daher aus militärischen Gründen angewendet.

Industrielle Anwendungen für Gastrennmembranen sind heutzutage die Abtrennung von Stickstoff aus Luft, von Wasserstoff aus den Produktgasströmen der Ammoniak- und der

Oxosynthese und die Erdgaskonditionierung [48].

2.2.1 Kenngrößen von Membranprozessen

Die Gasströme bei der Gastrennung werden in den Feedstrom, dem Permeatstrom und dem Retentatstrom unterteilt. Der Feedstrom enthält die zu trennenden Gaskomponenten. Das Permeat ist das Gas, welches durch die Membran permeiert ist und das Retentat ist das durch die Membran zurückgehaltene Gas. Die Transporteigenschaften einer Membran können als Fluss angegeben werden (z. B. $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) oder als auf den Druck normalisierten Fluss (z. B. $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$). Gemäß der „International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)“ wird letzterer Term als Permeation bezeichnet [49]. A. J. BURGGRAAF weist darauf hin, dass die Bezeichnung Permeation nur sinnvoll ist, wenn zwischen dem Fluss und dem Druck ein linearer Zusammenhang besteht. Ansonsten gilt die Bezeichnung Permeanz [50, S. 333-334]. Trotzdem wird in der Literatur meistens der Begriff Permeation verwendet. Ist die Permeation noch auf die Dicke der Membranschicht normalisiert, wird sie als Permeabilität bezeichnet (z. B. $\text{mol m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$). Das Verhältnis der Permeationswerte P_A und P_B zweier Gase wird als Selektivität $\alpha_{A,B}$ (auch Trennfaktor genannt) bezeichnet:

$$\alpha_{A,B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.4)$$

Die Selektivität ist eine Materialkonstante, die von der Temperatur, dem Feeddruck und der Druckdifferenz über die Membran abhängig ist.

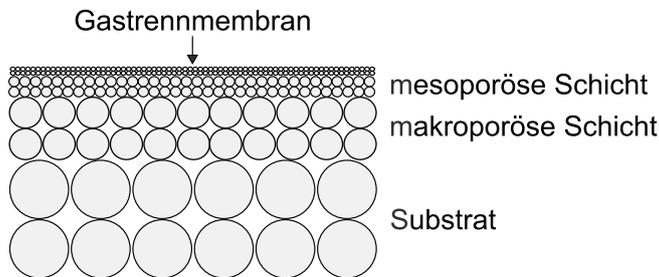
2.2.2 Einteilung von Gastrennmembranen

Membranen können nach ihrem Werkstoff (organisch/anorganisch) oder ihrer Morphologie unterschieden werden [51, S. 15-16]. Beispiele für organische und anorganischen Materialien sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Gastrennmembranen können dicht oder porös sein. Besteht eine Membran aus nur einer Funktionsschicht wird sie als symmetrisch bezeichnet. Um den Transportwiderstand einer Membran zu verringern, kann u. a. die Membranschichtdicke reduziert werden. Aufgrund der begrenzten mechanischen Stabilität einer freitragenden Membran ist dies aber nicht beliebig möglich. Gastrennmembranen werden daher oft in Form einer stufenweise gradierten Schichtstruktur aufgebaut. Dazu wird auf ein Substrat eine makroporöse und eine mesoporöse Zwischenschicht aufgebracht, die die eigentliche Gastrennmembran trägt (Abb. 2.5). Dieser gradierte Aufbau ermöglicht es die Schichtdicke der Gastrennmembran zu minimieren, wodurch der Transportwiderstand hauptsächlich durch die Funktionsschicht bestimmt wird. Gleichzeitig besitzt die asymmetrische Membranstruktur eine ausreichende mechanische Stabilität. Des Weiteren können verschiedene Werkstoffe für den gradierten Aufbau verwendet werden. Eine solche Membran wird als Kompositmembran bezeichnet.

Tabelle 2.1: Materialien zur Gastrennung [52, Seite 54]

Organische Polymere	Anorganische Materialien
Polysulfon, Polyethersulfon	Kohlenstoff-Molekularsiebe
Celluloseacetat	Zeolithe
Polyimide, Polyetherimid	Mikroporöses amorphes Siliciumdioxid
Polycarbonat (bromiert)	Palladium Legierungen
Polyphenylenoxid	
Polymethylpenten	
Polydimethylsiloxan	
Polyvinyltrimethylsilane	

**Abbildung 2.5:** Aufbau einer gradierten Membran

2.2.3 Poröse Membranen

Im Weiteren werden zuerst die Mechanismen der Gastrennung in porösen Membranen beschrieben und darauffolgend die Herstellung von mikroporösen Membranen. Das Kapitel wird abgeschlossen mit dem Stand der Technik von metallgestützten Gastrennmembranen, wobei auch dichte Palladiummembranen aufgeführt werden, die nicht zu den porösen Membranen gehören, aber ein wichtiges Beispiel metallgestützter Gastrennmembranen darstellen.

Mechanismen der Gastrennung

Die Porengröße einer porösen Membran wird in drei Bereiche unterteilt [53]:

- makroporös: $d_p > 50 \text{ nm}$
- mesoporös: $2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$
- mikroporös: $0 \text{ nm} < d_p < 2 \text{ nm}$

Der Gastransport durch Membranen wird durch die Größe der Poren, die Temperatur, den Druck, die Wechselwirkung verschiedener Gase untereinander und die Wechselwirkung

der Gase mit der Membranoberfläche beeinflusst. Die Transportmechanismen viskoser Fluss, Knudsendiffusion, Oberflächendiffusion, kapillare Kondensation und Molekularsieben überlagern sich zum Teil. Bis auf den viskosen Fluss tragen alle anderen Mechanismen zur Separation bei. In Abb. 2.6 ist eine Skizze der selektiven Transportmechanismen zu sehen.

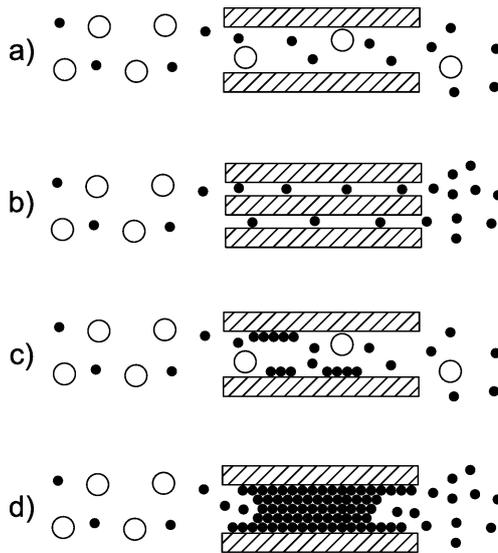


Abbildung 2.6: Trennmechanismen in porösen Gastrennmembranen: a) Knudsendiffusion, b) Molekularsieben, c) Oberflächendiffusion, d) kapillare Kondensation.

Knudsendiffusion Knudsendiffusion tritt auf, wenn für das Verhältnis von Porenradius r zu mittlerer freier Weglänge λ der Gasmoleküle gilt $\frac{r}{\lambda} \ll 1$, d. h. die Gasmoleküle stoßen häufiger mit der Porenwand als untereinander (Abb. 2.6 a)). Die mittlere freie Weglänge λ eines Gasmoleküls ist [54]:

$$\lambda = \frac{3\eta}{2P} \frac{(\pi RT)^{1/2}}{2M} \quad (2.5)$$

wobei η die Viskosität des Gases, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M die molare Masse des Gasmoleküls und P der Absolutdruck ist.

Im Bereich von Porengrößen zwischen 2 nm und 100 nm tritt daher bevorzugt Knudsendiffusion auf [50, Seite 334]. Es kommt dann häufiger zu einer Kollision der Gasmoleküle mit den Porenwänden als zu intermolekularen Stößen. Der molare Gasfluss G_{mol} ist bei Knudsendiffusion [54]:

$$G_{\text{mol}} = \frac{8r(P_1 - P_2)}{3L(2\pi MRT)^{1/2}} \quad (2.6)$$

wobei r der Porenradius, P_1 der Partialdruck auf der Feedseite, P_2 der Partialdruck auf der Permeatseite und L die Porenlänge ist. Die Selektivität kann also aus der Wurzel des

Verhältnisses der Molekülmassen abgeschätzt werden. Sie beruht im Wesentlichen auf dem höheren Gasfluss von Molekülen mit niedriger Molekülmasse im Vergleich zu schwereren Molekülen.

Totaler Molekularsiebeffekt Dieser Trennungsmechanismus kommt in der einfachen Vorstellung dem klassischen Filterprozess am nächsten. Die Porengröße liegt zwischen der Molekülgröße des durch die Membran permeierenden Moleküls und der Molekülgröße des zurückgehaltenen Moleküls (Abb. 2.6 b)). Die Selektivität ist beim Molekularsieben besonders groß. Die Bewegung der gasförmigen Moleküle erfordert die Überwindung von Energiebarrieren. Dies wird als aktivierter Gastransport bezeichnet. Der Transport ist temperaturabhängig. Zur Beschreibung der Abhängigkeit wird ein Arrheniusansatz gewählt.

Für leichte Moleküle wird die Molekülgröße über den kinetischen Durchmesser σ abgeschätzt. Es ist der kleinste Abstand zwischen zwei Molekülen, die mit einer kinetischen Energie gleich Null zusammen stoßen. Er wird für kugelförmige, nicht polare Atome und Moleküle (z. B. H_2 , He, N_2 und O_2) über das Lennard-Jones-Potential (6-12) $\Phi(r)$ (Gl. 2.7) und für polare Moleküle (z. B. H_2O) über das Stockmayer Potential abgeschätzt [55, S. 635]. Für komplexere Moleküle kann der Moleküldurchmesser im Gleichgewicht (Position des Potentialminimums) r_{min} nach PAULING verwendet werden, um den kinetischen Durchmesser zu berechnen [56]. Es gilt: $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$.

Bis auf Wasser werden also die kinetischen Durchmesser der meisten relevanten Gase über das Lennard-Jones-Potential $\Phi(r)$:

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.7)$$

abgeschätzt, wobei r der Abstand und ϵ die Potentialtiefe sind. Das Lennard-Jones-Potential (6-12) ist in Abb. 2.7 dargestellt.

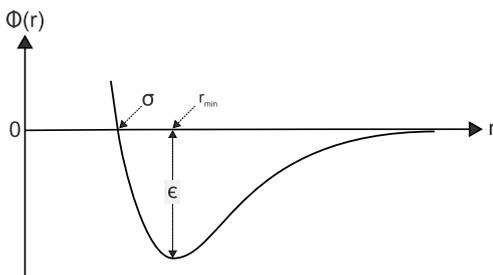


Abbildung 2.7: Lennard-Jones Potential

Bei großen Abständen dominiert die anziehende Komponente $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$, die die van der Waals- und permanente Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschreibt. Bei kleinen Distanzen überwiegt die Pauli-Repulsion, die von der Abstoßung von Elektronen mit gleichen

Quantenzahlen herrührt. Die Parameter σ und ϵ sind Konstanten und abhängig von der Molekülsorte. Sie können über den zweiten Virialkoeffizienten bestimmt werden. Eine ausführliche Herleitung ist in [57, Seite 160-167] zu finden.

Einige in der Literatur gebräuchliche kinetische Durchmesser sind in Tab. 2.2 aufgeführt. Der kinetische Durchmesser von CO_2 ist nach dem Lennard-Jones-Potential eigentlich $4,05 \text{ \AA}$ [57]. Das widerspricht der experimentellen Beobachtung, dass das Zeolith KA (besteht aus $\text{AlO}_2/\text{SiO}_4$ in einem Verhältnis von 1:1 und K^+ -Ionen) CO_2 adsorbiert aber nicht N_2 , das einen kinetischen Durchmesser von $3,64 \text{ \AA}$ besitzt. Wird der kinetische Durchmesser von CO_2 aus dem Moleküldurchmesser im Gleichgewicht nach PAULING berechnet, erhält man $3,3 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist sehr weit verbreitet (z. B. [58–61]).

Tabelle 2.2: Länge und Breite im Gleichgewicht der Moleküle nach PAULING und r_{min} nach dem Lennard-Jones-Potential und der kinetischer Durchmesser diverser Moleküle, der nach dem Lennard-Jones-Potential, PAULING oder nach dem Stockmayer Potential berechnet wird [55]

Molekül	Länge	Breite	r_{min}	kinetischer Durchmesser
				\AA
He		3,0	3,0	2,6
H_2O	3,9	3,15		2,65
H_2	3,1	2,4	3,24	2,89
CO_2	5,1	3,7		3,3
Ar		3,84	3,84	3,4
O_2	3,9	2,8	4,02	3,46
N_2	4,1	3,0	4,09	3,64
CO	4,2	3,7	4,25	3,76

Partieller Molsiebeefferkt: Beim partiellen Molsiebeefferkt können alle Gaskomponenten in die Poren eindringen. Die Trennung beruht dann auf der bevorzugten Adsorption einer Gaskomponente an den Porenwänden. Liegt ein Konzentrationsgradient dieser Komponente über die Membran an, gelangt die Komponente über Oberflächendiffusion durch die Membran (Abb. 2.6 c)). Die unterschiedlichen Adsorptionsenergien und Diffusionsgeschwindigkeiten der Gase innerhalb der Poren führen dabei zu der Gastrennung. Die Oberflächendiffusion ist stark temperatur- und beladungsabhängig. Bei tiefen Temperaturen ist die Beweglichkeit der Gasmoleküle ausschlaggebend für den Transport. Bei höheren Temperaturen nimmt die Sorption ab, wodurch der Gastransport begrenzt wird.

Liegt die Molekül- und Porengröße im gleichen Bereich erfordert die Bewegung der gasförmigen Moleküle, welche nicht an den Porenwänden sorbiert wurden, die Überwindung von Energiebarrieren (aktivierter Gastransport). Dementsprechend dominiert bei niedrigen Temperaturen der Gastransport mittels Oberflächendiffusion und bei

höheren Temperaturen der aktivierte Gastransport. Unterscheidet sich die Molekülgröße kaum (wie bei CO_2 und N_2) ist über den aktivierten Gastransport keine Trennung bzw. nur eine geringe Trennung der Gase zu erzielen.

Gastrennung kann in engen Mesoporen auch durch kapillare Kondensation oder mehrschichtige Oberflächenadsorption beeinflusst werden. Dabei kondensiert eine Komponente des Gasgemischs in den Poren. Auf der Permeatseite geht es wieder über in den gasförmigen Zustand. Dadurch wird der Gastransport anderer Gaskomponenten behindert (siehe Abb. 2.6 d)) [54]. Leichter kondensierbare Gase (z. B. NH_3 , H_2O) permeieren dann besser durch die Membran als Permanentgase (z. B. H_2 , N_2). Dieser Mechanismus ist vor allem bei feuchten Rauchgasen zu beachten.

Mikroporöse anorganische Membranen

Mikroporöse anorganische Membranen weisen eine asymmetrische Membranstruktur auf. Als Substrate können poröse Keramiken, wie z. B. Al_2O_3 , TiO_2 oder ZrO_2 oder poröse Metalle, wie z. B. Stähle, verwendet werden [62]. Bevor die eigentliche mikroporöse Gastrennmembran aufgebracht werden kann, muss die Porengröße durch mindestens eine mesoporöse Zwischenschicht angepasst werden. Bekannte Beispiele von mikroporösen anorganischen Membran sind amorphes SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und SiC [63, S. 512]. Eine Gastrennung mit hohen Selektivität wurde bisher für Membranen erzielt, die auf SiO_2 oder SiC basieren. TiO_2 und ZrO_2 wurden bisher vor allem für die Flüssigkeitsfiltration und die Pervaporation eingesetzt.

Um meso- und mikroporöse Schichten herzustellen, eignet sich das Sol-Gel-Verfahren. Es besteht aus vier Schritten: der Sol-Synthese, der Beschichtung, der Trocknung und der Wärmebehandlung. Ein Skizze der einzelnen Prozessschritte ist in Abb. 2.8 gegeben.

Sol-Synthese Bei der Sol-Synthese reagiert ein Prekursor mit Wasser und es kommt zu einer anorganischen Polymerisation. Als Prekursor werden metallische Salze oder metallorganische Verbindungen (z. B. Alkoxide: $\text{M}(\text{OR})_n$ mit M: Metallion, n: Wertigkeit des Metallions und R: $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$) verwendet. Die Polymerisation beinhaltet die Hydrolyse und die Kondensation des Prekursors. Bei der Hydrolyse eines Alkoxids wird die (OR)-Gruppe mit einer (OH)-Gruppe ersetzt (Gleichung 2.8 [64, S. 43]). Die Kondensation erfolgt durch Oxolation (Gleichung 2.9 [64, S. 44]).



Die Sol-Synthese unterteilt sich in die kolloidale Route und die Polymerroute. Die kolloidale Route wird verwendet, um mesoporöse Strukturen herzustellen. In diesem Fall wird eine überstöchiometrische Menge an Wasser zugegeben. Dadurch werden alle Alkoxide hydrolysiert und kondensieren zu dreidimensionalen Partikeln mit einer Hülle aus

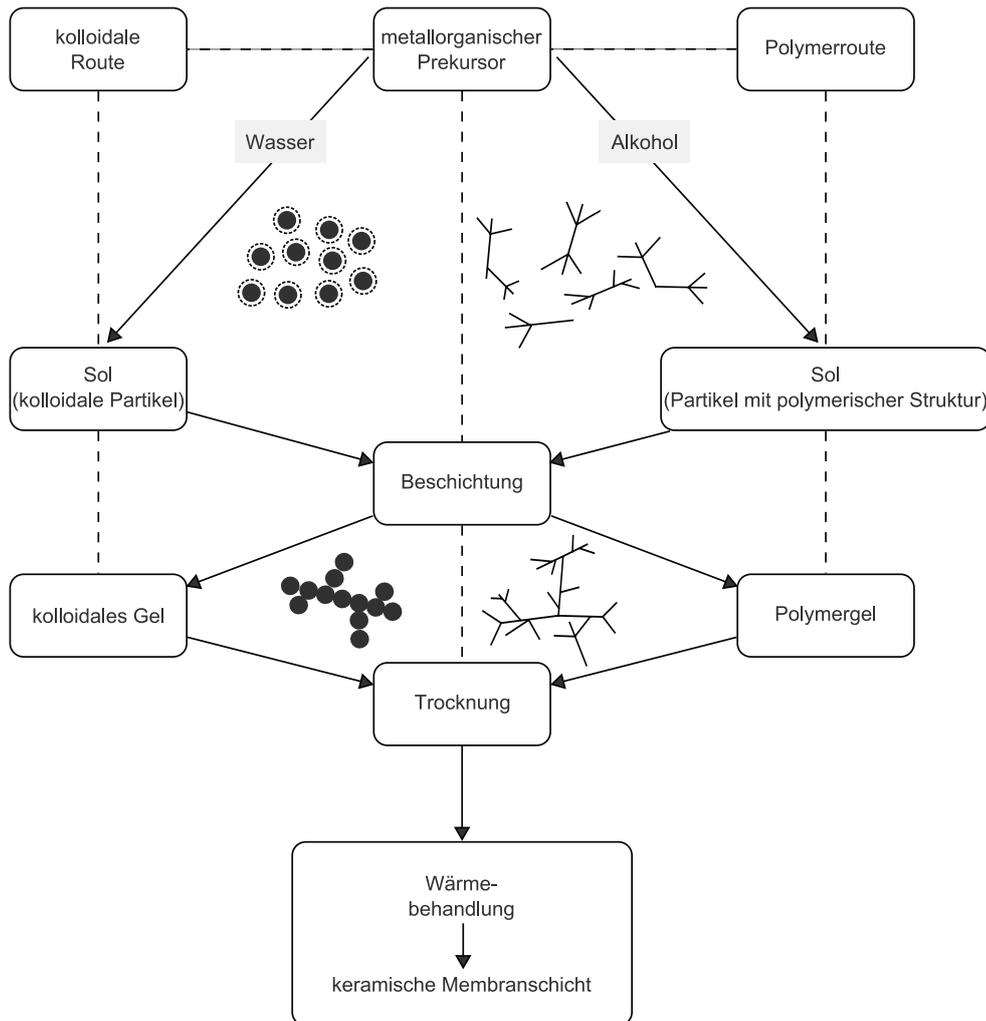


Abbildung 2.8: Überblick über das Sol-Gel-Verfahren (nach [50, S. 228])

(OH)-Gruppen, welche zu einer Abstoßung der Partikel untereinander führt. Durch die Anpassung des pH-Werts kann eine Agglomeration vermieden werden und man erhält eine Schicht mit geringer Porosität [50, S. 230]. Bei teilweiser Agglomeration erhöht sich die Porosität der Schicht.

Bei der Polymerroute, welche bevorzugt zur Herstellung von mikroporösen Strukturen verwendet wird, wird eine unterstöchiometrische Menge an Wasser hinzugefügt. Daher werden nicht alle Alkoxidgruppen mit Wasser hydrolysiert und somit kommt es zu einer unvollständigen Kondensation. Dadurch bilden sich nanoskalierte Partikel, die für mikroporöse Strukturen erforderlich sind.

Beschichtung/Trocknung Gängige Beschichtungsverfahren für die Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht sind die Tauchbeschichtung, die Schleuderbeschichtung und die Sprühbeschichtung. In allen drei Fällen dringt das Sol aufgrund der Kapillarkräfte in die oberflächennahen Poren des Substrats ein. Die Poren dürfen aber nicht so groß sein, dass das Sol komplett in das Substrat eindringt und es nicht mehr zu einer Schichtausbildung auf dem Substrat kommt. Beim anschließenden Trocknungsprozess kommt es durch Abnahme des Lösungsmittelgehalts nach kurzer Zeit zur Gelation der Schicht. Dadurch bilden sich glasartige, amorphe Strukturen. Die Atome weisen in diesem Fall eine Nahordnung, aber keine Fernordnung auf.

Durch die Kapillarkräfte und Schrumpfspannungen während des Trocknungsprozesses kann es zu Rissbildung kommen. Ein Ansatz zur Reduzierung der Rissbildungstendenz ist die Reduktion der Schichtdicke. Ein anderer Ansatz ist die Verwendung von Bindern, wodurch Trocknungsrissen ebenfalls vorgebeugt wird.

Wärmebehandlung Die getrocknete Sol-Gel-Schicht wird zur Stabilisierung wärmebehandelt. Zuerst wird die Schicht kalziniert, wodurch letzte Lösungsmittelrückstände, die Organik sowie Additive entfernt werden. Bei der weiteren Erhöhung der Temperatur kommt es zur Ausbildung von Sinterhälsen zwischen den Partikeln und die Schicht versintert zu einem Porennetzwerk. Bei hohen Sintertemperaturen und langen Haltezeiten kommt es zu einer Vergrößerung der Strukturen bzw. zu kristallartigen Strukturen, wodurch die Gastrennung beeinflusst werden kann.

Eigenschaften von Silicamembranen

Die Gaspermeation und Selektivität verschiedener Silicamembranen ist in Tab. 2.3 aufgeführt. Die H_2 -Permeation reiner SiO_2 -Membranen liegt zwischen $0,05 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ Pa s}$ bis $42 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ Pa s}$. Die H_2/CO_2 -Selektivität liegt bei maximal 66. Cobalt-, nickelhaltige (bzw. deren Oxide) SiO_2 -Membranen weisen tendenziell eine niedrigere H_2 -Permeation von maximal $2,2 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ Pa s}$ auf. Die H_2/CO_2 -Selektivität der metall-, metalloxidhaltigen Membranen liegt mit maximal 1000 aber deutlich über der reiner SiO_2 -Membranen.

Tabelle 2.3: Übersicht über mikroporöse SiO₂-Membranen, welche mit dem Sol-Gel Verfahren hergestellt wurden.

Membran	Kalzinierungstemp. [°C]	atmosphäre	Mess-temp. [°C]	Permeation			Selektivität	Referenz
				H ₂	CO ₂	N ₂		
SiO ₂	600	Luft	200	3,97-4,12	0,06-0,11	-	H ₂ /CO ₂	37-66 [58]
SiO ₂	600		100	1	0,08	0,01	H ₂ /CO ₂	12,5 [65]
SiO ₂	450	Luft	80	3,4	0,67	0,01	CO ₂ /N ₂	8 [66]
SiO ₂	500		150	0,05	0,002		H ₂ /CO ₂	5 [67]
SiO ₂	600	Luft	400	42	0,12		CO ₂ /N ₂	67 [67]
Co ₃ O ₄ -SiO ₂	600	Dampf	500	0,88-1,76			H ₂ /CO ₂	25 [68]
Co-SiO ₂	600	Luft	250	0,06			H ₂ /N ₂	35 [68]
	500	H ₂					H ₂ /N ₂	250-730 [69]
Co-SiO ₂	600	Luft	250	0,06			H ₂ /CO ₂	1000 [70]
Co-SiO ₂	600	Luft	190			0,000864	He/N ₂	1100 [71]
Ni-SiO ₂	650	Dampf	500	2,02		0,00506	H ₂ /N ₂	400 [72]
Ni-SiO ₂	550	Dampf	500	0,88-2,2			H ₂ /N ₂	25-500 [73]
NiO-SiO ₂ , (10% Ni)	300-500	Vakuum	25			2,2-4,2	CO ₂ /N ₂	16,4-21,9 [74]
NiO-SiO ₂ , (20% Ni)	300-500	Vakuum	25			4,1	CO ₂ /N ₂	92 [74]

Hydrothermale Stabilität von Silicamembranen

Sowohl bei der Rauchgasdekarbonisierung als auch bei der Brenngasdekarbonisierung kommen Membranen mit heißem Wasserdampf in Kontakt. Unter diesen Bedingungen muss die Mikrostruktur der Gastrennmembran stabil sein. Mikroporöse amorphe SiO_2 -Membranen genügen diesem Anspruch nicht. Wasser wird von SiO_2 adsorbiert, wodurch die (Si-O-Si)-Bindungen aufbrechen und sich eine bewegliche Silanolphase (Si-OH) bildet [75]. Dadurch verschließen sich kleine Poren und die größeren Poren weiten sich.

Der pH-Wert ist ein wichtiger Faktor für die Stabilität von SiO_2 [76, S. 306]. In basischen Lösungen löst sich SiO_2 leichter als in reinem Wasser. In einer sauren Umgebung hingegen, erhöht sich sogar die Stabilität von SiO_2 .

Um den Kontakt des SiO_2 mit Wasser zu vermindern und so die Degradation zu reduzieren, gibt es den Ansatz hydrophobe Membranen herzustellen. Dazu können zum Beispiel hydrophobe Methyl-Template [77] oder Tenside aus kurzkettigen kationischen Kohlenstoffen [78, 79] an das SiO_2 gebunden werden.

Um eine höhere hydrothermale Stabilität zu erreichen, kann SiO_2 auch mit Metalloxiden oder Metallen modifiziert werden. Als Metalloxide werden zum Beispiel Al_2O_3 [80], TiO_2 [81] und ZrO_2 [82] eingesetzt. Auch Zusätze von Nickel [72] und Cobalt [69] in SiO_2 -Membranen führen zu einer verbesserten Stabilität. Trotzdem reduziert sich die Permeabilität der Membranen in Kontakt mit Wasser. In [69] werden Co-haltige Membranen bei 500°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 300 kPa für 60 h ausgelagert. Die Permeation von He, H_2 und N_2 nahm dabei etwas ab. In [83] wird die Abnahme des Porenvolumens von ca. $2,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ auf ca. $0,02 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei der Auslagerung im Autoklaven in wasserdampfhaltiger Atmosphäre bei 200°C berichtet. Auch bei nickelhaltigen Membranen nimmt die H_2 -Permeation nach 60 h bei 500°C und einem Wasserdampfpartialdruck von 70 kPa um 60 % ab. Die modifizierten Membranen zeigen also trotz der verbesserten Stabilität weiterhin eine Affinität gegenüber Wasser.

Stahlgestützte Gastrennmembranen

Poröse Stahlsubstrate werden vor allem für Gastrennmembranen aus Palladium, Zeolithen und SiO_2 eingesetzt. Sehr verbreitet sind Substrate der Firma „Mott Metallurgical Corporation“ (Tabelle 2.4, 2.5 und 2.6). Als Stahllegierung wird meistens 1.4404 verwendet. Des Weiteren finden sich noch die Legierung 1.4401 [84], die im Vergleich zu 1.4404 einen etwas höheren Kohlenstoffanteil aufweisen kann. Oft wird aber die genaue Legierungszusammensetzung in der Literatur nicht angegeben.

Palladiummembranen: Selten werden Palladiummembranen direkt auf das Stahlsubstrat aufgebracht, wie z. B. in [85]. Für eine defektfreie Gastrennmembran muss die Palladiumschicht mindestens so dick sein wie die breiteste Pore des Substrats. Eine Ausnahme dazu ist in [86] geschildert. Hier wurde zuerst die Palladiumschicht auf Silikon gesputtert und dann auf das poröse Stahlsubstrat übertragen.

Tabelle 2.4: Übersicht über stahlgestützte Palladiummembranen

Gastrenn- membran	Zwischen- schichten/ Poren- modifikation	Substrat			Referenz
		Hersteller	Legierung	Poren- durchmesser μm	
Pd	-	MMC ¹	k. A.	3	[87]
Pd	-	MMC ¹	k. A.	0,1-0,2	[85]
Pd/Ni	Ni	MMC ¹	1.4404	0,5	[88]
Pd	ZrO ₂	MMC ¹	k. A.	0,2	[89]
Pd	CeO ₂	MMC ¹	k. A.	0,2	[90]
Pd	SiO ₂	MMC ¹	k. A.	0,2	[91]
Pd/Ag	Ag	NSC ²	1.4404	k. A.	[92]
Pd/Ag	-	PC ³	1.4404	2	[86]
Pd/Cu	Cu	MMC ¹	1.4404	0,5	[93]
Pd	Silicalite-1	SYFT ⁴	k. A.	1-2	[94]
Pd	NaA	MMC ¹	k. A.	0,2	[95]

¹ Mott Metallurgical Co.² Nippon Seisen Co.³ PALL Co.⁴ Shanghai Yiming Filtration Technology Co. Ltd.

Ansonsten wird der Porendurchmesser des Substrats reduziert. In [87] wird dazu die Oberfläche des Stahlsubstrats mit einer Stahlbürste, Sandpapier oder einer Feile mechanisch bearbeitet. Aufgrund der duktilen Eigenschaften des Stahls reduziert sich dabei die Porengröße. Ein anderer Ansatz ist der Einsatz einer Zwischenschicht. Bei Palladiummembranen, die zusätzlich mit Kupfer oder Nickel legiert wurden, wurde Cu- bzw. Ni-Pulver als Zwischenschicht eingesetzt [88, 93]. Als nicht metallische Zwischenschichten wurden z. B. SiO₂ mit einer Partikelgröße von 70 nm bis 100 nm bzw. 20 nm bis 50 nm sowie Zeolithe (Silicalit-1, NaA) eingesetzt [91, 94, 95]. Eine andere Möglichkeit die Porengröße des Substrats zu vermindern, ist feinere Partikel in die Poren des Substrats einzubringen. Es bildet sich in diesem Fall keine geschlossene Schicht auf dem Substrat mehr aus. Stattdessen dringen die Partikel in das Substrat etwas ein, so dass die Porenwände, im oberen Abschnitts des Substrats der zur Gastrennmembran hingewandt ist, beschichtet werden. In [89, 90] wurden dazu ZrO₂ und CeO₂ eingesetzt. Auf das Substrat mit der verminderten Porengröße wird dann die Pd-Schicht aufgebracht.

Zeolithmembranen: Bei stahlgestützten Zeolithmembranen wird auf Zwischenschichten häufig verzichtet ([96–98]). Eine Ausnahme stellt [84] dar. Hier wurde das poröse Stahlsubstrat durch eine 50 µm bis 150 µm dicke Stahlwollschicht modifiziert, um eine geringere Porengröße einzustellen.

Tabelle 2.5: Übersicht über stahlgestützte Zeolithmembranen

Gastrenn- membran	Zwischen- schichten/ Poren- modifikation	Substrat			Referenz
		Hersteller	Legierung	Poren- durchmesser µm	
Silicalite-1, Si-reiches ZSM-5	Stahlwolle	Krebsöge ¹	1.4401	k.A.	[84]
MFI	-	MMC ²	k. A.	0,5	[96]
P/NaX	-	Anping ³	k. A.	300 mesh	[97]
SAPO-34	-	MMC ²	k. A.	0,27	[98]

¹ ehemals Krebsöge Sinterholding GmbH, jetzt GKN Sinter Metals

² Mott Metallurgical Co.

³ Anping Xinxiang Wire Mesh Factory

Mikroporöse Silicamembranen: Für mikroporöse Silicamembranen werden als Zwischenschichten oft Silica mit einer Partikelgröße zwischen 100 nm bis 500 nm und γ -Al₂O₃ eingesetzt [99–101]. Bei mesoporösen Silicamembranen, deren Selektivität auf der Knudsendiffusion beruht, ist eine Zwischenschicht nicht unbedingt notwendig. In [102] wurde eine derartige Knudsenmembran zur Dampfremierung von Dimethylether eingesetzt.

Von D.-W. LEE ET AL. [99] wurde eine eingeschränkte Beständigkeit der Gastrennmembran aufgrund des Stahlsubstrats beobachtet. Bei Einzelgas-Permeationsmessungen in der Abfolge N₂→H₂→N₂ nahm die N₂-Permeation um eine Größenordnung in der zweiten Messung zu. Das wurde auf eine Reduktion von Oxiden auf der Stahloberfläche durch die Einzelgasmessung mit H₂ bei 350 °C zurückgeführt, die zu einer Rissbildung in der Gastrennmembran führte. Auf die Ursache für die Oxidschichtbildung wurde nicht näher eingegangen. Vermutlich haben sich diese Oxide während der Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schichten gebildet, die bei bis zu 650 °C durchgeführt wurden. Ggf. wirkt auch das Sol korrosiv. Eine verbesserte Membranstabilität wurde erreicht, wenn die Sole beim Beschichtungsprozess in die oberflächennahen Porenkanäle eindringen.

Tabelle 2.6: Übersicht über stahlgestützte Silicamembranen

Gastrenn- membran	Zwischen- schichten/ Poren- modifikation	Substrat			Referenz
		Hersteller	Legierung	Poren- durchmesser μm	
SiO ₂	γ -Al ₂ O ₃ SiO ₂	MMC ¹	1.4404	0,5	[99]
SiO ₂	γ -Al ₂ O ₃ Pt-SiO ₂	MMC ¹	k. A.	0,2	[100]
SiO ₂	γ -Al ₂ O ₃ SiO ₂	MMC ¹	1.4404	k. A.	[101]
SiO ₂	-	MMC ¹	1.4404	k. A.	[102]

¹ Mott Metallurgical Co.

Der Fokus liegt in der Literatur hauptsächlich auf der Optimierung und Charakterisierung der selektiven Schicht. Die Stabilität des Substrats unter Anwendungsbedingungen wird vorausgesetzt, aber nicht getestet.

2.2.4 Polymermembranen

In diesem Kapitel werden die Mechanismen der Gastrennung in Polymermembran beschrieben. Im Anschluss wird der Aufbau und die Herstellung dieser Membranen dargestellt.

Mechanismen der Gastrennung

Der Stofftransport durch eine Polymermembran wird durch das Lösungs-Diffusionsmodell in drei Schritten beschrieben [103, S. 376]:

1. Absorption des Gasmoleküls in der Polymermatrix auf der Feedseite
2. Diffusion des im Polymer gelösten Gases durch die Membran
3. Desorption auf der Permeatseite

Für die Permeabilität P eines Gases durch eine Polymermembran wird das Produkt aus dem Löslichkeitskoeffizienten L und dem Diffusionskoeffizienten D angesetzt. Der

Löslichkeitskoeffizient gibt an wie viel Gas sich bei einem bestimmten Druck im Polymer löst.

$$P = L \cdot D \quad (2.10)$$

Die Selektivität ist das Verhältnis der Permeabilitäten. Damit ergibt sich die Selektivität zwischen den Komponenten A und B:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{L_A}{L_B} \right) \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \quad (2.11)$$

Es gibt also eine Löslichkeitsselektivität und eine Beweglichkeitsselektivität [52, S. 56]. Der Diffusionskoeffizient nimmt in der Regel mit der Größe des permeierenden Moleküls ab [104]. Der Löslichkeitskoeffizient L hingegen nimmt im Allgemeinen mit der Größe des sich lösenden Moleküls zu [103, S. 377]. Das bedeutet, dass die Permeabilität P mit zunehmender Molekülgröße fällt oder steigt, abhängig davon, ob der Diffusionskoeffizient oder der Löslichkeitskoeffizient den entscheidenden Beitrag liefert. Das freie Volumen in einem Polymer ist ein wichtiger Faktor für die Durchlässigkeit von Gasen. Das Gas löst sich besser im Polymer, wenn mehr freies Volumen vorhanden ist und kann dann auch leichter hindurch diffundieren. Die Polymerketten müssen auseinander rücken, wenn ein Gasmolekül durch die Polymermatrix permeiert (Abb. 2.9). Je größer das freie Volumen und je flexibler die Polymerketten sind, umso geringer ist der Energieaufwand zum Verschieben der Polymerketten.

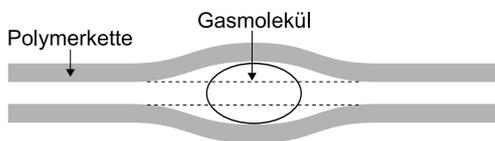


Abbildung 2.9: Diffusion eines Gasmoleküls zwischen Polymerketten

Bei amorphen Polymeren wird zwischen dem glasartigen und gummiartigen Zustand unterschieden. Unterhalb der materialspezifischen Glasübergangstemperatur, ist ein Polymer glasartig und oberhalb gummiartig. Als glasartige Polymere werden Polymere bezeichnet deren Polymerketten steif und unbeweglich sind. Hierdurch permeieren bevorzugt kleine Moleküle. In gummiartigen Polymeren ist eher die Löslichkeit des Gases in dem Polymer ausschlaggebend.

Der Stofftransport durch eine Membran, kann durch funktionelle Gruppen unterstützt werden. Das permeierende Gasmolekül wird dabei an eine funktionelle Gruppe des Membranmaterial chemisch oder physikalisch gebunden. Es gibt mobile und fixierte Carrier. Bei mobilen Carriern diffundieren der Permeand und der Carrier gemeinsam durch die Membran. Bei fixierten Carriern hingegen springt das permeierende Gasmolekül von Carriergruppe zu Carriergruppe. Der Diffusionskoeffizient ist bei mobilen Carriersystemen deutlich größer [105, S. 340]

Aufbau von Polymermembranen

Eine Polymermembran wird in der Regel ebenfalls stufenweise gradiert aufgebaut (Abb. 2.10). Für das Substrat und die einzelnen Schichten werden häufig verschiedene Polymere eingesetzt. Als Substrat wird ein poröses Vliesmaterial eingesetzt. Da auf diesem Vliesmaterial noch keine fehlerfreie Schicht des selektiven Polymers abgeschieden werden kann, wird eine Zwischenschicht in Form einer porösen Trägermembran aufgebracht. Die Porengröße der Trägermembran liegt zwischen 1 nm und 100 nm und weist üblicherweise eine Dicke von ca. 40 μm auf. Der Gasfluss sollte durch die poröse Trägermembran nicht zu stark vermindert werden. Daher darf die Porengröße nicht zu klein gewählt werden. Gleichzeitig sollte das selektive Polymer bei der Beschichtung nicht in die poröse Trägermembran eindringen, da dies die Dicke der selektiven Schicht vergrößert und so die Permeation herabsetzt. Um die Porenpenetration zu verhindern, muss der Durchmesser des Polymerknäuels größer sein als die größte Pore [106]. Weist das Polymer eine breite Verteilung des Molekulargewichts auf, so dringen die kleineren Moleküle des Polymers in die Poren ein. Es wird daher auf ein hohes Molekulargewicht des Polymers der selektiven Schicht Wert gelegt. Des Weiteren muss zwischen den Materialien der selektiven Schicht und der Trägermembran eine ausreichende Adhäsion vorliegen [107, S. 19].

Defekte in der selektiven Schicht sind, wie bei allen Gastrennmembranen, sehr problematisch. J. M. S. HENIS und M. K. TRIPODI haben für dieses Problem bei Polymermembranen eine wirksame Lösung gefunden [108–110]. Die Membran wird zusätzlich mit einer dünnen Schicht aus Polydimethylsiloxan beschichtet. Dieses Polymer besitzt eine sehr hohe Permeabilität (N_2 -Permeabilität = 245 Barrers = $8,2 \times 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [111]) und kann daher Fehlstellen verschließen, ohne die Permeabilität der Gastrennmembran deutlich zu reduzieren, wodurch ein freier Gasstrom durch die Membran verhindert wird und trotzdem gleichzeitig eine hohe Selektivität erreicht wird.

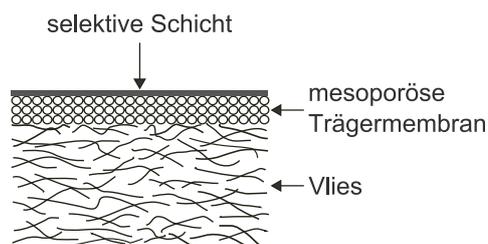


Abbildung 2.10: Aufbau einer Dünnschicht-Kompositmembran (nach [103, S. 411])

Die selektive Schicht kann auf die Trägerschicht z. B. durch Schleuderbeschichtung, Grenzflächenpolymerisation, Plasmapolymersation und Tauchbeschichtung aufgebracht wer-

Aufbau von Polymermembranen

Eine Polymermembran wird in der Regel ebenfalls stufenweise gradiert aufgebaut (Abb. 2.10). Für das Substrat und die einzelnen Schichten werden häufig verschiedene Polymere eingesetzt. Als Substrat wird ein poröses Vliesmaterial eingesetzt. Da auf diesem Vliesmaterial noch keine fehlerfreie Schicht des selektiven Polymers abgeschieden werden kann, wird eine Zwischenschicht in Form einer porösen Trägermembran aufgebracht. Die Porengröße der Trägermembran liegt zwischen 1 nm und 100 nm und weist üblicherweise eine Dicke von ca. 40 μm auf. Der Gasfluss sollte durch die poröse Trägermembran nicht zu stark vermindert werden. Daher darf die Porengröße nicht zu klein gewählt werden. Gleichzeitig sollte das selektive Polymer bei der Beschichtung nicht in die poröse Trägermembran eindringen, da dies die Dicke der selektiven Schicht vergrößert und so die Permeation herabsetzt. Um die Porenpenetration zu verhindern, muss der Durchmesser des Polymerknäuels größer sein als die größte Pore [106]. Weist das Polymer eine breite Verteilung des Molekulargewichts auf, so dringen die kleineren Moleküle des Polymers in die Poren ein. Es wird daher auf ein hohes Molekulargewicht des Polymers der selektiven Schicht Wert gelegt. Des Weiteren muss zwischen den Materialien der selektiven Schicht und der Trägermembran eine ausreichende Adhäsion vorliegen [107, S. 19].

Defekte in der selektiven Schicht sind, wie bei allen Gastrennmembranen, sehr problematisch. J. M. S. HENIS und M. K. TRIPODI haben für dieses Problem bei Polymermembranen eine wirksame Lösung gefunden [108–110]. Die Membran wird zusätzlich mit einer dünnen Schicht aus Polydimethylsiloxan beschichtet. Dieses Polymer besitzt eine sehr hohe Permeabilität (N_2 -Permeabilität = 245 Barrers = $8,2 \times 10^{-14} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ [111]) und kann daher Fehlstellen verschließen, ohne die Permeabilität der Gastrennmembran deutlich zu reduzieren, wodurch ein freier Gasstrom durch die Membran verhindert wird und trotzdem gleichzeitig eine hohe Selektivität erreicht wird.

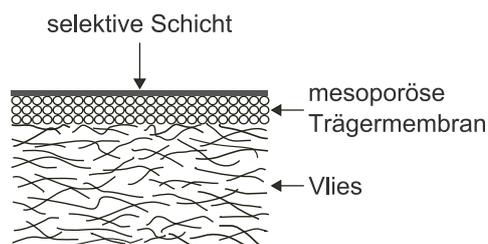


Abbildung 2.10: Aufbau einer Dünnschicht-Kompositmembran (nach [103, S. 411])

Die selektive Schicht kann auf die Trägerschicht z. B. durch Schleuderbeschichtung, Grenzflächenpolymerisation, Plasmapolymersation und Tauchbeschichtung aufgebracht wer-

den. Mit der Grenzflächenpolymerisation können sehr dünne Schichten (< 50 nm) hergestellt werden [12, Kap. 2, S. 44]. Dabei werden zwei Lösungen mit Monomeren verwandt, die nicht miteinander mischbar sind. An der Phasengrenze kommt es zur Polymerisation. Die entstehende dünne Haut wirkt als Diffusionsbarriere, wodurch die Schichtdicke nicht weiter zunimmt.

Die Plasmapolymerisation wird im Hochvakuum durchgeführt. Ein Plasma ionisiert und radikalisiert die Monomere, wodurch die Polymerisation hervorgerufen wird. Wenn die Molekülmasse groß genug ist, setzt sich das Polymer auf dem Substrat ab und polymerisiert mit anderen Molekülen zur selektiven Schicht.

den. Mit der Grenzflächenpolymerisation können sehr dünne Schichten (< 50 nm) hergestellt werden [12, Kap. 2, S. 44]. Dabei werden zwei Lösungen mit Monomeren verwendet, die nicht miteinander mischbar sind. An der Phasengrenze kommt es zur Polymerisation. Die entstehende dünne Haut wirkt als Diffusionsbarriere, wodurch die Schichtdicke nicht weiter zunimmt.

Die Plasmapolymerisation wird im Hochvakuum durchgeführt. Ein Plasma ionisiert und radikalisiert die Monomere, wodurch die Polymerisation hervorgerufen wird. Wenn die Molekülmasse groß genug ist, setzt sich das Polymer auf dem Substrat ab und polymerisiert mit anderen Molekülen zur selektiven Schicht.

KAPITEL 3

EXPERIMENTELLES

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Aufbau der Gastrennmembranen

Stahlgestützte Gastrennmembranen

Ein Ziel der Arbeit ist die Bereitstellung eines metallischen Substrats mit Zwischenschichten, das für die fehlerfreie Abscheidung von keramischen Gastrennmembranen geeignet ist.

Der prinzipielle Aufbau einer metallgestützten Gastrennmembran ist in Abb. 3.1 skizziert. Es werden kommerzielle Substrate aus den Stahllegierungen 1.4404, 1.4845 und 1.4841 eingesetzt. Für die einige 100 μm dicke erste Zwischenschicht aus Stahlpulver werden 1.4404 und 1.4845 verwendet.

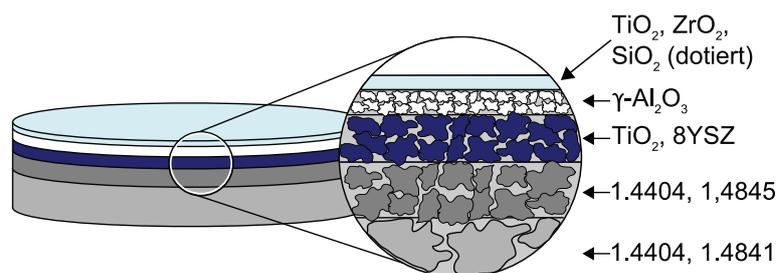


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau einer metallgestützten Gastrennmembran

Diese Legierungen werden eingesetzt, da sie in der Filtertechnik etabliert sind. Metallische Filter aus 1.4404 werden bevorzugt in der Lebensmittelindustrie eingesetzt und 1.4845

wird als bevorzugter Werkstoff für Dieselpartikelfilter eingesetzt. Dementsprechend sind Stahlpulver aus diesen Legierungen kommerziell gut verfügbar. 1.4841 wird als Ersatz für 1.4845 bei axial gepressten Substraten verwendet und weist lediglich einen etwas geringeren Siliciumgehalt auf. Die Zusammensetzung der Stahllegierungen ist in Tab. 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der verwendeten Stahllegierungen

Legierung	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn
	[Gew.%]						
1.4404	Rest	16,5-18,5	10,0-13,0	2,0-2,5	0,03	≤1	≤2
1.4845	Rest	24,0-26,0	19,0-22,0	-	≤0,1	1,5-2,5	≤2
1.4841	Rest	24,0-26,0	19,0-22,0	-	≤0,2	≤1,5	≤2

Für die zweite Zwischenschicht wurde TiO_2 bzw. mit 8 mol% Y_2O_3 vollstabilisiertes ZrO_2 (8YSZ) ausgewählt. Die Auswahl des Materials der keramischen Zwischenschicht orientiert sich an den Materialien der Gastrennmembranen. Die beiden Zwischenschichten werden mittels Nasspulverspritzen oder Tauchbeschichtung aufgebracht.

Die dritte Zwischenschicht und die Gastrennmembran werden mittels der Sol-Gel-Technik aufgebracht. Als dritte Zwischenschicht wird eine mesoporöse $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht eingesetzt, da das Sol-Gel-Verfahren für diese Schicht hervorragend optimiert ist und defektarme Schichten gut herstellbar sind. Diese Zwischenschicht wird standardmäßig für mikroporöse Gastrennmembranen eingesetzt [58, 71, 112].

Als Materialien für die Gastrennmembran werden TiO_2 , ZrO_2 , und modifiziertes SiO_2 eingesetzt. Sol-Gel-Beschichtungen mit mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Co-haltigem SiO_2 werden auf stahlgestützten Substraten in dieser Arbeit durchgeführt. Eingehende Untersuchungen zu den Beschichtungen mit TiO_2 -, ZrO_2 - und weiteren SiO_2 -Solen auf stahlgestützten Substraten finden sich in der Arbeit von F. HAULER [13].

Die angestrebten Schichtdicken für die Zwischenschichten und die Gastrennmembran liegen in der Größenordnung 100 μm für die erste, 10 μm für die zweite, 1 μm für die dritte Zwischenschicht und 0,1 μm für die Gastrennmembran. Die Schichtdicke nimmt also mit jeder weiteren Schicht um eine Größenordnung ab. Je dünner die einzelnen Schichten sind, umso größer ist ihre Durchströmbarkeit. Gleichzeitig ist die Schichtdicke ein Maß für die tolerierbare Defektgröße der unterliegenden Schicht. Ein Defekt darf höchstens so groß sein wie die Schichtdicke der darauffolgenden Schicht, damit er abgedeckt werden kann. Für defektarme Membranen sollte daher die Dicke der Schichten nicht zu gering gewählt werden.

Polymermembran

Für in-situ Membrantests unter Rauchgasdekarbonisierungsbedingungen wurden vom „GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH“ Polymermembranen zur Verfügung gestellt. Der Aufbau der Polymermembranen ist in Abb. 3.2 gezeigt.

Tabelle 3.2: Temperaturabhängige Permeation und Selektivität der Polymermembranen (Daten von GKSS)

Temperatur [°C]	N ₂		H ₂	
	Permeation [mol / m ² s Pa]	Selektivität CO ₂ /N ₂	Permeation [mol / m ² s Pa]	Selektivität CO ₂ /H ₂
14,4	4,18 · 10 ⁻⁹	69,4	2,48 · 10 ⁻⁸	11,7
19,2	5,49 · 10 ⁻⁹	61,1	3,18 · 10 ⁻⁸	10,5
23,6	7,15 · 10 ⁻⁹	51,3	3,77 · 10 ⁻⁸	9,73
28,4	9,36 · 10 ⁻⁹	44,2	4,78 · 10 ⁻⁸	8,66
33,6	1,19 · 10 ⁻⁸	37,8	5,83 · 10 ⁻⁸	7,73
38,5	1,48 · 10 ⁻⁸	32,7	6,98 · 10 ⁻⁸	6,95
43,6	1,83 · 10 ⁻⁸	28,4	8,28 · 10 ⁻⁸	6,26
48,6	2,21 · 10 ⁻⁸	24,6	9,72 · 10 ⁻⁸	5,59

Temperatur [°C]	O ₂		CO ₂
	Permeation [mol / m ² s Pa]	Selektivität CO ₂ /O ₂	Permeation [mol / m ² s Pa]
14,4	1,17 · 10 ⁻⁸	24,8	2,90 · 10 ⁻⁷
19,2	1,53 · 10 ⁻⁸	21,8	3,35 · 10 ⁻⁷
23,6	1,90 · 10 ⁻⁸	19,3	3,67 · 10 ⁻⁷
28,4	2,42 · 10 ⁻⁸	17,1	4,13 · 10 ⁻⁷
33,6	3,02 · 10 ⁻⁸	14,9	4,50 · 10 ⁻⁷
38,5	3,68 · 10 ⁻⁸	13,2	4,85 · 10 ⁻⁷
43,6	4,39 · 10 ⁻⁸	11,8	5,18 · 10 ⁻⁷
48,6	5,20 · 10 ⁻⁸	10,4	5,43 · 10 ⁻⁷

Als Substrat wird ein Polyestervlies eingesetzt, auf dem eine mikroporöse Trägerschicht aus Polyacrylnitril aufgebracht ist. Auf die mikroporöse Trägerschicht wird eine Schicht aus Polydimethylsiloxan (PDMS) aufgebracht. Diese Schicht verhindert, dass die niedrigviskose Polymerlösung der selektiven Schicht beim Beschichtungsvorgang in die mikroporöse Trägerschicht eindringt. Die selektive Schicht der Gastrennmembran ist ein auf Polyethylenoxid basierendes Polymer. Eine weitere PDMS-Schicht wird als Schutzschicht auf die selektive Schicht aufgebracht. Diese Schicht überdeckt gleichzeitig kleinere Defekte.

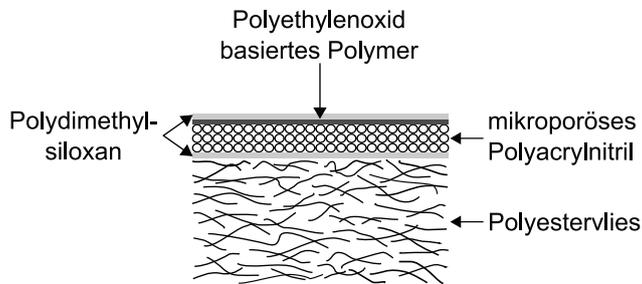


Abbildung 3.2: Aufbau der Polymermembran von GKSS

Die temperaturabhängige Permeation und Selektivität ist in Tab. 3.2 gezeigt. Die Permeation von CO_2 und N_2 nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Selektivität zwischen CO_2/N_2 sinkt aber mit steigender Temperatur, da der N_2 -Permeationswert im Vergleich zum CO_2 -Permeationswert überproportional ansteigt.

3.1.2 Nasspulverspritzen

Nasspulverspritzen wird im englischen als „Wet Powder Spraying“ (WPS) bezeichnet. Dieses aus der Lackiertechnik übernommene Verfahren wird verwendet, um Schichten aus metallischen oder keramischen Pulvern mit Dicken von wenigen μm bis einigen mm herzustellen [113]. Der Ablauf des Verfahrens ist in Abb. 3.3 dargestellt.

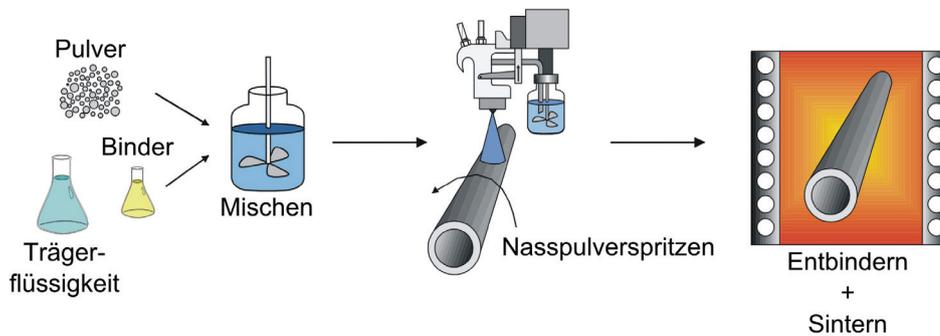


Abbildung 3.3: Übersicht über das Nasspulverspritzen (aus [114])

Das Pulver wird zuerst mit einer Trägerflüssigkeit und einem Binder vermischt. Diese Suspension wird dann mit einer Spritzpistole auf das Substrat aufgetragen. Die Trägerflüssigkeit verflüchtigt sich und zurück bleibt eine Schicht aus Pulver und Binder. Während des Verdampfens der Trägerflüssigkeit, in der der Binder gelöst ist, zieht

sich die verbleibende Flüssigkeit durch Kapillarkräfte an die Kontaktstellen zwischen den Partikeln zurück [115]. Dadurch sammelt sich dort der Binder und die Beschichtung weist eine gute Festigkeit auf. In diesem Zustand wird die Probe als „grün“ bezeichnet oder auch als Grünkörper oder Grünschicht. Um den Binder zu entfernen, wird der Grünkörper erhitzt und der Binder zersetzt sich. Im Weiteren wird die Schicht gesintert, wodurch sich Sinterhalse ausbilden und die Schicht stabil wird. Der Sinterprozess wird in einem frühen Stadium abgebrochen, damit eine offene Porosität erhalten bleibt. Dies ist für eine gute Durchströmbarkeit der Schicht essentiell. Um eine Rissbildung in der Schicht beim Sintern zu vermeiden, ist es vorteilhaft, wenn das Substrat bei der Wärmebehandlung der eigentlichen Schicht mit schrumpft. Das Nasspulverspritzen lässt sich durch eine Vielzahl von Parametern an den jeweiligen Anwendungsfall anpassen [114, 116]. Die Einflussgrößen können in drei Bereiche unterteilt werden: der Sprühvorgang, die Suspensionszusammensetzung und das Sintern. Die wichtigsten Beispiele sind im Folgenden aufgelistet:

- Breite des Sprühstrahls
- Fördermenge der Suspension
- Verfahrensgeschwindigkeit
- Spritzabstand
- Trocknungszeit zwischen den Lagen
- Bindergehalt
- Sintertemperatur, -zeit

Durch die Breite des Sprühstrahls, der Fördermenge der Suspension und die Verfahrensgeschwindigkeit kann die Dicke der gesprühten Schicht beeinflusst werden. Weitere wichtige Größen sind der Spritzabstand und die Viskosität der Suspension. Mit zunehmendem Abstand verdunstet ein größerer Anteil der Trägerflüssigkeit bereits beim Sprühprozess und die Viskosität nimmt zu. Ist die Viskosität zu groß, können die Pulverpartikel bei der Deposition auf dem Substrat nicht mehr aneinander abgleiten und es entstehen unerwünscht große Poren, oder die Partikel prallen vom Substrat ab, so dass keine ordentliche Sprühschicht entsteht. Die Festigkeit der Beschichtung im Grünzustand wird vom Bindergehalt bestimmt. Um eine minimale Verunreinigung zu erreichen, sollte dieser möglichst gering gehalten werden.

Für die Beschichtungen werden zwei Typen von Sprühpistolen verwendet: die „JGA 563“ (Fa. DeVilbiss) und der Automatikspritzapparat „M10“ (Fa. Krautzberger). Der Sprühparametersatz setzt sich abhängig vom Pistolentyp zusammen. Die „JGA 563“ wird für die Stahlpulversuspensionen eingesetzt. Die Standardspritzparameter, welche in dieser Arbeit verwendet werden, sind in Tab. 3.3 aufgeführt.

Der Düsendurchmesser muss auf die Partikelgröße und die Viskosität abgestimmt sein. Ist er zu klein, kann die Düse verstopfen. Ist er zu groß, wird die Suspension nicht ausreichend

zerstäubt. Die Dicke der Beschichtung wird durch den Spritzdruck, die Verfahrensgeschwindigkeit, den Spritzabstand und die Suspensionszufuhr bestimmt. Um die Schichtdicke weiter zu erhöhen, kann mehrfach beschichtet werden.

Tabelle 3.3: Standardspritzparameter der „JGA 563“

Düsen- durch- messer	Spritz- druck	Spritz- abstand	Verfahr- geschwindigkeit	Horn- luft	Suspensions- zufuhr
[mm]	[bar]	[mm]	[mm/min]	[Skalenteile]	[Skalenteile]
1,8	1,5	110	3500	10	10

Um einen geeigneten Parametersatz für die „JGA 563“ zu erhalten, wird die Hornluft so angepasst, dass die Breite des Sprühstrahls ausreicht, um die Substrate mit einem Durchmesser von 36 mm vollständig zu beschichten. Die gleichmäßige Dicke der Schicht wird durch das Sprühen auf Folie, bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von 3500 mm/s und anschließende Bestimmung des Höhenprofils überprüft. Die Schichtdicke wird durch die geförderte Suspensionsmenge angepasst. Eine zu große Suspensionsmenge führt dazu, dass die Suspensionstropfen auf eine nasse Schicht treffen. Dies kann zu Defekten, wie z. B. Luftblasen in der Schicht führen. Um die gewünschte Schichtdicke zu erhalten, wird mit zwischenzeitlicher Trocknung mehrfach beschichtet.

Die Stahlpulversuspensionen neigen dazu, trotz eines Rührwerks in der Suspension, zu sedimentieren. Dadurch steigt der Feststoffgehalt der geförderten Suspension an. Die Dauer der Beschichtung muss daher auf ca. 10 min bis 15 min begrenzt werden.

Ohne Hornluft ist das Sprühbild kreisförmig. Durch zusätzliche Hornluft wird es ellipsoförmig und die Breite des Sprühstrahls kann angepasst werden. Die Suspensionszufuhr und die Hornluft werden über Nadelventile variiert und die so eingestellten Parameter in Skalenteilen angegeben.

Der Automatikspritzapparat „M10“ wird für die Suspensionen aus keramischen Pulvern eingesetzt. In diesem Fall wird die Horn- und Zerstäuberluftmenge durch Durchflussregler eingestellt und die Einstellparameter in l/min angegeben. Mit Hilfe eines Drucktopfs wird die Suspension gefördert. Die geförderte Suspensionsmenge ist in etwa proportional zum Druck innerhalb des Suspensionstopfs. Die Standardspritzparameter sind in Tab. 3.4 aufgeführt. Dieser Parametersatz wird analog wie bei der „JGA 563“ ermittelt. Die 36 mm breiten Substrate lassen sich bei der „M10“ aber nicht durch eine Sprühbahn abdecken. Daher werden versetzte Sprühbahnen gesprüht. Der Versatz wird hierbei durch das Sprühen auf Folie und die anschließende Bestimmung der Schichtdicke ermittelt.

Tabelle 3.4: Standardspritzparameter der „M10“

Düsen- durch- messer	Suspensions- druck	Spritz- abstand	Verfahr- geschwindigkeit	Horn- luft	Zerstäuber- luft
[mm]	[bar]	[mm]	[mm/min]	[ln/min]	[ln/min]
0,5	0,6	115	3000	20	20

3.1.3 Ausgangsmaterialien

Substrate

Als Substrate werden poröse Stahlfilter der Serie SIKA-R...AX[®] der Firma „GKN Sinter Metals“ verwendet (siehe Tab. 3.5). Die Filter werden durch axiales Pressen und anschließendes Sintern von spratzigen Stahlpulvern hergestellt. Das Substrat „Mott Grade 0.2“ von „Mott Corp.“ aus 1.4404 wird wie die „SIKA-R...AX“ hergestellt.

Des Weiteren werden Substrate der Firma „HJS“ eingesetzt, welche normalerweise als Dieselpartikelfilter eingesetzt werden. Die Filter werden durch Gießen von Pulver mit anschließendem Sintern hergestellt und sind durch ein Maschennetz zusätzlich stabilisiert. Darüber hinaus werden keramische Substrate aus 8YSZ und α -Al₂O₃, welche im IEF-1 über kolloidale Filtration hergestellt werden, zum Vergleich untersucht.

Tabelle 3.5: Eigenschaften der verwendete Stahlsubstrate (Daten von „GKN Sinter Metals“)

Filterbezeichnung	Porosität	Porengröße			Stahllegierung
		d _{min}	d _{eff}	d _{max}	
	[%]	[µm]			
SIKA R0,5 AX	21	1,5	3,2	5	1.4404
SIKA R3 AX	31	4	6	11	1.4404
SIKA R5 AX	31	7	10	14	1.4841
Mott Grade 0.2		-			1.4404
HJS		-			1.4845

Pulver

Für die erste Zwischenschicht werden gasverdüstete Stahlpulver der Firmen „Sandvik Osprey Ltd.“ und „UltraFine Powder Technology“ aus den Stahllegierungen 1.4404 bzw. 1.4845 mit einer Partikelgröße < 6 µm verwandt (siehe Tab. 3.6). Für die zweite Zwischenschicht wird rutiles TiO₂ und 8YSZ eingesetzt (siehe Tab. 3.7). TiO₂, dessen Gitterstruk-

tur mit Al_2O_3 (> 5 Gew.-%) stabilisiert ist, wird unter dem Handelsnamen „Tronox[®] R-KB-3“ von der Firma „Kerr McGee Corp.“ bezogen. Das 8YSZ wird von „Tosoh Corp.“ unter dem Handelsnamen „TZ-8Y“ angeboten. Es wird über einen Sprühtrocknungsprozess hergestellt und liegt im Anlieferungszustand als hohlkugelförmige Granulate (ca. 50-100 μm) vor.

Tabelle 3.6: Stahlpulver für die erste Zwischenschicht

Material	Hersteller
1.4404	Sandvik Osprey Ltd.
1.4845	UltraFine Powder Technology/Sandvik Osprey Ltd.

Tabelle 3.7: Keramische Pulver für die zweite Zwischenschicht

Material	Hersteller	Herstellerbezeichnung	Zusammensetzung
TiO_2	Kerr McGee Corp.	Tronox [®] R-KB-3	TiO_2 (95 %) Al_2O_3 (5 %)
8YSZ	Tosoh Corp.	TZ-8Y	ZrO_2 (92 mol%) Y_2O_3 (8 mol%)

3.1.4 Suspensionsherstellung

Eine Suspension zum Nasspulverspritzen setzt sich zusammen aus der Trägerflüssigkeit, dem Binder und dem Pulver. Für die Stahlpulversuspensionen wird als Trägerflüssigkeit Ethanol, als Binder Polyvinylacetat (PVAc, „Vinnapas[®] B 5 Special“ von „IMCD Deutschland GmbH & Co KG“) und die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Stahlpulver verwendet [114]. Die Suspensionszusammensetzungen sind in Tab. 3.8 aufgelistet.

Tabelle 3.8: Zusammensetzung der Stahlpulversuspensionen aus 1.4404 bzw. 1.4845 (vergleichbar mit [114])

Komponente	Anteil [Gew.%]
1.4404/ 1.4845	67,7
Ethanol	29,1
PVAc	3,2

Bei der Suspensionsherstellung wird zuerst PVAc in Ethanol gelöst und dann das Stahlpulver hinzugegeben. Die Suspension wird dann mit ZrO_2 -Mahlkugeln ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, Gewichtsverhältnis Kugeln:Pulver = 1,3:1) für 16 h auf der Rollenbank homogenisiert. Die Umdrehungszahl beträgt 86 U/min bei 1 L PET-Flaschen und 75 U/min bei 2 L PET-Flaschen. Danach liegen die Suspensionen sprühfertig vor.

Im Gegensatz zu den Stahlpulversuspensionen müssen die keramischen Suspensionen weiter optimiert werden, da es bei der Beschichtung zu Luftblasenbildung kommt. Um dies zu vermeiden, wird die Viskosität der Suspension durch Verwendung eines niederviskosen Binders und die Reduktion des Feststoffgehalts angepasst.

Die Zusammensetzung der Standardsuspensionen, die zu Beginn der Arbeit intern im IEF-1 verwendet wurden, ist in den Tab. 3.9 und 3.10 aufgeführt. Für die keramischen Suspensionen werden als Trägerflüssigkeiten Ethanol und Dibasischer Ester verwendet. Das Lösungsmittel Dibasischer Ester (DBE) von „LEMRO Chemieprodukte“ ist eine Mischung der Dimethylester der Glutar-, Adipin-, und Bernsteinsäure und ist bewährt für Rollbeschichtungen. Es besitzt einen sehr niedrigen Dampfdruck von 0,27 mbar bei 20 °C [117]. Dadurch reduziert es die Trocknungsgeschwindigkeit der aufgetragenen Schicht. Der Binder Ethylcellulose (EC) von „Sigma-Aldrich Chemie“, welcher bei der Standardsuspension eingesetzt wird, besitzt bei 25 °C eine Viskosität von 45 mPas bis 55 mPas, wenn 5 % in einem Toluol/Ethanol Gemisch (60:40) gelöst sind (Firmenangabe). Um die Viskosität der Suspension zu reduzieren wird bei der Optimierung der Suspension des Weiteren eine Ethylcellulose mit der kürzeren Kettenlänge von „Sigma-Aldrich Chemie“ eingesetzt. Sie besitzt bei 25 °C eine Viskosität von 5-15 mPas, wenn 5 % in einem Toluol/Ethanol Gemisch (80:20) gelöst sind (Firmenangabe).

Die TiO_2 - und 8YSZ-Pulver sind in Kapitel 3.1.3 näher beschrieben. Bei der Suspensionsherstellung wird auch hier zuerst der Binder mit den Trägerflüssigkeiten vermischt, bevor das Keramikpulver und die Mahl­kugeln ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, Gewichtsverhältnis Kugeln:Pulver = 5:1) hinzugegeben werden. Die TiO_2 -Suspension wird für 48 h homogenisiert [114, S. 19]. Bei der 8YSZ-Suspension wird eine Mahldauer von 24 h bis 96 h gewählt. Vor jeder Beschichtung werden die Suspensionen für mindestens 30 min im Taumelmischer homogenisiert, da sich die Suspensionen mit der Zeit absetzen und es so zu einer Trennung zwischen den Feststoffen und der Flüssigkeit kommt.

Tabelle 3.9: Zusammensetzung der TiO_2 -Ausgangssuspension

Komponente	Anteil [Gew.%]
TiO_2	22
Ethanol	30,5
DBE	45,9
EC	1,6

Tabelle 3.10: Zusammensetzung der 8YSZ-Ausgangssuspension

Komponente	Anteil [Gew.%]
8YSZ	28,9
Ethanol	27,8
DBE	41,9
EC	1,4

3.1.5 Sinterparameter der 1. und 2. Zwischenschicht

Die Proben werden in Argonatmosphäre gesintert, um eine Oxidation der Stähle zu vermeiden. Als Heiz- und Abkühlrate werden 5 K/min und eine Haltezeit von 1 h gewählt. In Tab. 3.11 sind die standardmäßig eingesetzten Maximaltemperaturen zusammengefasst, deren Werte in Kap. 4.1.1 durch Dilatometermessungen und Schüttsinterungen ermittelt werden.

Tabelle 3.11: Maximale Temperaturen beim Sinterprozess

Material	Maximaltemperatur [°C]
1.4404	900
1.4845	1000
TiO ₂	950
8YSZ	1050

3.1.6 Sol-Gel-Beschichtungen

Die Sol-Gel-Beschichtungen wurden an der Universität Queensland in Australien durchgeführt und basieren auf der Arbeit von D. UHLMANN [71]. Die Herstellung der mikroporösen keramischen Gastrennmembranen aus TiO₂-ZrO₂, ZrO₂ und NiO-SiO₂ wurde von F. HAULER durchgeführt und in [13] beschrieben.

Sol-Synthese

γ -Al₂O₃: Das Böhmit (AlOOH)-Sol wird aus Aluminiumchlorhydrat (Al₂(OH)₅Cl, Handelsname Locron L) von der Firma „Clariant AG“ synthetisiert. Dazu werden 157,65 ml einer 0,00222 molaren Salpetersäure (HNO₃) mit 39,41 ml Locron L vermischt. Das Sol wird für 16 h in einem Ölbad bei 80°C verrührt. Es kann bei Raumtemperatur gelagert werden und ist für mehrere Wochen verwendbar.

Kobalthaltiges SiO₂: Zur Herstellung von kobaltdotiertem SiO₂ wird 11.24 ml Tetraethylorthosilicat (TEOS) der Firma „Fluka“ mit 190,1 ml Ethanol vermischt. Dann wird 3,71 g Kobalt(II)-nitrat Hexahydrat (Co(NO₃)₂ · 6 H₂O) von „Alfa Aesar“ in 30 % Wasserstoffperoxid (H₂O₂) von „Merck“ gelöst. Diese beiden Lösungen werden für 3 h im Eisbad vermischt. Das molare Verhältnis der Komponenten des Sols ist: 255 Ethanol : 4 TEOS : 1 Co(NO₃)₂ · 6 H₂O : 9 H₂O₂ : 40 H₂O. Die fertige Lösung muss gekühlt aufbewahrt werden, um eine vorzeitige Alterung des Sols zu vermeiden.

Beschichtungs- und Wärmebehandlungsparameter

γ-Al₂O₃: Die Beschichtung der Proben erfolgt mittels vertikaler Tauchbeschichtung, wobei eine Ein- und Austauschgeschwindigkeit von jeweils 2 cm/min und eine Haltezeit von 1 min zum Einsatz kommen. Um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erhalten, wird die Probe bei der nächsten Beschichtung um 180° gedreht. Jede aufgetragene Schicht wird einzeln kalziniert, da sonst die Gefahr der Rissbildung in der Schicht besteht. Insgesamt werden zwei γ-Al₂O₃-Schichten aufgebracht.

Die Kalzinierung erfolgt mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 1°C/min und einer Kalzinierungstemperatur von 600°C bei einer Haltezeit von 4 h. Um das metallische Substrat vor Oxidation zu schützen, werden alle Wärmebehandlungen in Argonatmosphäre durchgeführt.

Kobalthaltiges SiO₂: Die Proben werden mittels vertikaler Tauchbeschichtung mit einer Tauchgeschwindigkeit von 10 cm/min und einer Haltezeit von 1 min beschichtet. Auch hier werden sie bei der nächsten Beschichtung um 180° gedreht, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erzielen. Insgesamt werden drei bis sechs Co-SiO₂-Schichten aufgebracht. Die Heiz- und Kühlrate bei der Kalzinierung beträgt 0,7°C/min. Die Kalzinierung erfolgt bei 630°C für 2 h in Argonatmosphäre.

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Partikelgröße

Die Partikelgrößenverteilung der Pulver wird mit zwei verschiedenen Analysegeräten bestimmt. Der Messbereich der „Analysette 22“ der Firma „Fritsch GmbH“ liegt zwischen 0,3 µm und 300 µm. Die Analyse der Partikelgröße beruht auf der statischen Lichtstreuung.

Um noch feinere Partikelgrößenverteilungen zu analysieren, kommt das „Microtrac UPA 150“ von „Honeywell“ zum Einsatz. Das Gerät arbeitet mittels dynamischer Lichtstreuung und hat einen Messbereich von 3 nm bis 6000 nm. Für beide Analysegeräte werden die Pulver vor der Messung in Ethanol dispergiert. Zusätzlich werden die Proben mit Ultraschall behandelt.

Um die Partikelgrößenverteilung der Flugasche zu erfassen wird der „Mastersizer 2000“ von „Malvern Instruments Ltd.“ eingesetzt. Dieses Analysegerät besitzt einen besonders großen Messbereich von 0,02 μm bis 2000 μm . Als Messmethode wird die statische Lichtstreuung eingesetzt.

Die Partikelgröße wird durch die Angabe von d_{10} , d_{50} und d_{90} beschrieben. Der Messwert d_X sagt aus, dass $X\%$ des Pulvervolumens eine Partikelgröße kleiner d_X besitzen.

3.2.2 Dilatometermessung und Schüttsinterung

Um das Sinterverhalten der Keramiken TiO_2 und 8YSZ zu charakterisieren, werden Dilatometermessungen an gepressten Pellets durchgeführt. Die Pellets werden mit einem Pressdruck von ca. 120 MPa hergestellt und haben einen Durchmesser von 8 mm und eine Höhe von ca. 10 mm. Für die Dilatometermessungen wird das Schubstangendilatometer „DIL 402 C“ der Firma „NETZSCH-Gerätebau GmbH“ eingesetzt. Die Proben werden mit 5 K/min auf 1200 °C aufgeheizt. Im Anschluss wird die Maximaltemperatur für 2 h gehalten und dann mit 5 K/min abgekühlt.

Eine Dilatometermessung zur Bestimmung des Sinterverhaltens der Stahlpulver ist nur bedingt möglich. Die Argonatmosphäre des Dilatometers ist nicht sauerstoffarm genug, um eine Oxidation des Stahlpulvers bei der Messung zu vermeiden. Durch die Bildung einer Oxidschicht kommt es zu einer Volumenzunahme, die das Ergebnis der Dilatometermessung verfälscht. Es werden daher Schüttsinterungen der Stahlpulver in Keramikriegeln aus Al_2O_3 angefertigt. Die Heiz- und Abkühlrate liegt bei 5 K/min. Die drei untersuchten Maximaltemperaturen 950 °C, 1050 °C und 1150 °C werden für 1 h gehalten.

3.2.3 Chemische Analysemethoden

Die Analysen werden im Allgemeinen in der Zentralabteilung für chemische Analysen im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Die Analyse des auskondensierten Anteils des Permeats einer Polymermembran wird im Zentrallabor der EnBW durchgeführt.

Ionenchromatographie: Zur Bestimmung des Anionengehalts wird die Ionenchromatographie eingesetzt. Diese Analysemethode beruht auf der Eigenschaft von Ionen an polaren festen Adsorbentien gebunden zu werden. Je nach Ionentyp ist diese Bindung verschieden stark. Als Adsorbentien werden Ionenaustauscher niedriger Kapazität (HPIC = High Performance Ion Chromatography), total sulfonierte Kationenaustauscher hoher Kapazität (HPICE = High Performance Ion Chromatography Exclusion) oder neutrale Harze, die mit einer mobilen Trennphase versehen sind (MPIC = Mobile Phase Ion Chromatography) eingesetzt [118]. Die Probe wird über eine Chromatographiesäule geleitet und je nach Adsorbent werden Anionen, Kationen oder Ionenpaare adsorbiert. Diese Ionen werden mit unterschiedlichen Elektrolyten wieder aus der Säule entfernt. Sie können dann über Messung der Leitfähigkeit oder Lichtabsorption im sichtbaren und ultraviolet-

ten Bereich nachgewiesen werden [119, S. 2028] [118].

Zur Analyse wird im Forschungszentrum Jülich das Ionenchromatographiesystem „ICS 3000 SP“ von „Dionex Corp.“ mit dem Leitfähigkeitsdetektor „ICS 3000 DC“ und dem Detektor „AD 25“ für Licht im sichtbaren und ultravioletten Bereich eingesetzt. Im Zentrallabor der EnBW wird das „ICS 1000“ von „Dionex Corp.“ verwendet.

Röntgenfluoreszenz: Bei der sequentiellen Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (XRF) wird die Probe mit hochenergetischer Röntgenstrahlung angeregt. Dadurch werden Elektronen aus den inneren Elektronenschalen herausgeschlagen und durch Elektronen aus den äußeren Schalen ersetzt. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form von Röntgenphotonen abgegeben und ist charakteristisch für das entsprechende Element. Die Anzahl der emittierten Photonen ist proportional zu der Konzentration des Elements in der Probe.

Verwendet wird ein „Rigaku ZSX 100e“ Sequenzspektrometer. Die Proben werden im Elementbereich von Natrium bis Uran auf ihre Zusammensetzung analysiert.

3.2.4 Rheometrie

Die Viskosität der Suspensionen wird für die Scherraten 1 s^{-1} bis 1000 s^{-1} mit dem Rheometer „Physica MCR 301“ und dem Doppelspalt-Zylindermesssystem „DG 26.7“ der Firma „Anton Paar GmbH“ charakterisiert. Für die Messdauer sollte mindestens die reziproke Scherrate verwendet werden [120, S. 64]. Bei einer Scherrate von 1 s^{-1} wird eine Messdauer von 15 s verwendet und bei 1000 s^{-1} 1 s.

3.2.5 Rauheit

Die Profilmessungen der Substratoberfläche und der Zwischenschichten werden mit dem „MarSurf Perthometer M2“ mit dem Vorschubgerät „PFM“ und dem Taster „NHT 6-100“ der Firma „Mahr“ durchgeführt. Die Auflösung beträgt $0,5 \mu\text{m}$ in horizontaler und 12 nm in vertikaler Richtung.

Durch Rauheitskenngrößen wird einem Rauheitsprofil eine einzelne Zahl zugeordnet. Das bedeutet, dass die Kenngröße einen großen Informationsverlust mit sich bringt. Um bestimmte Aspekte eines Profils darstellen zu können, sind daher eine Vielzahl von Rauheitskenngrößen definiert worden. Es werden in diesem Fall der arithmetischen Mittelrauwert R_a und die gemittelte Rautiefe R_z über eine Messstrecke von 4 mm bestimmt. Für jede Probe werden 5 Messstrecken aufgenommen.

3.2.6 Durchströmbarkeit

In Abb. 3.4 ist der Versuchsaufbau der Durchströmbarkeitsmessung gezeigt. Der Druck des N_2 -Gasreservoirs wird mit Hilfe des Proportionaldruckreglers („AirTronic“: PRA00-0600

von „AirCom Pneumatic GmbH“) auf einen einstellbaren Druck vor der Probe reduziert. Beschichtete Proben werden in dem Probenhalter so eingebaut, dass der Stickstoff zuerst durch die feinporöseren Schichten dringt. Die Proben und der Probenhalter werden durch O-Ringe (Viton®) abgedichtet. Hinter dem Probenhalter wird der Druck gemessen. Als Volumenstrommessgerät wird ein Messgerät von der Firma „Analyt-MTC“ aus der Serie 358 mit dem Messbereich 0l/min bis 10l/min eingesetzt. Der Fehler des Messgeräts setzt sich zusammen aus $\pm 0,8\%$ des Messwerts und $0,2\%$ des Maximalmesswert. Da dieser Messbereich nicht für alle Proben ausreicht, wird noch zusätzlich die Mess- und Kalibrier-einrichtung DryCal® DC-2 von „Bios International Corp.“ mit der Durchflussmesszelle DC-LC verwendet mit einem Messbereich von 15 ml/min bis 300 ml/min. Der Fehler des Messgeräts beträgt $\pm 1\%$ des Messwerts.

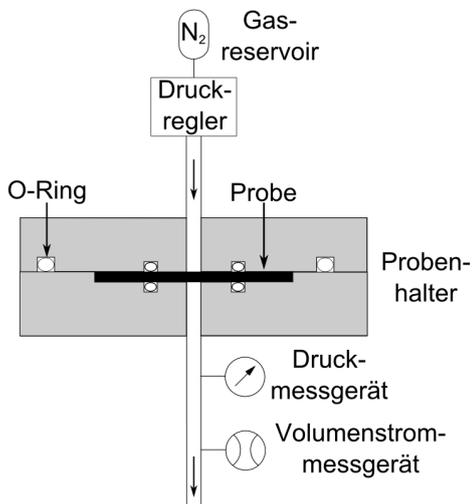


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau zur Messung der Durchströmbarkeit

3.2.7 Einzelgaspermeation

Die Permeations- und Selektivitätseigenschaften von Membranen werden mit einem Permeationsmessstand für Einzelgase an der Universität Queensland in Australien getestet (Abb. 3.5). Die Membran wird in einem Membranmodul eingebaut und über O-Ringe ($\varnothing = 35$ mm) abgedichtet (Abb. 3.6). Das Modul kann über eine Heizplatte bis 200°C von unten erhitzt werden, wobei der Temperatursensor für die PID (Proportional-Integral-Differential) -Regelung der Heizplatte in der Nähe der Membran im Modul eingebaut ist. Vor Beginn der Permeationsmessung wird das Modul mit einer Heizrate von $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$ auf 200°C aufgeheizt.

Vor jeder Messung wird das Modul auf der Feed- und der Permeatseite mit einer Rotationsvakuumpumpe evakuiert. Die Evakuierung auf der Feedseite dient dazu, eine Verunreinigung des Feeds mit einer anderen Gassorte zu vermeiden. Danach wird dann die Leitung von der Feedseite zur Vakuumpumpe geschlossen. Für die gewünschte Gassorte (üblicherweise H₂, He, CO₂ und N₂) kann dann der Absolutdruck eingestellt werden (typischerweise 1 bar bis 3 bar). Die Vakuumpumpe evakuiert auf der Permeatseite auf ca. 2 mbar. Das Ventil in der Leitung zur Vakuumpumpe wird geschlossen und der Druck erhöht sich in Folge der Gaspermeation. Über den Druckanstieg mit der Zeit kann dann die Permeation J folgendermaßen berechnet werden [71]:

$$J = \frac{d}{dt} \left(\ln \left(\frac{P_f - P_{p,0}}{P_f - P_{p,t}} \right) \right) \frac{V_p}{A \cdot R \cdot T} \quad (3.1)$$

wobei P_f der Absolutdruck auf der Feedseite, T die Membrantemperatur, $P_{p,0}$ der Vakuumdruck auf der Permeatseite, $P_{p,t}$ der zeitabhängige Druck auf der Permeatseite, A die Membranfläche, V_p das Volumen der Permeatseite und R die Gaskonstante ist.

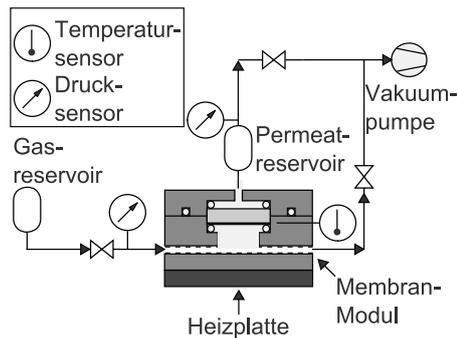


Abbildung 3.5: Aufbau der Einzelgas-Permeationsmessung

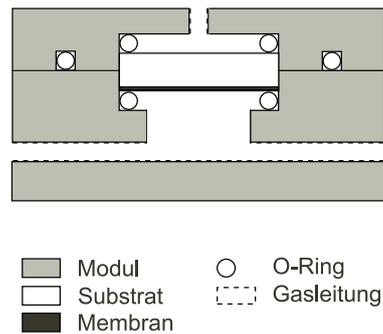


Abbildung 3.6: Membranmodul

3.2.8 4-Punkt-Biegeversuch

Die mechanischen Eigenschaften des Substrats und der Zwischenschichten werden mit 4-Punkt Biegeversuchen im Institut IEF-2 („Forschungszentrum Jülich GmbH“) bei Raumtemperatur charakterisiert. Des Weiteren wird der Einfluss der Wärmebehandlung an Luft auf die mechanischen Eigenschaften untersucht, welche bei der Sol-Gel-Beschichtung erforderlich ist.

Beim 4-Punkt Biegeversuch werden die Proben auf zwei keramischen Stützen aufgelegt und von zwei keramischen Stempeln mit gleicher Kraft beaufschlagt (Abb. 3.7). Die Proben werden mit einer Universalprüfmaschine von „TesT GmbH“ Modell 113 belastet. Die

Probenhalterung ist ein Eigenbau des IEF-2.

In den Versuchen wird der Stempel der Prüfmaschine um einen festen Weg von ca. $3\ \mu\text{m}$ verfahren und die benötigte Kraft und die resultierende Durchbiegung bis zu einem Maximalwert von $1\ \text{mm}$ gemessen. Die Randspannung kann über die Kraft folgendermaßen berechnet werden:

$$\sigma_{\text{R}} = \frac{M_{\text{b}}}{W_{\text{b}}} = \frac{3Fa}{bh^2} \quad (3.2)$$

$$M_{\text{b}} = \frac{Fa}{2} \quad (3.3)$$

$$W_{\text{b}} = \frac{bh^2}{6} \quad (3.4)$$

wobei σ_{R} die Randspannung, M_{b} das Biegemoment, W_{b} das Widerstandsmoment, F die Kraft, a der Abstand zwischen Auflager und nächstem Stempel (siehe Abb. 3.7), b die Breite der Probe und h die Höhe der Probe ist.

Die Randdehnung ϵ_{R} ergibt sich aus der Durchbiegung f :

$$\epsilon_{\text{R}} = \frac{12fh}{3(l+2a)^2 - 4a^2} \quad (3.5)$$

wobei l der Abstand zwischen den Stempeln (siehe Abb. 3.7) ist.

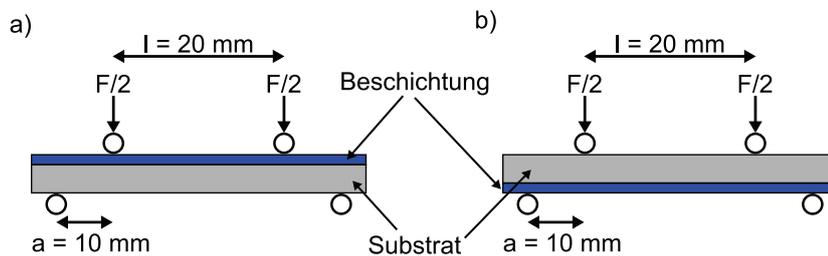


Abbildung 3.7: Vier-Punkt Biegeversuch mit unterschiedlicher Belastung der Beschichtung: a) Druckspannung, b) Zugspannung.

3.2.9 Mikrostrukturuntersuchung

Metallographische Präparation

Für die Anfertigung von Querschliffen werden die Proben mit einem Einbettmittel auf Epoxidharzbasis (Araldit, Fa. Ciba) bei ca. $200\ \text{mbar}$ Unterdruck in einem Vakuumeinbetttopf (Fa. Buehler) infiltriert und eingebettet. Nach Aushärtung des Einbettmittels

werden die Proben in einer Präparationsmaschine („Abramin“, Fa. „Stuers“) eingespannt und mit SiC-Schleifpapier mit variierender Körnung bis zu einer 4000er Körnung geschliffen. Zur Politur des Querschliffs wird eine Al₂O₃-Polierscheibe (Fa. „Cloeren Technology GmbH“) verwandt und die Probe für 20 min bis 40 min poliert.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenstrahlen-Analyse (EDX)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie rastert ein fokussierter Elektronenstrahl die Probe ab. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe werden verschiedene Signale erzeugt. Zur Bilderzeugung bzw. zur Elementanalyse werden in dieser Arbeit Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE) und die charakteristische Röntgenstrahlung verwendet. Sekundärelektronen besitzen eine geringe Energie (einige eV) und stammen daher aus oberflächennahen Bereichen der Probe. Mit Hilfe von SE kann daher die Topographie einer Probe abgebildet werden. Die Rückstreuelektronen sind reflektierte Elektronen, die eine Energie von einigen keV haben. Die Intensität des Signals ist abhängig von der Ordnungszahl des Materials an dem die Elektronen streuen. Je höher die Ordnungszahl des Elements ist, umso größer ist der Streuquerschnitt, wodurch mehr Elektronen zurückgestreut werden. Mit BSE kann daher ein Materialkontrastbild erzeugt werden. Elementverteilungen können mit Hilfe der charakteristischen Röntgenstrahlung analysiert werden. Wenn ein Primärelektron aus der Hülle eines Atoms ein Elektron aus seiner Position entfernt, fällt ein Elektron aus einer höheren Schale auf diese Position. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants abgegeben. Bei der energiedispersiven Röntgenstrahlen-Analyse (EDX) wird die Energie der Röntgenquanten analysiert.

Am IEF-1 werden zwei Rasterelektronenmikroskope eingesetzt: das „Ultra55“ der Fa. Zeiss mit einem Si(Li)-Röntgendetektor und das „Phenom“ der Firma FEI (einfaches Tischgerät mit CeB₆-Kathode ohne EDX-Spektrometer).

3.3 In-situ-Membrantests unter Post-Combustion Bedingungen

Zur Untersuchung der Beständigkeit und Funktion von Gastrennmembranen unter realen Rauchgasbedingungen werden mikroporöse keramische Gastrennmembranen, Polymermembranen und stahlgestützte Substrate im Kraftwerk mit Rauchgas in Kontakt gebracht. Die Proben werden im Rheinshafendampfkraftwerk (Block 7) der „EnBW GmbH“ in Karlsruhe im Rauchgas nach der Rauchgasentschwefelungsanlage kurz vor dem Schornstein ausgelagert. Eine detaillierte Beschreibung der Rauchgasreinigung im RDK ist in Kap. 2.1.1 zu finden.

An dieser Position herrschen Temperaturen von ca. 70°C bei der CO₂/N₂-selektive Membranen noch gut funktionieren. Höhere Temperaturen, wie sie bei der Rauchgasreinigung vor der REA herrschen, verschlechtern die Trenneigenschaften dieser Membranen

stark. Eine Auslagerung an anderen Abschnitten der Rauchgasreinigung wäre daher nicht sinnvoll. Des Weiteren bietet die Position einen vorhandenen Flansch ($\varnothing = 50\text{ mm}$) an dem der Probenhalter ins Rauchgas eingebracht werden kann. Hinter der REA werden von der EnBW kontinuierlich der Massenfluss, der SO_2 -Gehalt, der O_2 -Gehalt, und die Temperatur des Rauchgases aufgenommen. Ein Ausschnitt aus diesen Daten ist in Abb. 3.8 gezeigt.

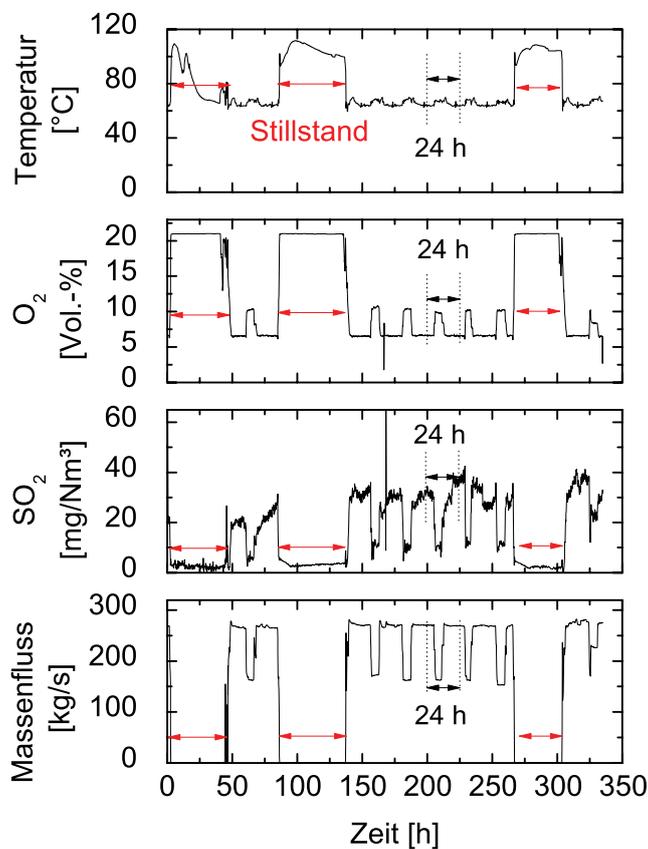


Abbildung 3.8: Bedingungen im Rauchgaskanal hinter der REA, welche kontinuierlich von der EnBW aufgezeichnet werden.

Ein technisches Detail des Rheinhafendampfkraftwerks ist die Spülung des Rauchgaskanals mit vorgeheizter Luft, wenn das Kraftwerk heruntergefahren wird. Die Folge ist ein Anstieg von ca. 70°C auf 100°C bis 110°C . Durch den Temperaturanstieg wird vermieden, dass Feuchtigkeit im Rauchgaskanal auskondensiert, was zu Korrosion führen kann.

Der Sauerstoffgehalt steigt daher während des Stillstands von 6,5 Vol.-% auf ca. 20 Vol.-% an. Der SO₂-Gehalt sinkt in diesen Phasen auf ein Minimum und der Massenfluss des Rauchgases beträgt Null. Bei Stillstand des Kraftwerks wird der Prüfstand ausgeschaltet, um eine Schädigung der Vakuumpumpen durch die höhere Temperatur zu vermeiden. Des Weiteren sind in den Betriebsdaten periodische Schwankungen im Rhythmus von 24 h. Diese werden verursacht, da vor allem in der Nacht das Kraftwerk nicht auf Vollast läuft. Dadurch reduziert sich der Massenfluss und der SO₂-Gehalt des Rauchgases, der O₂-Gehalt und die Temperatur im Rauchgaskanal steigen leicht an. Die herrschenden Bedingungen im Rauchgas hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage sind in Tab. 3.12 zusammengefasst.

Tabelle 3.12: Bedingungen im Rauchgaskanal hinter der REA (Daten der „EnBW GmbH“)

Hauptkomponenten, trocken			Weitere Komponenten, trocken				Temperatur	Absolutdruck im Rauchgaskanal	Wassergehalt
[mol.%]			[mg/m ³]				[°C]	[mbar]	Vol.-%
O ₂	CO ₂	N ₂	SO ₂	NO	CO	Staub			
6,5	14,5	Rest	20-100	100-120	5-20	5	70	1050	14

3.3.1 Proben

Tab. 3.13 gibt eine Übersicht über die im Rauchgas ausgelagerten keramik- und stahlgestützten Proben. Des Weiteren werden die in Kap. 3.1.1 beschriebenen Polymermembranen ausgelagert.

Als Beschichtungsverfahren wird für die Substrate mit Zwischenschichten Nasspulverspritzen gewählt. Für die ersten beiden Zwischenschichten der stahlgestützten keramischen Membranen wird als Beschichtungsverfahren neben Nasspulverspritzen die Tauchbeschichtung (TB) eingesetzt. Mittels horizontaler Tauchbeschichtung (SG) werden die Sol-Gel-Schichten der dritten Zwischenschicht und der Gastrennmembran aufgebracht. Dabei weicht die Solsynthese von der in Kap. 3.1.6 beschriebenen Synthese zum Teil ab. Im Gegensatz zu dem in Kap. 3.1.6 beschriebenen Böhmit-Sol enthält das γ -Al₂O₃-Sol, das am FZJ verwendet wird, keine Chloridionen. Es basiert auf Aluminium-tri-sec-butoxid (C₁₂H₂₇AlO₃) und seine Herstellung wird in [121] und [122] beschrieben. Die Herstellung der TiO₂-ZrO₂-, ZrO₂- und NiO-SiO₂-Solen wird in [13] dargestellt. In der Regel werden die Sol-Gel-Schichten in Luft gesintert. Bei der Probe SIKAR3 AX+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+Co-SiO₂ wird die γ -Al₂O₃-Schicht zweifach in Argon kalziniert und noch einmal

Tabelle 3.13: Metallgestützte Substrate mit Zwischenschichten und keramische Gastrennmembranen welche im Rheinshafendampfkraftwerk Block 7 der EnBW ausgelagert werden.

Kurz- bezeichnung	Substrat	1. 2. 3. Zwischenschicht		Gastrennmembran	
				Material Beschichtungsmethode Sintertemperatur [°C] Sinteratmosphäre	
HJS+1.4845	HJS	1.4845 WPS 1000 Argon			
SIKA R3 AX+ 1.4404	SIKA R3 AX	1.4404 WPS 900 Argon			
SIKA R3 AX+ 1.4404+TiO ₂	SIKA R3 AX	1.4404 WPS 900 Argon	TiO ₂ WPS 950 Argon		
SIKA R3 AX+ 1.4845+8YSZ+ γ -Al ₂ O ₃ + Co-SiO ₂	SIKA R3 AX	1.4845 WPS 1000 Argon	8YSZ WPS 1050 Argon	γ -Al ₂ O ₃ SG 600 Argon/Luft	Co-SiO ₂ SG 630 Luft
Mott+ 1.4845+8YSZ+ γ -Al ₂ O ₃ + NiO-SiO ₂	Mott Grade 0.2	1.4845 TB 1000 Argon	8YSZ TB 1050 Argon	γ -Al ₂ O ₃ SG 600 Luft	NiO-SiO ₂ SG 500 Luft
SIKA R3 AX+ 1.4404+TiO ₂ + γ -Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	SIKA R3 AX	1.4404 WPS 900 Argon	TiO ₂ WPS 950 Argon	γ -Al ₂ O ₃ SG 600 Luft	ZrO ₂ SG 500 Luft
α -Al ₂ O ₃ + γ -Al ₂ O ₃ + TiO ₂ -ZrO ₂	α -Al ₂ O ₃			γ -Al ₂ O ₃ 600 Luft	TiO ₂ -ZrO ₂ 500 Luft

in Luft kalziniert.

3.3.2 Probenhalterung

Eine Detailskizze einer Messposition des Probenhalters ist in Abb. 3.9 zu sehen. Die Proben haben einen Durchmesser von 36 mm und eine Dicke von ca. 2 mm. Sie werden im Probenhalter von beiden Seiten mit O-Ringen ($\varnothing=32$ mm, Viton®) abgedichtet. Zusätzlich wird der Probenhalter mit einem weiteren O-Ring von außen abgedichtet, um ein Einströmen von Rauchgas durch die Seite des Probenhalters zu verhindern. Insgesamt können fünf Proben in den Probenhalter eingebaut werden.

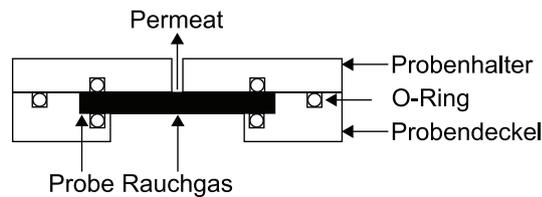


Abbildung 3.9: Detailskizze einer Messposition des Probenhalters zur Auslagerung im Kraftwerk



Abbildung 3.10: Probenhalter mit fünf Messpositionen

In Abb. 3.10 ist der Probenhalter mit den fünf Messpositionen gezeigt. Am Ende des Probenhalters ist eine eingebaute Probe zu sehen. Die vier weiteren Messpositionen sind auf dem Foto nicht mit einer Probe bestückt. Auf der Rückseite des Probenhalters (Permeatseite) führt von jeder Messposition ein separates Rohr aus dem Rauchgaskanal nach außen zum Messstand. Dadurch kann für jede Probe ein individueller Messaufbau gewählt werden. An der ersten Messposition des Probenhalters ist zusätzlich noch ein NiCr-Ni-Thermoelement (Typ K von „TC Direkt“) angebracht, womit die Temperatur im Rauchgaskanal gemessen wird. Der Probenhalter ist insgesamt 2 m lang und wird im Kraftwerk in das Rauchgasrohr eingebaut, das einen offenen Querschnitt von 4 m Durchmesser hat. Die Wände des Rauchgasrohrs sind mit einer 1 m dicken Isolierung versehen.

3.3.3 Messaufbau für Substrate und Zwischenschichten

Für unbeschichtete Substrate und Substrate mit den ersten beiden Zwischenschichten werden zwei Varianten des Messaufbaus gewählt. Im einfachsten Fall wird die Probe in Kontakt mit dem Rauchgas gebracht und es erfolgt keine weitere Messwerterfassung. In diesem Fall werden die Proben nur vom Rauchgas angeströmt, da auf eine Vakuumpumpe auf der Permeatseite verzichtet wird. Die Proben werden dann nach der Auslagerung auf Korrosionserscheinungen untersucht.

Die zweite Variante ermöglicht die Bestimmung des Massenflusses durch die Proben. Der verwendete Messaufbau ist in Abb. 3.11 skizziert. Dazu wird mit Hilfe einer Membranvakuumpumpe („DIVAC 1,2 L“ von „Oerlikon Leybold Vacuum GmbH“) eine Druckdifferenz erzeugt, wodurch das Rauchgas durch die Probe strömt. Der Absolutdruck vor der Vakuumpumpe wird mit dem Absolutdruckmesser „S10“ (0 mbar - 1000 mbar) von „WIKA“ gemessen. Hinter der Vakuumpumpe befindet sich ein Kondensatabscheider („AK8“ von „Oerlikon Leybold Vacuum GmbH“), der die flüssigen Bestandteile des Rauchgases herausfiltert. Da der Massenflussmesser („Serie 358“ von „Analyt-MTC“) feine Kapillaren besitzt, in denen Feuchtigkeit auskondensieren kann, wird das Rauchgas vor dem Massenflussmesser noch zusätzlich durch einen mit Kieselgel gefüllten Trockenturm („T-250“ von „Analyt-MTC“) getrocknet. Der Massenfluss ist der volumetrische Fluss durch die Proben normiert auf Standardbedingungen (1013 mbar und 21.1°C). Der Messbereich der Massenflussmesser liegt zwischen 0 sl/min - 10 sl/min bzw. 0 sl/min - 50 sl/min.

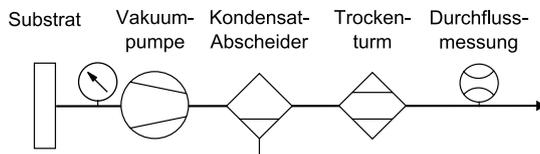


Abbildung 3.11: Messaufbau zur Bestimmung des Massenflusses durch Substrate und Substrate mit Zwischenschichten

3.3.4 Messaufbau für Gastrennmembranen

Der Messaufbau, um den Massenfluss durch die eigentliche Gastrennmembran zu messen, ist in Abb. 3.12 dargestellt. Hinter der Membran wird mit einer Vakuumpumpe (Membranvakuumpumpe „DIVAC 1,2 L“ von „Oerlikon Leybold Vacuum GmbH“) ein Unterdruck erzeugt, wodurch eine Triebkraft zur Gasdiffusion durch die Membran erzeugt wird. Um den Wassergehalt des Permeats vor der Vakuumpumpe zu reduzieren, wurde direkt hinter die Membran ein erster Trockenturm mit Kieselgel eingebaut. Dabei handelt es sich um einen Eigenbau aus Stahl. Der Druck hinter der Membran wird mit einem Drucksensor (Absolutdruckmesser „S10“ (0 mbar - 1000 mbar) von „WIKA“) gemessen. Hinter der Vakuumpumpe ist ein Kondensatabscheider („AK8“ von „Oerlikon Leybold Vacuum GmbH“) installiert, damit der Anteil des Wasserdampfs des Rauchgases, der aufgrund der Abkühlung und der Druckerhöhung hinter der Vakuumpumpe auskondensiert, nicht weiter

in den Versuchsaufbau eindringt. Nach dem Abscheider wird dem Rauchgas die verbliebene Feuchtigkeit mit einem weiteren, mit Kieselgel gefüllten, Trockenturm („T-250“ von „Analyt-MTC“) entzogen. Der auskondensierbare Anteil des Rauchgases muss reduziert werden, damit Feuchtigkeit nicht in den Kapillaren des Massenflussmessers auskondensiert, was zu einer Blockierung des Gasflusses führen würde. Nach dem Trockenturm wird die Temperatur mit einem NiCr-Thermoelement und der Druck mit einem Drucksensor (Absolutdruckmesser „S10“ (0 mbar - 1600 mbar) von „WIKA“) gemessen. Das Rauchgas strömt dann durch einen Durchflussmesser („Serie 358“ von „Analyt-MTC“). Der Messbereich liegt bei 0 sml/min - 20 sml/min bzw. bei 0 sml/min - 50 sml/min. Hinter dem Massenflussmesser besteht die Möglichkeit der Gasentnahme über Gasbeutel. Das entnommene Gas kann im Labor hinsichtlich der Gaszusammensetzung analysiert werden. Die Messdaten werden mit einem Grafiksreiber („Minitrend V5“ von „Honeywell GmbH“) mit einer Frequenz von einem Messwert pro Minute aufgezeichnet. Erfasst wird dabei die Temperatur im Rauchgaskanal, der Absolutdruck vor den Vakuumpumpen, die Temperatur und der Absolutdruck vor dem Massenflussmesser und der Massenfluss. Über eine zusätzliche Alarmkarte schaltet der Grafiksreiber die Vakuumpumpen automatisch in den Stillstandsphasen des Kraftwerks aus. Dies geschieht, sobald die Temperatur im Rauchgaskanal über 80°C steigt.

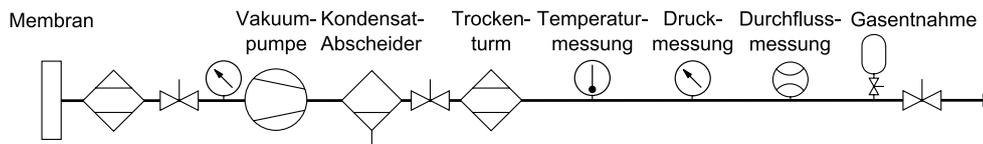


Abbildung 3.12: Messaufbau zur Untersuchung des Massenflusses durch Membranen

3.3.5 Gasanalyse

Bei den Gasanalysen wird sowohl das Rauchgas als Referenz als auch das Permeat nach dem Durchtritt durch die Membranen analysiert. Um Rauchgasproben zu entnehmen, wird in dem in Abb. 3.11 gezeigten Aufbau der Massenflussmesser durch einen Anschluss für Gasbeutel ersetzt. Das Rauchgas wird nur Messpositionen entnommen, die mit metallischen Substraten ohne weitere Beschichtung bestückt sind. Dadurch wird eine Änderung der Gaszusammensetzung durch Knudsendiffusion, die bei Porengrößen unterhalb von 100 nm auftritt, ausgeschlossen. Vor der Füllung des Gasbeutels (Volumen = 5 l) wird der Messaufbau mehrere Minuten mit Rauchgas gespült, um die Luft aus dem Aufbau zu verdrängen.

Um das Permeat von Membranen im Gasbeutel zu sammeln, muss der Messaufbau sogar einige Stunden gespült werden. Die Dauer des Spülvorgangs richtet sich nach dem Massenfluss durch die Membran. Aus dem Volumen des Messaufbaus und dem wird mindestens eine Durchströmung mit dem zweifachen Volumen des Messaufbaus abgewartet, um eine

EXPERIMENTELLES

vollständige Luftverdrängung zu gewährleisten.

Die Zusammensetzung des Rauchgases und des Permeats wird mittels Gaschromatographie bestimmt. Dabei werden die Hauptkomponenten O_2 , N_2 und CO_2 bestimmt und des Weiteren schwefelhaltige Komponenten wie H_2S , COS , Merkaptane und SO_2 .

KAPITEL 4

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Entwicklung der ersten und zweiten Zwischenschicht

4.1.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Partikelgröße und Morphologie der Pulver

Die Partikelgröße der Stahlpulver wird mittels statischer Lichtstreuung gemessen. Die Partikelgröße des 1.4404-Pulvers und die des 1.4845-Pulvers weisen eine fast identische Partikelgrößenverteilung auf (Tab. 4.1). Die maximale Porengröße der verwendeten Stahlsubstrate liegt zwischen 5 μm bis 14 μm . Die Partikelgröße der Stahlpulver ist daher ausreichend, um die Poren gleichmäßig abzudecken und eine homogene Schicht auf den Stahlsubstraten zu bilden. Die Partikelgrößenverteilung der feineren keramischen Pulver wird mittels dynamischer Lichtstreuung gemessen. TiO_2 -Partikel sind etwas größer als die 8YSZ Partikel.

Tabelle 4.1: Partikelgröße der Ausgangsmaterialien

Material	d_{10}	d_{50}	d_{90}
	[μm]		
1.4404	1,57	3,10	5,54
1.4845 (UltraFine Powder Technology)	1,37	2,74	4,93
1.4845 (Osprey)	1,35	2,80	4,86
TiO_2	0,26	0,41	0,74
8YSZ	0,15	0,27	0,40

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Abb. 4.1 zeigt die Mikrostruktur der verwendeten Stahlpulver. Da es sich um gasverdüste Pulver handelt, sind die Partikel kugelförmig. Die keramischen Pulver sind in Abb. 4.2 a) und Abb. 4.2 b) dargestellt. Wie in der Partikelgrößenanalyse ist auch hier erkennbar, dass die Partikel des TiO_2 -Pulvers etwas größer sind als die des 8YSZ-Pulvers.

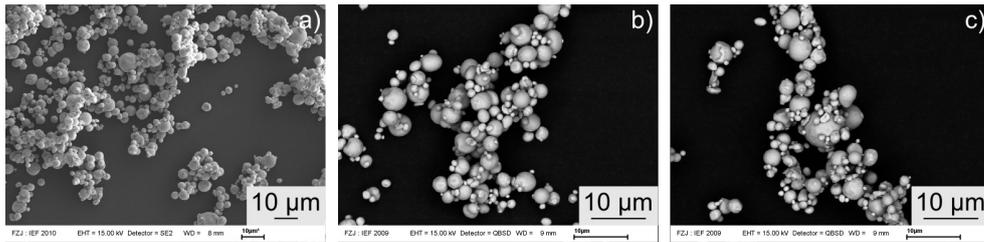


Abbildung 4.1: a) 1.4404-Pulver (Sandvik Osprey Ltd.), b) 1.4845 (UltraFine Powder Technology), c) 1.4845 (Sandvik Osprey Ltd.)

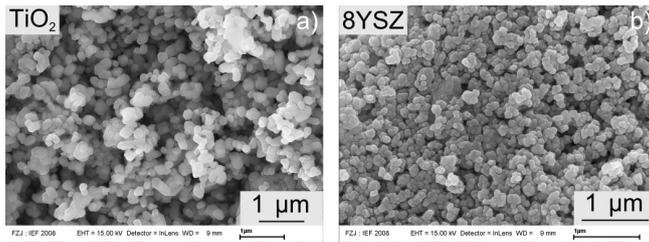


Abbildung 4.2: a) TiO_2 im Anlieferungszustand, b) 8YSZ-Pulver TZ-8Y im Lieferzustand

Sinterverhalten der Ausgangspulver

Die Stahl- und Keramikpulver bilden beim Sinterprozess Sinterhalse aus, die eine ausreichende Stabilität der Zwischenschichten gewährleisten. Trotzdem sollten die Schichten nicht zu stark verdichten, um eine unnötige Reduktion der Durchströmbarkeit des Substrats zu vermeiden. Das Sinterverhalten der keramischen Pulver wird durch Dilatometermessungen charakterisiert.

In Abb. 4.3 ist die relative Längenänderung gegen die Sintertemperatur aufgetragen. Bei TiO_2 setzt der Sinterprozess bei niedrigeren Temperaturen ein als bei 8YSZ. Für TiO_2 wird als maximale Sintertemperatur 950°C gewählt und für 8YSZ 1050°C . In beiden Fällen setzt bei diesen Temperaturen die Sinterschrumpfung ein.

Da die Argonatmosphäre des Dilatometers nicht sauerstoffarm genug ist, werden für die Ermittlung der optimalen Sintertemperatur Schüttsinterungen der Stahlpulver durchgeführt (siehe Kapitel 3.2.2). Beim Vergleich der Mikrostrukturen der Stahlpulver in Abhängigkeit der Sintertemperaturen 950°C , 1050°C und 1150°C (siehe Abb. 4.4 und 4.5) ist erkennbar, dass beim 1.4404-Pulver der Sinterprozess etwas früher einsetzt als beim

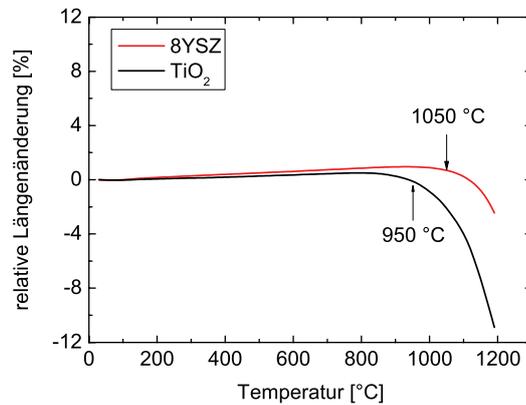


Abbildung 4.3: Dilatometermessung der Pellets aus den keramischen Pulvern

1.4845-Pulver. Daher wird 1.4404 für die Zwischenschicht verwendet, wenn im Weiteren mit TiO₂ beschichtet wird. Als Sintertemperatur wird 900 °C gewählt, da somit ein Nachsintern der 1.4404-Zwischenschicht bei der Sinterung der TiO₂-Schicht gewährleistet ist. Das Nachsintern der Stahlzwischen-schicht ist vorteilhaft, da es zu Druckspannungen in der Keramikschicht führt und so einer Rissbildung entgegenwirkt. Idealerweise ist die Sinterschrumpfung der Stahlschicht und der Keramikschicht aufeinander abgestimmt [123, S.17]. Das Pulver aus der 1.4845-Stahllegierung wird, aufgrund seiner bei etwas höheren Temperaturen einsetzenden Sinteraktivität verwendet, wenn im Weiteren 8YSZ für die zweite Zwischenschicht benutzt wird. In diesem Fall wird die Sintertemperatur auf 1000 °C festgelegt.

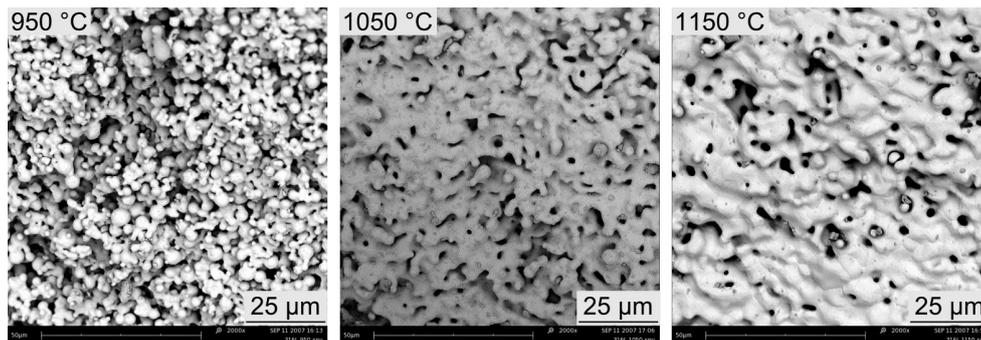


Abbildung 4.4: Schüttsinterung des 1.4404-Pulvers bei verschiedenen Maximaltemperaturen

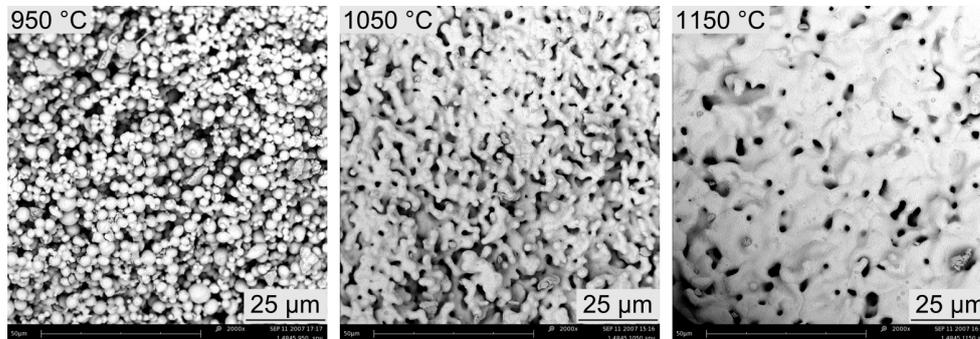


Abbildung 4.5: Schüttisinterung des 1.4845-Pulvers (UltraFine Powder Technology)

4.1.2 Optimierung der ersten beiden Zwischenschichten

Stahlzwischen-schichten

Beide Defektarten, die im Weiteren vorgestellt werden, treten bei der Beschichtung mit der 1.4404- als auch der 1.4845-Suspension auf. Alle gezeigten Proben werden mit den Standard-Suspensionen und -Sprühparametern angefertigt (Tab. 3.8 und Tab. 3.3). Auf der Oberfläche der Stahlzwischen-schicht befinden sich kugelförmige Agglomerate aus Stahlpulverpartikeln (Abb. 4.6 a)). Diese kugelförmigen Agglomerate bilden sich höchstwahrscheinlich beim Sprühvorgang. Die Suspension zerstäubt nach dem Austritt aus der Düse der Sprühpistole. Der Lösungsmittelgehalt nimmt in den kleineren Suspensionstropfen schneller ab, wodurch es zu einem höheren Anstieg der Viskosität der Suspension in diesen Tropfen kommt. Des Weiteren können kleinere Tropfen leichter verwirbelt werden, wodurch sie später auf die Substratoberfläche gelangen. Beim Auftreffen auf die Substratoberfläche zerfließen die Tropfen nicht mehr vollständig und es kommt zu Ausbildung der kugelförmigen Agglomerate. Diese Agglomerate können durch Anpassen der Sprühparameter nicht vollständig vermieden werden.

In Abb. 4.6 a) ist das Agglomerat auf der Oberfläche der 1.4845-Zwischenschicht klein genug, so dass es nicht zu einer Rissbildung in der 8YSZ-Schicht kommt. Sind sie aber größer, führen sie zu Defekten in der 8YSZ-Schicht (siehe Abb. 4.6 b)).

Es ist aber möglich, die Agglomerate nach dem Nasspulverspritzen zu entfernen. Da sie zum Teil an der Schicht haften, müssen sie mechanisch entfernt werden, was in diesem Fall durch Abpinseln geschieht. Die verbleibenden losen Agglomerate können durch Druckluft entfernt werden. Des Weiteren finden sich in der Stahlzwischen-schicht kleinere Löcher (Abb. 4.7). Diese entstehen eventuell durch Herauslösung einzelner Partikel bei der Nachbehandlung der Stahlzwischen-schicht. Der Durchmesser dieser Löcher ist unterhalb der Dicke der darauf folgenden Keramikschicht (ca. 20 µm), die daher nicht beeinträchtigt wird.

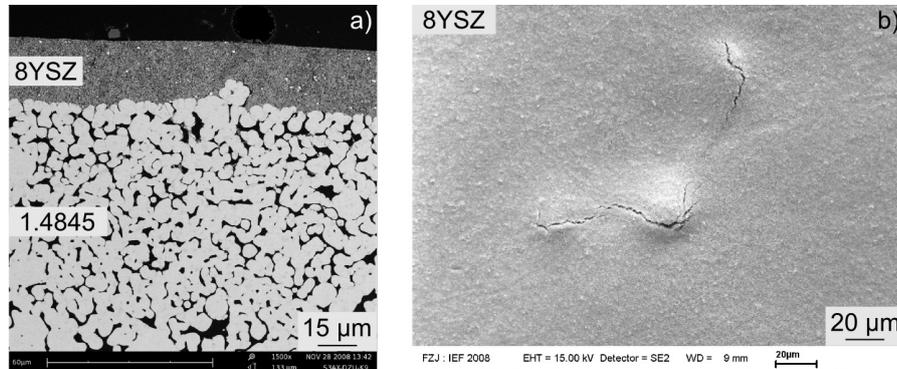


Abbildung 4.6: a) Kleinere Agglomerate beeinträchtigen nicht die Keramiksicht, b) Größere Agglomerate führen zu Rissbildung in der Keramiksicht

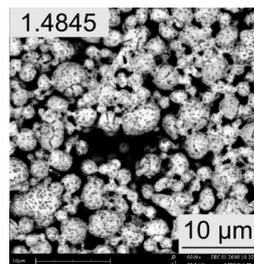


Abbildung 4.7: Loch in der Stahlzwischen-schicht

Keramische Zwischenschicht

Die nachfolgend beschriebenen Defekttypen treten bei der TiO_2 - wie auch bei der 8YSZ-Schicht auf. Der Übersicht halber wird die Beschreibung der Defekte auf 8YSZ beschränkt und die Ergebnisse der Optimierung der 8YSZ-Suspension auf die TiO_2 -Suspension übertragen.

Die Luftblasen in der keramischen Schicht (Abb. 4.8 a)) beeinträchtigen die Oberflächenqualität der metallgestützten Substrate, da sie zu großen Rissen (Abb. 4.8 b)) führen können, wenn sie dicht an der Oberfläche der keramischen Schicht sitzen. Die Breite der Risse liegt bei ca. 20 µm und kann von der wenige Mikrometer dicken $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nicht überdeckt werden.

Gasblasen in Schichten, welche durch einen Sprühprozess aufgebracht werden, sind ein häufiges Problem. Zwei Ursachen für den Einschluss von Gas werden diskutiert:

1. Durch die Zerstäubung beim Sprühprozess sind die einzelnen Sprühtröpfchen mit Gasblasen angereichert [124].
2. Sprühtropfen, die auf den Flüssigkeitsfilm treffen, verursachen eine Flüssigkeitskrone, welche Luft einschließen kann (Abb. 4.9) [125].

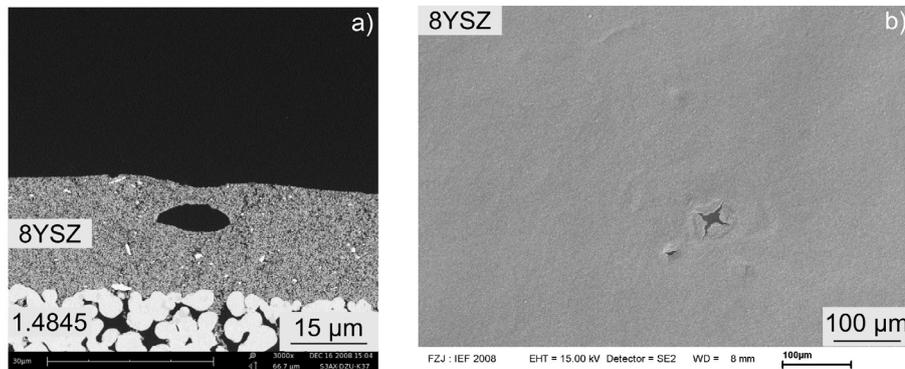


Abbildung 4.8: a) Luftblase in einer 8YSZ-Schicht, b) Riss in der 8YSZ-Schicht aufgrund einer dicht an der Oberfläche sitzenden Luftblase

In [124] konnte der Gaseinschluss in sprühapplizierten Schichten verhindert werden, wenn statt Luft CO_2 für die Zerstäubung von wasserbasierten Suspensionen verwendet wurde. CO_2 hat in Wasser eine höhere Löslichkeit als Luft, wodurch eine Blasenbildung vermieden wird, bzw. sich Gasblasen in der Suspension schnell auflösen. Um den Gaseinschluss durch das Auftreffen von Sprühtröpfchen zu vermindern, werden in [125] eine feinere Zerstäubung und eine größere Sprühdistanz empfohlen. Kleinere Sprühtropfen führen zu einem geringeren Gaseinschluss und die vergrößerte Sprühdistanz reduziert die Geschwindigkeit, mit der die Tropfen auf die Probe treffen.

Allgemein wird die Viskosität als ein weiterer entscheidender Einflussfaktor für den Gaseinschluss in sprühapplizierten Schichten angesehen [124, 125]. Je größer die Viskosität ist, umso langsamer steigen Luftblasen aus der Beschichtung auf. Eine Verminderung der Viskosität führt zur Abnahme des Tropfendurchmessers der zerstäubten Suspension [126, S. 537]. Eine Verringerung der Viskosität kann durch Reduzierung des Feststoffanteils oder durch Verwendung eines niederviskosen Binders erzielt werden.

Um zu überprüfen, welcher Prozess zu der Blasenbildung führt, werden zwei Sprühversuche auf SIKA R5 AX-Substraten mit einer $150\ \mu\text{m}$ dicken 1.4845-Schicht durchgeführt. Zum Einsatz kommt die 8YSZ-Standardsuspension (Tab. 3.10). Im ersten Fall wird die erste 8YSZ-Schicht nach dem Sprühen für 1 h bei 60°C im Trockenschrank getrocknet, bevor die nächste Schicht aufgesprüht wird. Im zweiten Fall wird die zweite Schicht ohne zwischenzeitliche Trocknung der ersten Schicht gesprüht. Nach der Sinterung bei 1050°C wird die Anzahl von Defekten in 18 Feldern mit $2\ \text{mm}$ Durchmesser bestimmt. Die Defektanzahl ist mit 141 (mit Trocknung) gegenüber 163 (ohne Trocknung) etwas vermindert. Auffällig ist aber, dass die Luftblasengröße beim Sprühversuch ohne zwischenzeitliche Trocknung deutlich zunimmt (Abb. 4.10). Die Blasenbildung wird also in erster Linie durch Lufteneinschluss verursacht, wenn Suspensionstropfen auf eine bereits beschichtete, nicht getrocknete Oberfläche treffen. Im ersten Fall wird zwar die erste Schicht getrocknet, bevor die weitere Schicht 8YSZ gesprüht wird, aber auch hier können

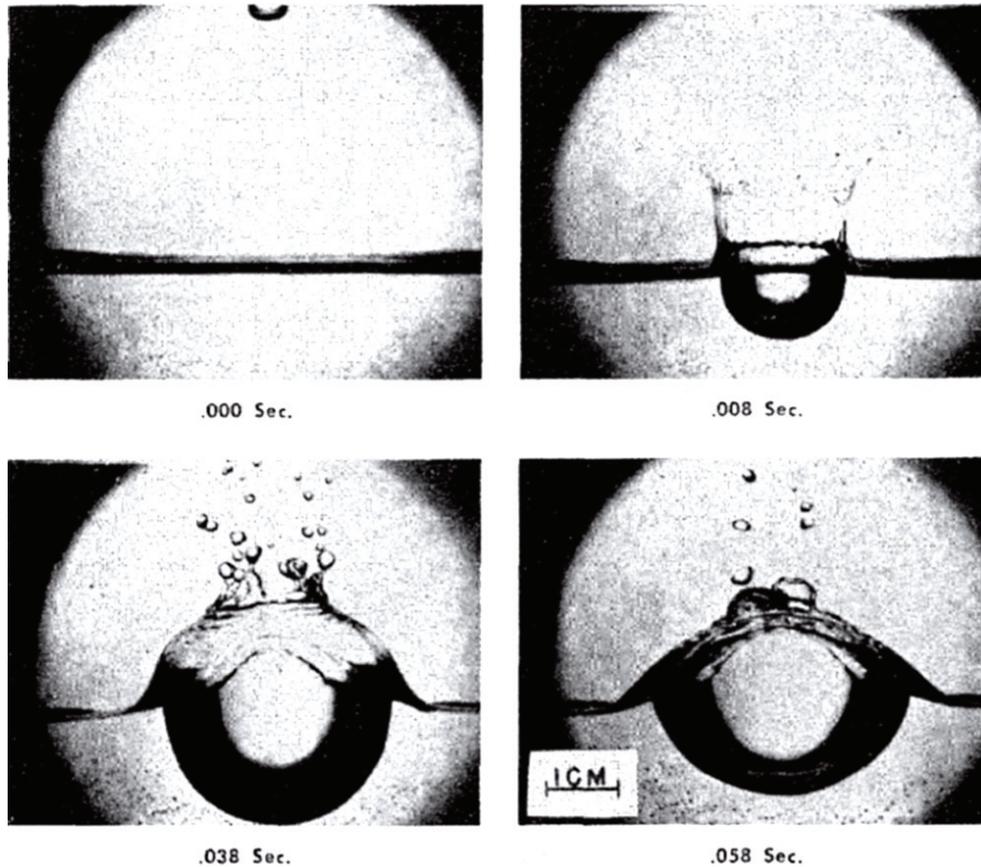


Abbildung 4.9: Auftreffen eines Tropfens auf einer Wasseroberfläche [125]

Suspensionstropfen während des Sprühprozesses auf nicht getrocknete Suspension treffen. Im zweiten Fall ist die flüssige Suspensionsschicht doppelt so groß wie bei der zwischenzeitlichen Trocknung, weshalb der Suspensionstropfen eine größere Wegstrecke eindringen kann und so eine größere Luftblase entsteht.

Die Geschwindigkeit, mit der ein Suspensionstropfen auf die Substratoberfläche trifft, hat auch einen Einfluss auf die Blasenbildung. Je schneller der Tropfen ist, umso tiefer wird ein Luftpaket in der feuchten Suspensionsschicht eingeschlossen und braucht dadurch länger um aufzusteigen. Dieser Parameter kann nicht ohne gleichzeitige Änderung der Suspensionsmenge bei der Anlage variiert werden. Daher kann dieser Effekt bei gleicher Suspensionsmenge nicht nachgewiesen werden.

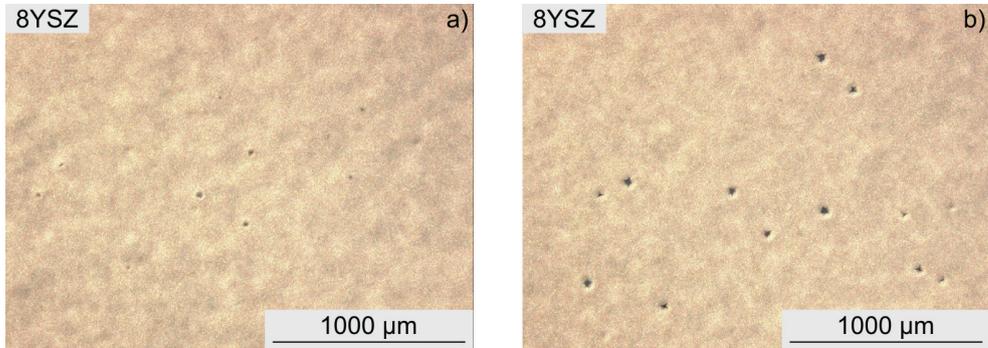


Abbildung 4.10: Zwei 8YSZ-Schichten sind auf einem SIKA R5 AX-Substrat mit einer 150 µm dicken 1.4845-Zwischenschicht mittels Nasspulverspritzen aufgebracht worden: a) mit Trocknung der ersten 8YSZ-Schicht bei 60 °C für 1 h, b) ohne Trocknung der ersten Schicht.

Um den Einfluss der Viskosität auf die Blasenbildung zu untersuchen, werden drei verschiedene Suspensionen im Sprühversuch getestet. Untersucht werden die bisherige 8YSZ-Standardsuspension, eine Suspension mit einer kurzkettigeren Ethylcellulose als Binder (Kurze EC) und eine Suspension mit reduziertem Feststoffgehalt (red. FSG) und der kurzkettigeren Ethylcellulose. Die Zusammensetzung der Suspensionen ist in Tab. 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Untersuchte 8YSZ-Suspensionen unterschiedlicher Viskosität

Komponente [Gew.-%]	Suspension		
	Standard	Kurze EC	Reduzierter Feststoffgehalt
Ethanol	27,8	27,8	32,6
DBE	41,9	41,9	48,9
EC	1,4	1,4	1,6
8YSZ	28,9	28,9	16,9
Viskosität der verwendeten EC	45 mPas - 55 mPas	5 mPas - 15 mPas	5 mPas - 15 mPas

Die Viskosität der Suspensionen wird für die Scherraten 1 s^{-1} und 1000 s^{-1} charakterisiert. Die Verwendung der Ethylcellulose mit der kürzeren Kettenlänge verringert die Viskosität bei einer Scherrate von 1 s^{-1} um 80 % (Abb. 4.11). Die zusätzliche Verringerung des Feststoffgehalts vermindert die Viskosität um 90 % bezogen auf die Standardsuspension. Die Standardsuspension weist scherverdünnende Eigenschaften auf, d.h. bei höheren Scherraten nimmt die Viskosität ab. Dieses Verhalten ist durchaus günstig für den Sprühprozess,

da eine geringere Viskosität den Austritt der Suspension aus der Sprühdüse erleichtert. Des Weiteren ist in Abb. 4.11 bei den Viskositätsmesswerten für alle Suspensionen eine Hysterese zu erkennen, d. h. die Viskositäten der Suspensionen steigen bei längerer Einwirkung der Scherung an. Dieser Effekt ist bei der Standardsuspension am größten. Die Hysterese könnte das Verlaufen der Suspensionen beeinflussen. Ein unzureichendes Verlaufen der Suspension wurde aber nicht beobachtet.

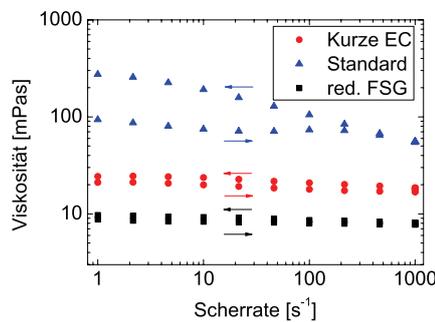


Abbildung 4.11: Viskosität in Abhängigkeit von der Suspensionszusammensetzung

Die 8YSZ-Suspensionen werden auf SIKA R0,5 AX Filter aus 1.4404 mit einer ca. 100 μm dicken Zwischenschicht aus 1.4845 gesprüht. Die verwendeten Sprühparameter sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Wegen der reduzierten Viskosität wurde der Suspensionsdruck für die neuen Suspensionen von 0,6 bar auf 0,3 bar verringert, um die gleiche Fördermenge an Suspension (ca. 24 g/min) zu erzielen. Da die Fördermenge gleich ist, treten die Suspensionen aus der Sprühdüse mit der gleichen Geschwindigkeit aus.

Die Proben werden für 1 h bei 1050 $^{\circ}\text{C}$ gesintert. Die Nachuntersuchung der Proben zeigt, dass bei der Standardsuspension die typischen Risse aufgrund von Luftblasen auftreten (Abb. 4.12 a)). Die 8YSZ-Schicht aus der Suspension, welche bis auf die Ethylcellulose der Standardsuspension gleicht, zeigt Risse in der 8YSZ-Schicht, welche nicht durch Luftblasen verursacht werden (Abb. 4.12 b)). Es handelt sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Trocknungsrisse. Die Oberfläche der 8YSZ-Schicht aus der Suspension mit reduziertem

Tabelle 4.3: Beschichtungsparameter der verschiedenen 8YSZ-Suspension

Beschichtungsparameter	Suspension		
	Standard	Kurze EC	Reduzierter Feststoffgehalt
Suspensionsdruck [bar]	0,6	0,3	0,3
Hornluft [l/min]	20	20	20
Zerstäuberluft [l/min]	20	20	20
Sprühabstand [cm]	12	12	12

Feststoffgehalt zeigt bei einer Schichtdicke von ca. 12 μm nach zwei Beschichtungen keine Risse. Der Bindergehalt bezogen auf die Pulvermenge muss also bei der Ethylcellulose mit der kürzeren Kettenlänge erhöht werden, damit es nicht zu Trocknungsrissen kommt. Bei beiden Suspensionen mit reduzierter Viskosität sind keine Risse im Lichtmikroskop in der Oberfläche aufgrund von Luftblasen zu erkennen.

Die 8YSZ-Schicht aus der Suspension mit reduziertem Feststoffgehalt zeigt kreisförmige Erhebungen (Abb. 4.12 c)) bei denen es sich vermutlich um Sprühpartikel handelt, deren Lösungsmittelgehalt vor Auftreffen auf die Probenoberfläche durch Verdunstung stark reduziert war. Wie bei den Stahlpulversuspensionen können Verwirbelungen zu einer längeren Flugzeit führen, wodurch sich der Lösungsmittelgehalt vor dem Auftreffen des Suspensionstropfens auf dem Substrat noch weiter verringert. Diese Defekte sind auch bei den anderen 8YSZ-Suspensionen zu finden. In Abb. 4.13 ist eine Detailaufnahme dieser Defektart gezeigt.

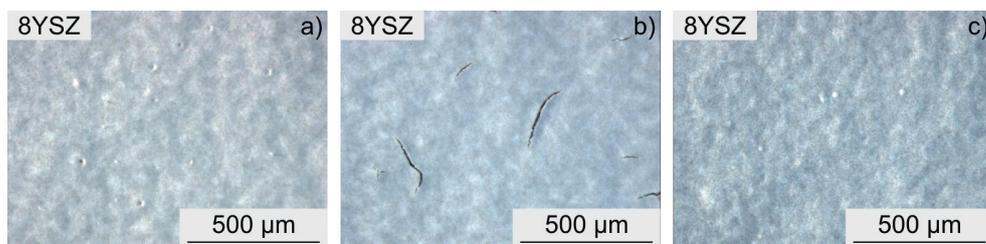


Abbildung 4.12: a) Standardsuspension: Risse aufgrund von Luftblasen, b) Suspension mit Ethylcellulose einer kürzeren Kettenlänge: Risse aufgrund eines zu geringen Bindergehalts, c) Reduzierter Feststoffgehalt: vereinzelte kreisförmige Strukturen.

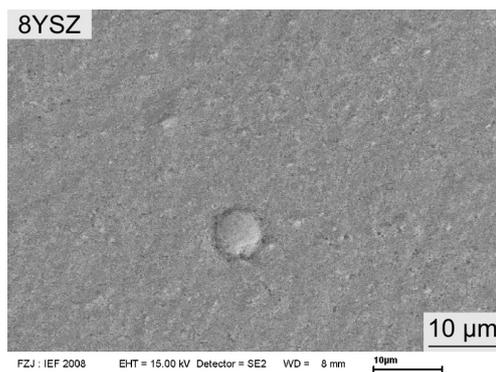


Abbildung 4.13: Kreisförmiger Defekt, der bei allen untersuchten Suspensionszusammensetzungen auftritt

Um zu überprüfen, ob die kreisförmigen Defekte durch ehemalige Sprühtröpfchen verursacht werden, werden vier Suspensionen mit erhöhtem Ethanolgehalt hergestellt. Da-

durch wird die Trocknungsgeschwindigkeit variiert. Dabei war das Gewichtsverhältnis von Ethanol zu DBE: 50:50, 60:40, 70:30 und 90:10. Ansonsten entspricht die Zusammensetzung der Suspensionen der Standardsuspension. Bei diesen Sprühversuchen wird statt der standardmäßig verwendeten Automatikspritzpistole M10 von „Krautzberger“ eine Air Brush Spritzpistole „Modell 200“ von „Badger“ eingesetzt. Die Pistole wird verwendet, da zum Sprühen deutlich geringere Suspensionsmengen erforderlich sind. Es zeigt sich, dass die kreisförmigen Defekte mit steigendem Ethanolgehalt der Suspension stark zunehmen (Abb. 4.14).

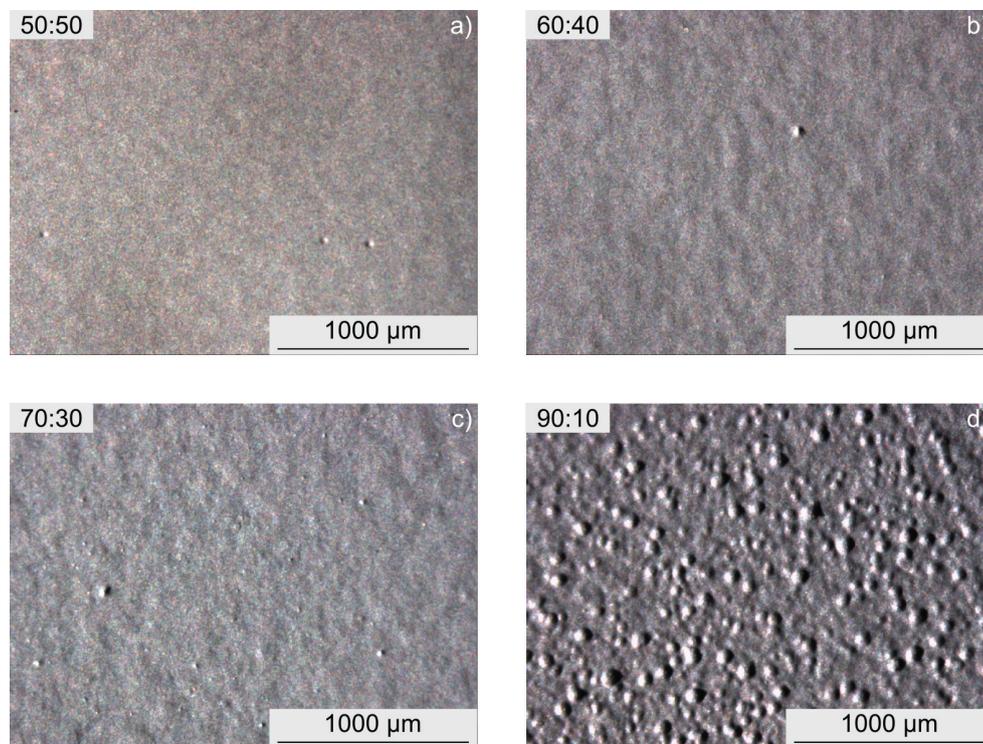


Abbildung 4.14: Eine Erhöhung des Ethanolgehalts im Verhältnis zum DBE-Gehalt führt zu einer vermehrten Bildung von kreisförmigen Defekten

Diese Defekte werden also durch Sprühtropfen verursacht, deren Lösungsmittelanteil sich durch Verdunstung so stark verringert hat, dass sie nicht mehr auf der Probenoberfläche zerfließen. Durch Verwendung von Lösungsmitteln mit einem niedrigen Dampfdruck können die kreisförmigen Defekte vermindert werden. Von einer Erhöhung des DBE-Gehalts in der Suspension wird abgesehen, da dies zu einem Anstieg der Viskosität

führt. Eine höhere Viskosität würde die Luftblasenbildung wieder begünstigen. Eine weitere Optimierung der Suspension könnte durch die Verwendung eines Lösungsmittels niedriger Viskosität und einem hohen Dampfdruck erzielt werden.

Insgesamt wird die Oberflächenqualität der 8YSZ-Beschichtung durch die Reduzierung der Viskosität der Suspension stark verbessert. Die Sprühparameter ermöglichen defektarme Beschichtungen und die Schicht ist für Flüssigkeitsfiltrationsanwendungen gut geeignet. Die kreisförmigen Defekte lassen sich aber bei einer Beschichtung durch Nasspulverspritzen nicht vollständig vermeiden, was die Verwendbarkeit dieser Substrate für Gastrennmembranen einschränkt.

Alternativ kann die zweite Zwischenschicht durch Tauchbeschichtung aufgebracht werden. Dieses Beschichtungsverfahren kann im Gegensatz zu Nasspulverspritzen im Reinraum durchgeführt werden, wodurch Defekte durch Staub vermieden werden. Des Weiteren können tubulare Substrate innen beschichtet werden. Sol-Gel-Beschichtungen auf tauchbeschichteten Substraten werden in Kap. 4.2.2 beschrieben.

4.1.3 Charakterisierung des Substrats und der Zwischenschichten

Wechselwirkung zwischen Stahl und Keramik

Die Grenzschicht zwischen 1.4404 und TiO_2 bzw. 1.4845 und 8YSZ wird mittels EDX hinsichtlich möglicher Interdiffusionsprozesse bzw. Abdampfung und Kondensation von Legierungselementen analysiert. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um SIKAR3 AX-Substrate mit nasspulvergespritzten Stahl- und Keramik-Schichten. Zur Sinterung werden die Standardparameter verwendet. In der TiO_2 -Schicht angrenzend zur 1.4404-Schicht zeigt das EDX-Spektrum (Abb. 4.15 b)) deutliche Mengen an Chrom und Mangan. Ca. $7\ \mu\text{m}$ von der 1.4404-Schicht entfernt sind diese Elemente mittels EDX-Analyse nicht mehr nachzuweisen.

Um zu überprüfen, ob sich der Diffusionseffekt durch eine weitere Wärmebehandlung bei höherer Temperatur verstärken lässt, wird die Probe bei 1050°C mit einer Heiz- und Kühlrate von $5\ \text{K}/\text{min}$ in Argon nachgesintert. Das EDX-Spektrum nahe der Grenzschicht von 1.4404 und TiO_2 zeigt eine weitere Zunahme der Chrom- und Mangan-Peaks (Abb. 4.16 b)). In dem weiteren EDX-Spektrum, das mittig in der TiO_2 -Schicht aufgenommen wird, kann Mangan nachgewiesen werden. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur lässt sich der Diffusionsprozess erwartungsgemäß verstärken.

Des Weiteren hat sich an der Grenzfläche zwischen 1.4404 und TiO_2 während der Sinterung bei 1050°C vermutlich eine eutektische Schmelze gebildet. Diese entsteht durch die Wechselwirkung von Chrom und Mangan mit TiO_2 .

Das Diffundieren von Chromanteilen aus einer Stahllegierung in TiO_2 ist aus oxiddispersionsgehärteten ferritischen Stahllegierungen bekannt [127]. Ferritischem Stahlpulver mit einem Chromgehalt von 13 Gew.-% wurde 2,2 Gew.-% TiO_2 hinzugefügt. Durch Kaltpres-

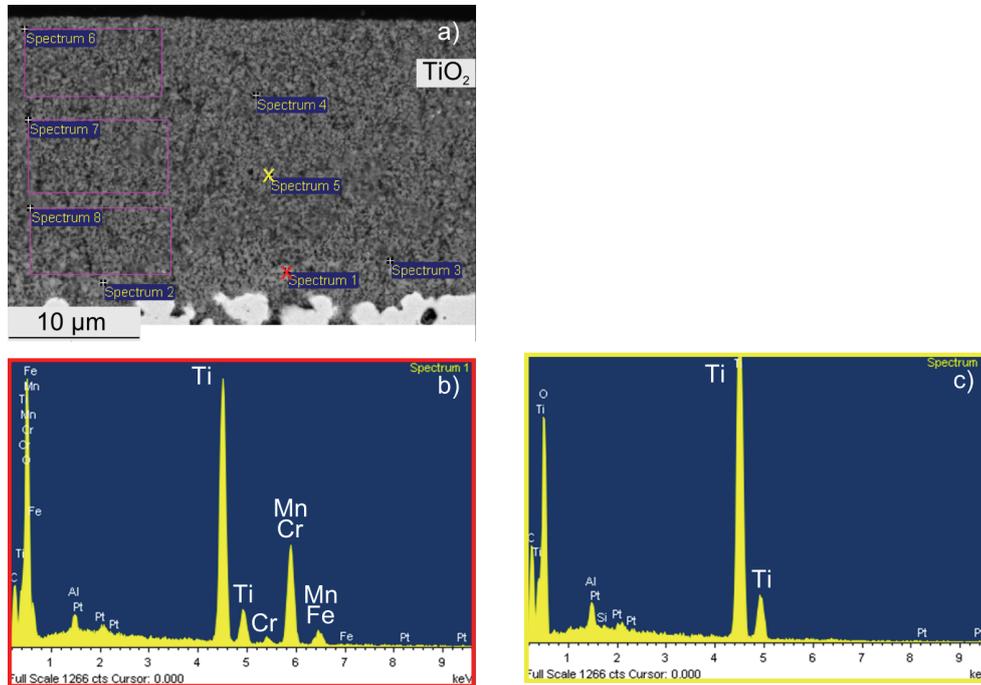


Abbildung 4.15: a) Grenzfläche zwischen 1.4404 und TiO₂ einer Probe, die bei 950 °C gesintert wurde, b) EDX-Spektrum der TiO₂-Schicht nahe an der 1.4404-Schicht, welches TiO₂ mit Spuren von Chrom und Mangan zeigt, c) EDX-Spektrum der Mitte der TiO₂-Schicht, ohne Chrom- oder Mangananteile.

sen und anschließendes Warmfließpressen bei 1150 °C wird ein dichtes Material hergestellt. Die Stahlliegierung wird dann für 450 h bei 700 °C getempert. An den TiO₂-Dispersoiden befinden sich Chromabscheidungen, welche zu Chrom-Diffusion in das TiO₂ führen. Dadurch bildeten sich Oxidphasen mit verschiedenen Cr/Ti-Verhältnissen.

In [128] wird Edelstahl der Legierung 1.4301 (Ni: 8,0 Gew.-% - 10,0 Gew.-%, Cr: 18,0 Gew.-% - 20,0 Gew.-%, Si: max. 1 Gew.-%, S: max. 0,030 Gew.-%, P: 0,045 Gew.-%, Mn: max. 2 Gew.-%, C: max. 0,08 Gew.-% [129]) mit TiO₂-Sol beschichtet. Die TiO₂-Schicht wird bei 400 °C, 500 °C und 600 °C kalziniert. In der bei 600 °C kalzinierten Schicht können Spuren von Chrom, Eisen und Mangan nachgewiesen werden.

Die Diffusion von Chrom und Mangan in TiO₂ könnte sich vorteilhaft für die Schichthaltung von TiO₂ auf dem 1.4404-Stahl auswirken.

Analog zu TiO₂-1.4404 wird die Grenzfläche zwischen 8YSZ und 1.4845 untersucht. Das EDX-Spektrum der bei 1050 °C gesinterten 8YSZ-Schicht nahe der 1.4845-Schicht zeigt minimale Spuren von Chrom (Abb. 4.17). Chrom und Mangan diffundieren im Vergleich zu TiO₂ praktisch nicht in die 8YSZ-Schicht.

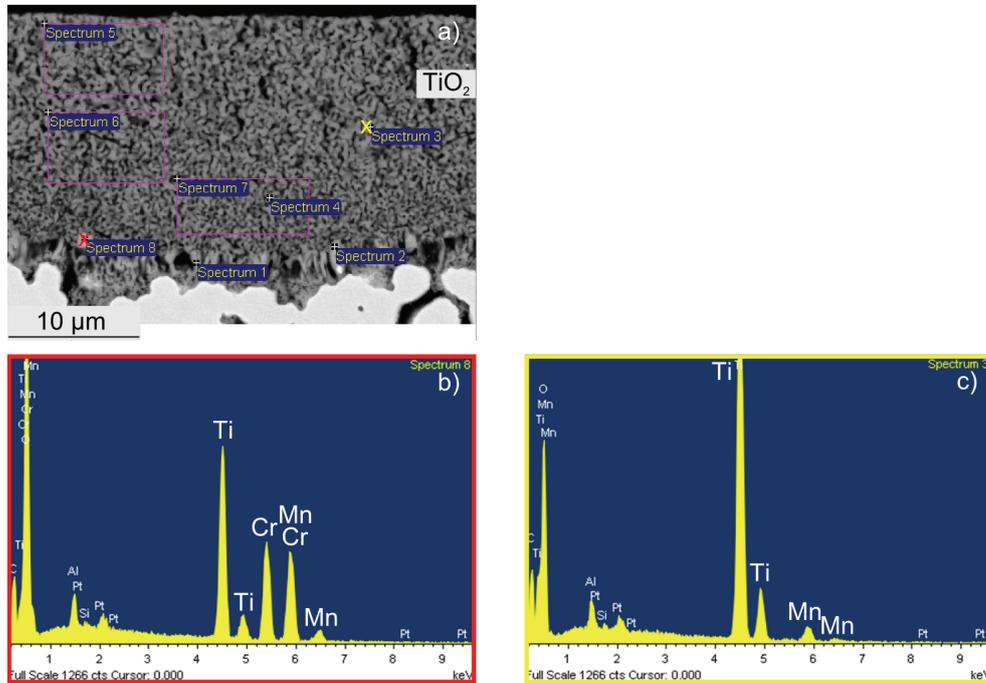


Abbildung 4.16: a) Grenzfläche zwischen 1.4404 und TiO_2 einer Probe die bei 1050°C nachgesintert wurde, b) EDX-Spektrum der TiO_2 -Schicht nahe an der 1.4404-Schicht, welches einen im Vergleich zu der bei 950°C gesinterten Probe erhöhten Anteil von Chrom und Mangan zeigt, c) EDX-Spektrum der Mitte der TiO_2 -Schicht mit nachweisbarem Mangananteil.

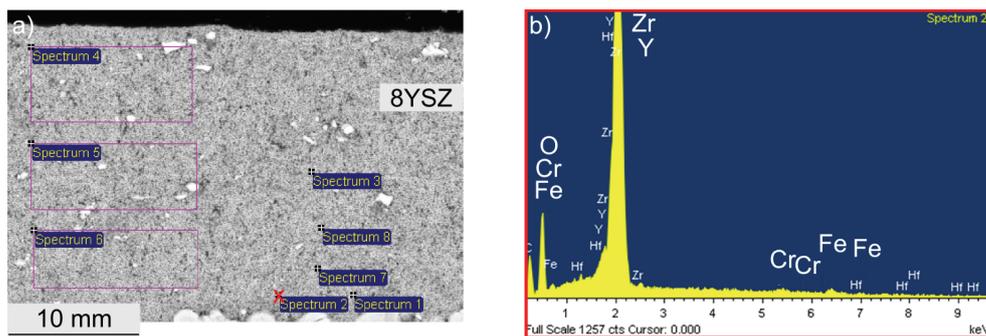


Abbildung 4.17: a) Grenzfläche zwischen der 1.4845- und 8YSZ-Schicht, b) EDX-Spektrum der 8YSZ-Schicht nahe der 1.4845-Schicht.

Statt eines Interdiffusionsprozesses könnte es sich um das Abdampfen und Kondensieren von Legierungselementen des Stahls in der TiO_2 -Keramik handeln. Dies erscheint aber eher unwahrscheinlich, da dies auch bei der 8YSZ-Keramik auftreten müsste.

Durchströmbarkeit

Die N_2 -Durchströmbarkeit von folgenden Proben wird untersucht:

- SIKA R0,5 AX-Substrat
- SIKA R0,5 AX-Substrat mit einer 100 μm dicken nasspulvergespritzten 1.4845-Schicht
- SIKA R0,5 AX-Substrat mit einer 100 μm dicken nasspulvergespritzten 1.4845-Schicht und einer 20 μm dicken nasspulvergespritzten 8YSZ-Schicht
- vollkeramisches Substrat aus 8YSZ (ca. 2 mm dick).

Die Ergebnisse der Durchströmbarkeitsmessung sind in Abb. 4.18 gezeigt. Die Durchströmbarkeit des SIKA R0,5 AX-Substrats ist am höchsten und reduziert sich wie erwartet durch die weiteren Schichten. Verglichen mit dem keramischen Substrat aus 8YSZ ist die Durchströmbarkeit des SIKA R0,5 AX-Substrats mit einer 100 μm dicken nasspulvergespritzten 1.4845-Schicht und einer 20 μm dicken nasspulvergespritzten 8YSZ-Schicht jedoch deutlich größer. Der gradierte Aufbau des metallgestützten Substrats bietet den bekannten Vorteil der hohen Durchströmbarkeit.

Der Einfluss der Durchströmbarkeit des Substrats J_{Sub} auf die gemessene Permeation der

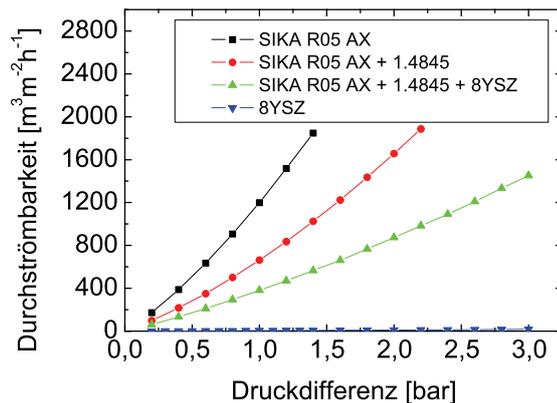


Abbildung 4.18: Durchströmbarkeit eines SIKA R05 AX-Substrats, eines SIKA R05 AX-Substrats mit einer 100 μm dicken nasspulvergespritzten 1.4845-Schicht, eines SIKA R05 AX-Substrats mit einer 100 μm dicken nasspulvergespritzten 1.4845-Schicht und einer 20 μm dicken nasspulvergespritzten 8YSZ-Schicht und eines keramischen Substrats aus 8YSZ.

gesamten Membran J_{ges} kann nach [50, S.415] folgendermaßen abgeschätzt werden:

$$\frac{1}{J_{\text{Mem}}} = \frac{1}{J_{\text{ges}}} - \frac{1}{J_{\text{Sub}}}. \quad (4.1)$$

J_{Mem} ist dabei die Permeation durch die Membranschicht. Solange die Permeation durch die Membran weit unterhalb der Durchströmbarkeit des Substrats liegt, ist der Einfluss des Substrats also vernachlässigbar. Die N_2 -Permeation durch das vollkeramische Substrat ($J_{\text{Sub}}(\text{Keramik})$) beträgt $2,2 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ während hingegen das metallgestützte Substrat (SIKA R05 AX + 1.4845 + 8YSZ) eine N_2 -Permeation ($J_{\text{Sub}}(\text{Metall})$) von $1,7 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ aufweist. Eine gute keramikgestützte SiO_2 -Membran mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht hat eine H_2 -Permeation von $1 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$. Um auf die H_2 -Gesamtpermeation einer metallgestützten Membran zu schließen, wird die Gleichung 4.2 eingesetzt. Dabei wird angenommen, dass die N_2 -Permeation gleich der H_2 -Permeation durch die Substrate ist, da die Substrate keine Selektivität aufweisen. Eine metallgestützte SiO_2 -Membran mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht weist demnach eine H_2 -Gesamtpermeation von $1,8 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$ auf, also fast eine zweifach höhere Permeation auf.

$$\frac{1}{J_{\text{ges}}(\text{Metall})} = \frac{1}{J_{\text{ges}}(\text{Keramik})} - \frac{1}{J_{\text{Sub}}(\text{Keramik})} + \frac{1}{J_{\text{Sub}}(\text{Metall})} \quad (4.2)$$

Rauheit

Die Oberflächenprofile von folgenden Proben werden mit einem Perthometer charakterisiert:

- SIKA R0,5 AX-Substrat
- SIKA R0,5 AX-Substrat mit einer $100 \mu\text{m}$ dicken nasspulvergespritzten 1.4845-Schicht
- SIKA R0,5 AX-Substrat mit einer $100 \mu\text{m}$ dicken nasspulvergespritzten 1.4845-Schicht und einer $20 \mu\text{m}$ dicken nasspulvergespritzten 8YSZ-Schicht (Standardsuspension, Standardsprühparameter)
- vollkeramisches poliertes Substrat aus 8YSZ.

Aus den Oberflächenprofilen werden die Rauheitskenngrößen R_a und R_z bestimmt (siehe Abb. 4.19). Das SIKA R0,5 AX-Substrat weist die größten Rauheitskenngrößen auf. In dem Oberflächenprofil (Abb. 4.20) sind die Poren deutlich zu erkennen, da Peaks tendenziell eher nach unten auftreten. Durch die zusätzliche 1.4845-Schicht auf dem SIKA R0,5 AX-Substrat nehmen beide Rauheitskenngrößen deutlich ab. Dieser Trend setzt sich mit der weiteren 8YSZ-Schicht fort.

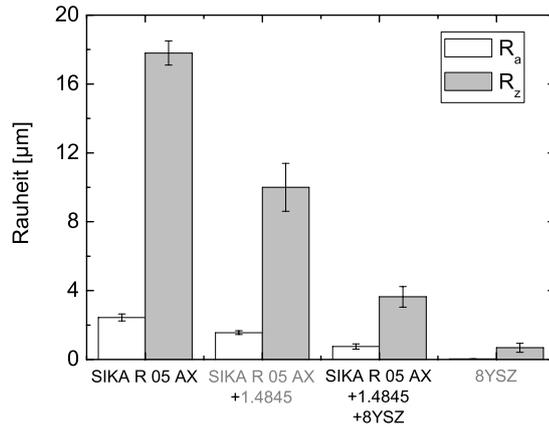


Abbildung 4.19: Rauheitskenngrößen des Substrats SIKA R05 AX mit den beiden Zwischenschichten aus 1.4845 und 8YSZ im Vergleich zu einem vollkeramischen polierten Substrat aus 8YSZ.

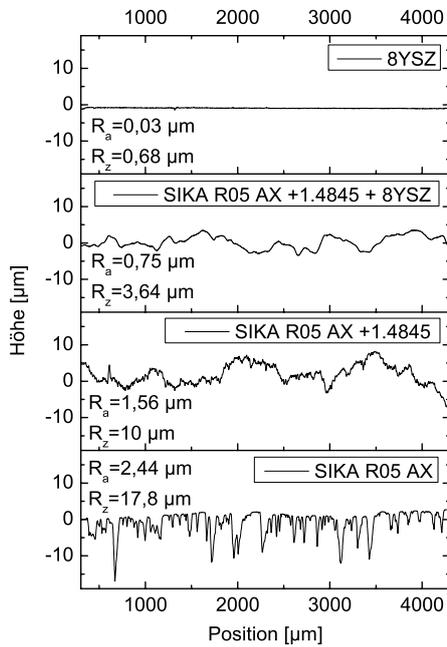


Abbildung 4.20: Ausschnitt aus den Oberflächenprofilen des Substrats SIKA R05 AX mit den beiden Zwischenschichten aus 1.4845 und 8YSZ und des keramischen Substrats aus 8YSZ.

An der welligen Form der Profile ist zu erkennen, dass sich die Struktur des Substrats abzeichnet. Mit der weiteren 8YSZ-Schicht nimmt aber auch diese Welligkeit weiter ab. Das polierte keramische Substrat besitzt die geringsten Rauheitsmesswerte. Auch zeigt das Profil eine ebene Oberfläche ohne Welligkeit.

Biegeversuche

Bei den getesteten Proben handelt es sich um:

- SIKA R3 AX-Substrate (1.4404)
 - ohne Beschichtung (Probenbezeichnung: **S3AX**)
 - mit einer 100 µm dicken 1.4404-Schicht (Probenbezeichnung: **S3AX+C**)
 - mit einer 100 µm dicken 1.4404-Schicht und einer 20 µm dicken TiO₂-Schicht (Probenbezeichnung: **S3AX+CT**)
 - mit einer 100 µm dicken 1.4404-Schicht und einer 20 µm dicken TiO₂-Schicht und einer anschließenden Wärmebehandlung bei 600 °C für 2 h in Luft (Probenbezeichnung: **S3AX+CT(ox)**)
- SIKA R5 AX-Substrate (1.4841)
 - ohne Beschichtung (Probenbezeichnung: **S5AX**)
 - mit einer 150 µm dicken 1.4845-Schicht (Probenbezeichnung: **S5AX+D**)
 - mit einer 150 µm dicken 1.4845-Schicht und einer 20 µm dicken 8YSZ-Schicht (Probenbezeichnung: **S5AX+DZ**)
 - mit einer 150 µm dicken 1.4845-Schicht und einer 20 µm dicken 8YSZ-Schicht und einer anschließenden Wärmebehandlung bei 600 °C für 2 h in Luft (Probenbezeichnung: **S5AX+DZ(ox)**).

Die Schichten werden durch Nasspulverspritzen aufgebracht. Ein Teil der Proben wird oxidiert, um den Einfluss der Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schichten auf die mechanischen Eigenschaften des Substrats zu untersuchen.

Die Beschichtung wird durch Druck- bzw. durch Zugspannung belastet (Abb. 3.7). Ein Einfluss auf die Randspannungs-Randdehnungs-Diagramme ist nicht zu erkennen (Abb. 4.21). Bei der Kurve S3AX-CT-1 ist ein Knick in der Kurve zu erkennen. Dies ist ein Effekt des Versuchsaufbaus, der auftreten kann, wenn die Rollen, über die die Kraft auf die Probe aufgebracht wird, in der Halterung nach innen rutschen. Dabei steigt die Kraft, aber die Durchbiegung nimmt nur in einem geringeren Maße zu als bei den Rollen in Ausgangsposition.

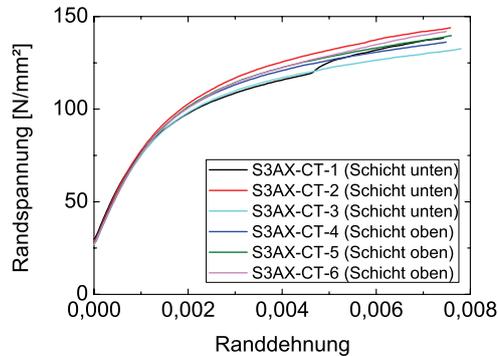


Abbildung 4.21: Randspannungs-Randdehnungs-Diagramm von Proben aus einem SIKA R3 AX-Substrat mit einer 100 μm dicken 1.4404-Schicht und einer 20 μm dicken TiO_2 -Schicht

Da die Randspannungs-Randdehnungs-Diagramme nicht davon beeinflusst werden, ob die Schichten durch Zug- oder Druckspannung belastet werden, werden alle sechs Messungen einer Probenart als gleichwertig behandelt. Die im Weiteren bestimmten Größen des Elastizitätsmoduls und der Dehngrenze werden als Mittelwert von sechs Messungen angegeben. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung vom Mittelwert der Messungen.

Der lineare Abschnitt der Kurve zeigt die elastische Verformung der Probe. Die Steigung im linearen Bereich der Kurve entspricht dem Elastizitätsmodul E :

$$E = \frac{\sigma_R}{\epsilon_R} \quad (4.3)$$

wobei σ_R die Randspannung und ϵ_R die Randdehnung ist.

In der Auswertung des Elastizitätsmoduls ist keine Abhängigkeit von der Art der Probe zu erkennen (Abb. 4.22). Alle Werte liegen im Bereich von 55 kN/mm^2 . Der Elastizitätsmodul des Vollmaterials aus 1.4404 und 1.4841 liegt bei 200 kN/mm^2 [130, 131]. Er ist aufgrund der Porosität von 31 % der Materialien (SIKA R3AX und SIKA R5 AX) und der Porenstruktur auf ca. $\frac{1}{4}$ verringert. Das Substrat ist unter den gegebenen Randbedingungen entscheidend für den Elastizitätsmodul, während die weiteren Beschichtungen keinen nachweisbaren Einfluss haben. Auch die Oxidation verändert die elastischen Eigenschaften der Probe nicht nachweisbar.

Um die 0,05 %, 0,1 % und 0,2 %-Dehngrenze auszuwerten wird die aufgenommene Randspannungs-Randdehnungs-Kurve auf Null normiert. Die angepasste Gerade wird so verschoben, dass sie die x -Achse (Randdehnung) bei x %-Randdehnung schneidet. Der y -Wert (Randspannung) des Schnittpunktes zwischen der Gerade und der normierten Randspannungs-Randdehnungs-Kurve entspricht der x %-Biegedehngrenze.

Bei der Auswertung der Dehngrenze ist eine Abhängigkeit von der Beschichtung zu erkennen (Abb. 4.23). Durch die zusätzliche Stahlschicht steigt die Dehngrenze der Probe an. Besonders deutlich ist das in der 0,05 %-Biegedehngrenze zu erkennen. Mit steigender Prozentzahl der Biegedehngrenze nimmt die Tendenz ab. Die feinere Porosität der Stahlschicht führt zu einer Erhöhung der Dehngrenze. Auch die weitere Keramiksicht erhöht

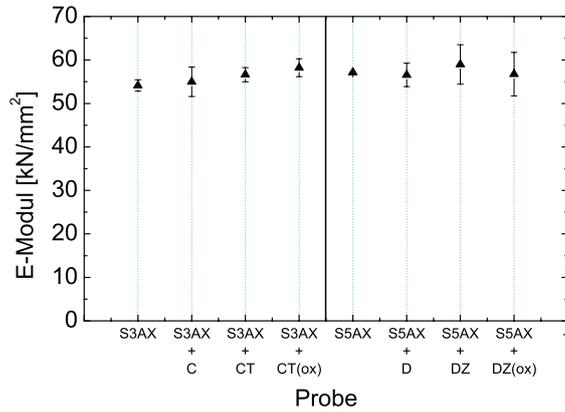


Abbildung 4.22: Abhängigkeit des Elastizitätsmodul vom Probenaufbau

die Dehngrenze. Aufgrund des Fehlers (Standardabweichung aus sechs Messungen) ist der Unterschied zwischen einer Probe mit Stahlschicht und einer Probe mit Stahlschicht und Keramikschicht aber nicht eindeutig. Bei dem Einfluss der Oxidation ist zwischen der oxidierten Probe und der nicht oxidierten Probe aufgrund der Fehlergrenzen kein eindeutiger Unterschied sichtbar.

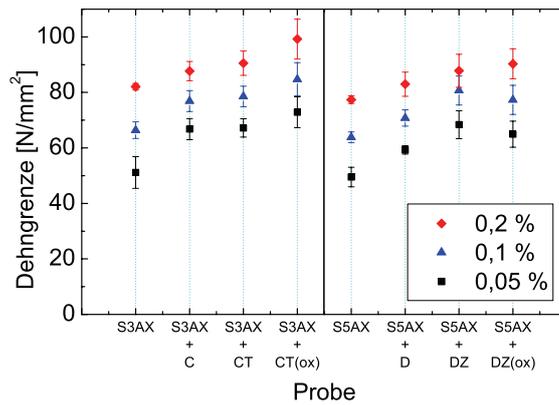


Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Dehngrenze vom Probenaufbau

4.2 Stahlgestützte mikroporöse Membranen

In [71] wird die Beschichtung keramischer α - Al_2O_3 -Substrate mit einer Zwischenschicht aus mesoporösem γ - Al_2O_3 und einer Schicht aus mikroporösem kobalthaltigem SiO_2 (Co- SiO_2) beschrieben. In diesem Kapitel wird die Übertragbarkeit dieses Beschichtungsverfahrens auf metallgestützte Substrate untersucht. Die Versuche wurden an der Universität Queensland in Australien durchgeführt.

4.2.1 γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht

Zwei Substrattypen werden untersucht. Zum einen das SIKA R05 AX-Substrat aus 1.4404 mit einer nasspulvergespritzten 100 μm dicken Zwischenschicht aus 1.4404 und einer obersten nasspulvergespritzten Schicht aus TiO_2 (Standardsuspension). Des Weiteren werden Versuche mit einem Substrat aus einem SIKA R3 AX-Filter aus 1.4404 mit einer 100 μm dicken Zwischenschicht aus 1.4845 und einer obersten Schicht aus 8YSZ durchgeführt, welche ebenfalls nasspulvergespritzt sind.

Das 1.4404-gestützte TiO_2 -Substrat wird mit dem Böhmit-Sol beschichtet. Eine Wärmebehandlung wird nicht durchgeführt. Nach wenigen Stunden sind einzelne schwarze Flecken auf der Substratoberfläche zu erkennen. Nach 4 Tagen ist an den schwarzen Flecken eine deutliche Ausbildung von Eisenoxid zu erkennen (Abb. 4.24). Am SIKA R0,5 AX-Filter auf der Probenrückseite ist kein Korrosionsangriff zu erkennen, obwohl das SIKAR05 AX-Substrat aus dem gleichen Material wie die Zwischenschicht besteht. Die Anfälligkeit des 1.4404-Stahls für Korrosion ist also abhängig von der Partikelgröße des Ausgangsmaterials. Des Weiteren wird in Kap. 4.1.3 die Diffusion von Chrom aus der 1.4404-Legierung in die TiO_2 -Keramik an der Grenzfläche nachgewiesen. Die Diffusion führt zu einer Abreicherung des Chromgehalts im Stahl, was die Korrosionsanfälligkeit der Stahlzwischenschicht weiter erhöhen kann.

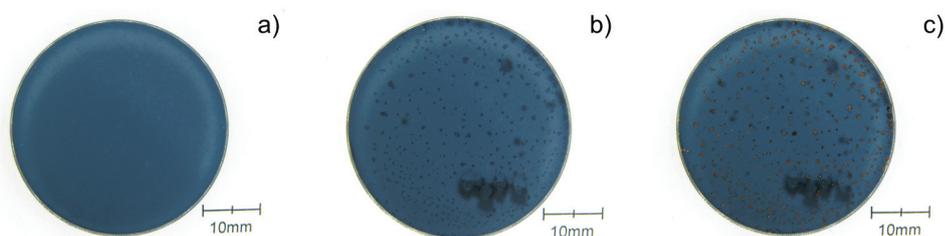


Abbildung 4.24: a) Metallgestütztes TiO_2 -Substrat vor der Beschichtung mit dem Böhmit-Sol, b) Beschichtete Probe wenige Stunden nach der Beschichtung, c) Probe nach vier Tagen

Das Substrat mit 8YSZ-Zwischenschicht (Abb. 4.25 a)) wird mit dem Böhmit-Sol beschichtet, um zu überprüfen, ob es auch hier zu einem Korrosionsangriff kommt. Das Substrat ist nicht vollständig mit 8YSZ beschichtet, da nach der Sinterung ein Teil der Beschichtung abgeplatzt war. Dieser Effekt wird vereinzelt bei 8YSZ-Beschichtungen beobachtet. Er wird auf die im Vergleich zu TiO_2 schlechtere Schichthaftung zurückgeführt, die u. a. auf die nur gering ausgeprägte Interdiffusion beim Sintern zurückgeführt wird. Für diesen Versuch ist aber eine vollständige Beschichtung nicht notwendig. Direkt nach der Beschichtung ist kein Korrosionsangriff erkennbar. Nach einem Tag ist die Bildung von Eisenoxid an den bräunlichen Verfärbungen erkennbar. Der Korrosionsprozess schreitet weiter fort (Abb. 4.25 d)).

Im Querschliff der Probe ist ein deutlicher Korrosionsangriff durch Lochfraß- oder Spaltkorrosion zu erkennen, welche tief in die Stahlzwischen-schicht eingedrungen ist und zu einem Abplatzen der 8YSZ-Schicht geführt hat (Abb. 4.26). Aufgrund der porösen Struktur kann nicht eindeutig zwischen Lochfraß- und Spaltkorrosion unterschieden werden. Bei beiden Korrosionsarten kommt es zu einer Wechselwirkung von Chloridionen (oder anderen Halogenidionen) mit der Passivschicht des Stahls, welche zu einer Perforation der Passivschicht führt. An dieser Stelle kann es zu einer lokalen Metallauflösung kommen. Der Chloridgehalt des verwendeten Böhmit-Sols wird mittels Ionenchromatographie bestimmt und beträgt (21 ± 1) mg/ml.

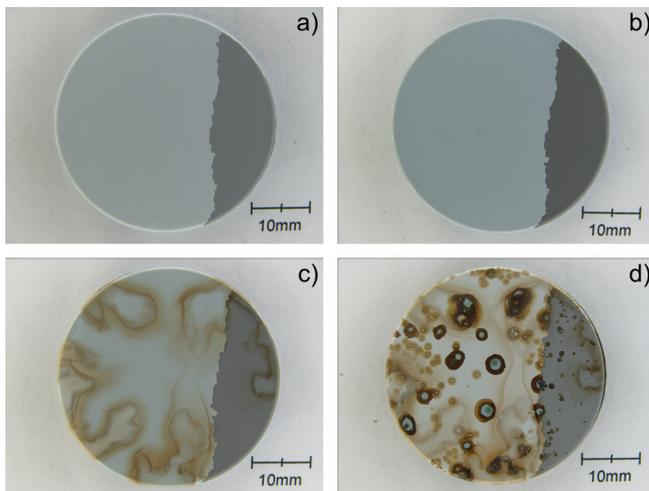


Abbildung 4.25: a) Standardsubstrat vor der Beschichtung mit dem Böhmit-Sol, b) wenige Stunden nach der Beschichtung, c) nach einem Tag, d) nach vier Tagen.

Die Beständigkeit einer Stahllegierung gegenüber einem nasschemischen Korrosionsangriff durch Halogenidionen ist abhängig vom Gehalt der Legierungselemente Chrom, Molybdän und Stickstoff. Über die empirisch ermittelte Wirksumme W kann die Beständigkeit einer Legierung gegen Lochfraß- und Spaltkorrosion abgeschätzt werden [132, S. 978]:

$$W = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + X \times \%N_2 \quad X : 0 - 30 \quad (4.4)$$

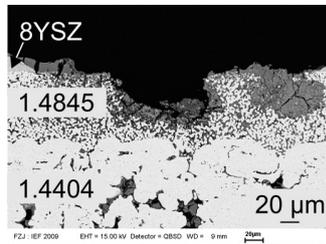


Abbildung 4.26: Lochfraßkorrosion in der Stahlzwischen-schicht nach Beschichtung eines Standardsubstrats mit Böhmit-Sol

Je höher der prozentuale Anteil Chrom (% Cr), Molybdän (% Mo) und Stickstoff (% N₂) einer Stahllegierung ist, umso größer ist die Wirksumme und damit die Beständigkeit gegen Lochfraßkorrosion. Der Wirksummenfaktor X von Stickstoff hängt von der Stahlzusammensetzung ab. Für 1.4404 wird üblicherweise 16 verwendet [133]. Für 1.4845 konnte kein Wirksummenfaktor für Stickstoff in der Literatur gefunden werden. In der Berechnung der Wirksumme wird deshalb ebenfalls 16 angenommen. Der Einfluss auf die Wirksumme ist aber aufgrund des geringen Stickstoffgehalts sehr gering. Die Stahllegierung 1.4404 hat nach Gleichung 4.4 eine Wirksumme von 25 und die Legierung 1.4845 von 27 (Tab. 4.4). Beide Wirksummen liegen in einem mittleren Bereich. In den Versuchen ist der Korrosionsangriff bei 1.4404 früher sichtbar, was mit der etwas niedrigeren Wirksumme übereinstimmt.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung (Herstellerangaben) und Wirksumme der Stahllegierungen 1.4404 und 1.4845.

Stahl	Hersteller	[Gew.-%]					Wirksumme
		Fe	Cr	Ni	Mo	N	
1.4404	Sandvik Osprey Ltd.	Rest	17,1	12,6	2,5	-	25
1.4845	UltraFine	Rest	25,9	22,2	0,1	0,05	27

Neben der Legierungszusammensetzung ist die Partikelgröße und vermutlich auch die Porengröße entscheidend für die Korrosionsanfälligkeit, da die Stahlzwischen-schicht aus Stahlpulver mit einer Partikelgröße kleiner 6 µm einen stärkeren Korrosionsangriff zeigt als das Substrat. In kleineren Poren dauert es aufgrund der Kapillarkräfte länger, das Sol vollständig aus den Poren zu entfernen, wodurch vermutlich der Korrosionsangriff verstärkt wird. Eine höhere Luftfeuchtigkeit wird diesen Prozess zusätzlich verlängern. Da Lochfraßkorrosion in einem wässrigen Medium stattfindet, besteht die Vermutung, dass der Korrosionsangriff nach der Beschichtung geringer sei, wenn die Probe direkt nach der Beschichtung kalziniert wird. Eine metallgestützte TiO₂-Probe wird zweifach mit Böhmit-Sol beschichtet und kalziniert. In Abb. 4.27 ist zu erkennen, dass trotz der unmittelbaren Wärmebehandlung die Probe von Lochfraßkorrosion stark angegriffen ist

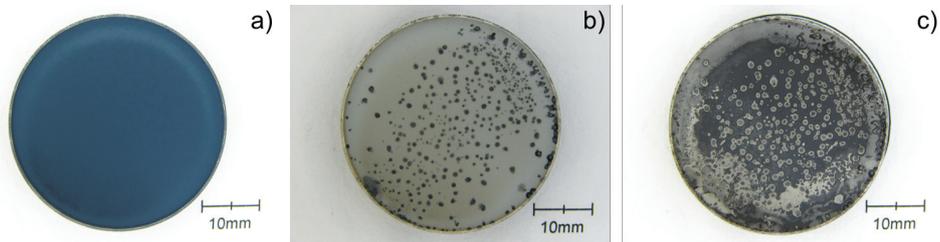


Abbildung 4.27: a) 1.4404-gestütztes TiO_2 -Substrat vor der Beschichtung mit dem Böhmit-Sol, b) Probe nach der ersten Beschichtung und Kalzinierung, c) Probe nach der zweiten Beschichtung und Kalzinierung.

und somit eine Kalzinierung der Probe nicht ausreicht, um einen Korrosionsangriff ausreichend zu minimieren.

Das Standardsubstrat mit 8YSZ-Zwischenschicht sieht aufgrund der etwas größeren Wirksumme nach der Beschichtung besser aus als das metallgestützte TiO_2 -Substrat (siehe Abb. 4.28).

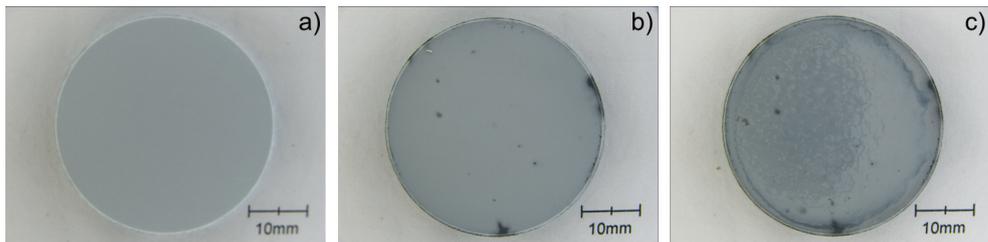


Abbildung 4.28: a) SIKA R3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht vor der Beschichtung mit dem Böhmit-Sol, b) Probe nach der ersten Beschichtung und Kalzinierung, c) Probe nach der zweiten Beschichtung und Kalzinierung.

Um den Kontakt des korrosiven Sols mit dem Stahl des Substrats zu minimieren, werden zwei weitere Ansätze mit dem metallgestützten TiO_2 -Substrat verfolgt:

1. die horizontalen Tauchbeschichtung per Hand
2. Abdeckung der Probenrückseite mit PVA.

Das horizontale Tauchbeschichten kann nur per Hand durchgeführt werden, da an der Universität Queensland keine entsprechende Beschichtungsapparatur zu Verfügung steht. Da in diesem Falle aber eher die Wechselwirkung zwischen dem Sol und dem Stahl im Vordergrund steht und nicht die Schichtqualität, ist dies unerheblich. Die Beschichtung

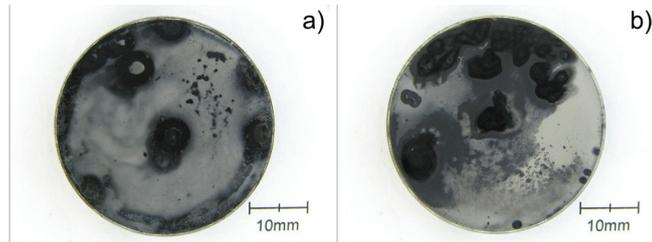


Abbildung 4.29: a) Metallgestützte TiO_2 -Probe nach zweifacher horizontaler Tauchbeschichtung per Hand mit dem Böhmit-Sol, b) Metallgestützte TiO_2 -Probe nach zweifacher Beschichtung mit dem Böhmit-Sol mit Abdeckung der Stahlseite mit PVA.

wird so durchgeführt, dass nur die Probenoberfläche mit dem Sol in Berührung kommt. Das PVA, mit dem die Probenrückseite im zweiten Ansatz abgedeckt wird, wird bei 60°C über Nacht getrocknet. Im Anschluss folgt die Beschichtung der Probe durch Tauchen. Vor der Kalzinierung wird das PVA entfernt. Die Beschichtung und Kalzinierung der Proben wird zweimal durchgeführt. In beiden Fällen wird das Substrat durch die Beschichtung mit dem Böhmit-Sol wieder deutlich angegriffen (Abb. 4.29). Aufgrund der Kapillarkräfte dringt das Sol bis zur Stahlzwischen-schicht vor, weshalb weder die horizontale Tauchbeschichtung noch die Abdeckung der Probe einen ausreichenden Schutz des Substrats bieten.

4.2.2 Beschichtungen mit kobalthaltigem SiO_2

Tabelle 4.5: Verschiedene Co- SiO_2 -Membranen

Probe	Zwischenschicht			Membran
	1.	2.	3.	
	1.4845	8YSZ	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Co- SiO_2
Beschichtungsverfahren				
1	WPS	WPS	-	SG (1×)
2	WPS	WPS	-	SG (4×)
3	WPS	WPS	SG (2×)	SG (4×)
4	TB	TB	-	SG (4×)
5	TB	TB	-	SG (4×)
6	TB	TB	-	SG (3×)

Bei den Beschichtungsversuchen mit kobalthaltigem SiO_2 -Sol werden Substrate aus SI-KAR3 AX-Filter aus 1.4404 mit einer Zwischenschicht aus 1.4845 und einer obersten Schicht aus 8YSZ verwendet. In diesem Fall werden neben der Beschichtung durch

Nasspulverspritzen auch tauchbeschichtete 8YSZ-Schichten berücksichtigt. Eine Übersicht über die hergestellten Proben wird in Tab. 4.5 gegeben.

Probe 1: Ein Nasspulvergespritztes Substrat wird direkt mit kobalthaltigem SiO_2 -Sol beschichtet. Eine Wärmebehandlung wird nicht durchgeführt, um die Korrosionsbeständigkeit des Substrats gegen das Sol zu testen. Eine Korrosion des Substrats, wie bei der Beschichtung mit dem Böhmit-Sol, wird nicht beobachtet (Abb. 4.30). Dies entspricht den Erwartungen, da das kobalthaltige SiO_2 -Sol im Gegensatz zu dem wasser- und chloridionhaltigen Böhmit-Sol hauptsächlich aus Ethanol besteht und keine Chloridionen enthält.

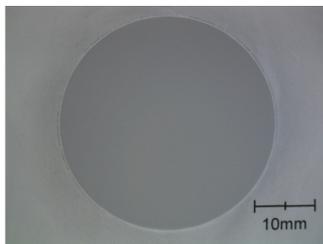


Abbildung 4.30: SIKA R3 AX-Substrat mit 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht vier Tage nach der Beschichtung mit kobalthaltigen SiO_2 -Sol

Probe 2: Um trotz der fehlenden $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht Versuche zur Gastrennung durchführen zu können, werden auf einem Nasspulvergespritzten Substrat insgesamt vier Schichten kobalthaltiges SiO_2 -Sol aufgebracht. Nach jedem Beschichtungsschritt wird die Probe kalziniert. Die Farbe der Oberfläche der Probe ändert sich im Verlauf der einzelnen Beschichtungsschritte von weiß, über blau zu schwarz (Abb. 4.31).

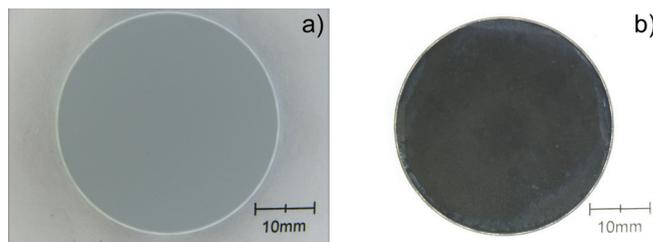


Abbildung 4.31: a) SIKA R3 AX-Substrat mit 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht, b) Probe mit vier kalzinierten kobalthaltigen SiO_2 -Schichten.

In der Permeationsmessung mit Einzelgasen zeigt sich, dass die Permeation von H_2 und He mit der Temperatur ansteigt, was ein Hinweis auf aktivierten Gastransport ist (Abb. 4.32). Die N_2 -Permeationswerte liegen in der Größenordnung $10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$. Die

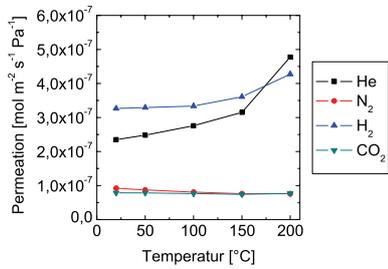


Abbildung 4.32: Permeation durch eine Co-SiO₂-Membran (4 Schichten) auf einem Sika R3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht (Standardsuspension).

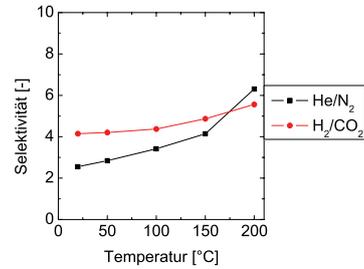


Abbildung 4.33: Selektivität einer Co-SiO₂-Membran (4 Schichten) auf einem Sika R3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht (Standardsuspension).

Literaturwerte hingegen liegen in der Größenordnung 10⁻¹⁰ mol/m²s Pa [71]. Die Selektivität von H₂/CO₂ liegt bei 200°C bei 5,6, was knapp oberhalb der Knudsenselectivität von 4,7 liegt (Abb. 4.33) und deutlich schlechter ist als die maximale Selektivität von 1000, die mit einer Co-SiO₂-Membran in [70] erzielt wurde. Es liegt also eine Mischung aus Knudsendiffusion und Molekularsieben vor, was auf Defekte in der Co-SiO₂-Schicht hinweist. In REM-Aufnahmen der Oberfläche zeigt sich, dass die durch den WPS-Prozess verursachten Löcher in der 8YSZ-Schicht (Kap. 4.1.2) die Oberflächenqualität der Beschichtung stark beeinträchtigen (Abb. 4.34).

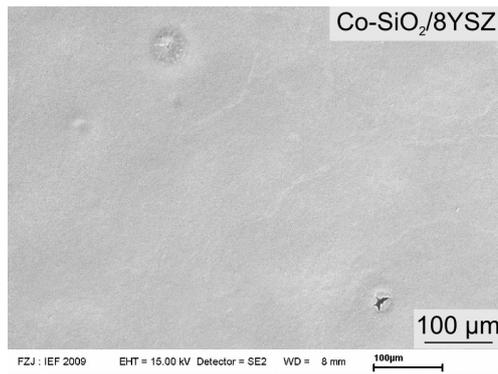


Abbildung 4.34: Löcher in der nasspulvergespritzten 8YSZ-Schicht, die Fehlstellen in der Co-SiO₂-Schicht verursachen.

Probe 3: Zum Vergleich wird ein nasspulvergespritztes Substrat, welches mit zwei γ - Al_2O_3 -Schichten beschichtet ist, trotz vereinzelter Korrosionserscheinungen zusätzlich mit vier Co-SiO_2 Schichten versehen (Abb. 4.35). In den Permeationsmessungen nimmt die Permeation bei allen Gasen mit der Temperatur zu (Abb. 4.36). Bei einem aktivierten Gastransport wird für N_2 und CO_2 eine Abnahme der Permeation mit der Temperatur erwartet. Auch in diesem Fall ist die H_2/CO_2 -Selektivität bei 20°C mit 4,9 nur sehr knapp oberhalb der Knudsen Selektivität (Abb. 4.37).

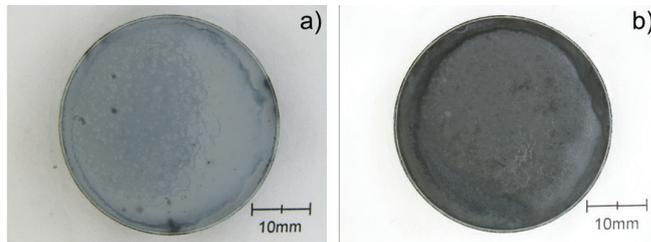


Abbildung 4.35: a) SIKA R3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht mit γ - Al_2O_3 -Schicht, b) Probe mit 4 Co-SiO_2 -Schichten

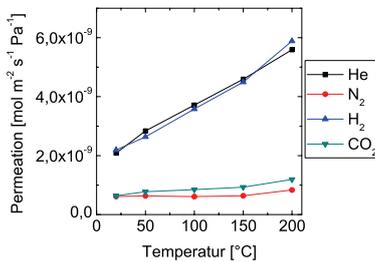


Abbildung 4.36: Permeation durch eine Co-SiO_2 -Membran (vier Schichten) auf einem SIKA R3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845-, 8YSZ-(Standardsuspension) und γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht

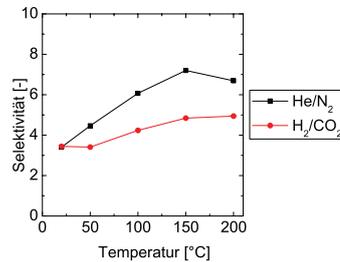


Abbildung 4.37: Selektivität einer Co-SiO_2 -Membran (vier Schichten) auf einem SIKA R3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845-, 8YSZ-(Standardsuspension) und γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht

Im Querschliff ist die Ausbildung von Oxidschichten sowohl im Stahlsubstrat aus 1.4404 als auch in der Stahlzwischen-schicht aus 1.4845 zu erkennen (Abb. 4.38 b)). Das EDX-Spektrum der Oxidschichten deutet darauf hin, dass die dunkelgraue Schicht eine Chromoxidschicht und die ungleichmäßige hellgraue Schicht eine Eisenoxidschicht ist (Abb 4.38 c) und d)).

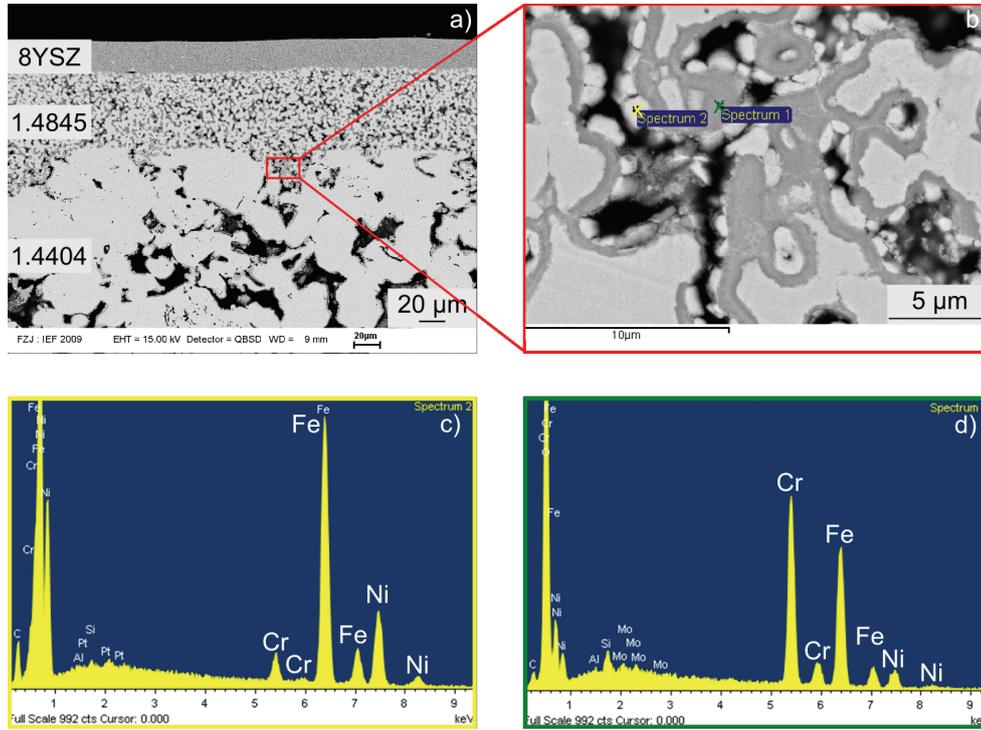


Abbildung 4.38: a) Querschliff der Co-SiO₂-Membran (vier Schichten) auf einem SIKA R3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845-, 8YSZ- (Standardsuspension) und γ -Al₂O₃-Zwischenschicht, b) Detailaufnahme der 1.4845-Zwischenschicht, c) und d) EDX-Analysen der Oxidschichten

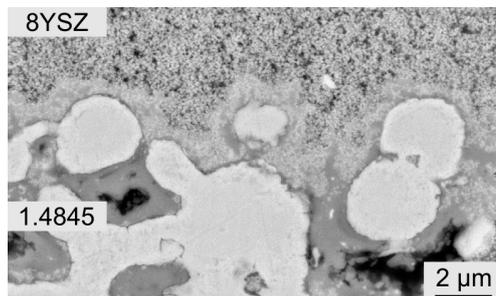


Abbildung 4.39: Oxidschicht zwischen der 1.4845-Schicht und der 8YSZ-Schicht.

Die Permeation einer keramikgestützten Membran, die mit zwei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten und sechs Co-SiO_2 -Schichten versehen ist, liegt für Helium bei $7 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ bei 100°C [71]. Die Permeation der metallgestützten Membran, welche nur mit vier Schichten Co-SiO_2 beschichtet wurde liegt für Helium bei $3,7 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ bei 100°C . Trotz Defekten ist der Gasfluss durch die Membran um 1/10 geringer. Die gebildeten Oxidschichten verringern vermutlich den Gasfluss, was besonders gut an der Grenzfläche zwischen der 1.4845-Zwischenschicht und der 8YSZ-Zwischenschicht zu erkennen ist (Abb. 4.39). Da die Beschichtung mit dem Böhmit-Sol zu einer Oxidation des Stahls führt, welche den Gasfluss reduziert, wird in den weiteren Versuchen auf die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht verzichtet.

Probe 4 und 5: Es werden zwei weitere Proben direkt mit Co-SiO_2 beschichtet, deren 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht mittels Tauchbeschichtung aufgebracht werden. Die 8YSZ-Schicht weist bei diesem Beschichtungsverfahren nicht die störenden Luftblasen auf, weshalb eine höhere Selektivität erwartet wird. Zwei Proben werden mit vier Co-SiO_2 -Schichten versehen und weisen nach der vierten Beschichtung Trocknungsrisse in der Gastrennmembran auf, die so groß sind, dass sie mit bloßem Auge erkennbar sind. Dies tritt bei den nasspulvergespritzten Substraten mit vier Co-SiO_2 -Schichten nicht auf. Vermutlich ist aufgrund der höheren Defektdichte der nasspulvergespritzten Substrate mehr Co-SiO_2 -Sol in das Substrat eingedrungen, weshalb die Schichtdicke insgesamt geringer ist. Bei keramikgestützten Substraten wird bisher eine geringere Beschichtungsgeschwindigkeit von 2 cm/min verwendet, was zu einer geringeren Schichtdicke führt. Aus diesem Grund können bis zu vier Schichten aufgetragen werden ohne dass es zu einer Rissbildung kommt. Zur Bestätigung dieser These müssen weitere Versuche durchgeführt werden.

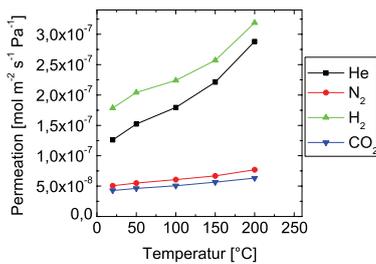


Abbildung 4.40: Permeation durch eine Co-SiO_2 -Membran (vier Schichten) auf einem SIKAR3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht (tauchbeschichtet).

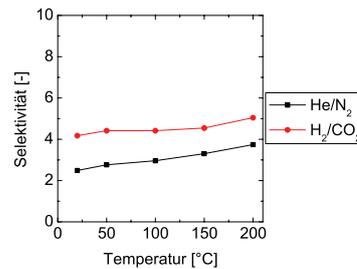


Abbildung 4.41: Selektivität einer Co-SiO_2 -Membran (vier Schichten) auf einem SIKAR3AX-Substrat aus 1.4404 mit 1.4845- und 8YSZ-Zwischenschicht (tauchbeschichtet).

In der Permeationsmessung steigt die Permeation für alle vier Gassorten mit der Temperatur an (Abb. 4.40) und die Selektivität zwischen H_2/CO_2 liegt bei 200°C bei 5 (Abb. 4.41), was aufgrund der Risse in der $Co-SiO_2$ -Schicht nicht unerwartet ist.

Probe 6: Ein weiteres tauchbeschichtetes Substrat, welches mit 3 Schichten $Co-SiO_2$ beschichtet ist, weist eine Abnahme der Permeation von CO_2 und N_2 mit steigender Temperatur auf (Abb. 4.42) und die Selektivität liegt mit 9,4 deutlich oberhalb der Knudsen Selektivität (Abb. 4.43). Vergleichbar hergestellte $Co-SiO_2$ -Schichten auf keramischen Substraten weisen durchschnittlich eine Selektivität von 40 auf (mündliche Auskunft von D. UHLMANN). Die geringere Selektivität liegt im vorliegenden Fall vermutlich an sehr vereinzelt Rissen in der 8YSZ-Schicht (Abb. 4.44) und der fehlenden $\gamma-Al_2O_3$ -Zwischenschicht, wodurch besonders hohe Anforderungen an die Oberflächenqualität der 8YSZ-Zwischenschicht des Substrats gestellt werden. Um eine bessere Selektivität der Membran zu erzielen, ist offensichtlich der Einsatz einer $\gamma-Al_2O_3$ -Zwischenschicht unverzichtbar.

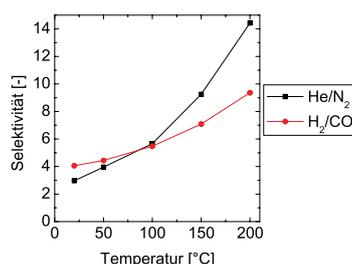
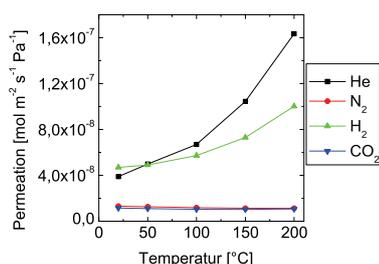


Abbildung 4.42: Permeation durch eine $Co-SiO_2$ -Membran (3 Schichten) auf einem tauchbeschichteten Substrat.

Abbildung 4.43: Selektivität $Co-SiO_2$ -Membran (3 Schichten) auf tauchbeschichteten Substrat.

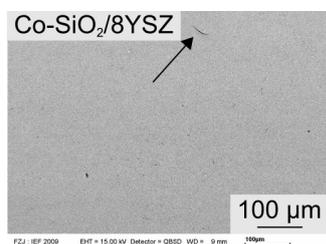


Abbildung 4.44: Sehr vereinzelt finden sich Risse in der tauchbeschichteten 8YSZ-Schicht.

4.3 In-situ-Membrantests unter Rauchgasdekarbonisierungsbedingungen

Es werden zwei Kurzzeltauslagerungen von 24 h und 330 h und zwei Langzeltauslagerungen für 1100 h und 1600 h durchgeführt. Die Bedingungen während der Auslagerungen (Rauchgasmassenfluss im Kanal, SO₂-Gehalt, O₂-Gehalt, und Temperatur des Rauchgases) sind im Anhang in den Abb. 1, 2, 3 und 4 dargestellt.

4.3.1 Beeinflussung der Massenflussmessung durch den Wasserdampfanteil

Im Labor wird mit dem Membranprüfstand der Massenfluss durch eine Polymermembran untersucht. Hierbei befindet sich Umgebungsluft auf der Feedseite. Die N₂-Permeation beträgt bei Umgebungsbedingungen ca. 1/3 der O₂-Permeation. Durch die ca. 1000-fach höhere Wasserpermeabilität im Vergleich zur Gaspermeabilität reichert sich die Luftfeuchtigkeit im Permeat der Polymermembran an. Wird der Trockenturm vor der Vakuumpumpe entfernt, zeigt der Absolutdruck vor der Pumpe einzelne Druckspitzen, während gleichzeitig der Massenfluss einbricht und danach kurzzeitig über den ursprünglichen Wert steigt (Abb. 4.45).

Als wesentliche Ursache des Effekts wurde die Auskondensation von Wasser an bestimmten Stellen innerhalb der Vakuumpumpe identifiziert. Dies führt an Engpässen zu einer kurzzeitigen, vollständigen Blockierung des Gasflusses. Dadurch steigt der Absolutdruck vor Vakuumpumpe an und der Massenfluss bricht ein. Sobald sich der Wassertropfen gelöst hat, kann das Gas wieder ungehindert strömen. Da aber während der Blockierung weiterhin Gas durch die Polymermembran nachströmt, kommt es durch den Abbau des Überdrucks zu einem kurzzeitig erhöhten Massenfluss. Des Weiteren ist der Gasfluss durch eine Polymermembran stark temperaturabhängig. Selbst vergleichsweise geringe Schwankungen der Umgebungstemperatur im Bereich von $\pm 5^\circ\text{C}$ führen zu einer deutlich nachweisbaren Änderung der Permeationswerte, wie in Abb. 4.45 gut zu erkennen ist.

Im Laborbetrieb mit Luft kann durch den Trockenturm der Wassergehalt in einem ausreichenden Maße herabgesetzt werden, wodurch die Auskondensation von Wasser in der Vakuumpumpe zuverlässig vermieden wird. Die Absolutdruckspitzen und die Massenflussspitzen sind dann nicht mehr zu sehen (Abb. 4.46). Im Permeat des Rauchgases liegt der Wassergehalt mit 30 g/Tag bis 50 g/Tag deutlich höher als in dem Permeat der Umgebungsluft (ca. 1 g/Tag bis 2 g/Tag). Diese Wassermenge kann nicht vollständig durch den Trockenturm herausgefiltert werden, wodurch es trotzdem zu kurzzeitigen Blockierungen des Gasflusses in der Vakuumpumpe während der Messung kommt. Damit der Kurvenverlauf des Massenflusses besser erkennbar ist, wird über die Messwerte der kontinuierlichen Massenflussmessungen ein Mittelwert über 2 h gebildet.

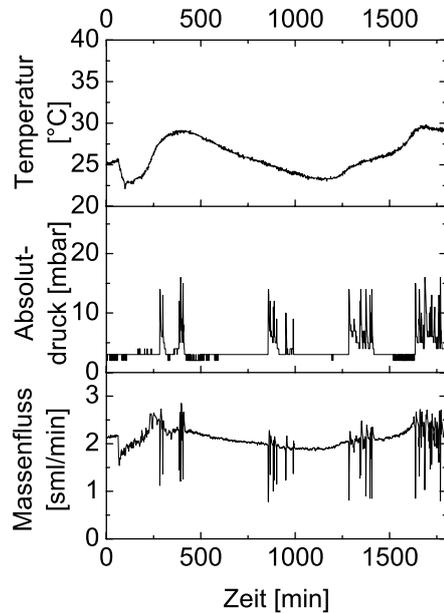


Abbildung 4.45: Charakterisierung einer Polymermembran ohne Trockenturm vor der Vakuumpumpe. Durch die Blockierung des Gasflusses in der Pumpe durch auskondensierendes Wasser kommt es zu Druckschüben vor der Pumpe und der Massenfluss bricht ein.

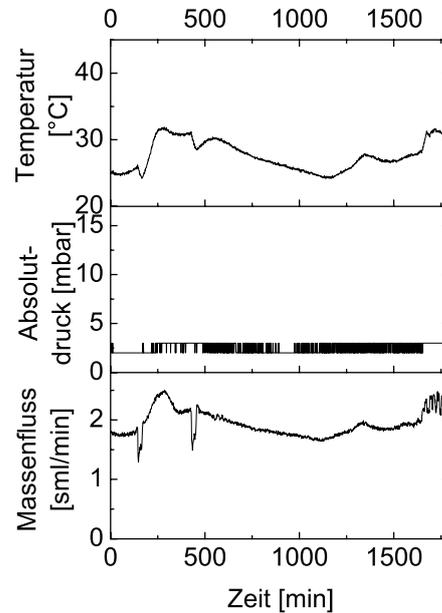


Abbildung 4.46: Messergebnisse mit einem Trockenturm vor der Vakuumpumpe.

4.3.2 Filterkuchen

Probenhalter und Proben sind nach den Auslagerungen im direkten Kontakt mit dem Rauchgasstrom des Kraftwerks von einem beigefarbenen Belag überzogen. Auf den Proben bildet er einen Filterkuchen. In Abb. 4.47 a) ist beispielhaft der Querschliff einer stahlgestützte Membran (SIKA R0,5 AX+1.4404+TiO₂+γ-Al₂O₃+ZrO₂) nach 330 h Auslagerung gezeigt.

Auf der Membran ist ein Belag mit variierender Dicke im Bereich von einigen zehn Mikrometern entstanden. Der Filterkuchen setzt sich aus kugelförmigen feinen Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 1 μm und unregelmäßig geformten Partikeln über 10 μm zusammen (Abb. 4.47 b)). Bei höherer Auflösung sind zusätzlich kristallförmige Strukturen zu erkennen.

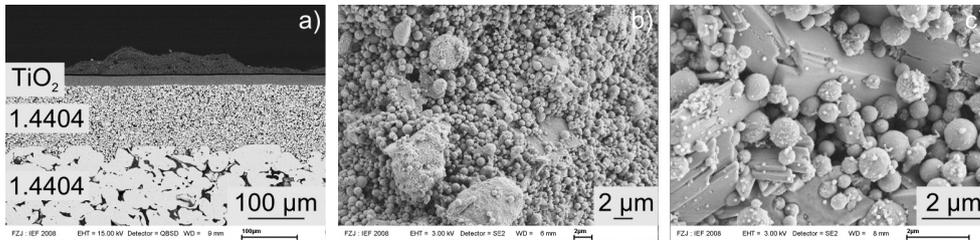


Abbildung 4.47: a) Querschliff einer stahlgestützten Membran (SIKA R0,5 AX+1.4404+ TiO_2 + γ - Al_2O_3 + ZrO_2), welche für 330 h im Rauchgas ausgelagert wurde, b) Morphologie des Filterkuchens, c) Filterkuchen aus kugelförmigen Partikeln und kristallartigen Strukturen

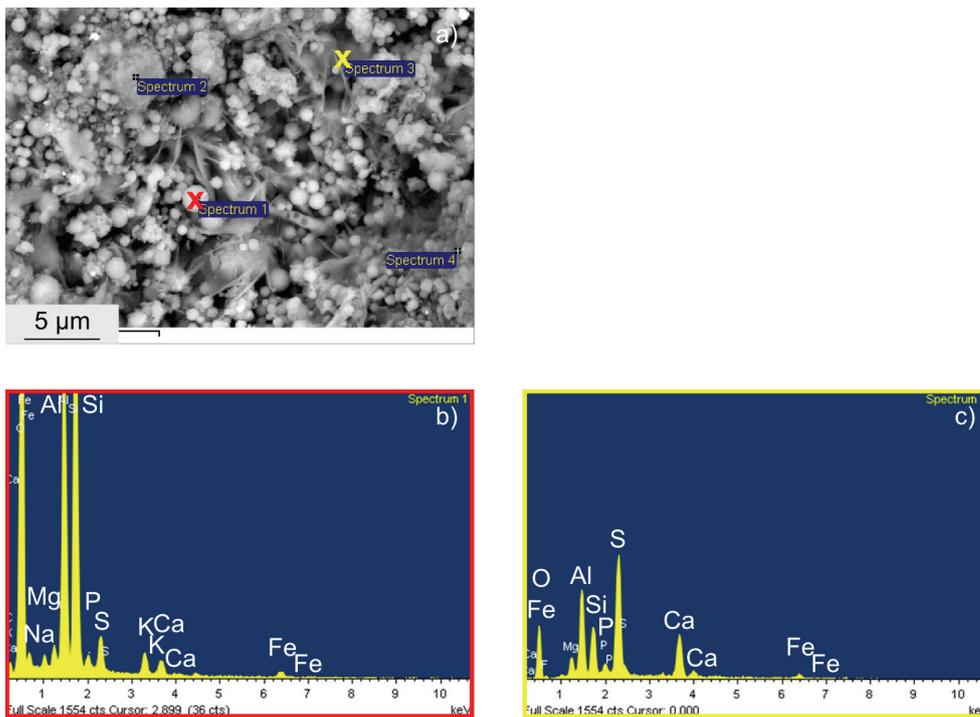


Abbildung 4.48: a) Positionen der EDX-Analysen, b) EDX-Spektrum eines kugelförmigen Partikels, c) Spektrum einer kristallförmigen Struktur.

Bei der EDX-Analyse können die Elemente Aluminium, Silicium, Calcium, Eisen, Kalium, Phosphor, Mangan und Natrium nachgewiesen werden. Die kugelförmigen Partikel weisen weniger Calcium im Verhältnis zu Aluminium und Silicium auf als die kristallförmigen Strukturen (Abb. 4.48).

Die Zusammensetzung des Belags wird des Weiteren mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Dazu wird vom Probenhalter eine Probe des Belags mit Filterpapier abgerieben. Die gemessene Zusammensetzung ist in Tab. 4.6 aufgeführt. Die wesentlichen Hauptbestandteile sind Silicium (30,8 Gew.-%), Schwefel (23,8 Gew.-%), Aluminium (18,1 Gew.-%) und Calcium (17,0 Gew.-%). Des Weiteren finden sich Spuren von Natrium, Kalium, Phosphor, Eisen und Mangan. Die EDX- und die RFA-Analyse stimmen also qualitativ weitgehend überein.

Tabelle 4.6: Zusammensetzung des Filterkuchens, welcher sich während der Auslagerung auf den Proben bildet.

Element	Anteil [Gew.-%]	Element	Anteil [Gew.-%]	Element	Anteil [Gew.-%]
Si	30,8	Fe	1,48	Zn	0,068
S	23,8	Mg	0,96	Ni	0,048
Al	18,1	Ti	0,91	Cr	0,046
Ca	17,0	Cl	0,26	Cu	0,017
Na	2,34	Mn	0,20	Sr	0,009
K	2,07	Ba	0,20	Y	0,002
P	1,50	Se	0,14	V	0,0006

Der Belag wird in destilliertem Wasser gelöst und eine Messung der Partikelgrößenverteilung durchgeführt. Diese Suspension zeigt eine bimodale Verteilung mit Maximalwerten um 1 µm und 100 µm. Nach einer 10-minütigen Ultraschallbehandlung der Suspension ist eine trimodale Verteilung um 1 µm, 10 µm und 100 µm zuerkennen. Das bedeutet, dass Agglomerate aufbrechen oder Komponenten des Filterkuchens sich weiter im Wasser lösen. Flugasche besteht hauptsächlich aus den mineralischen Bestandteilen der Steinkohle. Als Hauptbestandteile werden SiO₂, Al₂O₃ und FeO₃ angegeben [119, S. 1396], was mit den gemessenen EDX- und RFA-Spektren übereinstimmt. Die Zusammensetzung von Flugasche ist stark abhängig von der verbrannten Kohlesorte [134].

Die Position des Probenhalters befindet sich hinter der REA. Das Rauchgas enthält an dieser Position entsprechend Gips (CaSO₄ · 2H₂O). Aus dieser Komponente bestehen vermutlich die kristallartigen Strukturen, was auch durch die EDX-Analyse gestützt wird, die einen höheren Calciumanteil in den Kristallen zeigen. Bei der Reduzierung der Partikelgröße durch die Ultraschallbehandlung kann es sich daher um Gipspartikel handeln, die sich im Wasser lösen. Insgesamt besteht der Filterkuchen daher aus Flugasche, Gips und Calciumhydroxid.

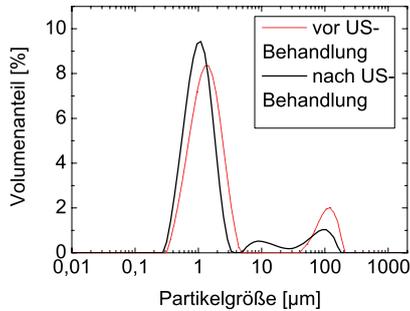


Abbildung 4.49: Partikelgrößenverteilung des in Wasser gelösten Filterkuchens. Die Probe wird zusätzlich 10 min im Ultraschallbad dispergiert, wodurch sich die Partikelgröße verringert.

4.3.3 Stahlgestützte Substrate

Eignung der Substratmaterialien

Um die Korrosionsbeständigkeit der Stahllegierungen 1.4845 und 1.4404 unter Rauchgasbedingungen zu testen, werden ein Substrat der Firma „HJS“ aus 1.4845 mit einer 100 µm dicken Schicht aus 1.4845-Pulver und ein SIKA R3 AX-Substrat aus 1.4404 mit einer 100 µm dicken Schicht aus 1.4404-Pulver im Rauchgas ausgelagert. Bei beiden Substraten wurde die Beschichtung mittels Nasspulverspritzen aufgebracht. Die Proben werden für 1100 h im Rauchgas ausgelagert.

In Abb. 4.50 sind Querschliffe der Proben nach Auslagerung im Kraftwerk zu sehen. Die Probe aus 1.4845 weist keine auffällige Ausbildung von Oxiden auf. Hingegen sind am SIKA R3 AX-Substrat und der 1.4404-Beschichtung ein deutlicher Korrosionsangriff erkennbar (Abb. 4.51).

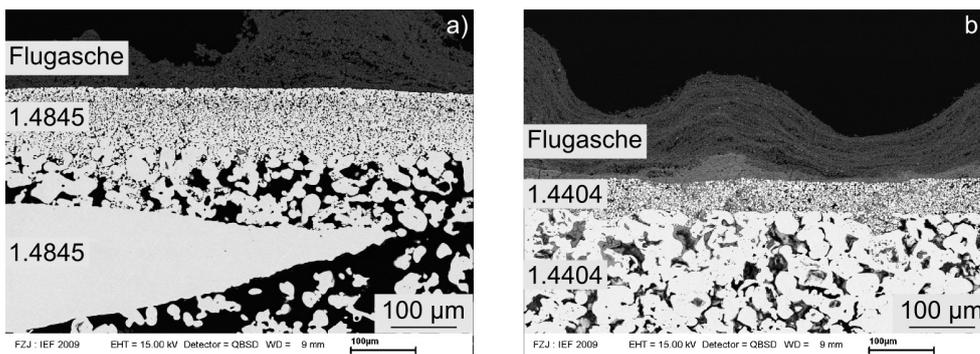


Abbildung 4.50: a) HJS-Substrat und Beschichtung aus 1.4845 ohne Spuren von Korrosion, b) Ausbildung von Oxidschichten in der 1.4404-Beschichtung und dem Substrat nach 1100 h Auslagerung im Kraftwerk

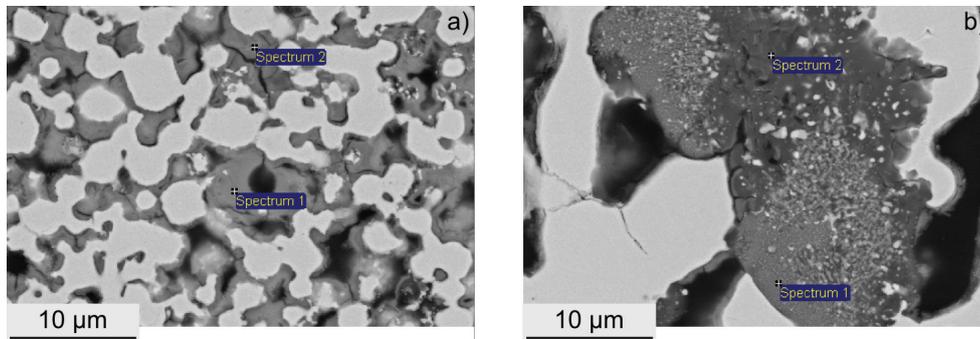


Abbildung 4.51: Position der EDX-Analyse: a) 1.4404-Beschichtung, b) SIKAR3 AX-Substrat (1.4404)

Die Zusammensetzungen der Oxidschichten in der 1.4404-Beschichtung und im Substrat werden mittels EDX-Analyse bei vorheriger Kalibrierung mit Eisenoxid-Standards quantitativ bestimmt (Tab. 4.7). In der 1.4404-Beschichtung enthält die Oxidschicht hauptsächlich Eisen und Sauerstoff. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist die Dicke der Oxidschicht (ca. 4 µm) zu beachten. Aufgrund der Anregungsbirne mit einem Durchmesser von ca. 2 µm wird auch der nicht oxidierte Stahl angeregt. Zusätzlich kann aufgrund der porösen Struktur des Werkstoffs nicht ausgeschlossen werden, dass dicht unterhalb der Oxidschicht nicht korrodierter Stahl vorhanden ist. In der Oxidschicht im Substrat sind die Hauptbestandteile Sauerstoff, Chrom und Silizium.

Tabelle 4.7: Zusammensetzung der Oxide im Substrat und in der 1.4404-Beschichtung

Oxidschicht	Element							
	O	Si	S	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni
	[Gew.-%]							
1.4404-Beschichtung (Spektrum 1, Abb. 4.51 a))	40	1	1	1	7	-	47	3
1.4404-Substrat (Spektrum 1, Abb. 4.51 b))	45	20	-	-	30	2	3	-

Insgesamt zeigt die Auslagerung, dass der 1.4404-Stahl bei direktem Kontakt mit dem Rauchgas keine ausreichende Korrosionsbeständigkeit besitzt.

Massenfluss durch Zwischenschichten

Während einer Auslagerungsdauer von 330 h wird der Massenfluss durch ein SIKA R0,5 AX-Substrat mit einer 100 μm dicken 1.4404-Schicht (Druckdifferenz ca. 650 mbar) und ein SIKA R0,5 AX-Substrat mit einer 100 μm dicken 1.4404-Zwischenschicht und einer 20 μm dicken TiO_2 -Schicht gemessen (Abb. 4.52). Aufgrund der beschränkten Saugleistung der Vakuumpumpe liegt die Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite bei ca. 800 mbar.

Während der ersten 52 h der Auslagerung wird das Rauchgas wieder in den Rauchgaskanal zurückgeleitet. Dies führt bei niedrigen Massenflüssen zu stärkeren Messwertschwankungen. Vermutlich kommt es zu Rückkopplungen am Massenflussmesser, wenn das Rauchgas an der Öffnung der Rauchgasrückführung vorbeiströmt. Stabilere Messwerte lassen sich erzielen, wenn die Rauchgasrückführung nicht angeschlossen ist und das Rauchgas über einen Schlauch separat abgeführt wird. Der Fehler der Messergebnisse ist (außer bei der Probe SIKA R0,5 AX+1.4404) nach 52 h daher geringer.

Bei beiden Proben nimmt der Massenfluss erwartungsgemäß mit der Zeit ab. Dies liegt an dem Gemisch aus Flugasche und Gips, welches sich auf der Probenoberfläche ablagert und den Gasfluss durch die Probe zunehmend behindert. Bei dem SIKA R0,5 AX-Substrat mit der 1.4404-Schicht führt das zu einer Reduktion des Anfangswerts um 80 % nach 330 h. Im Falle des SIKA R0,5 AX-Substrats mit der 1.4404-Zwischenschicht der TiO_2 -Schicht reduziert sich der Massenfluss auf die Hälfte. Je geringer die Porengröße der Probe ist, umso geringer ist die Änderung des Massenflusses.

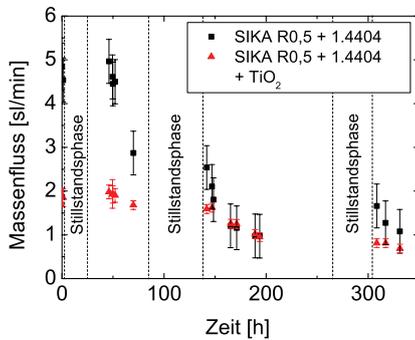


Abbildung 4.52: Massenfluss durch ein SIKA R0,5 AX-Substrat mit einer 100 μm dicken 1.4404-Schicht und ein SIKA R0,5 AX-Substrat mit einer 100 μm dicken 1.4404-Zwischenschicht und einer 20 μm dicken TiO_2 -Schicht. Aufgrund der zunehmenden Dicke des Filterkuchens nimmt der Massenfluss mit der Zeit ab.

4.3.4 Keramische Membranen

Drei stahlgestützte keramische Membranen und eine keramikgestützte keramische Membran werden im Rauchgas für 330 h, 1100 h bzw. über 1600 h ausgelagert. Die Membranen sind folgendermaßen aufgebaut:

- SIKA R0,5 AX-Substrat aus 1.4404 mit einer 100 µm dicken 1.4404-Zwischenschicht und einer 20 µm dicken TiO₂-Schicht, einer mehrere Mikrometer dicken γ-Al₂O₃-Zwischenschicht und einer Gastrennmembran aus ZrO₂. Die 1.4404- und die TiO₂-Schicht werden mittels Nasspulverspritzen aufgebracht. Die γ-Al₂O₃- und die ZrO₂-Schicht werden mit dem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. (Kurzbezeichnung: **SIKA R0,5 AX+1.4404+TiO₂+γ-Al₂O₃+ZrO₂**)
- SIKA R3 AX-Substrat aus 1.4404 mit einer 100 µm dicken 1.4845-Zwischenschicht, einer 20 µm dicken 8YSZ-Zwischenschicht, einer mehrere Mikrometer dicken γ-Al₂O₃-Zwischenschicht und einer Gastrennmembran aus cobalthaltigem SiO₂. Die 1.4845- und die 8YSZ-Schicht werden mittels Nasspulverspritzen aufgebracht. Die γ-Al₂O₃- und die Co-SiO₂-Schicht werden mit dem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. (Kurzbezeichnung: **SIKA R3 AX+1.4845+8YSZ+γ-Al₂O₃+Co-SiO₂**)
- Mott-Substrat aus 1.4404 mit einer 275 µm dicken 1.4845-Zwischenschicht, einer 10 µm dicken 8YSZ-Zwischenschicht, einer mehrere Mikrometer dicken γ-Al₂O₃-Zwischenschicht und einer Gastrennmembran aus nickelhaltigem SiO₂. Die 1.4845- und die 8YSZ-Schicht werden mittels Tauchbeschichtung aufgebracht. Die γ-Al₂O₃- und die NiO-SiO₂-Schicht werden mit dem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. (Kurzbezeichnung: **Mott+1.4845+8YSZ+γ-Al₂O₃+NiO-SiO₂**)
- Keramisches α-Al₂O₃-Substrat mit einer mehrere Mikrometer dicken γ-Al₂O₃-Zwischenschicht und einer Gastrennmembran aus TiO₂-ZrO₂ (Kurzbezeichnung: **α-Al₂O₃+γ-Al₂O₃+TiO₂-ZrO₂**)

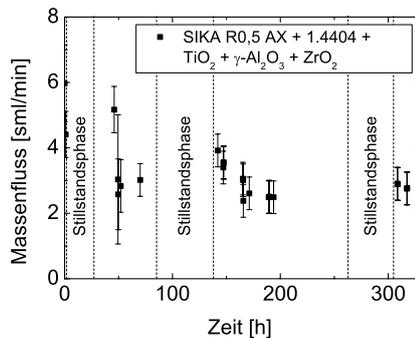


Abbildung 4.53: Der Massenfluss durch eine stahlgestützte ZrO₂-Membran (SIKA R0,5 AX+1.4404+TiO₂+γ-Al₂O₃+ZrO₂) halbiert sich während der 330 h dauernden Auslagerung.

Auslagerungsdauer 330 h: Die Membran (SIKA R0,5 AX+1.4404+TiO₂+γ-Al₂O₃+ZrO₂) wird für 330 h im Rauchgas ausgelagert. Die Bedingungen im Rauchgaskanal sind im Anhang in Abb. 2 aufgeführt. Der Massenfluss durch die Membran wird

durch die Belegung mit Aschepartikeln und Gips reduziert (Abb. 4.53). Auch hier sind innerhalb der ersten 52 h größere Messwertschwankungen durch die Rauchgasrückführung in den Rauchgaskanal vorhanden. Diese werden in Kap. 4.3.3 näher erläutert.

Zu Beginn der Auslagerung beträgt der Massenfluss 6 sml/min (5×10^{-8} mol/m²s Pa). Der erwartete Massenfluss liegt in der Größenordnung 10^{-9} mol/m²s Pa [13]. Aufgrund von Fehlstellen in der Membran liegt der Messwert deutlich höher. Am Ende der Auslagerung hat sich durch die Ausbildung des Filterkuchens der Massenfluss auf 50 % des Anfangswertes reduziert. Im Querschliff ist keine Korrosion an dem Substrat und der ersten Zwischenschicht zu erkennen. Auch die zweite Zwischenschicht aus TiO₂ ist intakt (siehe Abb. 4.47).

Auslagerungsdauer 1100 h: Die stahlgestützte Membran SIKAR3 AX+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+Co-SiO₂ und die keramikgestützte Membran α -Al₂O₃+ γ -Al₂O₃+TiO₂-ZrO₂ werden gleichzeitig im Rauchgas ausgelagert. Die Bedingungen während der Auslagerung sind im Anhang in Abb. 3 zusammengefasst.

Der Massenfluss wird aufgrund einer Leckage im Messaufbau in diesem Fall nicht erfasst. Nach der Auslagerung werden die Membranen für 3 h im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser gereinigt. Die Gastransporteigenschaften einer SIKAR3 AX+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+Co-SiO₂-Membran und einer vergleichbaren Membran, die nicht im Rauchgas ausgelagert wurde, werden mittels Einzelgaspermeation charakterisiert. Die Membran, welche nicht dem Rauchgas ausgesetzt war, zeigt einen aktivierten Gastransport, d. h. die Permeation der Gasmoleküle mit einem kleineren kinetischen Durchmesser (H₂ (2,89 Å) und He (2,6 Å)) nimmt durch die Temperatursteigerung in einem größeren Maße zu, als die Permeation der größeren Gasmoleküle CO₂ (3,3 Å) und N₂ (3,64 Å) (Abb. 4.54). Die maximale Permeation liegt bei 200 °C bei $4,78 \times 10^{-7}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ für Helium und bei $4,27 \times 10^{-7}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ für H₂. Die Selektivität liegt bei 200 °C bei 6,3 zwischen He/N₂ und bei 5,55 zwischen H₂/CO₂ (Abb. 4.55). Die ausgelagerte Membran zeigt veränderte Permeationseigenschaften. Die Permeation bei 200 °C liegt bei $1,85 \times 10^{-8}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ für He und $2,13 \times 10^{-8}$ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ für H₂ und sinkt damit auf ca. 1/10 des Ausgangswertes (Abb. 4.54). Bis 100 °C nimmt die Permeation für alle Gassorten ab und steigt über 100 °C für He und H₂ an. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei niedrigen Temperaturen die Knudsendiffusion der dominierende Gastransport ist und oberhalb von 100 °C der aktivierte Gastransport deutlich zunimmt. Die Selektivität nimmt nur in einem geringen Maße ab (Abb. 4.55).

Die Oberfläche der stahlgestützten SIKAR3 AX+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+Co-SiO₂- und der keramikgestützten α -Al₂O₃+ γ -Al₂O₃+TiO₂-ZrO₂-Membran werden nach einer Reinigung im Ultraschallbad im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Aufnahmen zeigen, dass die Flugasche durch die Reinigung im Ultraschallbad fast vollständig entfernt wird. Beide Membranen zeigen jedoch Abplatzungen der Membranschicht (Abb. 4.56 a) und b)). Bei der stahlgestützten Co-SiO₂-Membran reichen diese bis zur 8YSZ-Zwischenschicht. Die keramikgestützte TiO₂-ZrO₂-Membran ist nicht bis zum keramischen Substrat beschädigt. Um zu überprüfen, ob die Abplatzungen durch die Auslagerung im

Kraftwerk oder den Reinigungsprozess verursacht werden, wird eine nicht ausgelagerte keramikgestützte Membran ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{NiO-SiO}_2$) in destilliertem Wasser im Ultraschallbad behandelt. Auch hier zeigen sich Abplatzungen, die bis auf das Substrat reichen (Abb. 4.56 c)). Diese Form der Reinigung der Membranen ist also schädlich für die Membranschicht und stellt eine ausreichende Haftung der Sol-Gel-Schichten im Kraftwerk in Frage.

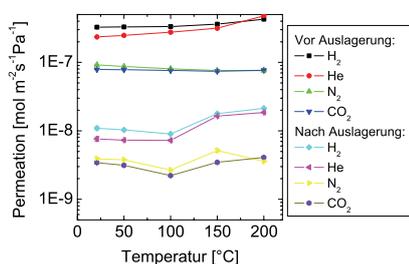


Abbildung 4.54: Gaspermeation durch eine nicht ausgelagerte und eine ausgelagerte SIKAR3 AX+1.4845+8YSZ+ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{Co-SiO}_2$ -Membran

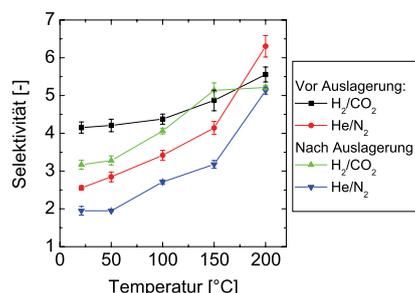


Abbildung 4.55: Selektivität der ausgelagerten SIKAR3 AX+1.4845+8YSZ+ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{Co-SiO}_2$ -Membran im Vergleich zu einer nicht exponierten Membran

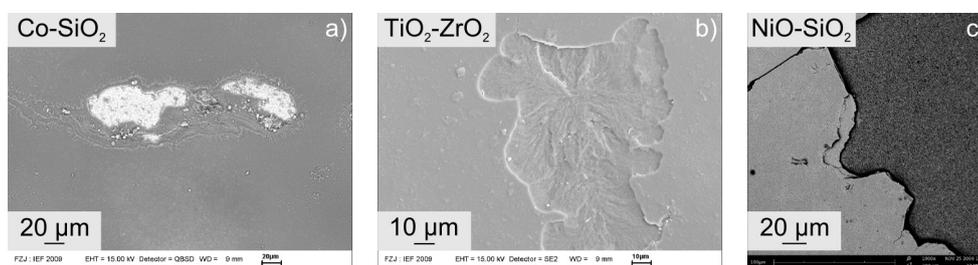


Abbildung 4.56: a) Gereinigte stahlgestützte SIKAR3 AX+1.4845+8YSZ+ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{Co-SiO}_2$ -Membran nach 1100 h Auslagerung mit Abplatzungen der Sol-Gel-Schicht, die bis auf die zweite Zwischenschicht aus 8YSZ reichen, b) ausgelagerte gereinigte Keramikgestützte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Membran mit Abplatzungen der Sol-Gel-Schichten, c) Keramikgestützte Referenzmembran ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{NiO-SiO}_2$), die auch ohne Auslagerung im Kraftwerk nach der Reinigung im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser Abplatzungen der Sol-Gel-Schichten zeigt

Erstaunlicherweise zeigt die stahlgestützte Membran trotz der Abplatzungen noch eine Selektivität die oberhalb der Knudsen Selektivität liegt. Die Selektivität der nicht ausgelagerten Membran liegt mit 5,55 im gleichen Bereich wie die der ausgelagerten Membran.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass auch diese Membran bereits nach der Herstellung Defekte aufweist (typischerweise liegt die H_2/CO_2 -Selektivität bei ca. 40 und höher [71]). Die Reduktion der Permeabilität der Schicht könnte durch eine größere Schichtdicke der ausgelagerten Membran im Vergleich zur Referenzmembran verursacht sein. Eine andere Möglichkeit ist die Reaktion von SiO_2 mit Wasser. Wie in Kap. 2.2.3 beschrieben, können sich Poren der Silicamembranen durch den Kontakt mit Wasserdampf verschließen und so die Permeabilität der Membran reduzieren [75]. In kobalthaltigen Membranen ist dieser Effekt geringer als in einer reinen SiO_2 -Membran. Trotzdem ist auch bei $Co-SiO_2$ ein Rückgang der Permeation und eine Abnahme des Porenvolumens zu beobachten [83]. Im Querschliff zeigt die stahlgestützte SIKA R3 AX+1.4845+8YSZ+ $\gamma-Al_2O_3$ + $Co-SiO_2$ -Membran die Bildung einer Oxidschicht an der Grenzfläche zwischen dem Substrat aus 1.4404 und der ersten Zwischenschicht aus 1.4845 (Abb. 4.57 a)). Eine EDX-Analyse der Oxidschicht zeigt, dass sich die Oxidschicht vor allem aus Eisen und Sauerstoff zusammensetzt.

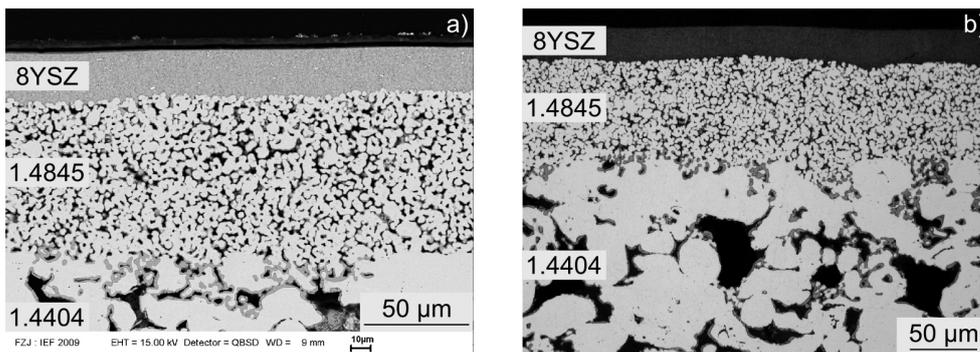


Abbildung 4.57: a) Oxidation im Grenzbereich zwischen dem 1.4404-Substrat und der 1.4845-Zwischenschicht der ausgelagerten stahlgestützten SIKA R3 AX+1.4845+8YSZ+ $\gamma-Al_2O_3$ + $Co-SiO_2$ -Membran, b) die nicht-ausgelagerte Referenzmembran zeigt auch eine Oxidation im Grenzbereich zwischen Substrat und erster Zwischenschicht.

Auch die nicht ausgelagerte Referenzmembran zeigt diese Oxidschichten (Abb. 4.57 b)). Die Oxidation wurde also mit großer Wahrscheinlichkeit nicht während der Auslagerung im Rauchgas initiiert, sondern trat bereits bei der Wärmebehandlung in Luft bei $630^\circ C$ auf. Da es sich um Eisenoxidschichten handelt (Tab. 4.8), ist es vermutlich besser die Wärmebehandlungen der Sol-Gel-Schichten in einer inerten Atmosphäre durchzuführen, da die Eisenoxidschicht keine schützende Passivschicht darstellt. Problematisch könnte dabei das Ausbrennen von Binder sein, wodurch Kohlenstoff in der Sol-Gel-Schicht zurückbleiben kann. Die Ablagerung von Kohlenstoff im freien Volumen der Gastrennmembran kann den Gasfluss behindern.

Tabelle 4.8: EDX-Analyse (vorherige Kalibration mit Eisenoxidstandards) der Oxidschicht, welche sich zwischen dem Substrat (1.4404) und der ersten Zwischenschicht (1.4845) bildet.

Si	Cr	Fe	Ni	Mo	O
[Gew.-%]					
-	3	63	3	-	31

Auslagerungsdauer 1600 h: Die Mott+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+NiO-SiO₂-Membran wurde für 1600 h im Rauchgas ausgelagert. Die Bedingungen im Rauchgaskanal sind im Anhang in Abb. 4 aufgeführt. In Abb. 4.58 sind der Massenfluss durch die Membran, der Absolutdruck vor der Vakuumpumpe und die Rauchgastemperatur gezeigt. Während der Auslagerung gab es zahlreiche Stillstände des Kraftwerks. Das ist an der Rauchgastemperatur oberhalb von 80 °C zu erkennen. Die roten Pfeile markieren Phasen, in denen die Membranen der Vakuumpumpen getauscht wurden, um ein Versagen der Pumpen zu vermeiden. Bei der zweiten Wartungsphase (nach 800 h) wurde der Probenhalter entnommen. Daher sinkt hier die Rauchgastemperatur auf fast 30 °C ab (in Abb. 4.58 durch ein Sternchen gekennzeichnet). Die schwarzen Pfeile markieren Zeitpunkte, an denen die Trockentürme vor den Vakuumpumpen getauscht werden. Die zweite Temperaturabnahme auf fast 30 °C ist durch eine Reperaturmaßnahme des Kraftwerksbetreibers bedingt. In der Phase von ca. 1215 h bis 1250 h kommt es zu einem Ausfall der Stromversorgung des Prüfstands, weshalb die Messwerte in dieser Zeit als konstant angegeben sind.

Um den Kurvenverlauf besser erkennbar darzustellen, ist in Abb. 4.59 der Massenfluss durch die Membran ohne die Messwerte gezeigt, welche durch Stillstände des Kraftwerks oder Trockenturmwechsel und Wartungen beeinflusst sind. Innerhalb der ersten 300 h nimmt der Massenfluss stark ab. Der Anfangswert von ca. 13 sml/min (1×10^{-7} mol/m² s Pa) verringert sich auf ca. 3,5 sml/min (3×10^{-8} mol/m² s Pa). Auch diese Membran weist Fehlstellen auf, da der erwartete Massenfluss bei 10^{-9} mol/m² s Pa liegt [13].

Nach 1600 h liegt der Massenfluss bei ca. 0,14 sml/min. Da der Fehler des Massenflussmessers bei 0,2 sml/min liegt, ist der Massenfluss praktisch gleich Null. Beim zukünftigen Einsatz von Membranen ist daher die Reinigung des Rauchgases von Gips und Flug erforderlich, z. B. durch Vorfilter die zyklisch gereinigt werden oder eine verbesserte Rauchgasreinigung (z. B. REAPLUS).

Nach der Auslagerung wird die Membran für 23 min in destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt. Die Reinigungsdauer wird von ursprünglich 3 h herabgesetzt, um das Risiko einer Schädigung der Membran durch die Reinigung zu vermindern. Nach 23 min sind noch kleine Reste des Filterkuchens zu erkennen, die Oberfläche der Membran ist aber deutlich sichtbar. Auf der Membran sind kleine braune Punkte zu erkennen, an denen die Keramikschichten abgeplatzt sind (Abb. 4.60 a)). Der Querschliff zeigt, dass es hier zu einem Korrosionsangriff in der 1.4845-Schicht gekommen ist (Abb 4.60 b) und c)).

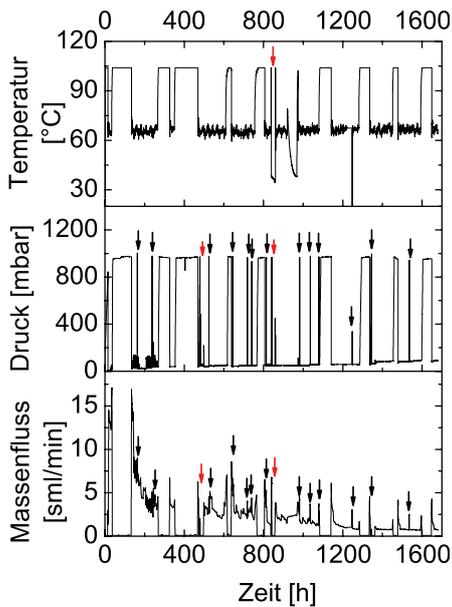


Abbildung 4.58: Massenfluss durch die Mott+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+NiO-SiO₂-Membran, Absolutdruck vor der Vakuumpumpe und Rauchgastemperatur während der Auslagerung. Die schwarzen Pfeile markieren Zeitpunkte, an denen der Trockenturm vor der Vakuumpumpe ausgetauscht wird. Die roten Pfeile markieren Wartungen bei denen die Membranen der Pumpen ausgetauscht werden. Das Sternchen kennzeichnet eine Reparaturmaßnahme des Kraftwerksbetreibers.

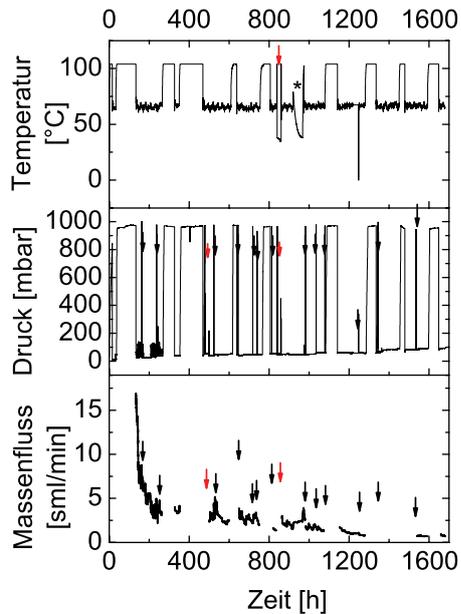


Abbildung 4.59: Die Messdaten des Massenflusses, welche durch Stillstände des Kraftwerks, Trockenturmwechsel und Wartungen beeinflusst sind, werden aus dem Massenflussdiagramm entfernt, um den Kurvenverlauf deutlicher darzustellen.

In Abb. 4.61 a) ist die Oberfläche der Membran im Rasterelektronenmikroskop zu erkennen. An den Stellen des Korrosionsangriffs sind die Keramikschichten abgeplatzt und es bilden sich Risse in der Sol-Gel-Schicht aus. An den Rändern der geschädigten Bereiche sind nadelförmige Strukturen zu erkennen, die sich hauptsächlich aus Schwefel, Calcium und Sauerstoff zusammensetzen. Es handelt sich dabei also um Gipsrückstände des Filterkuchens. Interessant ist, dass es bei der 1100-stündigen Auslagerung weder bei der ausgelagerten SIKA R3 AX+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+Co-SiO₂-Membran noch bei dem Sub-

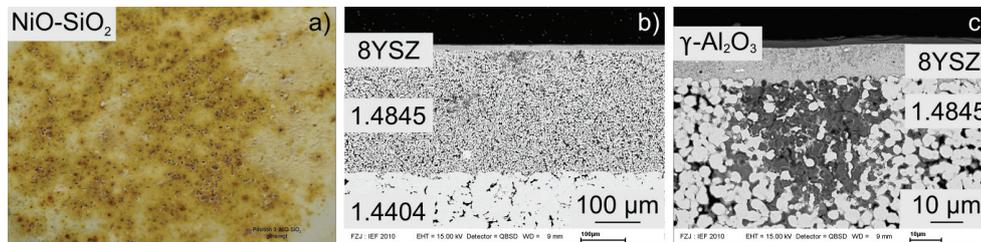


Abbildung 4.60: a) Gereinigte Oberfläche der Mott+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+NiO-SiO₂-Membran mit deutlicher Schädigung durch Lochfraßkorrosion der 1.4845-Schicht, b) Übersicht des Querschliffs, c) Detailaufnahme der Lochfraßkorrosion der ersten Zwischenschicht.

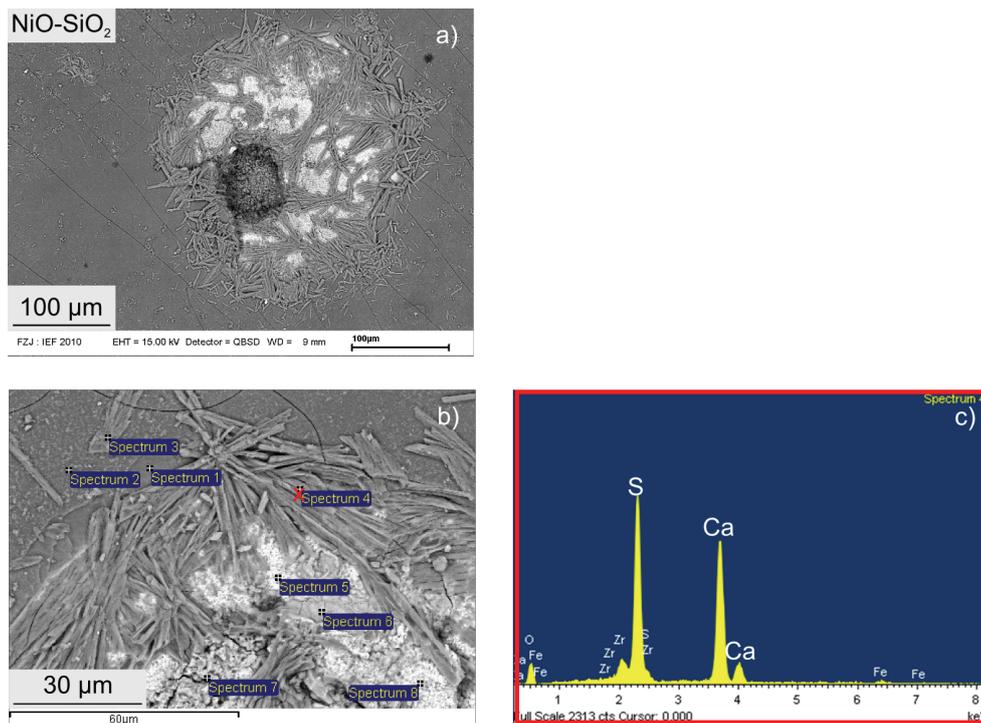


Abbildung 4.61: a) Schädigung der Membran aufgrund von Lochfraßkorrosion, b) Position der EDX-Spektren, c) EDX-Analyse des Gipses.

strat der Firma „HJS“ aus 1.4845 mit der 100 µm dicken Schicht aus 1.4845-Pulver zu ähnlichen Korrosionserscheinungen gekommen ist. Ein Unterschied zu den anderen Auslagerungen ist die ca. 500 h längere Auslagerungsdauer. Des Weiteren sinkt die Temperatur aufgrund von Reparaturmaßnahmen des Kraftwerksbetreibers im Rauchgaskanal einmal auf fast 30°C ab. Die Temperatur im Rauchgaskanal wird normalerweise auf über 70°C gehalten, um Korrosion im Rauchgaskanal zu vermeiden. Die längere Auslagerungsdauer und die Temperatur können daher Ursache der Korrosion in der ersten Zwischenschicht aus 1.4845 der Mott+1.4845+8YSZ+ γ -Al₂O₃+NiO-SiO₂-Membran sein.

4.3.5 Polymermembranen

Auslagerungsdauer 24 h: Bei der Kurzzeitauslagerung wird die Gaszusammensetzung des Permeats der Polymermembran ermittelt. Eine weitere Polymermembran wird parallel ausgelagert, um die Wirksamkeit unterschiedlicher Reinigungsverfahren, zur Entfernung der Flugasche und der Gipsrückstände auf der Membran zu untersuchen. Die Bedingungen im Rauchgaskanal während der Gasanalyse sind im Anhang in Abb. 1 zu finden.

Vor der Probenentnahme zur Gasanalyse wird die Polymermembran für 14 h im Rauchgas betrieben und der Prüfstand mit dem Permeat der Membran gespült, um die verbleibende Luft aus dem Aufbau zu verdrängen. Um den Gasbeutel mit einem Volumen von 5 l im Anschluss zu füllen, wurden ca. 9 h benötigt, d.h. der mittlere Permeatfluss durch die Membran war 9 ml/min. Die Gaszusammensetzung des Rauchgases wird parallel als Referenz analysiert. Damit die Gaszusammensetzung möglichst gleichbleibend ist, wurde die Gasanalyse in einem Zeitraum durchgeführt wo nur eine Steinkohlesorte verfeuert wurde. Zu Beginn der Permeatentnahme wird eine Rauchgasprobe entnommen und am Ende der Probenentnahme des Permeats eine weitere. Wie in Tab. 4.9 zu erkennen ist, ändert sich die Rauchgaszusammensetzung bezüglich der Hauptkomponenten O₂, CO₂ und N₂ im Versuchszeitraum nicht. Der CO₂-Gehalt im Permeat ist von 12 Vol.-% auf 52 Vol.-% angestiegen. Sowohl die Rauchgasprobe als auch die Permeatprobe enthalten Wasserdampf (3 Vol.-% bzw. 9 Vol.-%).

Da der Wassergehalt der Proben (im Rauchgas typischerweise 14 Vol.-%) für die Analyse im Gaschromatographen durch vorgeschaltete Trockentürme verringert werden muss, stimmt dies nicht mit dem realen Gehalt überein. Zu einem besseren Vergleich werden die feuchten Gaszusammensetzungen in trockene Gaszusammensetzungen umgerechnet. Der CO₂-Gehalt des trockenen Rauchgases liegt dann bei 12,4 Vol.-% und der des Permeats der Polymermembran bei 57 Vol.-% (Tab. 4.10).

Um zu überprüfen, ob die Permeatzusammensetzung der erwarteten Gaszusammensetzung des Permeats entspricht, wird von GKSS die Permeatzusammensetzung simuliert. Bei der Simulation wird als Feed die trockene Rauchgaszusammensetzung zuzüglich eines Wasserdampfgehalts von 14 Vol.-% angenommen.

Für die Permeationsdaten der Gase werden unter Berücksichtigung der Temperatur im Rauchgaskanal (ca. 68°C) 5,2 m³ m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ für CO₂, 0,75 m³ m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ für O₂ und 0,33 m³ m⁻² h⁻¹ bar⁻¹ für N₂ festgelegt. Für die Druckdifferenz über die Membran wird

Tabelle 4.9: Zusammensetzung des Rauchgases und des Permeats der Polymermembran.

Probe	Hauptkomponenten [Vol.-%]				Weitere Komponenten [mg/m ³]			
	O ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O	H ₂ S	COS	Merkaptane	SO ₂
Rauchgas (Probe 1)	7	12	78	Rest	n. n.	2,4	5,0	n. n.
Rauchgas (Probe 2)	7	12	78	Rest	n. n.	1,6	2,7	3,1
Permeat der Polymermembran	6	52	33	Rest	n. n.	0,7	3,0	7,3

Tabelle 4.10: Simulierte Permeatzusammensetzung im Vergleich zur trockenen Gaszusammensetzung des Permeats.

Trockene Gaszusammensetzung	Hauptkomponenten [Vol.-%]		
	O ₂	CO ₂	N ₂
Rauchgas	7,2	12,4	80,4
Gemessene Permeatzusammensetzung	7	57	36
Simulierte Permeatzusammensetzung	7	59	34
Simulierte Permeatzusammensetzung + 4% Luft	7	57	36

1050 mbar angenommen. Der CO₂-Gehalt der simulierten Gaszusammensetzung liegt bei 59 Vol.-%, und damit 2 Vol.-% höher als der gemessene CO₂-Gehalt. Der Stickstoffgehalt ist mit 34 Vol.-% etwas niedriger als in der simulierten Gaszusammensetzung. Als Ursache für die Abweichung von den Werten der Simulation kommt eine Verunreinigung mit Luft in Frage. Die simulierten Werte stimmen mit den gemessenen überein, wenn eine Verunreinigung des Permeats mit 4% Luft angenommen wird. Eine mögliche Ursache für die Verunreinigung ist die Tatsache, dass die Vakuumpumpen eine minimale Leckage von wenigen Zehntel sml/min aufweisen. Aufgrund des geringen Permeatstroms von wenigen sml/min kann das einen leichten Einfluss auf die gemessene Gaszusammensetzung haben. Der simulierte Permeatstrom liegt bei 9,75 sml/min. Das entspricht in etwa dem mittleren Permeatfluss von 9 ml/min.

Die Anreicherung auf 59 Vol.-% ist weit von den geforderten 90% bis 99% entfernt. Zu berücksichtigen ist an dieser Stelle, dass die Temperatur im Rauchgas mit 65°C bis 70°C die Selektivität der Polymermembran stark vermindert, wodurch auch O₂ und N₂ durch die Membran permeieren. Der O₂-Gehalt im Rauchgas und im Permeat sind fast gleich, hier hat daher so gut wie keine Abtrennung stattgefunden. Dies liegt an der geringeren CO₂/O₂-Selektivität im Vergleich zur CO₂/N₂-Selektivität, die sich mit höheren Temperaturen weiter verschlechtert. Ein höherer CO₂-Gehalt lässt sich bei niedrigeren Gastem-

peraturen und mehrstufigen Membranprozessen erzielen.

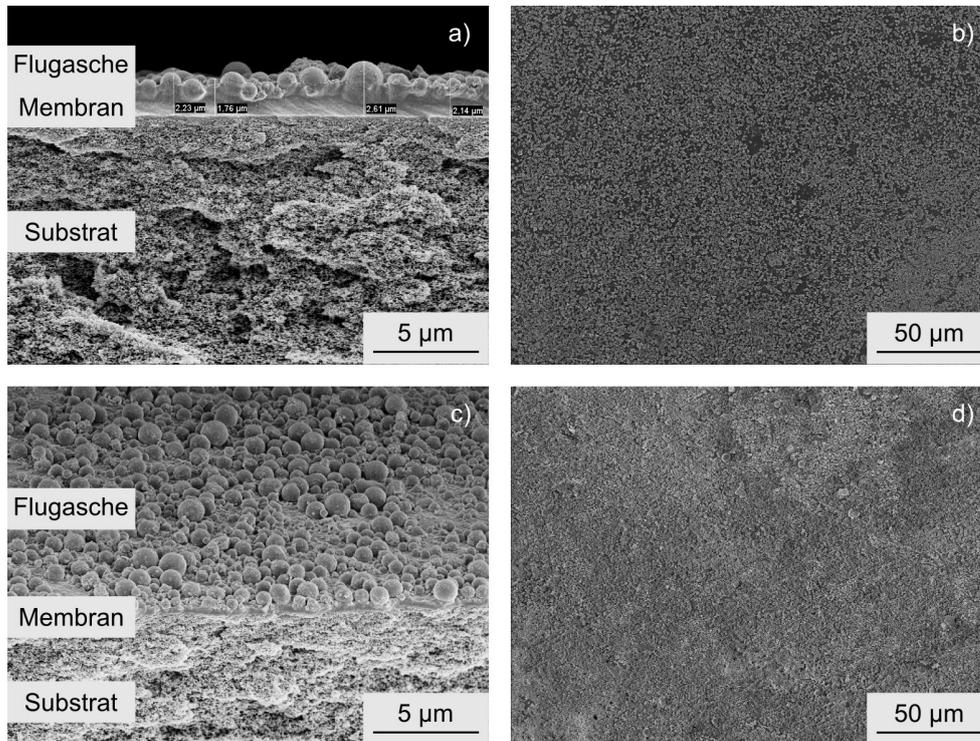


Abbildung 4.62: a) Kryobruch der Membran, welche unter fließendem Wasser mit einem Pinsel gereinigt wurde, b) Aufsicht auf die Membran (Pinselreinigung), c) Kryobruch der in Wasser im Ultraschallbad gereinigten Membran, d) Oberfläche der Polymermembran (Reinigung im Ultraschallbad.)

Die beiden Polymermembranen werden nach einem Tag ausgebaut und bei GKSS nachuntersucht. Als Reinigungsverfahren werden das Reinigen mit einem weichen Pinsel unter fließendem Wasser und eine Reinigung in Wasser im Ultraschallbad für 3 min getestet. Im Anschluss wird eine Bruchfläche der Membranen nach einer Abkühlung in flüssigen Stickstoff erzeugt (Kryobruch). In den Kryobrüchen der Membranen ist auf der Membranschicht bei beiden Reinigungsverfahren eine verbliebene Flugascheschicht zu sehen (Abb. 4.62). In der Oberflächenaufsicht (Abb. 4.62 b) und d)) zeigt sich, dass der Belag durch die Pinselreinigung besser entfernt wird. In beiden Fällen ist aber noch eine fast geschlossene Partikelschicht auf der Oberfläche vorhanden, da die Partikel offensichtlich gut an der Polymermembran anhaften.

Die ausgelagerten Membranen werden nach der Reinigung auf ihre verbleibenden Permeationseigenschaften bei 60°C untersucht (Abb. 4.63). Die Permeation von N₂ nimmt nach

der Auslagerung und Reinigung im Ultraschallbad im Vergleich zur N_2 -Permeabilität vor der Auslagerung etwas ab. Das ist aufgrund der verbleibenden Partikelschicht auf der Membran nicht unerwartet. Die Permeabilität von Stickstoff nimmt nach der Reinigung mit dem Pinsel stark zu, was auf eine Beschädigung der Membran hindeutet. In ähnlicher Weise ist die Verringerung der Selektivität von 25 auf 14 zu werten. Anders als bei den keramischen Membranen ist die Reinigung von Polymermembranen im Ultraschallbad zu bevorzugen.

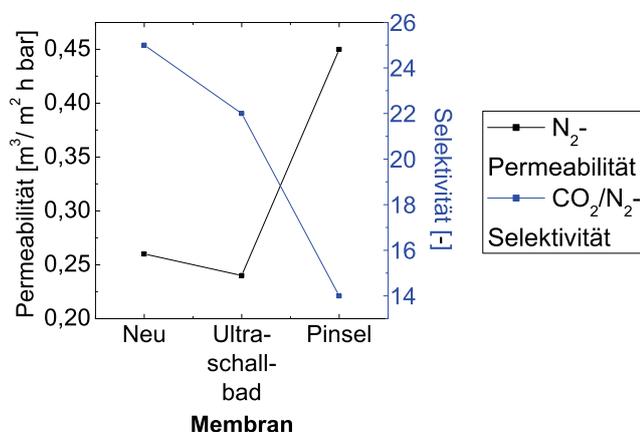


Abbildung 4.63: N_2 -Permeation und CO_2/N_2 -Selektivität in Abhängigkeit von der Reinigungsmethode bei 60 °C.

Auslagerungsdauer 1100 h: Eine Polymermembran wurde für 1100 h ausgelagert. Die Bedingungen während der Auslagerung sind im Anhang in Abb. 3 aufgeführt. Bei dieser Auslagerung wurde der Trockenturm vor der Vakuumpumpe nicht eingesetzt. Der Massenfluss durch die Membran, der Absolutdruck vor der Vakuumpumpe und die Rauchgastemperatur sind in Abb. 4.64 gezeigt. Während der Auslagerung wurde anfangs der Prüfstand über das Wochenende (23 h bis 92 h und 190 h bis 262 h) ausgeschaltet, da das anfallende Kondensatvolumen (ca. 50 ml/Tag) das Fassungsvermögen des Kondensatabscheiders ohne tägliche Leerung übersteigt. Daher steigt in diesen Phasen der Druck auf den Umgebungsdruck und der Massenfluss durch die Membran sinkt auf Null. Nach 330 h wird der Kondensatabscheider um eine 2l-PET-Flasche erweitert, um einen kontinuierlichen Betrieb des Prüfstands zu gewährleisten. Für die Umbaumaßnahme musste der Prüfstand abgeschaltet werden, wodurch bei ca. 330 h der Absolutdruck zunimmt und der Massenfluss abnimmt. Die Daten der manuellen Abschaltungen, die Umbaumaßnahme und der Stillstände des Kraftwerks werden in Abb. 4.65 aus dem Diagramm entfernt, um den Verlauf der Messwerte ohne Druckspitzen und Massenflussspitzen zu zeigen.

Der Massenfluss nimmt auch während des ersten Stillstands des Prüfstands nach 23 h kontinuierlich ab. Da das Kraftwerk weiterläuft, sammelt sich auch weiterhin das Gemisch aus

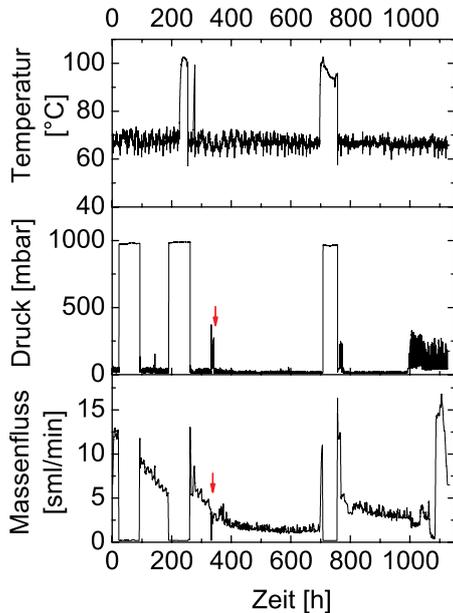


Abbildung 4.64: Massenfluss durch die Polymermembran, Absolutdruck hinter der Membran und Rauchgastemperatur. Der rote Pfeil kennzeichnet eine Umbaumaßnahme am Messtand.

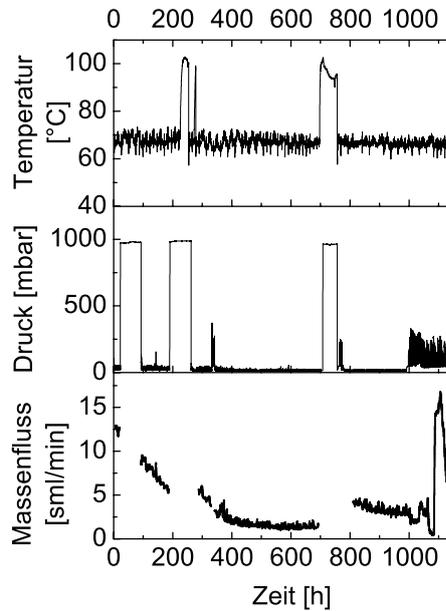


Abbildung 4.65: Darstellung des Massenflusses ohne die Messwerte, die durch Stillstände und die Umbaumaßnahme beeinflusst sind.

Flugasche und Gips auf der Membran, was den Gasfluss verringert. Die zweite manuelle Abschaltung des Prüfstands ist von einer Abschaltung des Kraftwerks begleitet. In dieser Zeit nimmt der Massenfluss durch die Polymermembran nicht weiter ab. Nach der Abschaltung des Kraftwerks zwischen 696,4 h und 756,7 h steigt der Massenfluss sprunghaft wieder an.

Die Reduktion der Permeation von Polymermembranen während der Auslagerung hinter der Rauchgasentschwefelungsanlage durch die Bildung eines Belags aus Flugasche und Gips wird schon in [14] beobachtet. Hier werden Polymermembranen aus sulfonierten Polyetheretherketonen (SPEEK) zur Rauchgasdehydrierung eingesetzt. In dieser Studie wird eine Abnahme der Wasserpermeation um 40 % nach 3320 h festgestellt. Durch eine Reinigung der Membranen mit verdünnter Salzsäure kann eine Regeneration auf 65 % bis 70 % des Anfangswertes erzielt werden.

In der vorliegenden Studie wird die Membran nach der 1100 h-Auslagerung in destilliertem Wasser im Ultraschallbad für 3 min gereinigt. In der anschließenden Untersuchung im REM zeigen sich Defekte in der Membranschicht (Abb. 4.66). Die gebildeten Risse

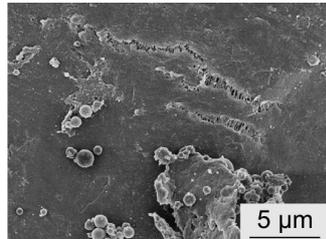


Abbildung 4.66: Risse in der Polymermembran nach 1100 h Auslagerung im Rauchgas.



Abbildung 4.67: Beschädigung der Vakuumpumpenmembran nach 1100 h Prüfstandsbetrieb.

Tabelle 4.11: Chemische Analyse und pH-Wert des Kondensat des Permeats der Polymermembran. Die Probe wurde nicht konserviert, was den Sulfitwert beeinflussen kann.

Messwert	Ergebnis
Chlorid (Cl^-)	< 1 mg/l
Fluorid (F^-)	2,4 mg/l
Nitrat (NO_3^-)	15,7 mg/l
Nitrit (NO_2^-)	0,4 mg/l
Sulfat (SO_4^{2-})	166 mg/l
Sulfit (SO_3^{2-})	< 5 mg/l
pH-Wert	4

erklären den erneuten Anstieg des Massenflusses durch die Membran nach ca. 700 h. Als mögliche Ursachen für die Schädigung kommen die Temperaturanstiege über 100 °C und der SO₂-Anteil in Frage. Reines SO₂ schädigt Polymermembranen erst bei Konzentrationen, die höher sind als im Rauchgas. Jedoch kann SO₂ in Verbindung mit Wasser je nach Säurebeständigkeit des Polymers schädlich für die Membran sein [15]. Eine chemische Analyse des Kondensats ergibt, dass es einen pH-Wert von 4 aufweist. Ein Säureangriff kommt also in Frage. Des Weiteren werden die Gehalte verschiedener Anionen bestimmt (Tab. 4.11).

Nach 1000 h wurde der Verlauf des Absolutdrucks vor der Vakuumpumpe sehr unregelmäßig. Ursache war ein Defekt der Membranen der Vakuumpumpen, die bedingt durch den dauerhaften Betrieb und den geringen Durchfluss beschädigt wurden (Abb. 4.67). Die begrenzte Beständigkeit der Membranen der Vakuumpumpen schränkt den Dauerbetrieb der Vakuumpumpen ein. Während der Langzeitmessungen ist ein regelmäßiger Austausch (ca. zweimal im Monat) der Vakuumpumpenmembran notwendig.

Auslagerungsdauer 1600 h: Zwei Polymermembranen wurden für ca. 1600 h im Rauchgas ausgelagert. Dabei wurde eine Membran, wie bei der 1100 h dauernden Auslagerung, direkt dem Rauchgas ausgesetzt. Die zweite Membran wurde durch einen HJS-Filter geschützt, welcher vor dem Probendeckel befestigt war. Die Bedingungen im Rauchgaskanal sind im Anhang in Abb. 4 aufgeführt. Wie bei den anderen Auslagerungen werden der Massenfluss durch die Membranen, die Drücke vor den Vakuumpumpen und die Temperatur im Rauchgaskanal aufgezeichnet (Abb. 4.68 und 4.71). Der Kraftwerksbetrieb war durch zahlreiche Stillstände gekennzeichnet, wodurch die Rauchgastemperatur in diesen Phasen auf über 80 °C steigt. Die roten Pfeile kennzeichnen Zeitpunkte in denen die Membranen der Vakuumpumpen getauscht werden, um den fehlerfreien Betrieb der Pumpen sicherzustellen. Im Falle der Membran mit Abdeckung versagte die Vakuumpumpe nach 720 h trotzdem einmal vor der zweiten Wartungsphase. Das ist an dem starken Anstieg des Massenflusses und des Absolutdrucks vor der Vakuumpumpe zu erkennen. Die Pumpe wurde im Folgenden bis zur Wartung abgeschaltet. Während der zweiten Wartungsphase wurde der Probenhalter ausgebaut, weshalb die Temperatur auf fast 30 °C absinkt. Der zweite Temperaturabfall nach ca. 925 h war bedingt durch eine Reparaturmaßnahme des Kraftwerksbetreibers, der in Abb. 4.68 durch ein Sternchen gekennzeichnet wird. In der Zeit von ca. 1215 h bis 1250 h kam es zu einem Ausfall der Stromversorgung des Prüfstands, weshalb in dieser Phase konstante Messwerte gezeigt sind.

Die Trockentürme vor den Vakuumpumpen wurden regelmäßig gewechselt, damit das Kieselgel regeneriert werden kann. Der Wechsel des Turms führt zu einem kurzzeitigen Anstieg des Absolutdrucks vor der Vakuumpumpe. Gleichzeitig bricht der Massenfluss ein. Es folgt ein erneuter Anstieg des Massenflusses, wenn der Bereich des Prüfstands zwischen der Gastrennmembran und der Vakuumpumpe erneut evakuiert wird. Um den zeitlichen Verlauf der Massenflüsse besser erkennbar zu machen, werden in den Abb. 4.69 und Abb. 4.71 die Messwerte nicht gezeigt, welche durch Stillstände, Wartungen und Trockenturmwechsel beeinflusst sind.

Der Massenfluss durch die dem Rauchgas direkt ausgesetzte Membran nimmt innerhalb der ersten 1000 h kontinuierlich ab. Die Temperaturabhängigkeit der Permeation durch die Polymermembran ist sehr gut während der Reparaturmaßnahme zu erkennen. In dieser Zeit sinkt die Temperatur auf fast 30°C. Da die Permeation durch eine Polymermembran mit der Temperatur abnimmt, nimmt auch der Massenfluss durch die Membran ab. Auch die Schwankungen der Temperatur, bedingt durch den Tag- und Nachtzyklus des Kraftwerks, sind besonders gut im Zeitabschnitt zwischen 133 h bis 261 h zu sehen. Nach 1000 h ist eine abrupte Abnahme des Massenflusses durch die Membran zu erkennen, die sich nicht durch die Ausbildung des Filterkuchens auf der Membran erklären lässt. Ab ca. 1280 h steigt der Massenfluss durch die Membran wieder an, was für eine Schädigung der Membran spricht.

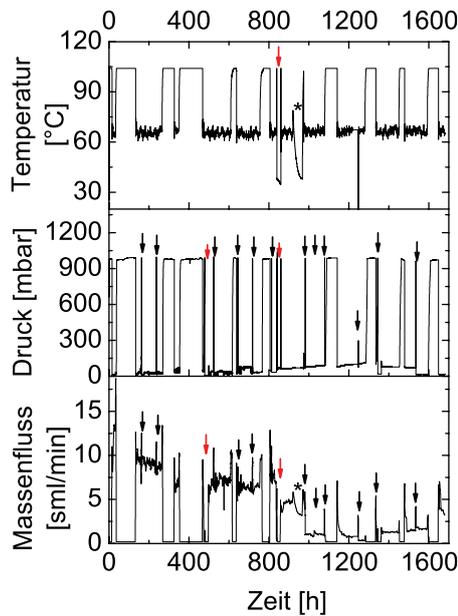


Abbildung 4.68: Messdaten einer Polymermembran bei der Auslagerung für 1600 h, währenddessen es zu zahlreichen Stillständen kommt. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die Wechsel der Trockentürme und die roten Pfeile Wartungsphasen. Das Sternchen kennzeichnet eine Reparaturmaßnahme des Kraftwerkbetreibers.

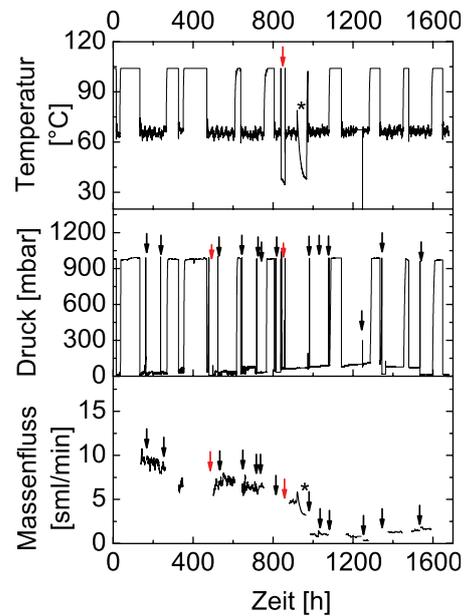


Abbildung 4.69: Die Messdaten des Massenflusses, welche durch die Stillstände, Trockenturmwechsel und Wartungen beeinflusst sind, sind entfernt worden, um die zeitliche Entwicklung der Werte besser erkennbar zu machen.

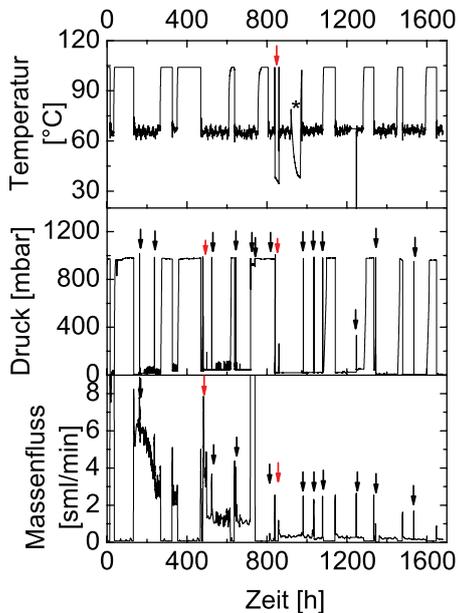


Abbildung 4.70: Messdaten der Polymermembran, welche durch einen HJS-Filter vor der Flugasche und dem Gips geschützt ist.

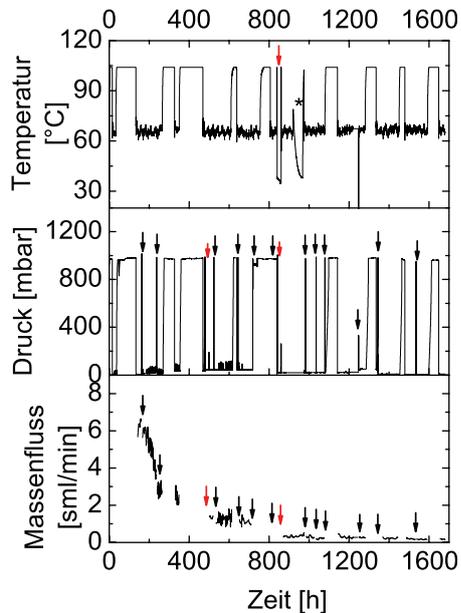


Abbildung 4.71: Die Messwerte des Massenflusses, auf die sich Stillstände, Trockenturmwechsel und Wartungen ausgewirkt haben, sind entfernt.

Der Massenfluss durch die Polymermembran, welche durch den HJS-Filter geschützt ist, liegt bei Beginn der Auslagerung bei ca. 6 sml/min. Im Vergleich dazu liegt der Massenfluss durch die ungeschützte Membran bei 10 sml/min. Dieser Unterschied lässt sich durch den Einfluss des Filters erklären. Der Filter stellt einen Strömungswiderstand dar, wodurch sich die Druckdifferenz über die Membran verringert. Des Weiteren kann sich in dem Hohlraum zwischen Filter und Membran eine Konzentrationspolarisierung ausbilden, da sich die weniger permeablen Gaskomponenten vor der Membran anreichern.

Im Vergleich zur ungeschützten Membran ist der Massenfluss nicht nur geringer, sondern nimmt auch noch schneller ab. Auch dieser Effekt lässt sich in gleicher Weise begründen. Durch den Filterkuchen, der sich während des Betriebs auf dem HJS-Filter ausbildet, verstärkt sich der Strömungswiderstand durch den Filter noch mehr, was die Konzentrationspolarisierung vor der Membran weiter verstärkt.

Der Massenfluss nimmt bis zum Ende der Auslagerung kontinuierlich ab. Das bedeutet aber nicht zwangsläufig, dass die Membran nicht durch die Auslagerungsbedingungen beschädigt wird, was zu einem Anstieg des Massenflusses durch die Membran führen würde. Der Massenfluss wird durch den Filterkuchen auf dem HJS-Filter stark beein-

trächtig, wodurch ein Anstieg der Permeation durch die Membran verdeckt werden kann. Die Gaszusammensetzung des Rauchgases und des Permeats der Polymermembranen wird nach 10 Tagen und nach 30 Tagen bestimmt. Aufgrund der zahlreichen Stillstände waren weitere Analysen nicht möglich, da der Prüfstand nach Stillständen und Austausch der Trockentürme gespült werden muss, um eine korrekte Gaszusammensetzung zu erhalten. Die Spüldauer war aber aufgrund des geringen Massenflusses zu lang bevor es zu einem erneuten Stillstand des Kraftwerks kam.

Bei der Gasanalyse werden die Hauptkomponenten O_2 , CO_2 und N_2 bestimmt. Diese Komponenten ergeben zusammen nicht 100 %. Da der Wassergehalt der Gasproben durch das Kieselgel nicht vollständig entfernt wird, wird der Rest als Wasser angenommen. Da eine exakte Analyse des Wassergehalts mit der bestehenden Messanordnung nicht möglich ist, wird zur besseren Interpretation der Messergebnisse die Gaszusammensetzung auf trockene Gase normiert. Weiterhin werden schwefelhaltigen Komponenten (H_2S , COS , Merkaptane und SO_2) bestimmt.

Die Gasanalyse nach 10 Tagen Auslagerung ergibt, dass sich der CO_2 -Gehalt im trockenen Gas von 12 Vol.-% im Rauchgas auf 40 Vol.-% im Permeat der Polymermembran ohne Filter angereichert hat. Das Permeat der Polymermembran mit dem HJS-Filter hat mit 37 Vol.-% einen etwas geringeren CO_2 -Gehalt. Der geringere CO_2 -Gehalt kann in diesem Fall durch die Konzentrationspolarisierung vor der Membran erklärt werden.

In der Rauchgasprobe sind keine schwefelhaltigen Komponenten nachweisbar, während das Permeat der Polymermembran Schwefelkomponenten enthält. Als Ursache wird die deutlich unterschiedliche Dauer der Probenentnahme und Schwankungen im Verbrennungsprozess des Kraftwerks angenommen. Die Rauchgasprobe wird innerhalb einer Minute entnommen, während hingegen die Probenentnahme des Permeats der Polymermembran mehrere Stunden dauert und der Schwefelgehalt des Rauchgases stark schwankt (Anhang Abb. 4). Diese Abweichung ist daher nicht ungewöhnlich.

Nach insgesamt 30 Tagen Auslagerungsdauer wurde die zweite Gasanalyse durchgeführt. Der Massenfluss durch die Polymermembran mit dem HJS-Filter war für eine ausreichende Spülung des Versuchsaufbaus zu gering. Es wurden daher nur eine Rauchgasprobe und das Permeat der zweiten Polymermembran entnommen. Auch hier wird die Gaszusammensetzung auf eine trockene Gaszusammensetzung umgerechnet. Der CO_2 -Gehalt des Rauchgases lag bei 12 Vol.-%. Im Permeat hatte sich der Gehalt auf 41 Vol.-% angereichert. Die CO_2/N_2 -Selektivität hat sich also im Vergleich zu der Analyse vor 20 Tagen nicht verschlechtert.

Interessant ist, dass der CO_2 -Gehalt im Permeat in allen Fällen deutlich geringer ist als bei der Kurzzeitauslagerung von 24 h. Eine mögliche Ursache ist, dass die Polymermembran nach 10 Tagen leicht beschädigt ist und deshalb eine nicht mehr so hohe Selektivität zeigt wie bei der Kurzzeitauslagerung. Als eine weitere Möglichkeit kommt der Trockenturm vor den Vakuumpumpen in Frage. Bei der Kurzzeitauslagerung ist dieser Trockenturm nicht verwendet worden. Das Kieselgel in den Trockentürmen kann neben Wasserdampf auch CO_2 adsorbieren. Dadurch könnte der CO_2 -Gehalt verringert worden sein.

Die Membranen werden nach der 1600 h-Auslagerung für eine Stunde im Ultraschallbad in destilliertem Wasser gereinigt. Eine nicht ausgelagerte Membran wird als Referenz der

gleichen Reinigungsprozedur unterzogen. Danach wird die Permeation von CO₂ und N₂ durch die Membranen bei 30 °C bei GKSS gemessen und daraus die CO₂/N₂-Selektivität bestimmt (Tab. 4.14).

Tabelle 4.12: Zusammensetzung des Rauchgases und des Permeats der Polymermembranen nach 10 Tagen.

Probe	Hauptkomponenten [Vol.-%]				Weitere Komponenten [mg/m ³]			
	O ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O	H ₂ S	COS	Merkaptane	SO ₂
Rauchgas	6	11	78	Rest	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Rauchgas (trocken)	6	12	82					
Permeat der Polymermembran (ohne Filter)	7	37	49	Rest	n. n.	n. n.	22,9	16
Permeat der Polymermembran (ohne Filter, trocken)	8	40	53					
Permeat der Polymermembran (mit Filter)	8	34	50	Rest	n. n.	n. n.	24,1	31,8
Permeat der Polymermembran (mit Filter, trocken)	9	37	54					

Die Ultraschallreinigung der Membranen schädigt sie nicht, wie an der unverändert hohen CO₂/N₂-Selektivität von 39,4 zu erkennen ist. Durch die Auslagerung im Kraftwerk kommt es zu einer deutlichen Verschlechterung der Membraneigenschaften. Ist die Membran dem Rauchgas ungeschützt ausgesetzt, ist auch nach dem Reinigungsprozess so gut wie kein Massenfluss durch die Membran nachweisbar. Ursache ist die auf der Membranoberfläche anhaftende Flugasche, die nicht durch den Reinigungsprozess entfernt werden kann. Die ausgelagerten Membranen zeigen keine selektiven Eigenschaften mehr. Offensichtlich kommt es zu einer irreversiblen Schädigung, die über eine Belegung mit Aschepartikeln hinausgeht. Dies gilt sowohl für die Auslagerung über 1100 h als auch für die Auslagerung über 1600 h. Besonders die Stillstände des Kraftwerks mit Temperaturen von über 100 °C als auch SO₂-Gehalt des Rauchgases in Verbindung mit dem Wasserdampf scheint für diese Membranen kritisch zu sein. Zur genauen Klärung der ablaufenden Schädigungsmechanismen sind aber weiterführende Versuche notwendig.

Tabelle 4.13: Zusammensetzung des Rauchgases und des Permeats der Polymermembran ohne Abdeckung nach 30 Tagen.

Probe	Hauptkomponenten [Vol.-%]				Weitere Komponenten [mg/m ³]			
	O ₂	CO ₂	N ₂	H ₂ O	H ₂ S	COS	Merkaptane	SO ₂
Rauchgas	6	11	77	Rest	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Rauchgas (trocken)	6	12	82					
Permeat der Polymermembran (ohne Filter)	8	39	48	Rest	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Permeat der Polymermembran (ohne Filter, trocken)	8	41	51					

Tabelle 4.14: Permeationsergebnisse nach der Reinigung im Ultraschallbad (Membran 1: 1600 h Auslagerung, ohne Schutz; Membran 2: 1600 h Auslagerung, geschützt durch HJS-Filter)

Membran	Permeation [m ³ m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹]		CO ₂ /N ₂ -Selektivität [-]
	CO ₂	N ₂	
Neu	3,94	0,1	39,4
Membran 1	0,056	0,06	0,9
Membran 2	2,78	3,11	0,9

KAPITEL 5

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen der Einführung von CCS-Technologien in fossil befeuerten Kraftwerken ist die Abtrennung von CO_2 mittels Membrantechnologie eine aussichtsreiche Alternative zur CO_2 -Wäsche. Die vorliegende Arbeit behandelt zwei Hauptaspekte. Zum einen werden stahlgestützte Substrate für mikroporöse Membranen entwickelt. Dazu wird ein gradiertes Aufbau der Membran gewählt, d. h. die Trägerstruktur besteht aus einem Substrat, auf das Zwischenschichten mit abnehmender Porengröße und Schichtdicke aufgebracht werden. Der gradierte Aufbau führt zu einer verbesserten Durchströmbarkeit der Trägerstruktur. Die Substrate und Zwischenschichten müssen eine ausreichende Oberflächenqualität aufweisen, um eine defektarme Sol-Gel-Beschichtung zu ermöglichen. Parallel und in enger Abstimmung zu dieser Arbeit wurde am Institut in der Doktorarbeit von F. HAULER die Sol-Gel-Beschichtung der stahlgestützten Substrate entwickelt.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit ist die Auslagerung von stahlgestützten Substraten, mikroporösen keramischen Membranen und Polymermembranen zur CO_2 -Abtrennung erstmalig unter realen Rauchgasbedingungen im Kraftwerk. Diese Untersuchungen sind eine wichtige Grundlage für die Entwicklung von Gastrennmembranen, da über die Beständigkeit von Substratmaterialien und Membranmaterialien unter Anwendungsbedingungen bisher sehr wenig bekannt ist. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse der beiden Arbeitsschwerpunkte zusammengefasst und die daraus abgeleiteten Fragestellungen für mögliche Folgearbeiten erläutert.

Arbeitsschwerpunkt 1: Entwicklung und Charakterisierung des stahlgestützten Substrats

Auf kommerziellen porösen Stahlsubstraten werden Zwischenschichten mittels Nasspulverspritzen aufgebracht. Für die Zwischenschichten werden die Werkstoffkombinationen 1.4404 und TiO_2 bzw. 1.4845 und 8YSZ gewählt. Grundlage für die erste Werkstoffkombination ist die am Institut durchgeführte Dissertation von L. ZHAO, in der eine stahlgestützte TiO_2 -Membran für die Flüssigfiltration entwickelt wurde. Es zeigt sich, dass eine nach diesem Stand der Technik hergestellte Membran nicht den Anforderungen ei-

ner Trägerstruktur für Gastrennmembranen gerecht wird. Die Herstellung von Zwischenschichten für Gastrennmembranen ist diffiziler, da geringste Defekte in den Zwischenschichten die Membraneigenschaften erheblich verschlechtern können. Weiterhin wird für die keramische Zwischenschicht 8YSZ als alternativer Werkstoff eingeführt, der eine höhere hydrothermale Stabilität als TiO_2 erwarten lässt. Über eine gezielte Anpassung der Viskosität der 8YSZ-Suspension und eine mechanische Nachbehandlung der porösen Stahlzwischen-schicht, kann die Oberflächenqualität signifikant verbessert werden. Gleichzeitig werden die Grenzen des Nasspulverspritzprozesses deutlich. Es bilden sich Sprühagglomerate aufgrund der schnelleren Verringerung des Lösungsmittelgehalts vor allem in kleineren Suspensionstropfen und Verwirbelungen beim Sprühprozess, die das Auftreffen dieser Suspensionstropfen verzögern. Werden diese auf der Probenoberfläche abgelagert, ist eine fehlerfreie Durchführung der nachfolgenden Sol-Gel-Beschichtung nicht mehr zuverlässig gewährleistet. Als alternatives Verfahren zum Aufbringen der keramischen Zwischenschicht bietet sich die Tauchbeschichtung an, welche parallel am Institut in zwei Industrieprojekten mit HJS Fahrzeugtechnik GmbH & Co KG und atech innovations GmbH bzw. mit PLANSEE SE entwickelt wurde. Dieses Verfahren kann im Reinraum durchgeführt werden und ist nach heutigem Kenntnisstand zuverlässiger als das Nasspulverspritzen.

Die Schichthaftung der keramischen Zwischenschichten auf den porösen Stahlschichten wird durch zwei Faktoren beeinflusst. Zum einen wird zwischen der 1.4404- und der TiO_2 -Schicht Interdiffusion mittels EDX-Analyse nachgewiesen. Zum anderen dringt die keramische Zwischenschicht in die poröse Stahlzwischen-schicht ein, was zu einer Verzahnung der Schichten führt.

Der gradierte Aufbau des stahlgestützten Substrats führt erwartungsgemäß zu einer besseren Durchströmbarkeit im Vergleich zu vollkeramischen Substraten. Bei hoch permeablen Gastrennmembranen ist dies von Vorteil, da so die Permeation nicht mehr durch das Substrat vermindert wird.

Die mechanischen Eigenschaften der stahlgestützten Trägerstruktur werden durch Biegeversuche charakterisiert und der Elastizitätsmodul und die Dehngrenze bestimmt. Es zeigt sich, dass die mechanischen Eigenschaften im Wesentlichen durch das Substrat und nicht durch die Zwischenschichten bestimmt werden.

Die Beschichtung von nasspulvergespritzten und tauchbeschichteten Substraten mit dem Sol-Gel-Verfahren des australischen Projektpartners werden an der University of Queensland untersucht. Dabei zeigt sich, dass das chloridionenhaltige Böhmit-Sol für die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht korrosiv auf die Stahlzwischen-schicht wirkt. Die kobalthaltige SiO_2 -Gastrennmembran wird daher direkt auf das Substrat aufgebracht. Es lassen sich mit nasspulvergespritzten Substraten H_2/CO_2 -Selektivitäten knapp oberhalb der Knudsen-selektivität erzielen. Mit tauchbeschichteten Substraten lassen sich Werte von bis zu 9,4 erreichen. Im Vergleich dazu zeigen sich bei dem chloridfreien Böhmit-Sol des IEF-1 keine auffälligen Korrosionserscheinungen. Im Rahmen der Doktorarbeit von F. HAULER werden auf tauchbeschichteten metallischen Substraten mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht mit SiO_2 -basierten Membranen H_2/CO_2 -Selektivitäten bis 50 erzielt.

Ausblick: Bisher werden Pulver und Substrate aus den Stahllegierungen 1.4404, 1.4845 und 1.4841 wegen ihrer guten kommerziellen Verfügbarkeit verwendet. Bei den Beschichtungen mit dem chloridionenhaltigen Böhmit-Sol und bei den Auslagerungen im Kraftwerk zeigt sich, dass ein nasschemischer Korrosionsangriff an diesen Materialien auftreten kann. Um die Beständigkeit von Stählen gegenüber Lochfraß- und Spaltkorrosion zu erhöhen, werden in der Praxis Legierungen mit höheren Molybdänanteilen eingesetzt. Mögliche Legierungen sind z. B. 1.4529 oder 1.4562, die einen Molybdängehalt von 6 Gew.-% bis 7 Gew.-% aufweisen und auch in Rauchgasentschwefelungsanlagen eingesetzt werden. Diese oder vergleichbare Legierungen sollten auf ihre Eignung als Substrat- und Zwischenschichtmaterial untersucht werden.

Des Weiteren tritt der Korrosionsangriff besonders in der Stahlzwischen-schicht auf, die aus feinen Ausgangspulvern hergestellt wird. Die hohe spezifische Oberfläche im Vergleich zum Substrat sowie vermutlich auch die hohe Kapillarität des feinen Porennetzwerks, die das Risiko der Spaltkorrosion erhöht, setzen also die Korrosionsbeständigkeit herab. Für eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit kann es daher vorteilhaft sein, auf die Stahlzwischen-schicht zu verzichten. Bei der parallel am Institut entwickelten Tauchbeschichtung werden erste tubulare Substrate erfolgreich direkt mit einer 8YSZ-Schicht beschichtet. Um eine starke Infiltration des Substrats zu vermeiden, wird ein gröberes Ausgangspulver verwendet, sowie die Suspension durch eine gezielte Erhöhung der Viskosität angepasst. Für die Wahl des Werkstoffs für die Zwischenschicht wird aber auch entscheidend sein, welches Material sich für die keramische Gastrennmembran durchsetzt. Der Einsatz artgleicher Werkstoffe für die Zwischenschichten und Gastrennmembranen vermeidet eine Abplatzung der Schichten durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten. Ein Vorteil von Polymermembranen gegenüber den keramischen Membranen ist die Möglichkeit einer zusätzlichen PDMS-Schicht, die kleinere Defekte in der Polymermembran ausgleichen kann. Bei keramischen Gastrennmembranen wird bisher auf eine zusätzliche Beschichtung verzichtet, die die Empfindlichkeit der Membran gegenüber kleineren Defekten vermindert. Eine Möglichkeit ist hier die PDMS-Schicht auf die keramische Membran aufzubringen. Damit verliert aber die keramische Membran den Vorteil der höheren Temperaturstabilität gegenüber der Polymermembran. Eine Alternative für höhere Anwendungstemperaturen wäre der Einsatz eines anorganischen Materials mit hoher Gaspermeabilität, das unmittelbar auf die eigentliche Gastrennmembran aufgesintert wird.

Arbeitsschwerpunkt 2: In-Situ Membrantests unter Rauchgasdekarbonisierungsbedingungen

In der Arbeit wird erfolgreich ein Prüfstand im EnBW Rheinshafendampfkraftwerk RDK 7 aufgebaut und mit Keramik- und Polymermembranen im direkten Kontakt mit dem Rauchgas betrieben. In mehreren Iterationen wird der Prüfstand weiter optimiert und automatisiert, so dass Langzeitmessungen bis max. 1600 h mit kontinuierlicher Datenaufnahme möglich sind. Herausforderungen für die Auslegung des Prüfstands sind der Wasser-

dampfgehalt des Permeats, der vergleichsweise geringe Massenfluss durch die Membranen, die hohe Umgebungstemperatur von 40°C und Vibrationen am Standort des Prüfstands. Da das Kraftwerk in der Regel nicht kontinuierlich betrieben wird, wird der Messbetrieb während der Auslagerung häufiger unterbrochen. In diesen Phasen wird vom Kraftwerksbetreiber über 100°C heiße Luft in den Rauchgaskanal eingeleitet, um Kondensation vorzubeugen, die zu Korrosion der Rauchgasleitung führen kann.

Durch die Bildung eines Filterkuchens auf den Gastrennmembranen kommt es zu einer Reduktion des Massenflusses durch die Membranen. Analysen der Zusammensetzung der Ablagerungen zeigen, dass sie hauptsächlich aus Gips und Flugasche bestehen. Um den Filterkuchen von den Membranen zu entfernen, werden sie im Ultraschallbad gereinigt. Bei Polymermembranen ist nach dem Reinigungsprozess keine eindeutige Schädigung ersichtlich, jedoch verbleibt eine Monolage von Aschepartikeln auf der Membranoberfläche, die offensichtlich an der weichen Polymermembran anhaftet. Keramische Sol-Gel-Schichten können nahezu rückstandsfrei gereinigt werden, sie neigen jedoch bei der Ultraschallbehandlung zum Abplatzen. Mit dem gegenwärtigen Entwicklungsstand ist der Nachweis der Gastrennung mit den keramischen Membranen im Kraftwerk nur bedingt möglich, da sie in erster Linie für H₂-Moleküle permeabel sind. Zudem wird die Beurteilung der Gastrenneigenschaften durch vereinzelte Defekte in der Membran beeinträchtigt. Die Auslagerung der metallgestützten Keramikmembranen zeigt, dass die verwendeten Stahlzwischen-schichten unter realen Rauchgasbedingungen korrodieren.

Bei Polymermembranen kann eine CO₂Anreicherung auf 40 Vol-% bis 57 Vol-% nachgewiesen werden. Höhere CO₂-Gehalte auf der Permeatseite könnten durch eine Abkühlung des Rauchgases oder in mehrstufigen Membranprozessen erreicht werden. Die Polymermembranen sind nach der Auslagerung irreversibel beschädigt und weisen keine CO₂/N₂-Selektivität mehr auf. Als mögliche Ursachen für die Schädigung kommen der Temperaturanstieg auf über 100°C und der SO₂-Anteil des Rauchgases in Verbindung mit Wasserdampf in Frage.

Ausblick: Bisher werden keramische Membranen im Rauchgas ausgelagert, deren Trenneigenschaften eher für die Brenngasdekarbonisierung geeignet sind. Die Untersuchungen geben jedoch grundsätzlich Aufschluss über die Beständigkeit der Membran- und Substratwerkstoffe in Kontakt mit dem Rauchgas. Durch mikroporöse keramische Membranen kann auch H₂O permeieren, da der kinetische Durchmesser vergleichbar mit H₂ ist, was den beobachteten Korrosionsangriff am Stahlsubstrat erklären kann. Die Ergebnisse sind aber auch für die am Institut geplante weitere Entwicklung der keramischen Gastrennmembran von Bedeutung. Alle in der Literatur beschriebenen mikroporösen keramischen Gastrennmembranen, die für die CO₂/N₂-Trennung geeignet sind, basieren auf SiO₂. In der Literatur wird eine Modifikation von SiO₂ mit Amingruppen (-NH₂) beschrieben, die zu CO₂/N₂-Selektivitäten zwischen 100 bis 200 bei 22°C führt. Ein ähnlicher Arbeitsansatz wird in den am Institut geplanten Folgearbeiten aufgegriffen.

Polymermembranen sollten ohne die schädlichen Temperaturanstiege über 100°C getestet werden. Nicht alle Steinkohlekraftwerke setzen hinter der Rauchgasentschwefelungsanla-

ge eine Temperaturerhöhung zur Korrosionsvorbeugung ein. Eine Temperaturstabilität oberhalb von 100°C ist daher keine zwingende Anforderung an Polymermembranen. Es ist denkbar, dass die Polymermembranen ohne die Temperaturbelastung über 100°C eine verbesserte Langzeitstabilität zeigen. Daher sind weitere Auslagerungen in Niederaußem bei RWE geplant, wo diese Bedingungen grundsätzlich erfüllt sind.

Der Prüfstand bietet weitere Optimierungsmöglichkeiten. Bisher wird das Rauchgas und das Permeat durch Kieselgel entwässert. Um vorzubeugen, dass Kieselgel die CO₂-Konzentration im Rauchgas und im Permeat durch Adsorption in geringem Maße vermindert, könnten die Gase durch Kühlung entwässert werden.

Bislang wird für den Absolutdruck im Rauchgaskanal ein Wert von 1050 mbar angenommen. Der derzeitige Zugang zum Rauchgaskanal (Flansch mit 50 mm Durchmesser) bietet, aufgrund der geringen Abmessungen, nicht die Möglichkeit einer Druckmessung. Ein anderer Zugang zum Rauchgaskanal ist bei EnBW derzeit nicht gegeben. Die Druckdifferenz über die Membran ist aber ein wichtiger Parameter und ihre Kenntnis für exakte Simulationen notwendig. Daher sollte diese Möglichkeit bei zukünftigen Auslagerungen geschaffen werden.

Bis dato werden die Membranen senkrecht zur Membranoberfläche vom Rauchgas angeströmt („Dead-End-Filtration“). Bei einer parallelen Anströmung („Cross-Flow-Filtration“) wird sich der Filterkuchen aus Flugasche und Gips nur in einem geringeren Maße ausbilden, wodurch die Abnahme der Gaspermeation durch die Membranen vermindert wird.

Um die Ausbildung des Filterkuchens vollständig zu vermeiden, ist eine Filterung des Rauchgases vor den Membranen anzustreben. Die Aufbereitung des Rauchgases für die Membranen ist ein wichtiger Aspekt, um Membranen unter diesen Bedingungen einzusetzen. Eine zusätzliche Aufbereitung des Rauchgases bedeutet natürlich auch einen zusätzlichen Energieaufwand, der bei Berechnung des Wirkungsgradverlusts des Kraftwerks durch die Membrantechnologien berücksichtigt werden muss.

Die getesteten Membranen haben bisher einen Durchmesser von 32 mm. Die Fläche der Membranen sollte im nächsten Schritt vergrößert werden. Dazu bieten sich Membranmodule mit mehreren Quadratmetern Fläche an, die zumindest für Polymermembranen bereits kommerziell erhältlich sind.

Auch die Auslagerungsdauer sollte von 1600 h noch weiter verlängert werden, um eine Langzeitstabilität der Membranen sicherzustellen.

Insgesamt ist sowohl im Bereich der Membranentwicklung als auch bei den Untersuchungen unter Anwendungsbedingungen großer Forschungsbedarf gegeben. Im Rahmen des in der Antragsphase befindlichen Anschlussprojekts „METPORE II“ werden die im Augenblick formulierten Fragestellungen angegangen. Des Weiteren sind im Rahmen dieses Projekts Auslagerungen im braunkohlebefeierten RWE-Kraftwerk Niederaußem geplant, aus denen sich die wesentlichen Unterschiede im Anforderungsprofil für die Membranen in braun- und steinkohlebefeierten Kraftwerken erarbeiten lassen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Zahoransky. *Energietechnik: Systeme zur Energieumwandlung. Kompaktwissen für Studium und Beruf*. Vieweg Verlag, 2007.
- [2] N. Oreskes. *Beyond the ivory tower - The scientific consensus on climate change*. *Science* **306**, 1686–1686 (2004).
- [3] J. F. B Mitchell. *The „greenhouse “effect and climate change*. *Reviews of Geophysics* **27**, 115–139 (1989).
- [4] D. A. Lashof, D. R. Ahuja. *Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming*. *Nature* **344**, 529–531 (1990).
- [5] D. Aaron, C. Tsouris. *Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review*. *Separation Science and Technology* **40**, 321 – 348 (2005).
- [6] C. Hendriks. *Carbon dioxide removal from coal fired power plants*. Kluwer Academic Publisher, 1994.
- [7] G. Göttlicher. *Entwicklungsmöglichkeiten der CO₂-Rückhaltung in Kraftwerken aus thermodynamischer Sicht*. *Chemie Ingenieur Technik* **78**, 407–415 (2006).
- [8] R. Bounaceur, N. Lape, D. Roizard, C. Vallieres, E. Favre. *Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: A parametric study*. *Energy* **31**, 2556–2570 (2006).
- [9] E. Favre. *Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption?* *Journal of Membrane Science* **294**, 50–59 (2007).
- [10] R. Mallada, M. Menéndez. *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization and Applications*. Elsevier, 2008.
- [11] G. Schulz, H. Michele, U. Werner. *Gas-Trennung mit Membranen*. *Chemie Ingenieur Technik* **54**, 351–362 (1982).

- [12] T. Melin, Rautenbach. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer, 2007.
- [13] F. Hauler. *Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Sol-Gel-Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2010.
- [14] H. Sijbesma, K. Nymeijer, R. van Marwijk, R. Heijboer, J. Potreck, M. Wessling. *Flue gas dehydration using polymer membranes*. *Journal of Membrane Science* **313**, 263–276 (2008).
- [15] C. A. Scholes, S. E. Kentish, G. W. Stevens. *The effect of condensable minor components on the gas separation performance of polymeric membranes for carbon dioxide capture*. *Energy Procedia* **1**, 311–317 (2009).
- [16] T. R. Karl, K. E. Trenberth. *Modern Global Climate Change*. *Science* **302**, 1719–1723 (2003).
- [17] R. E. Dickinson, R. J. Cicerone. *Future Global Warming from Atmospheric Trace Gases*. *Nature* **319**, 109–115 (1986).
- [18] T. F. Wall. *Combustion processes for carbon capture*. *Proceedings of the Combustion Institute* **31**, 31 – 47 (2007).
- [19] H. J. Herzog. *What future for carbon capture and sequestration?* *Environmental Science & Technology* **35**, 148a–153a (2001).
- [20] *GESTIS-Stoffdatenbank des BGIA: Kohlenstoffdioxid-physikalisch chemische Eigenschaften*. Website. <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0> (abgerufen am 27.11.2009).
- [21] S. I. Plasynski, J. T. Litynski, H. G. McIlvried, R. D. Srivastava. *Progress and New Developments in Carbon Capture and Storage*. *Critical Reviews in Plant Sciences* **28**, 123–138 (2009).
- [22] *Sleipner Vest*. Website. <http://www.statoil.com/en/TechnologyInnovation/ProtectingTheEnvironment/CarboncaptureAndStorage/Pages/CarbonDioxideInjectionSleipnerVest.aspx> (abgerufen am 01.01.2010).
- [23] F. Ossing. *Beginn der unterirdischen CO₂-Speicherung in Ketzin*. Website. <http://www.innovations-report.de/html/berichte/geowissenschaften/bericht-113426.html> (abgerufen am 25.02.2010).
- [24] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R. D. Srivastava. *Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2**, 9–20 (2008).

-
- [25] K. Strauß. *Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. Springer-Verlag, 2006.
- [26] H.-G. Heitmann. *Chemie und Korrosion in Kraftwerken*. Vulkan-Verlag GmbH, 2000.
- [27] G. H. Wagner. *Rauchgasentschwefelung - eine Herausforderung an die Werkstofftechnik*. Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion **40**, 703–715 (1989).
- [28] R. Pruscek, G. Oeljeklaus, V. Brand, G. Haupt, G. Zimmermann, J. S. Ribberink. *Combined cycle power plant with integrated coal gasification, CO shift and CO₂ washing*. Energy Conversion and Management **36**, 797 – 800 (1995).
- [29] *Precombustion capture*. Website. <http://www.vattenfall.com/en/ccs/precombustion.htm> (abgerufen am 26.02.2010).
- [30] L. I. Eide, D. W. Bailey. *Precombustion decarbonisation processes*. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**, 475–484 (2005).
- [31] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer. *Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, 2005. IPCC Special Reports.
- [32] J. Davison. *Performance and costs of power plants with capture and storage of CO₂*. Energy **32**, 1163 – 1176 (2007).
- [33] C. Descamps, C. Bouallou, M. Kanniche. *Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) power plant including CO₂ removal*. Energy **33**, 874 – 881 (2008).
- [34] K. Strauß. *Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen*. Springer-Verlag, 2009.
- [35] C. Ekström, A. Carvani, S.-O. Ericson, A. Hinderson, M. Westermark. *Technology and cost options for capture and disposal of carbon dioxide from fossil fuel based energy production. A system study*. In *Greenhouse Gas Control Technologies*, S. 47–52 1999.
- [36] D. Shaw. *Cansolv CO₂ capture: The value of integration*. Energy Procedia **1**, 237 – 246 (2009).
- [37] C. Higman, M. van der Burgt. *Gasification*. Gulf Professional Publishing, 2008.
- [38] H. Audus. *Greenhouse gas mitigation technology: An overview of the CO₂ capture and sequestration studies and further activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme*. Energy **22**, 217–221 (1997).
- [39] A. K. Datta, P. K. Sen. *Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas*. Journal of Membrane Science **283**, 291–300 (2006).

- [40] M. T. Ho, G. Allinson, D. E. Wiley. *Comparison of CO₂ separation options for geo-sequestration: are membranes competitive?* Desalination **192**, 288–295 (2006).
- [41] J. P. van der Sluijs, C. A. Hendriks, K. Blok. *Feasibility of polymer membranes for carbon dioxide recovery from flue gases.* Energy Conversion & Management **33**, 429–436 (1992).
- [42] M. C. Trachtenberg, R. M. Cowan, D. A. Smith, D. A. Horazak, M. D. Jensen, J. D. Laumb, A. P. Vucelic, H. Chen, L. Wang, X. Wu. *Membrane-based, enzyme-facilitated, efficient carbon dioxide capture.* Energy Procedia **1**, 353–360 (2009).
- [43] *Das RWE-Algenprojekt.* Website. <http://www.rwe.com/web/cms/de/213188/rwe-power-ag/klimaschutz/innovationszentrum-kohle/algenprojekt/> (abgerufen am 28.02.2010).
- [44] T. Graham. *Notice of the singular inflation of a bladder.* Journal of Membrane Science **100**, 9 – 9 (1995). The early history of membrane science selected papers celebrating vol. 100.
- [45] J. K. Mitchell. *On the penetrativeness of fluids.* Journal of Membrane Science **100**, 11 – 16 (1995). The early history of membrane science selected papers celebrating vol. 100.
- [46] T. Graham. *On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa Part I.-Action of a septum of caoutchouc.* Journal of Membrane Science **100**, 27 – 31 (1995). The early history of membrane science selected papers celebrating vol. 100.
- [47] R. Kollert. *Die Politik der latenten Proliferation : militrische Nutzung „friedlicher“Kerntechnik in Westeuropa.* DUV, 1994.
- [48] R. Baker. *Future directions of membrane gas-separation technology.* Membrane Technology **2001**, 5–10 (2001).
- [49] W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu. *Terminology for membranes and membrane processes.* Pure and Applied Chemistry **68**, 1479–1489 (1996).
- [50] A. J. Burggraaf, L. Cot. *Fundamentals of inorganic membrane science and technology.* Elsevier, 1996.
- [51] S. Ripperger. *Mikrofiltration mit Membranen: Grundlagen, Verfahren, Anwendungen.* VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1992.
- [52] S. P. Nunes, K. V. Peinemann. *Membrane Technology in the Chemical Industry.* WILEY-VCH, 2006.
- [53] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J.D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger. *Recommendations for the characterization of porous solids.* Pure and Applied Chemistry **66**, 1739–1758 (1994).

-
- [54] P. Pandey, R. S. Chauhan. *Membranes for gas separation*. Progress in Polymer Science **26**, 853–893 (2001).
- [55] D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. John Wiley & Sons, Inc., 1974.
- [56] L. Pauling. *Die Natur der chemischen Bindung*. Weinheim: Verlag Chemie, 1968.
- [57] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird. *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley & Sons, Inc., 1967.
- [58] R. M. de Vos, H. Verweij. *Improved performance of silica membranes for gas separation*. Journal of Membrane Science **143**, 37–51 (1998).
- [59] J. D. Way, D. L. Roberts. *Hollow Fiber Inorganic Membranes for Gas Separations*. Separation science and technology **27**, 29–41 (1992).
- [60] J. C. Poshusta, V. A. Tuan, E. A. Pape, R. D. Noble, J. L. Falconer. *Separation of light gas mixtures using SAPO-34 membranes*. AIChE Journal **46**, 779–789 (2000).
- [61] W. J. Koros, G. K. Fleming. *Membrane-based gas separation*. Journal of Membrane Science **83**, 1–80 (1993).
- [62] R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland. *High-temperature membranes in power generation with CO₂*. Chemical Engineering and Processing **43**, 1129–1158 (2004).
- [63] H. Brüschke, T. Melin *Fluidverfahrenstechnik*, Kap. Membrantechnik, Kap. Membrantechnik, (2008).
- [64] C. J. Brinker, G. E. Scherer. *Sol-Gel Science*. Academic Press, Inc., 1990.
- [65] K. Kusakabe, S. Sakamoto, T. Saie, S. Morooka. *Pore structure of silica membranes formed by a sol-gel technique using tetraethoxysilane and alkyltriethoxysilanes*. Separation and Purification Technology **16**, 139–146 (1999).
- [66] C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu, C. J. Brinker. *Dual-layer asymmetric microporous silica membranes*. Journal of Membrane Science **169**, 255–268 (2000).
- [67] J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, V. Rudolph, Y. S. Lin. *Novel molecular sieve silica (MSS) membranes: characterisation and permeation of single-step and two-step sol-gel membranes*. Journal of Membrane Science **198**, 9–21 (2002).
- [68] M. Pakizeh, M.R. Omidkhah, A. Zarringhalam. *Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology*. International Journal of Hydrogen Energy **32**, 1825–1836 (2007).

- [69] R. Igi, T. Yoshioka, Y. H. Ikuhara, Y. Iwamoto, T. Tsuru. *Characterization of Co-Doped Silica for Improved Hydrothermal Stability and Application to Hydrogen Separation Membranes at High Temperatures*. Journal of the American Ceramic Society **91**, 2975–2981 (2008).
- [70] S. Battersby, T. Tasaki, S. Smart, B. Ladewig, S. Liu, M. C. Duke, V. Rudolph, J. C. D. da Costa. *Performance of cobalt silica membranes in gas mixture separation*. Journal of Membrane Science **329**, 91–98 (2009).
- [71] D. Uhlmann, S. Liu, B. P. Ladewig, J. C. Diniz da Costa. *Cobalt-doped silica membranes for gas separation*. Journal of Membrane Science **326**, 316–321 (2009).
- [72] M. Kanezashi, M. Asaeda. *Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature*. Journal of Membrane Science **271**, 86–93 (2006).
- [73] T. Tsuru, T. Morita, H. Shintani, T. Yoshioka, M. Asaeda. *Membrane reactor performance of steam reforming of methane using hydrogen-permselective catalytic SiO₂ membranes*. Journal of Membrane Science **316**, 53–62 (2008). Inorganic and Hybrid Membranes.
- [74] G. Xomeritakis, C.Y. Tsai, Y.B. Jiang, C.J. Brinker. *Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration*. Journal of Membrane Science **341**, 30–36 (2009).
- [75] M. C. Duke, J. C. D. da Costa, D. D. Do, P. G. Gray, G. Q. Lu. *Hydrothermally Robust Molecular Sieve Silica for Wet Gas Separation*. Advanced Functional Materials **16**, 1215–1220 (2006).
- [76] H. Scholze. *Glas: Natur, Struktur, Eigenschaften*. Springer-Verlag, 1988.
- [77] R. M. de Vos, W. F. Maier, H. Verweij. *Hydrophobic silica membranes for gas separation*. Journal of Membrane Science **158**, 277–288 (1999).
- [78] S. Giessler S, J. C. D. da Costa, G. Q. Lu. *Hydrophobicity of templated silica xerogels for molecular sieving applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology **1**, 331–336 (2001).
- [79] M. C. Duke, J. C. D. da Costa, G. Q. M. Lu, M. Petch, P. Gray. *Carbonised template molecular sieve silica membranes in fuel processing systems: permeation, hydrostability and regeneration*. Journal of Membrane Science **241**, 325–333 (2004).
- [80] G. P. Fotou, Y. S. Lin, S. E. Pratsinis. *Hydrothermal Stability of Pure and Modified Microporous Silica Membranes*. Journal of Materials Science **30**, 2803–2808 (1995).

-
- [81] Y. Gu, S. T. Oyama. *Permeation properties and hydrothermal stability of silica-titania membranes supported on porous alumina substrates*. Journal of Membrane Science **345**, 267–275 (2009).
- [82] K. Yoshida, Y. Hirano, H. Fujii, T. Tsuru, M. Asaeda. *Hydrothermal stability and performance of silica-zirconia membranes for hydrogen separation in hydrothermal conditions*. Journal of Chemical Engineering of Japan **34**, 523–530 (2001).
- [83] S. Battersby, S. Smart, B. Ladewig, S. Liu, M. C. Duke, V. Rudolph, J. C. Diniz da Costa. *Hydrothermal stability of cobalt silica membranes in a water gas shift membrane reactor*. Separation and Purification Technology **66**, 299–305 (2009).
- [84] E. R. Geus, H. van Bekkum, W. J. W. Bakker, J. A. Moulijn. *High-temperature stainless steel supported zeolite (MFI) membranes: Preparation, module construction, and permeation experiments*. Microporous Materials **1**, 131 – 147 (1993).
- [85] A. Li, W. Liang, R. Hughes. *Characterisation and permeation of palladium/stainless steel composite membranes*. Journal of Membrane Science **149**, 259–268 (1998).
- [86] T. A. Peters, M. Stange, H. Klette, R. Bredesen. *High pressure performance of thin Pd-23%Ag/stainless steel composite membranes in water gas shift gas mixtures; influence of dilution, mass transfer and surface effects on the hydrogen flux*. Journal of Membrane Science **316**, 119 – 127 (2008).
- [87] P. P. Mardilovich, Y. She, Y. H. Ma. *Defect-Free Palladium Membranes on Porous Stainless-Steel Support*. AIChE Journal **44**, 310–322 (1998).
- [88] S.-E. Nam, S.-H. Lee, K.-H. Lee. *Preparation of a palladium alloy composite membrane supported in a porous stainless steel by vacuum electrodeposition*. Journal of Membrane Science **153**, 163–173 (1999).
- [89] D. Wang, J. Tong, H. Xu, Y. Matsumura. *Preparation of palladium membrane over porous stainless steel tube modified with zirconium oxide*. Catalysis Today **93-95**, 689–693 (2004).
- [90] J. Tong, Y. Matsumura, H. Suda, K. Haraya. *Thin and dense Pd/CeO₂/MPSS composite membrane for hydrogen separation and steam reforming of methane*. Separation and Purification Technology **46**, 1–10 (2005).
- [91] C. Su, T. Jin, K. Kuraoka, Y. Matsumura, T. Yazawa. *Thin Palladium Film Supported on SiO₂-Modified Porous Stainless for a High-Hydrogen-Flux Membrane*. Industrial & Engineering Chemistry Research **44**, 3053–3058 (2005).
- [92] J. Tong, L. Su, Y. Kashima, R. Shirai, H. Suda, Y. Matsumura. *Simultaneously Depositing Pd-Ag Thin Membrane on Asymmetric Porous Stainless Steel Tube and Application To Produce Hydrogen from Steam Reforming of Methane*. Industrial & Engineering Chemistry Research **45**, 648–655 (2006).

- [93] S.-E. Nam, Y.-K. Seong, J. W. Lee, K.H. Lee. *Preparation of highly stable palladium alloy composite membranes for hydrogen separation*. Desalination **236**, 51–55 (2009).
- [94] W. Xiao, J. H. Yang, J. Q. Wang. *A novel Pd/silicalite-1 composite membrane for hydrogen separation*. Chinese Science Bulletin **54**, 2131–2133 (2009).
- [95] M. L. Bosko, F. Ojeda, E. A. Lombardo, L. M. Cornaglia. *NaA zeolite as an effective diffusion barrier in composite Pd/PSS membranes*. Journal of Membrane Science **331**, 57–65 (2009).
- [96] M. P. Bernal, G. Xomeritakis, M. Tsapatsis. *Tubular MFI zeolite membranes made by secondary (seeded) growth*. Catalysis Today **67**, 101 – 107 (2001).
- [97] X. Yin, G. Zhu, Z. Wang, N. Yue, S. Qiu. *Zeolite P/NaX composite membrane for gas separation*. Microporous and Mesoporous Materials **105**, 156–162 (2007).
- [98] M. A. Carreon, S. Li, J. L. Falconer, R. D. Noble. *SAPO-34 Seeds and Membranes Prepared Using Multiple Structure Directing Agents*. Advanced Materials **20**, 729–732 (2008).
- [99] D.-W. Lee, Y.-G. Lee, B. Sea, S.-K. Ihm, K.-H. Lee. *Improvement in thermal stability of stainless steel supported silica membranes by the soaking-rolling method*. Journal of Membrane Science **236**, 53 – 63 (2004).
- [100] D.-W. Lee, S.-E. Nam, B. Sea, S.-K. Ihm, K.-H. Lee. *Preparation of Pt-loaded hydrogen selective membranes for methanol reforming*. Catalysis Today **118**, 198–204 (2006).
- [101] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, K.-H. Lee, B. Sea, D.-W. Lee. *WGS reaction in a membrane reactor using a porous stainless steel supported silica membrane*. Chemical Engineering and Processing **46**, 119 – 126 (2007).
- [102] S.-J. Park, D.-W. Lee, C.-Y. Yu, K.-Y. Lee, K.-H. Lee. *Hydrogen production from a DME reforming-membrane reactor using stainless steel-supported Knudsen membranes with high permeability*. Journal of Membrane Science **318**, 123 – 128 (2008).
- [103] K. Ohlrogge, K. Ebert. *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. WILEY-VCH, 2006.
- [104] G. J. van Amerongen. *Diffusion in elastomers*. Rubber Chemistry and Technology **37**, 1065–1152 (1964).
- [105] M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publisher, 1996.
- [106] M. E. Rezac, W. J. Koros. *Preparation of polymer-ceramic composite membranes with thin defect-free separating layers*. Journal of Applied Polymer Science **46**, 1927–1938 (1992).

-
- [107] M. Ballhorn. *Entwicklung von Polymermembranen für die Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasströmen*. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2000.
- [108] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi. *A Novel Approach to Gas Separations Using Composite Hollow Fiber Membranes*. *Separation Science and Technology* **15**, 1059–1068 (1980).
- [109] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi. *Multicomponent membranes for gas separations*. US-Patent 4230463 (1980).
- [110] J. M. S. Henis, M. K. Tripodi. *The Developing Technology of Gas Separating Membranes*. *Science* **220**, 11–17 (1983).
- [111] A. Singh, B. D. Freeman, I. Pinnau. *Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane (PDMS)*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **36**, 289–301 (1998).
- [112] B. N. Nair, K. Keizer, W. J. Elferink, M. J. Gilde, H. Verweij, A. J. Burggraaf. *Synthesis, characterisation and gas permeation studies on microporous silica and alumina-silica membranes for separation of propane and propylene*. *Journal of Membrane Science* **116**, 161 – 169 (1996).
- [113] A. Ruder, H. P. Buchkremer, H. Jansen, W. Mallener, D. Stöver. *Wet Powder Spraying - a Process for the Production of Coatings*. *Surface & Coatings Technology* **53**, 71–74 (1992).
- [114] L. Zhao. *Manufacture and characterisation of composite graded filter membranes for microfiltration*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2003.
- [115] M. Fuebi, H. P. Buchkremer, D. Stöver, E. El-Magd *Processing fiber reinforced MMCs using the wet powder spraying (WPS) technology*. In *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy in Aerospace, Defense and Demanding Applications*, S. 167–172 1995.
- [116] M. Fuebi. *Herstellung von Metall Matrix Verbundwerkstoffen mittels der Verfahren Nasspulverspritzen und Nasspulvergiessen*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 1995.
- [117] *Eigenschaften von DBE*. Website. <http://www.lemro.de/BessereUmweltvertrglichkeitmitDBEQid-24-53QQlang-german.html> (abgerufen am 14.12.2009).
- [118] *Ionenchromatographie (IC)*. Website. <http://www.fz-juelich.de/zch/icg> (abgerufen am 17.01.2010).
- [119] J. Falbe, M. Regitz. *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, 1995.

- [120] G. Meichsner, T. Mezger, J. Schröder. *Lackeigenschaften messen und steuern*. Vincentz Network, 2003.
- [121] A. F. M. Leenaars, K. Keizer, A. J. Burggraaf. *The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores*. Journal of Materials Science **19**, 1077–1088 (1984).
- [122] N. Benes, A. Nijmeijer, H. Verweij *Recent Advances In Gas Separation By Microporous Ceramic Membranes*, Bd. 6 Kap. Microporous Silica Membranes, Kap. Microporous Silica Membranes, (2000).
- [123] M. Brandner. *Herstellung einer Metall/Keramik-Verbundstruktur für Hochtemperaturbrennstoffzellen in mobilen Anwendungen*. Forschungszentrum Jülich GmbH, 2006.
- [124] M. S. Gebhard, L. E. Scriven. *Reduction of Air Bubbles in Spray-Applied Coatings*. Journal of Coatings Technology **66**, 27–39 (1994).
- [125] G. C. Bell. *Mechanism of Bubble Entrapment in Sprayed Coatings*. Official Digest **36**, 1474–1491 (1964).
- [126] A. Goldschmidt, H.-J. Streitberger. *BASF Handbuch Lackiertechnik*. Vincentz Verlag, 2002.
- [127] A. V. Krajinikov, H. M. Ortner, S. Weinbruch, W. Grogger, P. Warbichler, F. Hofer, V. M. Yurchenko. *Chromium interaction with TiO₂ dispersoids in oxide dispersion strengthened ferritic steel*. Materials Science and Technology **15**, 1425–1432 (1999).
- [128] Y. Chen, D. D. Dionysiou. *Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel*. Applied Catalysis B: Environmental **69**, 24–33 (2006).
- [129] *Grades of Stainless Steel - Grade 304*. Website. http://www.fanagalo.co.za/tech/tech_grade_304.htm (abgerufen am 15.01.2010).
- [130] *1.4404*. Website. <http://www.edelstahl-service-center.de/liefer/pdf/1.4404.pdf> (abgerufen am 06.01.2010).
- [131] *Werkstoffdatenblatt Valbruna APFI/SI - 1.4841*. Website. http://valbruna.de/dokumente/datenblaetter/datenblatt_4841.pdf (abgerufen am 06.01.2010).
- [132] E. Kunze. *Band 2: Korrosion der verschiedenen Werkstoffe*. Korrosion und Korrosionsschutz WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [133] *Alloy 316/316L*. Website. <http://www.sandmeyersteel.com/316-316L.html> (abgerufen am 10.01.2010).

- [134] E. Knickmann. *Versuche mit Flugasche*. Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde **50**, 289–296 (1950).

LITERATURVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

3YSZ	mit 3 mol% Y_2O_3 teilstabilisiertes ZrO_2
8YSZ	mit 8 mol% Y_2O_3 vollstabilisiertes ZrO_2
BSE	Rückstreuelektronen
CCS	CO_2 -Abscheidung und Speicherung, engl. ' <i>CO₂ capture and storage</i> '
DBE	Dibasischer Ester
DeNO _x	Denitrifikation
EC	Ethylcellulose
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EnBW	Energie Baden-Württemberg AG
IGCC	Kombikraftwerk mit integrierter Kohlevergasung, engl. ' <i>Integrated Gasification Combined Cycle</i> '
MDEA	Methyldiethanolamin
MEA	Monoethanolamin
n. b.	nicht bestimmbar
n. n.	nicht nachweisbar
PDMS	Polydimethylsiloxan
PVAc	Polyvinylacetat
RDK	Rheinhafendampfkraftwerk
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
SG	Sol-Gel-Beschichtung mittels horizontaler Tauchbeschichtung
TB	Tauchbeschichtung
WPS	Nasspulverspritzen, engl. ' <i>Wet Powder Spraying</i> '
XRF	Röntgen-Fluoreszenz-Analyse, engl. ' <i>X-ray fluorescence spectroscopy</i> '

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

ANHANG

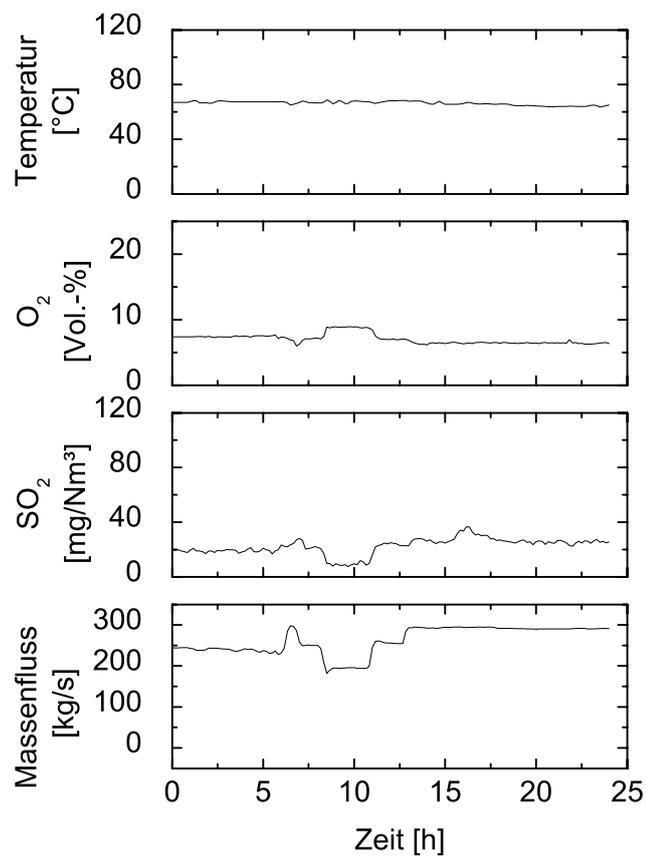


Abbildung 1: Bedingungen während der 24-stündigen Auslagerung im Rauchgaskanal hinter der REA (Daten der EnBW).

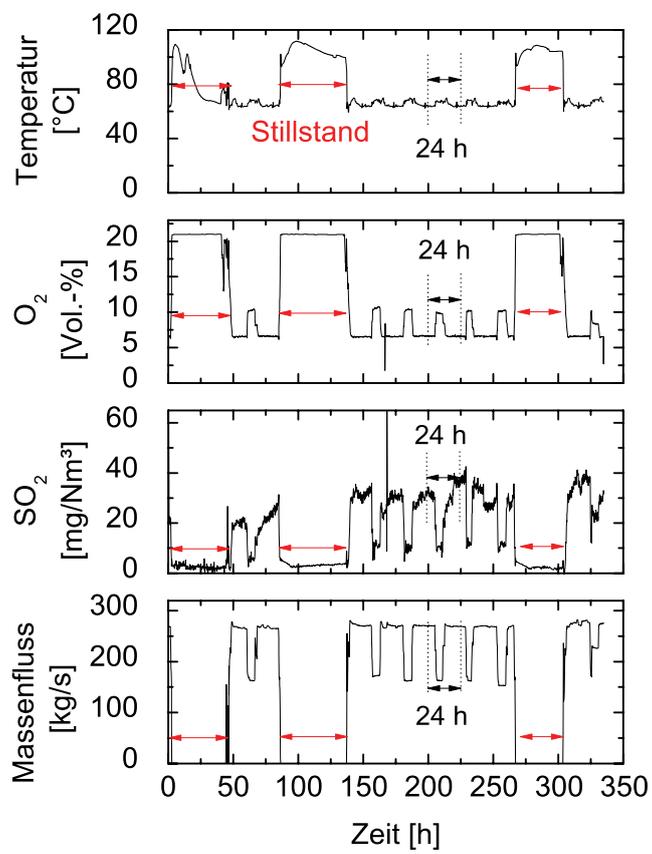


Abbildung 2: Bedingungen während der 330-stündigen im Rauchgaskanal hinter der REA (Daten der EnBW).

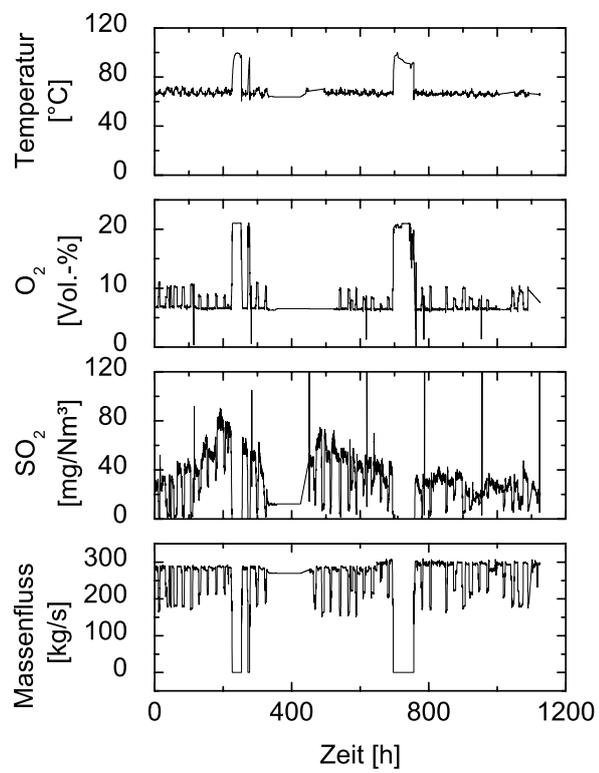


Abbildung 3: Bedingungen während der 1100-stündigen Auslagerung im Rauchgaskanal hinter der REA (Daten der EnBW).

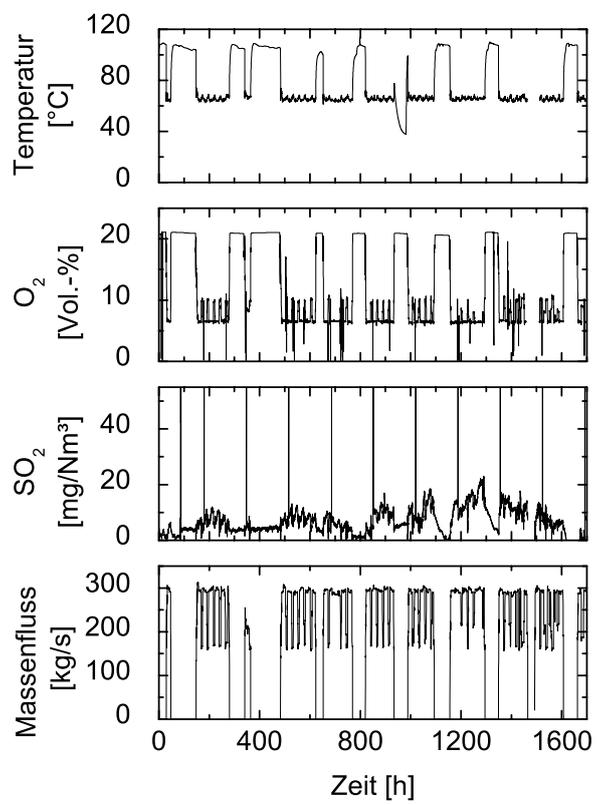


Abbildung 4: Bedingungen während der 1600-stündigen Auslagerung im Rauchgaskanal hinter der REA (Daten der EnBW).

DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation entstand im Institut für Energieforschung (IEF-1: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren) des Forschungszentrums Jülich GmbH im Rahmen des Projektes „METPORE“ (Nanostrukturierte metallgetragene Keramikmembranen für die Gastrennung in fossilen Kraftwerken).

Prof. Dr. Detlev Stöver danke ich für die Übernahme des Hauptreferats, seinem Interesse an meiner Arbeit und den damit verbundenen kritischen Fragen. Bei Prof. Dr. Robert Vaßen möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats und die zeitnahe Erstellung des Gutachtens bedanken. Des Weiteren möchte ich Prof. Dr. Roland Span für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission danken.

Allen Kollegen des IEF-1 danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut und die hilfreiche Unterstützung. Besonderer Dank gilt Dr. Martin Bram für die hervorragende Betreuung während meiner Promotion. Dem stellvertretenden Institutsleiter Dr. Hans Peter Buchkremer danke ich für die vielfältige Unterstützung. Bei meinem Bürokollegen und „Mitsstreiter“ Dr. Felix Hauler bedanke ich mich für die angenehme Zusammenarbeit, die gemeinsame Prüfungsvorbereitung und die nette Büroatmosphäre, welche sich z.B. in Form von Schokocookies zeigte. Ein herzliches Dankeschön geht auch an Jörn Faul für seine Mitarbeit beim Aufbau und der Optimierung des Kraftwerksprüfstands, seine Bereitschaft vielfache Fahrten nach Karlsruhe zum Prüfstand mit durchzuführen und die Fertigung der Stahlzwischen-schicht. Auch möchte ich mich besonders bei Wilhelm Bohnen bedanken, der die elektrische Installation des Prüfstands vorgenommen hat und mir weiter geholfen hat, als er schon nicht mehr am Institut offiziell gearbeitet hat. Allen Mitarbeitern der Institutswerkstatt und im besonderen Gerd Mattonet, Fred Oellers und Tobias Offermanns möchte ich für die Unterstützung beim Aufbau des Prüfstands und bei vielen weiteren technischen Fragen danken. Dr. Doris Sebold danke ich für die sehr guten REM-Bilder. Ganz herzlicher Dank gilt dem Metallographen des Hauses Mark Kappertz, für seine Unterstützung bei der Herstellung von Schlifflinien, seine stete Hilfsbereitschaft und seine freundliche Art, die besonders zum guten Institutsklima beiträgt. Bei Hiltrud Moitroux bedanke ich mich für die professionellen fotografischen Aufnahmen meiner Proben und die netten Gespräche. Vicky Rostin, Stefan Weitz, Hannelore Rütter, Marlene Pionke und Marianne Meyer danke ich für die Unterstützung bei allen organisatorischen

und verwaltungstechnischen Fragen. Für die Hilfe bei Computerfragen aller Art möchte ich mich bei Frank Weidler, Björn Lambertz und Stephan Giesen bedanken. Kiriaki Portulidou danke ich für die Unterstützung beim Nasspulverspritzen und die nette Atmosphäre im WPS-Labor. Für weitere Unterstützung im experimentellen Bereich möchte ich mich bei Oliver Büchler, Stefan Heinz, Andrea Hilgers, Nicole Adels, Marian Kampel, Marie-Theres Gerhards und Werner Herzhof bedanken. Dr. Maria Ophelia Jarligo danke ich für die Korrektur der englischen Version der Kurzfassung. Sehr bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei Dr. Robert Mücke für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen. Für die verschiedensten Hilfestellungen bedanke ich mich bei Wilhelm Meulenbergh. Anita Neumann danke ich für die Führung des Protokolls während meiner mündlichen Prüfung. Bei den Kollegen Manuel Ettl, Michael Betz und Wolfgang Schafbauer möchte ich mich für die nette Unterstützung bei der Abwicklung des Promotionsverfahrens bedanken. Sehr bedanken möchte ich mich auch für die Verbesserungsvorschläge zu meinem Promotionsvortrag bei Felix Hauler, Stefan Baumann, Manuel Ettl und Wolfgang Schafbauer bedanken. Des Weiteren möchte ich Kamran Karim, Andreas Hospach, Xavier Montero, Feng Han und Raphael Berhane für nette Mittagspausen danken, in denen man mal einfach abschalten konnte aber genauso Raum für fachliche Diskussionen war.

Prof. Dr. Tilmann Beck danke ich für die fachliche Beratung und Alexander Moser vom IEF-2 für die Durchführung der Vier-Punkt-Biegeversuche.

Mein Aufenthalt in Brisbane an der University of Queensland wurde durch die freundliche Aufnahme zu einem wunderschönen Abschnitt meiner Doktorarbeit. Assoc. Prof. Joe da Costa möchte ich für seine Unterstützung danken, der meinen Aufenthalt an der University of Queensland möglich machte. Dr. Simon Smart und David Uhlmann danke ich für die experimentelle und organisatorische Hilfe während meiner Zeit in Australien. Ganz besonders herzlich möchte ich mich auch bei meinen Hausmitbewohnern Roxanne Wittemeier, Davina Wittemeier, Matthew Rocholl und ihrem Freund „Don“ danken für die nette Aufnahme in Brisbane, ohne die Australien nur halb so schön gewesen wäre.

Dr. Gerold Göttlicher von der EnBW möchte ich für das Engagement und die kontinuierliche Unterstützung danken, die die Versuche im Rheinshafendampfkraftwerk möglich machten. Bei meiner Diplomandin Tatiana Demeusy möchte ich mich für die ersten Kraftwerksversuche bedanken, wodurch der Prüfstand in seiner Anfangsphase täglich betreut werden konnte, was die spätere Automatisierung erheblich erleichtert hat. Des Weiteren möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Kraftwerks Christoph Blessing, Raimund Apell und Ludwig Herz für die Unterstützung und Hilfe beim Betrieb des Prüfstands bedanken. Des Weiteren danke ich Philip Brammen, Franziska Zink und Francis Cladt, die regelmäßig den ordnungsgemäßen Betrieb des Messstands überprüft haben und so die Durchführung der Experimente von Jülich trotz einer Distanz von 300 km möglich gemacht haben. Dank gilt auch Jörg Riedl von der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, der die Durchführung der Gasanalysen sichergestellt hat.

Prof. Dr. Klaus-Viktor Peinemann, Jan Roman Pauls und Wilfredo Yave Rios der GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH danke ich für die Zusammenarbeit im Bereich der Polymermembranen, wodurch ich in meinen Auslagerungsversuchen im Kraftwerk auch

organische Membranen untersuchen konnten.

Manou Liebert danke ich für das Korrekturlesen meiner Dissertation. Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für ihre Unterstützung und ihr Verständnis bedanken, dass ich in dieser Phase nicht immer soviel Zeit für sie hatte. Insbesondere möchte ich mich bei meinen Eltern Silke und Wolfgang Brands bedanken, die meine naturwissenschaftlichen Interessen und Auslandsaufenthalte immer gefördert haben. Meinen Schwiegereltern Uschi und Helmuth Hoffmann danke ich für ihre kölsche Frohnatur, wodurch die Schreibphase auch mal durch kreative Pausen ergänzt wurde. Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Mann Thorsten Brands für seine Aufmunterungen und Hilfestellungen bedanken, die mir alles unendlich erleichtert haben.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT**
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngeren Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3

60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0

61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7

62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4

63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4

64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1

65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9

66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6

67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3

68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerwellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8

Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 72
ISBN 978-3-89336-640-8

