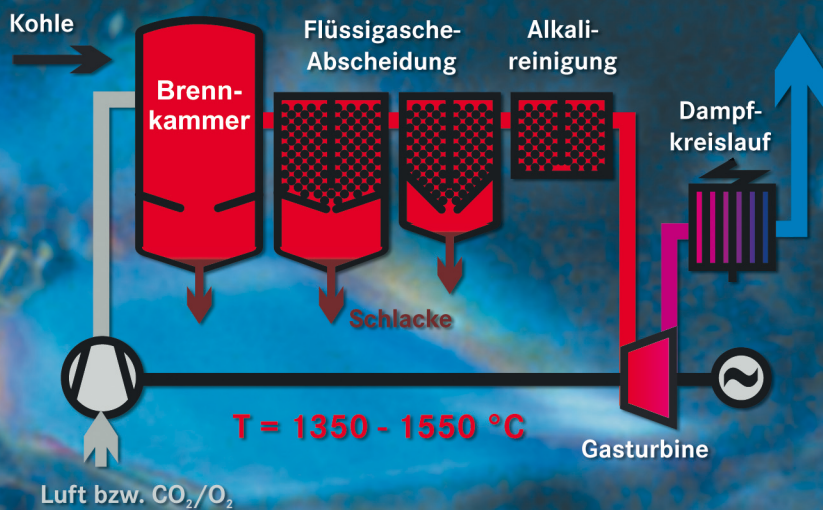




Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung

Michael Müller

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2)

Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung

Michael Müller

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 25
ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-89336-552-4

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 2008

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 25

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-552-4

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

Das Titelbild zeigt ein Verfahrensschema zur Druckkohlenstaubfeuerung

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

Kraftwerke mit Kohlefeuerung werden in Deutschland auch in Zukunft einen wesentlichen Beitrag zur Energieversorgung liefern müssen. Nachteilig ist die Emission von CO_2 , die als wichtigste Ursache für den Treibhauseffekt angesehen wird. Ein wichtiger Weg zur Reduzierung der CO_2 -Emission besteht in der Erhöhung des Wirkungsgrades, z.B. durch Einsatz von Kombikraftwerken. Für eine weitere Reduzierung der CO_2 -Emissionen muss das CO_2 aus dem Rauchgas abgetrennt werden.

Die Druckkohlenstaubeuerung (DKSF) ist ein Kohle basierter GuD-Prozess mit über 50 % Wirkungsgrad, bei dem das Rauchgas nach seiner Reinigung unmittelbar auf eine Gasturbine geleitet wird. Hierzu muß das Gas eine Reinheit haben, die den Anforderungen der Gasturbinenhersteller entspricht.

Zwei Forschungsvorhaben des IEF-2 beschäftigten sich mit thermochemischen Aspekten der Druckkohlenstaubeuerung. Ziel der Untersuchungen wart es, durch grundlegende Experimente und thermochemische Modellrechnungen wesentliche Beiträge zur technischen Realisierbarkeit der Druckkohlenstaubeuerung zu leisten. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Analyse der Heißgaszusammensetzung mit der Hochdruck-Massenspektrometrie, die Entwicklung von Werkstoffen und Verfahren zur Alkalirückhaltung, die Entwicklung von Werkstoffen und Verfahren zur Feinstpartikelabscheidung und Untersuchungen zur Korrosion keramischer Werkstoffe durch Schlacken. Neben den Arbeiten zur „konventionellen“ DKSF-Technologie wurden auch thermochemische Aspekte einer DKSF mit Sauerstoffverbrennung (POxycoal) untersucht.

Die wichtigsten Ergebnisse, die unmittelbar in die Weiterentwicklung der Heißgasreinigung DKSF eingeflossen sind, zeigen

- a) die Mechanismen der Freisetzung verschiedener Spurstoffe (Na-, K-, S-, Cl- und Schwermetallverbindungen) aus Kohle bei ihrer Verbrennung, aus denen sich Hinweise zur Kohleauswahl und Betriebsführung ergeben,
- b) dass die im Prozess vorhandene Schlacke den größten Teil der Alkalien einbindet und dass es möglich ist, mittels alumosilikatischer Sorbentien nach dem Prinzip des „Abtropfgetters“ und/oder elektrischer Felder die Alkalikonzentration im Rauchgas unter den Grenzwert der Turbinenhersteller zu senken, so dass Heißgaskorrosion an den Turbinenschaufeln vermieden werden kann,
- c) dass HfO_2 und ZrSiO_4 Alternativen zu Cr-Keramiken für die Flüssigascheabscheidung darstellen, da sie eine relativ hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Schlacke aufweisen,
- d) dass im Falle einer Sauerstoffverbrennung (POxycoal) die gleichen Keramiken im Flüssigascheabscheider eingesetzt werden können wie bei der Verbrennung mit Luft,
- e) dass es beim POxycoal aber wegen der Rezirkulation des Rauchgases zu einer Aufkonzentration von SO_2/SO_3 im Rauchgas kommt, was zu einer Erhöhung des Korrosionsrisikos für die Turbinenschaufeln führt.

Inhalt

1	Einleitung und Projektziele	6
2	Stand von Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn.....	6
2.1	Druckkohlenstaubfeuerung	6
2.2	Analyse der Heißgaszusammensetzung	7
2.3	Einbindung von Alkalien	7
2.4	Feinstpartikelabscheidung	8
2.5	Korrosion keramischer Werkstoffe durch Schlacken.....	9
3	Heißgasanalyse mit der Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS).....	9
3.1	Übersicht der untersuchten Kohlen	9
3.1.1	Rohkohlen	9
3.1.2	Behandelte Kohlen	10
3.2	Messungen unter atmosphärischen Bedingungen	13
3.2.1	Versuchsaufbau und –auswertung.....	13
3.2.2	Untersuchungen an Braunkohlen bei 800 °C	16
3.2.3	Untersuchungen an Braunkohlen bei 1200 °C	17
3.2.4	Diskussion der Untersuchungen an Braunkohlen	21
3.2.5	Untersuchungen an Steinkohlen bei 800 °C.....	24
3.2.6	Untersuchungen an Steinkohlen bei 1200 °C.....	25
3.2.7	Diskussion der Untersuchungen an Steinkohlen.....	28
3.2.8	Untersuchungen an behandelten Kohlen.....	30
3.2.9	Untersuchungen mit dem Flachflambrenner	34
3.3	Messungen unter Druck	37
3.3.1	Versuchsaufbau	37
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion der Messungen unter Druck	38
3.4	Vergleich mit thermodynamischen Rechnungen	40
3.5	Konsequenzen für die DKSF.....	45
4	Einbindung von Alkalien in Schlacken.....	46
4.1	Experimentelles	47
4.2	Untersuchungen an Brennkammerschlacken	49
4.3	Untersuchungen an Modellsystemen	55
5	Einbindung von Alkalien in Sorbentien	60

5.1	Thermodynamische Untersuchungen zur Alkalisorption.....	60
5.1.1	Untersuchungen an technischen Sorptionsmaterialien.....	60
5.1.2	Untersuchungen zum Einfluss des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses	65
5.1.3	Untersuchungen an Reinstoffsystemen	68
5.1.4	Untersuchungen zum Einfluß der Na_2O -Konzentration.....	70
5.1.5	Untersuchungen zur Schmelzpunkterniedrigung von Sorptionswerkstoffen.....	76
5.1.6	Untersuchungen an Reinstoffsystemen mit K_2O	81
5.1.7	Vergleich von Experiment und Rechnung	82
5.2	Sorptionsversuche	85
5.2.1	Sorbentien.....	85
5.2.2	Versuchsaufbau für die Sorptionsexperimente	87
5.2.3	Sorptionsversuche	89
5.2.4	Abschätzung des Sorptionsmittelbedarfs	118
5.2.5	Abschätzung des Risikos für Hochtemperaturkorrosion in der DKSF	119
6	Alkalieinbindung in elektrischen Feldern	121
6.1	Untersuchungen an Schlacken	121
6.2	Untersuchungen an Gläsern	126
7	Werkstoffe für die Feinstpartikelabscheidung	128
7.1	Ergebnisse des Screening-Versuchs.....	128
7.2	Ergebnisse der Laborversuche	135
8	Korrosion keramischer Werkstoffe für die Flüssigascheabscheidung	138
8.1	Untersuchungen an kommerziellen Cr_2O_3 -haltigen Keramiken	138
8.1.1	Korrosionsversuche	138
8.1.2	Verdampfungsexperimente	140
8.1.3	Thermodynamische Modellrechnungen zum chemischen Transport von Chromoxid aus dem Flüssigascheabscheider	141
8.2	Untersuchungen an TiO_2 -beschichteten Keramiken	143
8.3	Entwicklung neuer keramischer Werkstoffe	149
8.3.1	Theoretische Ermittlung potentieller Grobabscheider Keramiken.....	149
8.3.2	Experimentelles	152
8.3.3	Pulversversuche	153
8.3.4	Versuche mit Keramikkörpern	158

8.3.5	Untersuchungen an technisch hergestellten Keramiken.....	169
8.4	Untersuchungen an MoSi ₂ -HfO ₂ -Kompositen.....	174
8.4.1	Herstellung der Proben.....	175
8.4.2	Versuche mit MoSi ₂ -15%HfO ₂	176
8.4.3	Untersuchungen zum Einfluß des MoSi ₂ /HfO ₂ -Verhältnisses.....	181
8.4.4	Auslagerung im Flüssigascheabscheider der Versuchsanlage in Dorsten	187
8.5	Laboruntersuchungen in CO ₂ -Atmosphäre	187
8.5.1	Pulversversuche	188
8.5.2	Versuche mit Keramikkörpern	188
8.6	Benetzung von FAA-Keramiken durch Schlacke	189
8.6.1	Experimentelles.....	189
8.6.2	Ergebnisse	192
9	Modellrechnungen zur DKSF unter Oxyfuelbedingungen (POxycoal).....	193
10	Zusammenfassung.....	198
11	Danksagung.....	203
12	Literatur.....	204

1 Einleitung und Projektziele

Die fossilen Brennstoffe Kohle, Erdgas und Öl werden auch in Zukunft einen wesentlichen Beitrag zur Energieversorgung in Deutschland und weltweit liefern müssen. Unter den fossil befeuerten Kraftwerken werden solche mit Kohlefeuerung auch langfristig den größten Anteil haben. Nachteilig bei der Nutzung fossiler Brennstoffe und im Besonderen von Kohle ist die Emission von CO₂, die als wichtigste Ursache für den Treibhauseffekt angesehen wird. Wege zur Reduzierung der CO₂-Emission bestehen neben der Energieeinsparung aus der besseren Ausnutzung des eingesetzten Primärenergieträgers Kohle, d.h. der Erhöhung des Wirkungsgrades bei der Energieumwandlung. Eine deutliche Erhöhung des Wirkungsgrades ist durch Kombikraftwerke möglich. Für eine weitere Reduzierung der CO₂-Emissionen muss das CO₂ aus dem Rauchgas abgetrennt werden.

Zwei Forschungsvorhaben beschäftigten sich mit thermochemischen Aspekten der Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF). Ziel der Untersuchungen war es, durch grundlegende Experimente und thermochemische Modellrechnungen wesentliche Beiträge zur technischen Realisierbarkeit der Druckkohlenstaubfeuerung zu leisten. Die Arbeiten konzentrierten sich auf:

- (1) Analyse der Heißgaszusammensetzung mit der Hochdruck-Massenspektrometrie,
- (2) Entwicklung von Werkstoffen und Verfahren zur Alkalirückhaltung,
- (3) Entwicklung von Werkstoffen und Verfahren zur Feinstpartikelabscheidung,
- (4) Untersuchungen zur Korrosion keramischer Werkstoffe durch Schlacken.

Neben den Arbeiten zur „konventionellen“ DKSF-Technologie wurden auch thermochemische Aspekte einer DKSF mit Sauerstoffverbrennung (POxycoal) untersucht.

2 Stand von Wissenschaft und Technik vor Projektbeginn

2.1 Druckkohlenstaubfeuerung

Die Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) ist ein GUD-Prozess, bei dem das Rauchgas nach seiner Reinigung unmittelbar auf eine Gasturbine geleitet werden kann [1, 2, 3]. Abbildung 1 zeigt ein Schema der DKSF. Kohle wird unter Druck (15-20 bar) bei ca. 1550° C verfeuert. Da sich nur ein Teil der im Brennprozess entstehenden schmelzflüssigen Schlacke an der Brennkammerwand niederschlägt, wird das Heißgas zunächst durch eine Grobflüssigascheabscheidung geführt, um alle im Rauchgas befindlichen flüssigen und festen Bestandteile zu entfernen. Der Flüssigascheabscheider besteht aus einer Schüttung von Keramikugeln, die den Gasstrom häufig umlenken, um so eine gute Reinigungswirkung zu gewährleisten. In der zweiten Stufe werden die Feinstpartikel (< 3 µm) abgeschieden. Da diese geladen sind, soll deren Abscheidung durch Ausnutzung ihrer elektrischen Eigenschaften erfolgen. In der nächsten Reinigungsstufe, der Alkalireinigung, werden mit Hilfe geeigneter Sorptionsmaterialien Alkalien aus dem Rauchgas entfernt. Dies ist wichtig, da Alkalien über

die Bildung von Sulfatschmelzen in den kälteren Bereichen der Gasturbine ($T < 1000\text{ °C}$) korrosiv auf die Gasturbinenwerkstoffe einwirken können.

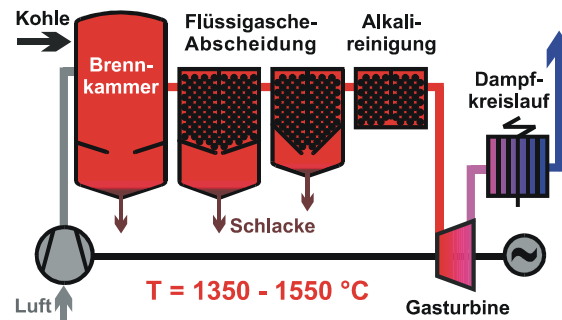


Abbildung 1: Verfahrensschema der DKSF

2.2 Analyse der Heißgaszusammensetzung

Eine detaillierte Kenntnis der Freisetzungsmechanismen von Spurenelementen ist die Voraussetzung für die Kontrolle deren Freisetzung durch prozesstechnische Maßnahmen. Spliethoff et al. führten z.B. Untersuchungen zur Alkalienfreisetzung an einem Druckflugstromreaktor durch [4]. Die Untersuchungen ergaben eine deutliche Abhängigkeit der Alkaliemissionen von Brennstoffparametern (Bindungsart der Alkalien, Alkaligehalt), der Verweilzeit und der Verbrennungstemperatur. Da zur quantitativen Messung der Alkalien die Excimerlaserinduzierte Fragmentierungsfluoreszenz Meßtechnik (ELIF) benutzt wurde, liegen keine Daten über die jeweiligen Alkalispezies (z.B. Chloride, Hydroxide etc.) vor. Steffin et al. führten Messungen zur Alkalifreisetzung an Modellsystemen mit einer Thermowaage durch [5]. Auch diese Messungen ergaben keine Informationen über die jeweiligen alkalihaltigen Spezies. Im technischen Bericht der Europäischen Kommission EUR 15200 ist ein umfangreicher Überblick über Forschungsergebnisse zur Freisetzung von Alkalien aus Kohlen enthalten [6]. Die hier beschriebenen Mechanismen beruhen auf der Kombination von unterschiedlichen Messungen, bei denen aufgrund der verwendeten Meßtechniken die jeweiligen Alkalispezies nicht identifiziert werden konnten, und thermodynamischen Rechnungen. Greene und O'Donnell analysierten mit der Molekularstrahl-Massenspektrometrie Natriumspezies bei der Verbrennung von Kohle [7]. Zur Freisetzung von Alkalien aus Kohleaschen liegen Messungen mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie vor [8]. Diese Methode ermöglicht zwar eine Identifizierung der jeweiligen Alkalispezies, aber nicht unter Verbrennungsbedingungen.

2.3 Einbindung von Alkalien

Für eine Alkalireinigung von Rauchgasen bei Temperaturen größer 1200 °C gab es vor Beginn der Arbeiten noch kein geeignetes Sorptionsmaterial und kein Konzept, wie eine Reinigung verfahrenstechnisch zu verwirklichen ist.

Experimentelle Untersuchungen zu den thermodynamischen Eigenschaften von Alkalispezies in Schlacken (System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$) sind rar [9, 10, 11]. Aus diesen Experimenten an veraschten Kohlen lässt sich jedoch ablesen, dass der Alkalianteil in der Gasphase über einer flüssigen Schlacke mit steigender Temperatur und steigender Alkalikonzentration in der Kohle zunimmt. Hohe SiO_2 und Al_2O_3 -Anteile in den Schlacken führen bei vergleichbaren Alkalikonzentrationen der veraschten Kohlen zu geringen Partialdrücken von Alkalispezies in der Gasphase. Weiterhin konnte Witthohn zeigen, dass Kohleschlacken unter Gleichgewichtsbedingungen ein sehr hohes Sorptionspotential für Alkalien haben, dieses jedoch für eine erfolgreiche Alkalireinigung nicht ausreichend ist.

Untersuchungen an festen Sorptionsmaterialien liegen bisher fast [12] ausschließlich für Temperaturen kleiner $1000\text{ }^\circ\text{C}$ vor [13, 14, 15]. Die Sorptionswirkung wurde dabei integral bestimmt. Getestete Materialien waren unter anderem: Bauxit, Emathlit, Tonerde, Kaolin und andere Tonminerale [16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23]. Alle Untersuchungen kommen zu dem Schluss, dass Sorptionsmaterialien auf alumosilikatischer Basis am besten für eine Alkalireinigung geeignet sind. Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich jedoch nicht ohne weiteres auf Temperaturen größer $1200\text{ }^\circ\text{C}$ übertragen. Bei Experimenten unter $1000\text{ }^\circ\text{C}$ wurde häufig eine Abhängigkeit der Sorptionswirkung von der Materialoberfläche beobachtet. Alkalien lagen adsorbiert an der Oberfläche vor. Diese Physisorption konnte vor allem beim Bauxit beobachtet werden. Tonminerale reagierten zum Teil mit den Alkalien unter Bildung hochschmelzender Alkalialumosilikate.

Bei Temperaturen über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ist eine chemische Umsetzung der Alkalien mit dem Sorptionsmaterial unumgänglich. Die bisher erzielten experimentellen Ergebnisse lassen sich aufgrund ihres stark kinetisch geprägten Charakters kaum zur Voraussage thermodynamischer Eigenschaften von Alkalispezies im Kontakt mit Sorptionsmaterialien heranziehen. Daher bietet es sich an auf Modellrechnungen zurückzugreifen. Oeltjen [24] konnte in seinen Modellrechnungen die Annahme, dass sich alumosilikatische Systeme am besten zur Alkalisorption eignen, bestätigen. Die geringe Zahl an thermodynamischen Untersuchungen innerhalb von Systemen, die für die Beurteilung von Schlacken und Sorptionsmaterialien von Bedeutung sind, bringt es mit sich, dass Modellrechnungen aufgrund der fehlenden Datenbasis kritisch zu betrachten sind.

2.4 Feinstpartikelabscheidung

Die Feinstpartikel sollen nach Möglichkeit vor allem unter Ausnutzung der elektrischen Eigenschaften des Rauchgases und der Partikel abgeschieden werden [**Fehler! Textmarke nicht definiert.**]. In der Versuchsanlage in Dorsten wurden zwei Phänomene beobachtet, die eine solche Möglichkeit realistisch erscheinen lassen. Zum einen konnte mit einer Schüttung aus zirkoniumoxid- und chromoxidhaltigen Keramiken im Gegensatz zu einer Schüttung, die ausschließlich aus einer Sorte Keramiken aufgebaut war, der Partikelgehalt um ca. 150 mg/m^3 i.N. im Rauchgas gesenkt werden. Zum anderen wurde durch Einbau von SiC-Elektroden in den Rauchgaskanal bei angelegtem Feld der Partikelgehalt um ca. 200 mg/m^3 i.N. und bei abgeschaltetem Feld um ca. 100 mg/m^3 i.N. im Rauchgas gesenkt.

2.5 Korrosion keramischer Werkstoffe durch Schlacken

In der DKSF werden keramische Werkstoffe als Konstruktionswerkstoffe, z.B. Auskleidung der Brennkammer, oder als Funktionswerkstoffe, Schüttungen zur Flüssigascheabscheidung, eingesetzt. In der ersten Abscheidestufe (Grobabscheider) zeigten von ca. 150 getesteten, kommerziell erhältlichen Werkstoffen bisher nur Cr_2O_3 -haltige Keramiken eine ausreichende Korrosionsstabilität [**Fehler! Textmarke nicht definiert.**]. Die wesentlichen Vertreter waren hierbei einfache und komplexe Oxydkeramiken auf der Basis von Aluminiumoxyd, Chromoxyd, Magnesiumoxyd, Siliciumoxyd und Zirkonoxyd. Aber auch Vertreter der nichtoxydischen Gruppe wurden berücksichtigt. Hierbei konnte man feststellen, daß ausreichende Standzeiten nur mit isostatisch gepreßten oder schmelzgegossenen Produkten realisierbar sind, die neben einer geringen Porosität (insbesondere offene) auch einen hohen Anteil an Cr_2O_3 aufweisen. Die hervorragende Schlackenbeständigkeit der hochchromhaltigen Funktionskeramiken, die auch aus der Anwendung in Vergasern bekannt ist [25, 26], ist im wesentlichen dadurch zu erklären, daß die Hauptphase der Schlacke SiO_2 (40 - 50 %) mit dem Cr_2O_3 aus dem Werkstoff keine Verbindung eingeht. Das heißt, das System SiO_2 - Cr_2O_3 zeichnet sich durch eine vollständige Mischungslücke aus. Diese Keramiken neigen aber im oxidierenden, wasserdampf- und alkalihaltigen Rauchgas zur Verdampfung des Chroms als Cr(VI) enthaltende Gasspezies, wie neben den Beobachtungen in der Versuchsanlage in Dorsten auch Laboruntersuchungen zeigen [27].

3 Heißgasanalyse mit der Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS)

3.1 Übersicht der untersuchten Kohlen

3.1.1 Rohkohlen

Die Untersuchungen wurden an dreizehn verschiedenen Kohlen durchgeführt. Diese teilen sich auf in 7 Braun- und 6 Steinkohlen. Alle Braunkohlen kamen aus dem rheinischen Revier, aus den Tagebauen Hambach, Garzweiler und Inden. Fünf der Steinkohlen stammen aus dem Ruhrgebiet, die Feinkohlen ST-D-1, ST-D-2 sowie die Ballastkohle STD-4 aus dem Bergwerk West in Kamp-Lintfort, die Feinkohle ST-D-3 aus dem Bergwerk Prosper-Haniel in Bottrop und die Ballastkohle ST-D-5 aus dem Bergwerk Walsum in Duisburg. Die einzige nichtdeutsche Kohle kam aus Spitzbergen. Das Auswahlkriterium für die deutschen Kohlen war eine Aschefließtemperatur von unter 1400 °C unter oxidierenden Bedingungen. Dies ist ein Kriterium für ihre Verwendung in der DKSF, da bei diesem Prozess die Asche in schmelzflüssiger Form abgeschieden wird. Die Spitzbergenkohle wurde ausgewählt, weil sie schon im Anlagenbetrieb in Dorsten zum Einsatz kam.

Vor den Versuchen wurden die Kohlen bei 105 °C getrocknet und anschließend in einer Mühle zu Kohlenstaub gemahlen. Der Kohlenstaub wurde gesiebt, und nur die Fraktion < 100 µm wurde für die Versuche verwendet. Einzige Ausnahme war die Spitzbergen-Kohle, die schon in pulverförmigem Zustand angeliefert wurde (90% < 100 µm). Die chemische Zusammensetzung der Kohlen ist in den Tabellen 1 und 2 angegeben.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Braunkohlen (in Massen %)

	GMA	HKN-SA	HKN-SR	HKR	HKS	HKT	IND
Aschegehalt (wf)	5,77	3,69	4,75	9,57	6,72	15,00	4,84
Wassergehalt	42,32	49,12	49,12	49,72	51,03	50,88	39,71
Elementanalyse (wf)							
Al	0,071	0,034	0,033	0,33	0,12	1,5	0,18
Ba	0,034	0,011	0,012	0,018	0,015	0,017	0,024
Ca	1,7	1,0	1,2	1,3	1,4	1,3	0,97
Fe	0,46	0,25	0,28	1,7	0,48	0,28	0,91
K	0,017	0,02	0,023	0,018	0,024	0,085	0,007
Mg	0,28	0,37	0,44	0,45	0,48	0,47	0,2
Mn	0,009	<0,005	0,005	0,057	0,009	<0,005	0,018
Na	0,011	0,22	0,22	0,12	0,22	0,23	0,007
Si	0,39	0,01	0,023	1,1	0,72	3,6	0,039
Sr	0,033	0,01	0,011	0,015	0,014	0,014	0,012
Ti	0,008	<0,005	<0,005	0,024	0,01	0,098	0,009
S	0,35	0,205	0,508	0,296	0,365	0,478	0,383
C	62,8	65,8	65,3	55,9	62	57,3	63,3
Cl	0,01	0,01	0,025	0,01	0,023	0,011	0,031

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Steinkohlen (in Massen %)

	ST-D-1	ST-D-2	ST-D-3	ST-D-4	ST-D-5	ST-N-1
Aschegehalt (wf)	6,77	8,37	6,57	25,15	26,80	9,14
Wassergehalt	6,75	7,23	8,77	6,15	8,85	1,49
Elementanalyse (wf)						
C	83,6	80,3	78,4	65,2	59,8	78,8
H	4,22	4,72	4,98	3,67	4,14	5,54
N	1,72	1,65	1,68	1,36	1,41	1,61
S	0,75	0,77	0,89	0,77	0,94	0,64
Cl	0,116	0,156	0,185	0,136	0,237	0,015
Al	0,96	0,91	0,90	3,3	3,1	0,64
Ba	0,006	0,016	0,009	0,027	0,040	0,023
Ca	0,15	0,43	0,26	0,78	0,77	0,72
Fe	0,52	0,55	0,43	1,3	1,3	0,60
K	0,16	0,16	0,17	0,75	0,87	0,11
Mg	0,094	0,20	0,11	0,49	0,44	0,21
Mn	0,008	0,014	<0,005	0,031	0,022	0,01
Na	0,053	0,088	0,072	0,16	0,19	0,25
P	0,015	0,025	0,033	0,035	0,022	0,014
Si	1,4	1,6	1,3	5,7	5,9	1,6
Ti	0,041	0,041	0,038	0,14	0,14	0,046

3.1.2 Behandelte Kohlen

Die Bindungsform der Alkalien in den Kohlen ist eine wichtige Einflussgröße für die Freisetzung gasförmiger Alkalien bei der Verbrennung. Um die Bindungsform zu bestimmen, wurden deshalb an ausgewählten Kohlen Elutionsversuche durchgeführt. Hierbei wurden die

Kohlen mit verschiedenen, selektiv wirkenden Lösungsmitteln behandelt, wobei jedes Elutionsmittel bevorzugt eine Art Metalle mit bestimmter Bindungsform aus der Kohle löst. Im Folgenden werden die verwendeten Elutionsmittel kurz bezüglich ihres Elutionsvermögens beschrieben [28]:

- Ammoniumacetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Austauschbare Kationen und ein Teil der als Carbonate gebundenen Metalle werden durch Ammoniumacetat extrahiert.
- Salzsäure (HCl (aq.)). Durch Salzsäure werden als Carbonate gebundene und sulfidisch gebundene Kationen entfernt.
- Flusssäure (HF). Mit Flusssäure werden praktisch alle Mineralien (u. a. Silikate, Tonmineralien) gelöst.
- Salpetersäure (HNO_3). Elemente, die sulfidisch gebunden sind, werden durch Salpetersäure extrahiert.

Die Elutionsversuche wurden wie von Kolker und Huggins beschrieben durchgeführt [28, 29]. Ausgangspunkt waren 40 g Kohlenstaub, der zuerst mit 280 ml einer 1-molaren Ammoniumacetatlösung 24 Stunden lang mit einem Magnetrührer in einem Becherglas gerührt wurde. Anschließend wurde der Kohlenstaub von der Lösung durch Filtration getrennt und in einem Ofen bei 90° getrocknet. Danach wurden 10 g des Kohlenstaubs für Versuche entnommen, während der restliche Teil der Kohle in exakt gleicher Weise nacheinander mit 3-molarer Salzsäure-Lösung, 48%-iger Flusssäure und schließlich mit 2-molarer Salpetersäure behandelt wurde. Das Eluat der jeweiligen Behandlungsschritte wurde verworfen, und nur die Kohlen wurden auf ihre chemische Zusammensetzung analysiert. Um ein möglichst breites Brennstoffband abzudecken, wurden die drei Steinkohlen ST-D-1, ST-D-5 und ST-N-1 sowie die Braunkohle HKN-SA für die Elutions- und Verbrennungsversuche ausgewählt. Die chemische Analyse dieser Kohlen ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Chemische Analysen der behandelten und unbehandelten Kohlen

	unbehandelt	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ HCl	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ HCl HF	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ HCl HF HNO_3
Elementanalyse (Massen %)					
ST-D-1					
C	83,600	85,100	84,100	86,800	82,100
H	4,220	4,250	4,230	4,310	3,960
N	1,720	1,450	1,460	1,520	2,870
S	0,750	0,689	0,705	0,692	0,694
Cl	0,116	0,006	0,040	0,021	0,005
Al	0,960	0,820	0,740	0,070	0,012
Ba	0,006	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ca	0,150	0,054	0,006	0,007	0,026
Fe	0,520	0,350	0,190	0,210	0,090
K	0,160	0,150	0,130	0,015	<0,005
Mg	0,094	0,061	0,029	<0,005	<0,005

Mn	0,008	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Na	0,053	0,022	0,019	0,058	0,007
P	0,015	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	1,400	1,200	1,200	0,060	0,015
Sr	-	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Ti	0,040	0,036	0,034	0,015	0,013
ST-D-5					
C	59,800	60,200	58,800	72,500	67,200
H	4,140	4,010	3,730	4,310	3,870
N	1,410	1,350	1,310	1,440	3,750
S	0,940	0,833	1,020	1,190	0,606
Cl	0,237	0,011	0,133	0,077	0,059
Al	3,100	3,100	3,100	0,340	0,040
Ba	0,040	0,035	0,013	0,005	<0,005
Ca	0,770	0,420	0,021	0,025	0,011
Fe	1,300	1,600	1,200	0,500	0,110
K	0,870	0,850	0,800	0,061	<0,005
Mg	0,440	0,390	0,170	0,120	<0,005
Mn	0,022	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Na	0,190	0,086	0,080	0,110	0,008
P	0,022	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	5,900	6,400	6,100	0,390	0,028
Sr	-	0,006	<0,005	<0,005	<0,005
Ti	0,140	0,130	0,130	0,054	0,047
ST-N-1					
C	78,800	77,200	77,800	79,600	80,400
H	5,540	5,620	5,600	5,610	5,400
N	1,610	1,740	1,650	1,560	1,810
S	0,640	0,511	0,524	0,569	0,551
Cl	0,015	0,004	0,031	0,021	0,011
Al	0,640	0,550	0,540	0,180	0,091
Ba	0,023	0,016	0,013	0,010	0,009
Ca	0,720	0,290	0,059	0,054	0,050
Fe	0,600	0,530	0,240	0,120	0,140
K	0,110	0,100	0,100	0,028	<0,005
Mg	0,210	0,180	0,050	0,024	0,022
Mn	0,010	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Na	0,250	0,150	0,110	0,170	0,070
P	0,014	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	1,600	1,500	1,500	0,100	0,042
Sr	-	0,015	0,012	0,007	0,006
Ti	0,050	0,042	0,045	0,025	0,024
HKT					
C	57,300	55,000	57,400	60,200	56,100
H	4,180	4,290	4,180	4,730	3,870
N	0,750	1,530	0,950	0,950	3,360
S	0,478	0,550	0,591	0,623	0,571
Cl	0,011	0,038	0,098	0,020	0,019
Al	1,500	1,300	1,200	0,037	<0,01
Ba	0,017	0,012	0,005	<0,005	<0,005
Ca	1,300	0,720	0,033	<0,005	0,005

Fe	0,280	0,230	0,180	0,780	0,083
K	0,085	0,068	0,073	<0,005	<0,005
Mg	0,470	0,200	0,021	<0,005	<0,005
Mn	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Na	0,230	0,031	0,013	0,012	0,006
P	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	3,600	3,200	3,100	0,190	<0,01
Sr	0,014	0,008	<0,005	0,005	<0,005
Ti	0,098	0,079	0,086	0,057	0,044
HKN-S-arm					
C	65,800	62,100	65,100	65,500	55,300
H	4,810	5,180	4,740	4,860	4,000
N	0,780	1,860	1,050	0,940	3,620
S	0,205	0,254	0,280	0,300	0,275
Cl	0,010	0,006	0,102	0,052	0,034
Al	0,034	0,038	<0,01	0,033	<0,01
Ba	0,011	0,008	<0,005	<0,005	<0,005
Ca	1,000	0,570	0,024	0,005	<0,005
Fe	0,250	0,290	0,044	0,180	0,005
K	0,020	0,007	<0,005	<0,005	<0,005
Mg	0,370	0,160	0,006	<0,005	<0,005
Mn	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Na	0,220	0,033	0,010	0,007	0,008
P	-	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	0,010	0,012	0,028	0,028	<0,01
Sr	0,010	0,006	<0,005	<0,005	0,005
Ti	<0,005	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

3.2 Messungen unter atmosphärischen Bedingungen

3.2.1 Versuchsaufbau und –auswertung

Die Analyse des Heißgases erfolgte mit der Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS). Diese Methode eignet sich zur Analyse von Gasen unter hohen Drücken und Temperaturen. Wie in Abbildung 2 dargestellt, besteht das HDMS aus drei differentiell gepumpten Kammern. In der letzten Kammer befindet sich ein Quadrupol Massenfilter als Analysesystem. Während eines Versuchs wird die Frontöffnung mit einem Durchmesser von 0,3 mm direkt in das zu untersuchende Gas positioniert. Aufgrund der Druckdifferenz zwischen dem Gas vor der Frontöffnung (1 bar bis 10 bar) und der ersten Kammer (10–2 mbar) strömt das Gas in das HDMS. Ist das Verhältnis zwischen dem Druck vor der Frontöffnung und dem Druck in der ersten Kammer größer als 2,1, dann ist am Düsenaustritt die Strömungsgeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit. Die Machzahl hat dort den Wert 1 und es bildet sich stromabwärts im Inneren des HDMS eine Überschallströmung aus. Die adiabatische Expansion des Gases in das Vakuum der ersten Kammer führt zu einer starken Abkühlung der Gasspezies, wobei diese in ihrem derzeitigen Zustand eingefroren werden. Im Verlauf der Expansion verringert sich die Dichte immer mehr und die mittlere freie Weglänge wird immer größer, so dass Kollisionen der Teilchen untereinander und chemische Reaktionen unterbunden werden. Der Kern der Expansionsströmung wird mittels eines konischen Skimmers extrahiert und in die zweite Kammer geleitet. Hier ist der Druck im Vergleich zur

ersten Kammer nochmals deutlich reduziert (10^{-5} mbar), um Wechselwirkungen zwischen Untergrund und Molekularstrahl zu minimieren. Durch eine weitere Blende gelangt der Molekularstrahl schließlich in die dritte Kammer, in der der Druck auf Quadrupol-Massenspektrometer kompatible Werte (10^{-8} mbar) reduziert ist. Der Molekularstrahl durchquert den Ionisator, in welchem ein Teil der Gasteilchen ionisiert und über elektrische Linsen in den Analysator gelenkt wird. Dort werden die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung getrennt, bevor sie schließlich von einem Detektor registriert werden.

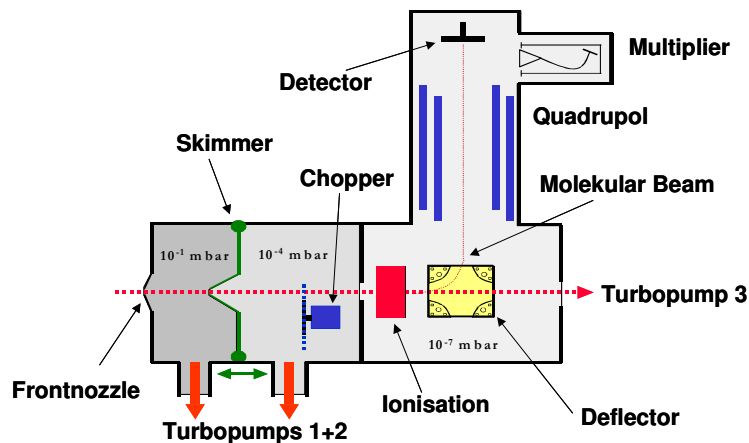


Abbildung 2: Funktionsschema des HDMS

Der Versuchsaufbau für die Verbrennungsmessungen unter atmosphärischen Bedingungen ist schematisch in Abbildung 3 und fotografisch in Abbildung 4 dargestellt. Eine detaillierte Aufnahme des Schiebermechanismus zur Probeneinführung zeigt Abbildung 5. Die Verbrennung fand in einem 3-Zonen-Ofen statt, dessen Heizzonen unabhängig voneinander geregelt werden konnten. Alle Messungen wurden bei Temperaturen von 800 und 1200 °C durchgeführt. Im Inneren des Ofens befand sich ein Korundrohr, in dem die Verbrennung der Kohle stattfand. Vor dem Versuch wurde das eine Ende des Korundrohrs exakt an der Frontöffnung des HDMS ausgerichtet, so dass keine Luft von außen vom HDMS angesaugt wurde. Am anderen Ende des Rohrs war das Gaseinlasssystem mit der Schieberdurchführung angebracht. Für die Experimente wurde ein Gasstrom bestehend aus 2,4 l/min Helium und 0,6 l/min Sauerstoff, was 80% Helium und 20% Sauerstoff entspricht, durch den Ofen geleitet und durch elektronische Durchflussregler konstant gehalten. Der Sauerstoffstrom war die ganze Versuchsdauer über so groß, dass immer oxidierende Bedingungen im Reaktor vorlagen. Für die Brennstoffzufuhr wurde ein Platinschiffchen mit 40 mg der jeweiligen Kohle befüllt und mit einem Korundschieber verbunden. Unmittelbar vor der Messung wurde das Schiffchen mit der Kohle mit Hilfe des Schiebers im kalten vorderen Ende des Reaktors positioniert. Anschließend wurde die Datenaufzeichnung gestartet, und die ersten 0,3 min wurde ein Untergrundspektrum aufgenommen. Dann wurde das Platinschiffchen in die heiße

Zone des Ofens geschoben, wo die Kohle verbrannte. Das Rauchgas strömte zum Ende des Reaktors, wo es vom HDMS angesaugt und auf seine Zusammensetzung analysiert wurde.

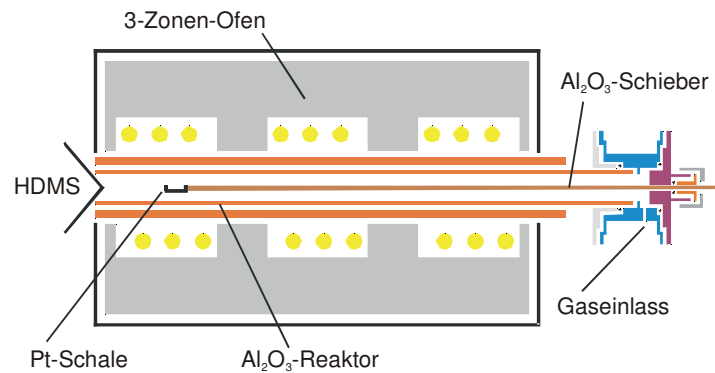


Abbildung 3: Versuchsaufbau für die Freisetzungsmessungen

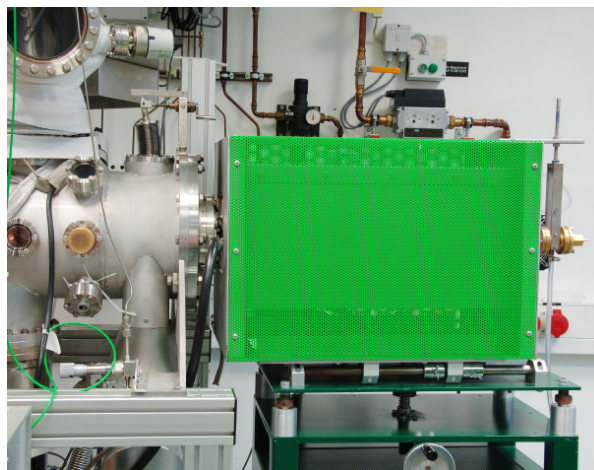


Abbildung 4: 3-Zonen-Ofen gekoppelt mit dem HDMS

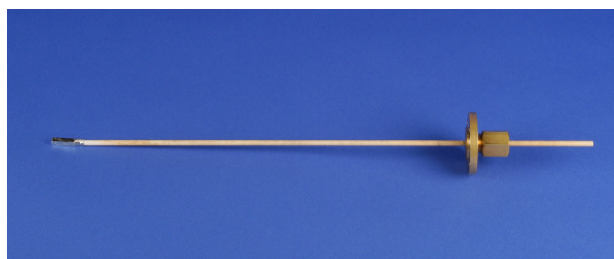


Abbildung 5: Schiebermechanismus zur Probeneinführung. Am linken Ende des Korundstabes ist ein Platin-Schiffchen mit Kohle befestigt

In Vorversuchen wurden Massenspektren von 10 bis 250 amu aufgenommen, um festzustellen, welche die wichtigsten Spezies im Rauchgas bei der Verbrennung sind. Bei diesen Versuchen konnten NaCl und Na₂SO₄, aber kein NaOH als Natrium enthaltende Verbindungen identifiziert werden. Natriumhydroxid ist schwer zu detektieren, da es dieselbe Atommasse hat wie Argon (40 amu), was dazu führt, dass sich beide Peaks überlagern. Argon ist zu einem kleinen Teil immer in der Gasphase vorhanden, da der Laborsauerstoff leicht mit Argon verunreinigt ist. Auf der anderen Seite ist NaCl für Chlorgehalte um 0,5% und Temperaturen bis 1450 °C die dominierende Na-enthaltende Spezies. Erst über dieser Temperatur überwiegt NaOH [30]. Es konnten ebenfalls keine Schwermetalle wie z. B. Quecksilber und Zink in der Gasphase nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass ihre Konzentration im Rauchgas unter den gegebenen Versuchsbedingungen unter 10 ppb liegt. Aus diesen Gründen wurden die Spezies O₂⁺, HCl⁺, NaCl⁺, SO₂⁺, KCl⁺ und Na₂SO₄⁺ für die Datenerfassung ausgewählt. Damit der Verbrennungsprozess mit ausreichender zeitlicher Auflösung betrachtet werden kann, wurden 10 Scans pro Sekunde aufgezeichnet. Um die Freisetzung zu quantifizieren, wurden die Intensitäts-Zeit-Verläufe numerisch integriert und die so erhaltenen Peakflächen auf das O₂⁺-Signal von 0 bis 0,3 min normiert. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen, wurden nacheinander 5 Proben verbrannt und die Ergebnisse gemittelt.

3.2.2 Untersuchungen an Braunkohlen bei 800 °C

Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil für die Verbrennung von Braunkohle bei 800 °C ist in Abbildung 6 am Beispiel der Kohle HKN-SR dargestellt. Während der ersten 0,3 min blieben die Intensitäten aller Spezies konstant, da sich das Platinschiffchen mit der Kohle im kalten Bereich des Ofens befand. Anschließend wurde das Schiffchen in die heiße Zone des Ofens geschoben, wo die Kohle verbrannte. Da Sauerstoff bei der Verbrennung verbraucht wurde, nahm die Intensität des O₂⁺-Signals während der Verbrennung ab. Dagegen stiegen die Intensitäten von HCl⁺, NaCl⁺, SO₂⁺ und KCl⁺ an, da diese Spezies während der Verbrennung freigesetzt wurden. Bei einer Temperatur von 800 °C konnte keine Freisetzung von Na₂SO₄⁺ beobachtet werden.

Die Peakflächen von HCl⁺, NaCl⁺, SO₂⁺ und KCl⁺ bei 800 °C sind in den Abbildungen 8 bis 11 dargestellt. Bei einer Temperatur von 800 °C zeigt die Braunkohle IND die höchste HCl-Freisetzung aller Kohlen mit einer normierten Peakfläche von ca. 9×10^{-3} . Die zweithöchste Freisetzung ergibt sich für die Kohle HKN-SR, die rund 25% weniger HCl freisetzt als IND. Die Kohlen HKR und HKS setzen beide fast gleich viel HCl frei mit normierten Peakflächen von etwa 5×10^{-3} . Die niedrigste HCl-Freisetzung weisen die Kohlen GMA und HKN-SA mit normierten Peakflächen von $2,7 \times 10^{-3}$ bzw. $3,4 \times 10^{-3}$ auf. Die Kohle HKN-SR setzt bei 800 °C mit einer normierten Peakfläche von ca. 5×10^{-3} am meisten NaCl frei, gefolgt von HKT mit $4,6 \times 10^{-3}$. Die Kohlen GMA, HKS und IND liegen alle auf einem ähnlichen Niveau zwischen $2,8 \times 10^{-3}$ und $3,0 \times 10^{-3}$, während HKR und HKN-SA am wenigsten NaCl emittieren. Die höchste KCl-Freisetzung bei 800 °C weist HKN-SR auf, mit einer normierten Peakfläche von 11×10^{-5} . Es folgen die Kohlen GMA, HKS, HKT und IND zwischen $6,2 \times 10^{-3}$ und $7,3 \times 10^{-3}$. Die niedrigste Freisetzung weisen HKR und HKN-SA auf. Die gemessenen Intensitäten für KCl bei 800 °C waren im Vergleich zu anderen Spezies sehr gering, was die Ermittlung der

Peakflächen erschwerte. Dies führte zu relativ großen Fehlerbalken, die einen Vergleich der Kohlen untereinander schwierig macht. Am meisten SO_2 bei 800 °C wird von den Kohlen HKN-SR und HKT freigesetzt. Die normierten Peakflächen betragen jeweils 0,21 bzw. 0,19. Etwa ähnliche Mengen SO_2 werden von den Kohlen GMA, HKS und IND freigesetzt. Die Werte der normierten Peakflächen liegen für diese Kohlen bei ca. 0,12. Die geringste SO_2 -Freisetzung weisen HKN-SA und HKR auf. Für alle Kohlen konnte bei 800 °C keine Freisetzung von Na_2SO_4 beobachtet werden.

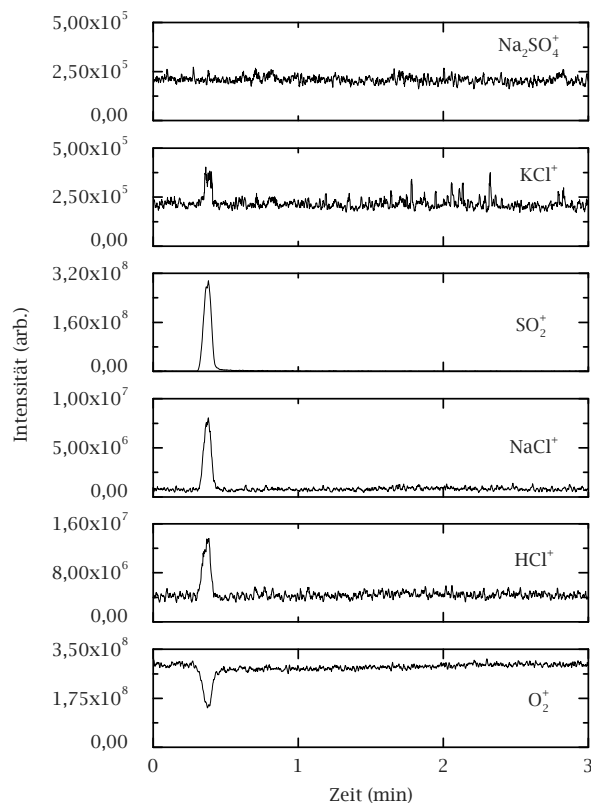


Abbildung 6: Intensitäts-Zeit-Profile für O_2^+ , HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ , KCl^+ und Na_2SO_4^+ während der Verbrennung von HKN-SR bei 800 °C in 80% He und 20% O_2

3.2.3 Untersuchungen an Braunkohlen bei 1200 °C

Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil für die Verbrennung von Braunkohle bei 1200 °C ist in Abbildung 12 am Beispiel der Kohle HKN-SR dargestellt. Im Gegensatz zur Verbrennung bei 800 °C ist der Intensitätsabfall von O_2^+ bzw. sind die Anstiege von HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ und KCl^+ wesentlich steiler. Dies liegt am wesentlich schnelleren Reaktionsablauf bei der höheren Temperatur. Desweiteren wird bei der höheren Temperatur auch Na_2SO_4^+ in der Gasphase beobachtet. Wenn man die Intensitätsverläufe für NaCl^+ und SO_2^+ näher betrachtet, erkennt

man, dass diese Spezies bei einer Temperatur von 1200 °C in zwei Schritten freigesetzt werden. Im ersten Schritt, der Pyrolysephase, gehen die flüchtigen Bestandteile der Kohle in die Gasphase über. Dies entspricht dem anfänglichen steilen Anstieg der NaCl^+ - und SO_2^+ -Intensität. Nach einem fast gleich starken Abfall der Intensität schließt sich die zweite Freisetzungsphase während des Koksabbrands an. Im Fall von NaCl^+ folgt dem Peak eine langegezogene Schulter, die erst bei ca. $t = 1$ min endet. Bei SO_2^+ geht die Intensität fast wieder bis auf ihren Anfangswert vor Beginn der Verbrennung zurück, bevor sie wieder während des Koksabbrands ansteigt. Auch beim Intensitätsverlauf von Na_2SO_4^+ deutet sich eine zweistufige Freisetzung an. Jedoch sind die zwei unterschiedlichen Freisetzungsphasen wegen der geringen Signalintensität schwer getrennt auszuwerten. Aus diesem Grund wurde bei der Bestimmung der normierten Peakflächen auf eine getrennte Auswertung der Peaks verzichtet.

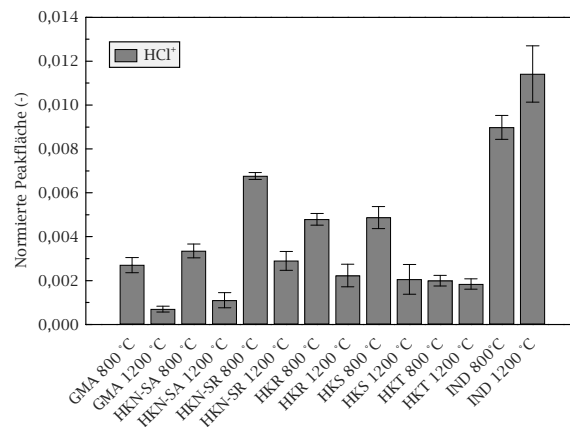


Abbildung 7: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

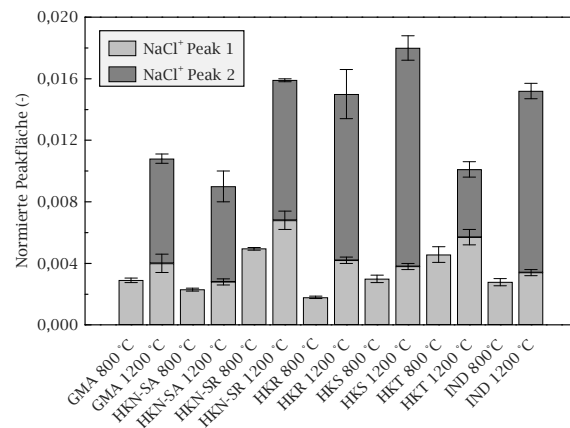


Abbildung 8: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

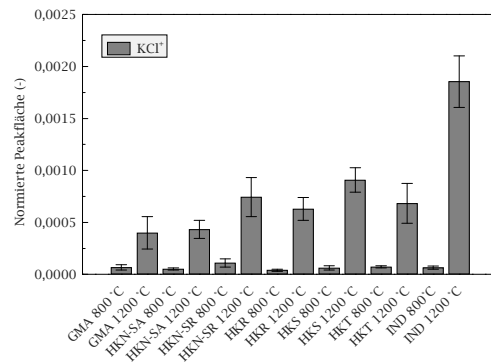


Abbildung 9: Normierte Peakfläche von freigesetztem KCl während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

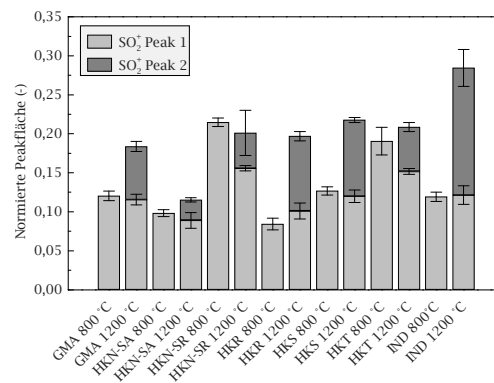


Abbildung 10: Normierte Peakfläche von freigesetztem SO₂ während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

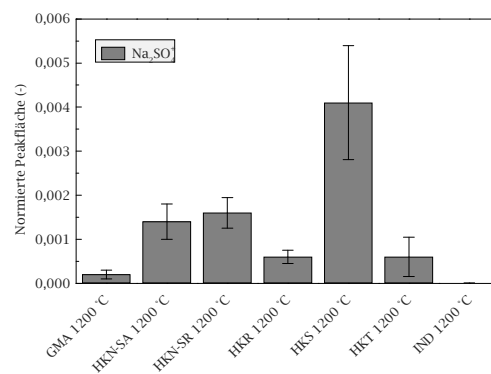


Abbildung 11: Normierte Peakfläche von freigesetztem Na₂SO₄ während der Verbrennung von Braunkohle bei 1200 °C

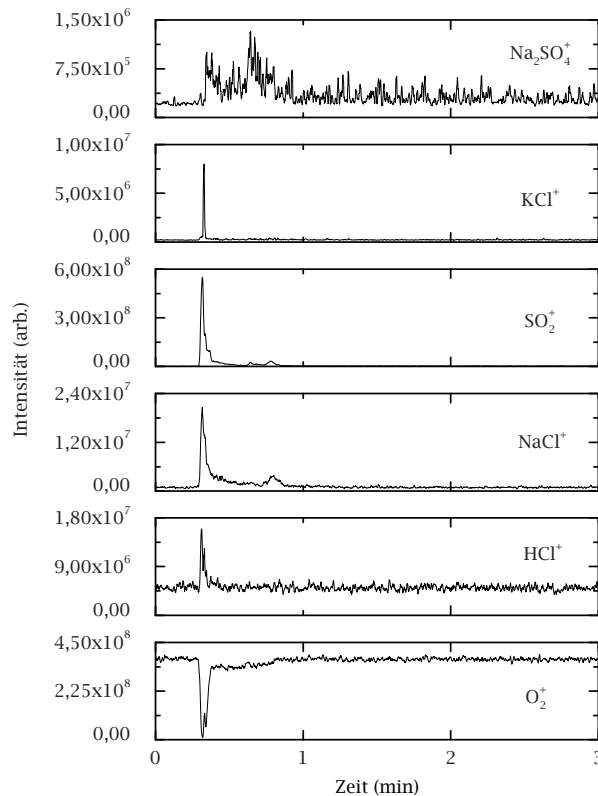


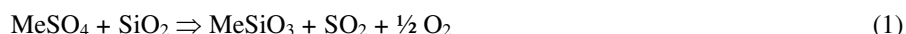
Abbildung 12: Intensitäts-Zeit-Profile für O_2^+ , HCl^+ , $NaCl^+$, SO_2^+ , KCl^+ und $Na_2SO_4^+$ während der Verbrennung von HKN-SR bei 1200 °C in 80% He und 20% O_2

Die Peakflächen von HCl^+ , $NaCl^+$, SO_2^+ und KCl^+ bei 1200 °C sind in den Abbildungen 8 bis 12 dargestellt. Wie bei den Versuchen bei 800 °C setzt IND auch bei einer Temperatur von 1200 °C mit einer normierten Peakfläche von 0,011 am meisten HCl frei, gefolgt von HKN-SR, die etwa 75% weniger HCl freisetzt. Die restlichen Kohlen weisen normierte Peakflächen von 0,0007 für GMA bis 0,0022 für HKR auf. HKS emittiert bei 1200 °C am meisten NaCl mit einer normierten Peakfläche von 0,018. Die drei Kohlen HKN-SR, HKR und IND setzen mit knapp 0,016 ähnliche Mengen an NaCl frei. Im Vergleich zu den Kohlen HKS, HKR und IND setzt HKN-SR relativ viel NaCl schon während der Pyrolysephase frei. Die geringste Freisetzung von NaCl ergab die Verbrennung von HKN-SA mit einer normierten Peakfläche von 0,009. Die mit Abstand größte Emission von KCl zeigt die Kohle IND. Ihre normierte Peakfläche liegt bei $18,6 \times 10^{-4}$. Deutlich niedrigere Freisetzungsmengen ergeben sich für HKN-SR, HKR, HKS und HKT mit Werten zwischen $6,3 \times 10^{-4}$ und $9,1 \times 10^{-4}$. Am wenigsten KCl wurde von GMA und HKN-SA freigesetzt. Bei einer Temperatur von 1200 °C wird von der Kohle IND am meisten SO_2 emittiert. Die normierte Peakfläche hat einen Wert von 0,28. Die Kohlen GMA, HKN-SR, HKR, HKS und HKT bewegen sich alle auf einem Niveau zwischen 0,18 und 0,22. Am wenigsten SO_2 wird von HKN-SA freigesetzt. Für sie wurde

eine normierte Peakfläche von 0,12 ermittelt. Auffällig ist, dass im Fall von IND der größte Teil des SO₂ während des Koksabbrands freigesetzt wird, während bei allen anderen Kohlen das SO₂ zum größten Teil schon während der Pyrolysephase emittiert wird. Die Ermittlung der Peakflächen für Na₂SO₄ war ebenso schwierig wie die für KCl bei 800 °C. Daher resultieren die relativ großen Fehlerbalken. Die höchste Na₂SO₄-Freisetzung weist HKS auf, während für IND kein Na₂SO₄ in der Gasphase beobachtet werden konnte.

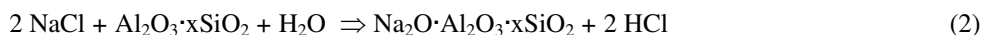
3.2.4 Diskussion der Untersuchungen an Braunkohlen

Vergleicht man die Intensitäts-Zeit-Profile der Abbildungen 7 und 13 miteinander, so erkennt man, dass bei 800 °C die Freisetzung von NaCl und SO₂ in einem Schritt, während der Pyrolyse, erfolgt, während sie bei 1200 °C in zwei Schritten abläuft, sowohl während der Pyrolyse als auch dem Koksabbrand. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Braunkohlen beobachtet. Der Grund für das Fehlen eines SO₂-Peaks während des Koksabbrands ist, dass die Festkörperreaktion zwischen Alkali- und Erdalkalisulfaten mit SiO₂ gemäß der Reaktionsgleichung



bei der niedrigeren Temperatur von 800 °C nicht stattfindet. NaCl wird ebenfalls nur während der Pyrolysephase freigesetzt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei der niedrigen Temperatur von 800 °C nur das schwach gebundene, organisch assoziierte Natrium freigesetzt wird, während bei 1200 °C auch das stärker gebundene Natrium freigesetzt wird.

Wenn man Abbildung 7 und die Analyse der Braunkohlen in Tabelle 1 vergleicht, erkennt man, dass die HCl-Freisetzung stark vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig ist. Die Kohle IND hat den höchsten Chlorgehalt aller Braunkohlen mit 0,031 Massen % und setzt deshalb auch am meisten HCl frei, gefolgt von HKN-SR und HKS. Auf der anderen Seite enthalten GMA, HKN-SA und HKT weniger als halb so viel Chlor als IND, HKN-SR und HKS und emittieren deshalb bei 800 °C beträchtlich weniger HCl. Für alle Kohlen außer HKT und IND nimmt die HCl-Freisetzung mit zunehmender Temperatur ab. Dies liegt an einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts. Bei 800 °C ist HCl stabiler als NaCl. Bei 1200 °C dagegen verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung NaCl. Für HKT ändert sich die Emission von HCl mit der Temperatur nicht. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass bei 1200 °C NaCl teilweise in das alumosilikatische Netzwerk unter Bildung von Albit und Nephelin eingebunden wird:



Die Bildung von HCl kompensiert dabei die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts, so dass es zu keiner Änderung der HCl-Emission mit der Temperatur kommt. Durch ihren vergleichsweise hohen Gehalt an Al und Si besitzt HKT eine gute Sorptionsfähigkeit für NaCl.

Die Freisetzung von NaCl bei 800 °C weicht deutlich von der bei 1200 °C ab. Jedoch sind einige Gemeinsamkeiten zu erkennen, wenn man die normierten Peakflächen des ersten Peaks der NaCl-Freisetzung bei 1200 °C mit der Gesamtfreisetzung von NaCl bei 800 °C vergleicht.

Die normierten Peakflächen weisen ähnliche Werte auf. Der Grund für diese Ähnlichkeit ist, dass bei 800 °C die NaCl-Freisetzung nur während der Pyrolysephase stattfindet, die im Fall der Verbrennung bei 1200 °C durch den ersten Peak im Intensitäts-Zeit-Profil für NaCl beschrieben wird. Wie bereits weiter oben erwähnt, wird das stärker in der Kohle gebundene Natrium bei der niedrigeren Temperatur von 800 °C nicht freigesetzt.

Der große Einfluss des Chlorgehalts auf die Emission von NaCl kann sehr gut am Verhalten der beiden Kohlen HKN-SA und HKN-SR abgelesen werden. Diese haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Größere Unterschiede gibt es nur im Schwefel- und Chlorgehalt. Beide Kohlen haben einen Natriumgehalt von 0,220 Massen %. Jedoch enthält HKN-SR 2,5 mal soviel Chlor wie HKN-SA. Dies erklärt die um einen Faktor von zwei höhere NaCl-Emission von HKN-SR im Vergleich zu HKN-SA. Wenn man alle Kohlen betrachtet, setzen HKN-SR und HKT bei 800 °C am meisten NaCl frei. HKN-SR ist relativ reich an Chlor und Natrium, was für die hohe Emission verantwortlich ist. HKT hat den zweithöchsten Natriumgehalt mit 0,230 Massen %, hat aber mit 0,011 Massen % einen geringen Chlorgehalt. HKT enthält auch relativ viel Silizium und Aluminium und sollte deshalb eine gute Sorptionsfähigkeit für Natrium aufweisen. Deshalb würde man für HKT eine geringere NaCl-Emission als die tatsächlich beobachtete erwarten. Jedoch ist durch die geringe Temperatur von 800 °C die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Alkalimetallen und den Aschekomponenten deutlich reduziert, was zu einer hohen Emission von NaCl führt. Die niedrigste NaCl-Emission bei 800 °C zeigt HKR, die einen Chlorgehalt von 0,010 Massen % und einen mittelhohen Natriumgehalt von 0,120 Massen % hat. Sie hat jedoch den zweithöchsten Gehalt an Aluminium und Silizium und mit Abstand den höchsten Eisengehalt mit 1,7 Massen %. Vermutlich fördert Eisen in Form von FeO die Einbindung von Alkalien in Alumosilikate. Aus diesem Grund setzt HKR bei 800 °C noch weniger NaCl frei als HKT, die zwar deutlich mehr Aluminium und Silizium enthält, aber viel weniger Eisen.

Bei 800 °C kann zwar eine Freisetzung von KCl beobachtet werden, jedoch ist die Auswertung wegen des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses sehr schwierig. Dies führt zu großen Fehlerbalken, die in den meisten Fällen einen Vergleich der Kohlen untereinander unmöglich machen. Im Durchschnitt ist die KCl-Freisetzung bei 800 °C um einen Faktor von 13 niedriger als bei 1200 °C. Dies kann mit dem geringeren Dampfdruck von KCl bei 800 °C im Vergleich zu 1200 °C erklärt werden.

Die SO₂-Freisetzung bei 800 °C ähnelt der von NaCl. Die normierte Peakfläche der Gesamtfreisetzung von SO₂ bei 800 °C hat ähnliche Werte wie diejenige des ersten Peaks der SO₂-Freisetzung bei 1200 °C. Dies kann wiederum damit erklärt werden, dass bei der niedrigeren Temperatur nur der schwach gebundene Schwefel freigesetzt wird, während der stärker gebundene Schwefel noch in der Kohle verbleibt. Die Emission von SO₂ bei 800 °C korreliert sehr gut mit dem Schwefelgehalt der Kohlen. Die höchste Freisetzung weist HKN-SR auf, die auch den höchsten Schwefelgehalt mit 0,508 Massen % aufweist. Die Kohle HKT hat die zweithöchste SO₂-Emission und enthält auch die zweitgrößte Menge an Schwefel. Besonders erwähnenswert ist der Vergleich der beiden Kohlen HKN-SR und HKN-SA, da sie eine sehr ähnliche Zusammensetzung haben. Lediglich im Schwefel- und Chlorgehalt unterscheiden sich die Kohlen beträchtlich. HKN-SR hat einen mehr als doppelt so hohen Schwefelgehalt wie HKN-SA und emittiert daher mehr als doppelt so viel SO₂.

Die HCl-Freisetzung bei 1200 °C ist wie bei 800 °C sehr vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig. IND mit dem höchsten Chlorgehalt setzt wieder am meisten HCl frei, gefolgt von HKN-SR mit dem zweithöchsten Chlorgehalt von 0,025 Massen %. Die Kohlen GMA und HKN-SA enthalten nur 0,010 Massen % Chlor und setzen dementsprechend weniger HCl frei.

Während der Verbrennung bei 1200 °C wird NaCl für alle Kohlen in zwei Schritten freigesetzt, wie man in Abbildung 12 sehen kann. Der erste Schritt ist die Pyrolysephase, der zweite Schritt der Koksabbbrand. Die getrennt voneinander bestimmten normierten Peakflächen der zwei unterschiedlichen Freisetzungsschritte sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Gesamtfreisetzung von NaCl hängt mehr vom Chlorgehalt als vom Natriumgehalt ab. IND enthält 30mal weniger Natrium als HKT, aber ungefähr 3mal soviel Chlor. Dies führt zu einer höheren NaCl-Freisetzung für IND als für HKT. Tatsächlich wird der größte Teil des in der Kohle enthaltenen Natriums nicht freigesetzt, sondern verbleibt in der Asche. Das molare Verhältnis von Natrium zu Chlor ist kleiner als 1 für IND und größer als 1 für die restlichen Braunkohlen. Anders ausgedrückt besitzt IND einen Natrium-Mangel und die anderen Kohlen einen Natrium-Überschuss in Bezug auf Chlor. Trotz dieses Unterschieds ist die NaCl-Emission von IND in derselben Größenordnung wie die der anderen Braunkohlen. HKN-SA, HKN-SR, HKS und HKT haben sehr ähnliche Natriumgehalte, jedoch enthalten HKN-SA und HKT nur ungefähr halb so viel Chlor wie HKN-SR und HKS, was zu einer geringeren Freisetzung von NaCl führt. Für alle Kohlen außer HKT wird das meiste NaCl während des Koksabbrands freigesetzt. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von HKT ist ihr vergleichsweise hoher Gehalt an Silizium und Aluminium. Dadurch kann Natrium, das während des Koksabbrands freigesetzt wird, in Alumosilikate eingebunden werden.

Auch die KCl-Freisetzung ist abhängig vom Chlorgehalt der Kohlen, wie man anhand von Abbildung 9 erkennen kann. IND mit dem geringsten Kalium- und dem höchsten Chlorgehalt emittiert von allen Braunkohlen am meisten KCl. Im Gegensatz zu NaCl wird KCl in nur einem Schritt freigesetzt. Die Kohlen GMA, HKN-SA und HKR haben den niedrigsten Chlorgehalt mit jeweils 0,010 Massen %. GMA hat desweiteren auch den zweitniedrigsten Kaliumgehalt und setzt daher weniger KCl als HKN-SR, HKS und IND frei, die einen höheren Chlorgehalt haben. HKN-SA enthält wenig Chlor und emittiert daher weniger KCl als HKN-SR, HKS und IND. HKS setzt mehr KCl frei als HKR, da sie sowohl mehr Kalium als auch mehr Chlor enthält.

Die SO₂-Freisetzung bei 1200 °C korreliert nicht mit dem Schwefelgehalt der Kohlen. Dies deutet darauf hin, dass es starke Wechselwirkungen zwischen Schwefel und den Aschekomponenten gibt. IND hat das geringste Potential, Schwefel mit Alkali- und Erdalkalimetallen abzubinden, da es mit einem Wert von 5,5 das geringste molare Verhältnis $(\text{Na} + \text{K} + 2 \text{Mg} + 2 \text{Ca})/\text{S}$ aufweist. Darum setzt IND bei 1200 °C die größte Menge SO₂ frei. Auf der anderen Seite haben die Kohlen HKS und GMA mit 0,365 und 0,350 Massen % einen ähnlichen Schwefelgehalt wie IND. Doch ihr Verhältnis $(\text{Na} + \text{K} + 2 \text{Mg} + 2 \text{Ca})/\text{S}$ hat einen Wert von ungefähr 10 und ist damit doppelt so hoch wie der von IND. Daher setzen sie im Vergleich zu IND weniger SO₂ frei. HKN-SA hat den niedrigsten Schwefelgehalt mit 0,205 Massen % und gleichzeitig das höchste molare Verhältnis $(\text{Na} + \text{K} + 2 \text{Mg} + 2 \text{Ca})/\text{S}$ mit einem Wert von ca. 14, was zur geringsten SO₂-Emission aller Kohlen führt. Vom Verhältnis $(\text{Na} + \text{K} + 2 \text{Mg} + 2 \text{Ca})/\text{S}$ her gesehen hat HKR ein gutes Potential, Schwefel einzubinden,

aber sie enthält auch relativ hohe Anteile von Si und Al. Dadurch können Alkali- und Erdalkalimetalle in Aluminosilikate eingebunden werden und stehen somit nicht mehr für eine Reaktion mit dem Schwefel zur Verfügung. Dies führt vor allem während des Koksabbrands zu einer relativ hohen Freisetzung von SO_2 .

3.2.5 Untersuchungen an Steinkohlen bei 800 °C

Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil für die Verbrennung von Steinkohle bei 800 °C ist in Abbildung 13 am Beispiel der Kohle ST-D-5 dargestellt. Unmittelbar nachdem die Probe in die heiße Zone des Ofens eingeführt wurde, nimmt die O^{+2} -Intensität ab, während die von HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ und KCl^+ zunimmt. Es erfolgt keine Freisetzung von Na_2SO_4 . Im Vergleich zu den Freisetzungsmessungen an Braunkohlen bei 800 °C ist die Freisetzung von KCl sehr deutlich zu erkennen.

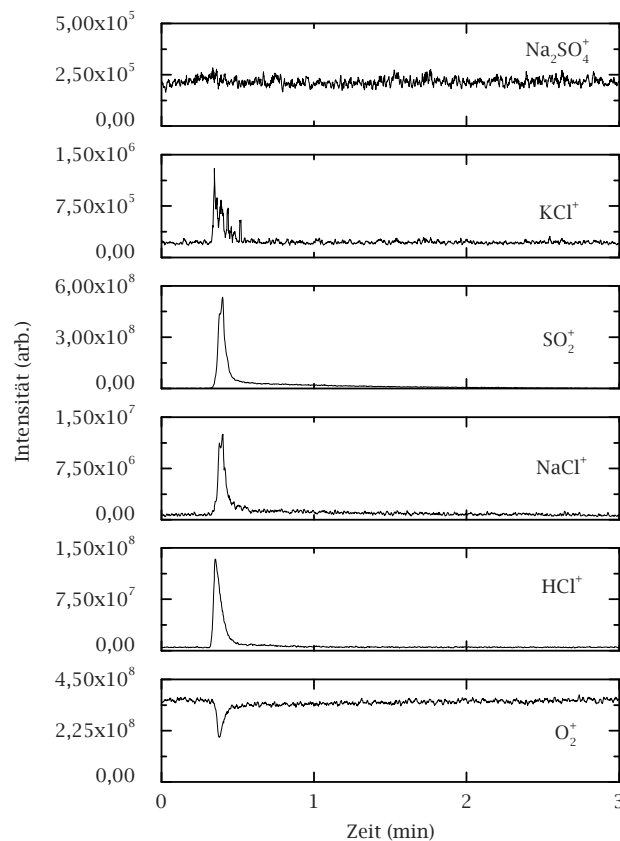


Abbildung 13: Intensitäts-Zeit-Profile für O_2^+ , HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ , KCl^+ und Na_2SO_4^+ während der Verbrennung von ST-D-5 bei 800 °C in 80% He und 20% O_2

Die normierten Peakflächen von HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ und KCl^+ bei 800 °C sind in den Abbildungen 15 bis 18 dargestellt. Die Kohle ST-D-5 setzt bei 800 °C mit einer normierten Peakfläche von 0,083 am meisten HCl von allen Steinkohlen frei. Die zweithöchste Menge an HCl wird von ST-D-3 emittiert. Die normierte Peakfläche beträgt bei dieser Kohle 0,06. Die Kohlen ST-D-2 und ST-D-4 setzen ähnlich hohe Mengen an HCl frei (0,048 bzw. 0,047), während die Kohle ST-D-1 mit einer normierten Peakfläche von 0,032 die geringste ermittelte HCl-Freisetzung aufweist. Überhaupt keine HCl-Freisetzung bei 800 °C zeigt die Spitzbergen-Kohle ST-N-1. Die höchste Freisetzung von NaCl wird für die Kohlen ST-D-5 und STD-3 beobachtet. Die normierte Peakfläche liegt knapp unter einem Wert von 0,01. Die Kohle ST-D-4 liegt mit einem Wert von 0,007 noch deutlich über den restlichen Kohlen ST-D-1, ST-D-2 und ST-N-1, deren normierte Peakfläche etwas unter 0,004 liegt. Am meisten SO_2 bei 800 °C wird von den Kohlen ST-D-3, ST-D-4 und STD-5 emittiert. Die normierten Peakflächen liegen dabei zwischen 0,460 und 0,485. Am wenigsten SO_2 setzen die Kohlen ST-D-2 und ST-N-1 frei. Hier liegen die Peakflächen bei 0,348 bzw. 0,252. Die Kohle ST-D-5 weist bei 800 °C die höchste KCl-Freisetzung auf, mit einer normierten Peakfläche von $4,62 \times 10^{-4}$.

3.2.6 Untersuchungen an Steinkohlen bei 1200 °C

Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil für die Verbrennung von Steinkohle bei 1200 °C ist in Abbildung 18 am Beispiel der Kohle ST-D-5 dargestellt. Die Spezies NaCl und HCl werden in einem Schritt freigesetzt, während SO_2 und KCl in zwei Schritten freigesetzt werden. Im Gegensatz zu den Braunkohlen wird bei den Steinkohlen bei einer Temperatur von 1200 °C kein Na_2SO_4 in der Gasphase beobachtet.

Die normierten Peakflächen von HCl^+ , NaCl^+ , SO^{+2} und KCl^+ bei 1200 °C sind in den Abbildungen 15 bis 18 dargestellt. Auch bei 1200 °C setzt ST-D-5 mit einer normierten Peakfläche von 0,082 am meisten HCl von allen untersuchten Steinkohlen frei. Die Kohlen ST-D-2 bis ST-D-4 weisen normierte Peakflächen zwischen 0,045 und 0,055 auf. Die geringste HCl-Freisetzung zeigen, wie schon bei 800 °C STD-1 und ST-N-1. Die Unterschiede in der NaCl-Freisetzung zwischen den einzelnen Kohlen sind bei 1200 °C deutlich geringer als bei 800 °C. Die normierten Peakflächen bewegen sich zwischen Werten von 0,0028 für ST-D-3 bis 0,0019 für ST-N-1. Die Kohle mit der größten SO_2 -Freisetzung bei 1200 °C ist ST-D-5 mit einer normierten Peakfläche von 0,74. Die geringste Emission zeigen dagegen ST-D-2 und ST-N-1 mit 0,50 bzw. 0,47. Die restlichen Kohlen liegen in der Mitte bei normierten Peakflächen zwischen 0,59 und 0,68. Die freigesetzte Menge von KCl bei 1200 °C nimmt kontinuierlich von ST-D-1 (0,0042) bis ST-N-1 (0,00053) ab.

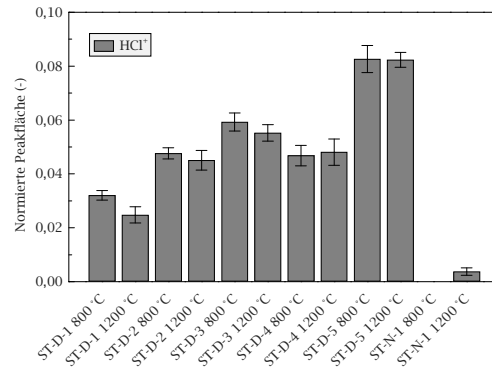


Abbildung 14: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

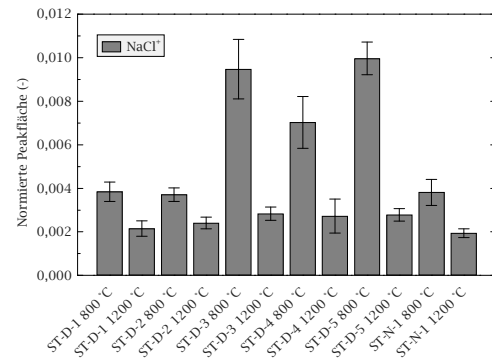


Abbildung 15: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

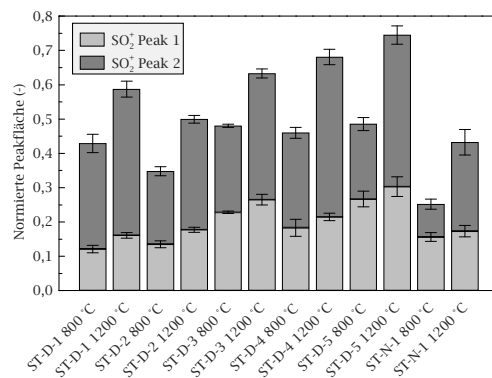


Abbildung 16: Normierte Peakfläche von freigesetztem SO₂ während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

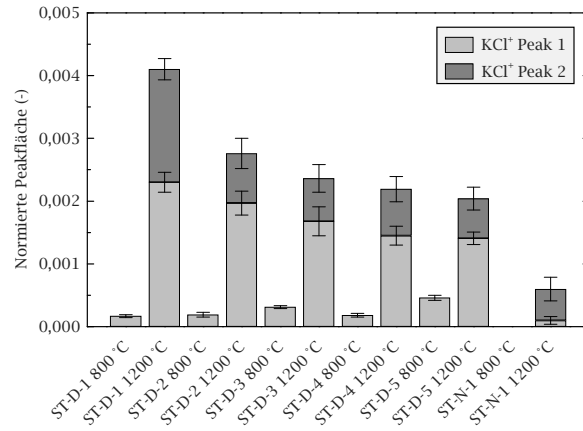


Abbildung 17: Normierte Peakfläche von freigesetztem KCl während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

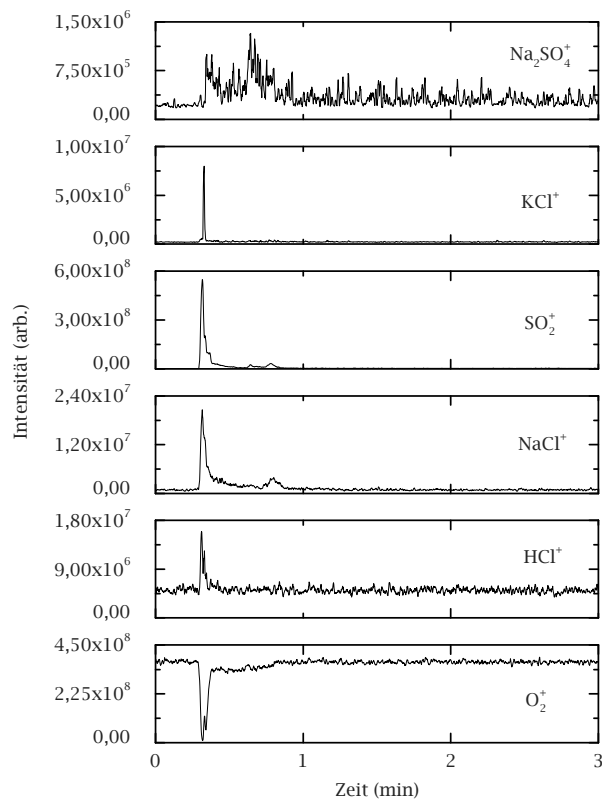


Abbildung 18: Intensitäts-Zeit-Profile für O₂⁺, HCl⁺, NaCl⁺, SO₂⁺, KCl⁺ und Na₂SO₄⁺ während der Verbrennung von STD-5 bei 1200 °C in 80% He und 20% O₂

3.2.7 Diskussion der Untersuchungen an Steinkohlen

Wie bei den Braunkohlen ist auch bei den Steinkohlen die HCl-Freisetzung entscheidend vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig. Dies zeigt die Gegenüberstellung von Abbildung 14 mit der Analyse der Steinkohlen in Tabelle 2. Die Kohle ST-D-5 besitzt den höchsten Chlorgehalt mit 0,237 Massen % und setzt daher von allen Steinkohlen am meisten HCl frei, gefolgt von ST-D-3, die den zweithöchsten Chlorgehalt aller Steinkohlen mit 0,185 Massen % aufweist. Auf der anderen Seite enthalten die Kohlen ST-D-1 und ST-N-1 wesentlich niedrigere Chlorgehalte von 0,116 bzw. 0,015 Massen % und emittieren von allen Steinkohlen am wenigsten HCl. Dabei ist die Emission von ST-N-1 so gering, dass bei 800 °C kein Peak im Spektrum zu sehen war und demzufolge keine normierte Peakfläche bestimmt werden konnte.

Die Abbildung 15 zeigt wieder, dass der Natriumgehalt der Kohlen einen viel geringeren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung hat als der Chlorgehalt. So setzen die chlorreichsten Kohlen ST-D-5 und ST-D-3 mehr NaCl frei als die übrigen Steinkohlen. Die natriumreichste Kohle ST-N-1 mit einem Gehalt von 0,250 Massen % enthält mit 0,015 Massen % den geringsten Chlorgehalt aller Steinkohlen und setzt daher mit am wenigsten NaCl frei. Die beiden Kohlen ST-D-5 und ST-D-3 liegen bei der NaCl-Emission sehr nah beieinander, obwohl ST-D-5 sowohl mehr Chlor als auch mehr Natrium enthält. Jedoch enthält die Ballastkohle ST-D-5 etwa 4,5mal so viel Silizium und ca. 3,4mal soviel Aluminium wie die Feinkohle ST-D-3. Dies bedeutet, dass ST-D-5 ein höheres Potential hat, Natrium in Alumosilikate einzubinden, als ST-D-3.

Die SO₂-Freisetzung bei 800 °C folgt, wie man aus Abbildung 16 erkennen kann, weitgehend dem Schwefelgehalt der Kohlen. Die Kohlen ST-D-5, ST-D-4 und ST-D-3 setzen mit Schwefelgehalten von jeweils 0,940, 0,770 und 0,890 Massen % am meisten SO₂ frei, während die schwefelärmste Kohle ST-N-1 mit einem Gehalt von 0,640 Massen % am wenigsten SO₂ emittiert.

Die KCl-Freisetzung bei 800 °C ist, wie schon die NaCl-Freisetzung stark vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig. Die Kohle ST-D-5 enthält sowohl am meisten Kalium als auch am meisten Chlor, was zur höchsten KCl-Freisetzung aller Kohlen führt. ST-D-3 enthält die zweithöchste Menge an Chlor und emittiert auch die zweitgrößte Menge an KCl. Auf der anderen Seite konnte bei 800 °C für die Kohle ST-N-1 keine KCl-Freisetzung beobachtet werden, das sie von allen Steinkohlen sowohl den geringsten Kalium- als auch den geringsten Chlorgehalt aufweist.

Die HCl-Freisetzung der Steinkohlen bei 1200 °C hängt wie bei 800 °C stark vom Chlorgehalt der Kohlen ab. Was die Absolutwerte der normierten Peakfläche von HCl angeht, so sind die Unterschiede zwischen den beiden Temperaturen sehr gering. Das Verhalten der Steinkohlen ähnelt dem der Braunkohle HKT. Auch sie zeigt praktisch keine Temperaturabhängigkeit der HCl-Freisetzung. Dies wurde bei der Diskussion der Braunkohlen mit der Einbindung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Alumosilikate nach Gleichung 2 und der damit verbundenen Entstehung von HCl erklärt. Dieses Argument trifft auch auf die Steinkohlen zu. Wie man anhand der Abbildung 15 erkennen kann, nimmt die Freisetzung von NaCl mit steigender Temperatur ab, was ein Zeichen für die zunehmende Einbindung der Alkalien in die Asche ist. Das bei den Einbindungsreaktionen freigesetzte

HCl kompensiert die HCl-Abnahme aufgrund der erhöhten Temperatur, so dass die HCl-Freisetzung der Steinkohlen praktisch keine Temperaturabhängigkeit zeigt. Im Vergleich zu den Braunkohlen zeigen die Steinkohlen bei 1200 °C ein wesentlich höheres Einbindungsvermögen für Alkalien und Erdalkalien. Dies liegt zum einen an dem wesentlich höheren Gehalt von Aluminium und Silizium. Dieser beträgt bei den Steinkohlen durchschnittlich 1,64 bzw. 2,92 Massen %, während bei den Braunkohlen nur bei 0,32 bzw. 0,84 Massen % liegt. Zum anderen könnte auch eine höhere Reaktivität der Asche zu einer verbesserten Einbindung bei den Steinkohlen beitragen. Im Vergleich zu 800 °C sind bei der höheren Temperatur von 1200 °C die Unterschiede der normierten Peakflächen für NaCl zwischen den verschiedenen Steinkohlen nicht so ausgeprägt. Dies liegt daran, dass bei der höheren Temperatur der größte Teil des Natriums eingebunden wird und der Einfluss des Chlorgehalts auf die Freisetzung daher abnimmt. Bei der niedrigeren Temperatur hingegen wird aus kinetischen Gründen weniger Natrium eingebunden, sodass der Chlorgehalt bei 800 °C einen höheren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung hat.

Die SO₂-Freisetzung bei einer Temperatur von 1200 °C richtet sich weitgehend nach dem Schwefelgehalt der Kohlen. ST-D-5 enthält am meisten Schwefel und setzt bei 1200 °C auch am meisten SO₂ frei. Dagegen enthält ST-N-1 am wenigsten Schwefel und emittiert daher auch die geringste Menge an SO₂. Die Kohlen ST-D-2 und ST-D-4 enthalten mit jeweils 0,770 Massen % die gleiche Menge an Schwefel, jedoch setzt ST-D-4 deutlich mehr SO₂ frei als ST-D-2. Eine mögliche Erklärung dafür ist der höhere Gehalt von Silizium und Aluminium von ST-D-4 im Vergleich zu ST-D-2. Dieser sorgt für eine höhere Einbindung von Alkali- und Erdalkalimetallen, die dann nicht mehr für die Reaktion mit dem Schwefel unter Bildung der entsprechenden Sulfate zur Verfügung stehen. Im Vergleich zur SO₂-Freisetzung bei 800 °C werden bei 1200 °C durchweg höhere Mengen an SO₂ freigesetzt. Dabei bleibt die während der Pyrolysephase freigesetzte Menge nahezu konstant, und nur die während des Koksabbrands freigesetzte Menge erhöht sich mit zunehmender Temperatur. Dies liegt daran, dass bei der höheren Temperatur auch der stärker gebundene Schwefel während des Koksabbrands freigesetzt wird.

Im Vergleich zu 800 °C ist die KCl-Freisetzung bei 1200 °C stark erhöht. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur NaCl-Freisetzung bei den Steinkohlen, bei der die Emission von NaCl mit steigender Temperatur abnimmt. Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Alkalispezies sind zwei gegenläufige Effekte: Zum einen bewirkt eine höhere Temperatur eine schnellere Kinetik der Einbindungsreaktionen, zum anderen steigt die Flüchtigkeit der Spezies mit zunehmender Temperatur an. Eine schnellere Einbindungskinetik würde also zu einer niedrigeren Konzentration im Rauchgas führen, während eine höhere Flüchtigkeit der Spezies die Konzentration im Gas erhöhen würde. Im Fall von KCl überlagern sich diese beiden Effekte bei 1200 °C so, dass die hohe Flüchtigkeit die bessere Einbindungskinetik überwiegt. Bei NaCl dagegen überlagern sich die beiden Effekte derart, dass bei 1200 °C die bessere Einbindungskinetik die höhere Flüchtigkeit überwiegt.

3.2.8 Untersuchungen an behandelten Kohlen

Die Ergebnisse der Freisetzungsmessungen sind beispielhaft für die behandelten Kohlen ST-D-5 und ST-D-1 in den Abbildungen 20 und 21 dargestellt. Im Fall der Kohle ST-D-5 nimmt die HCl-Freisetzung nach der Behandlung mit Ammoniumacetat-Lösung um mehr als einen Faktor von 2 ab. Die zusätzlich noch mit Salzsäure behandelte Kohle ST-D-5-b zeigt einen Anstieg um den Faktor 10 gegenüber ST-D-5-a. Bei den anschließend noch mit Flusssäure und Salpetersäure behandelten Kohlen ST-D-5-c und STD-5-d ergibt sich ein schrittweiser Rückgang der HCl-Emission auf Werte von 0,24 bzw. 0,15. Bei der NaCl-Freisetzung ist die Emission von ST-D-5-a um einen Faktor von ca. 2,2 niedriger im Vergleich zur unbehandelten Kohle. Dagegen steigt die Freisetzung bis ST-D-5-c wieder an, für die ein Höchstwert der normierten Peakfläche von 0,42 erreicht wird. Bei der letzten Kohle, STD-5, fällt die Emission wieder um einen Faktor von zwei. Die SO₂-Freisetzung zeigt von ST-D-5 bis ST-D-5-c weniger starke Änderungen als die bei der Freisetzung von HCl, NaCl und KCl. Lediglich die Behandlung mit Salpetersäure führt zu einer um den Faktor 2,2 niedrigeren SO₂-Freisetzung von ST-D-5-d im Vergleich zu ST-D-5-c. Die Emission von KCl ähnelt qualitativ der von HCl. Im Fall von ST-D-5-a kommt es zu einem Rückgang der Emission

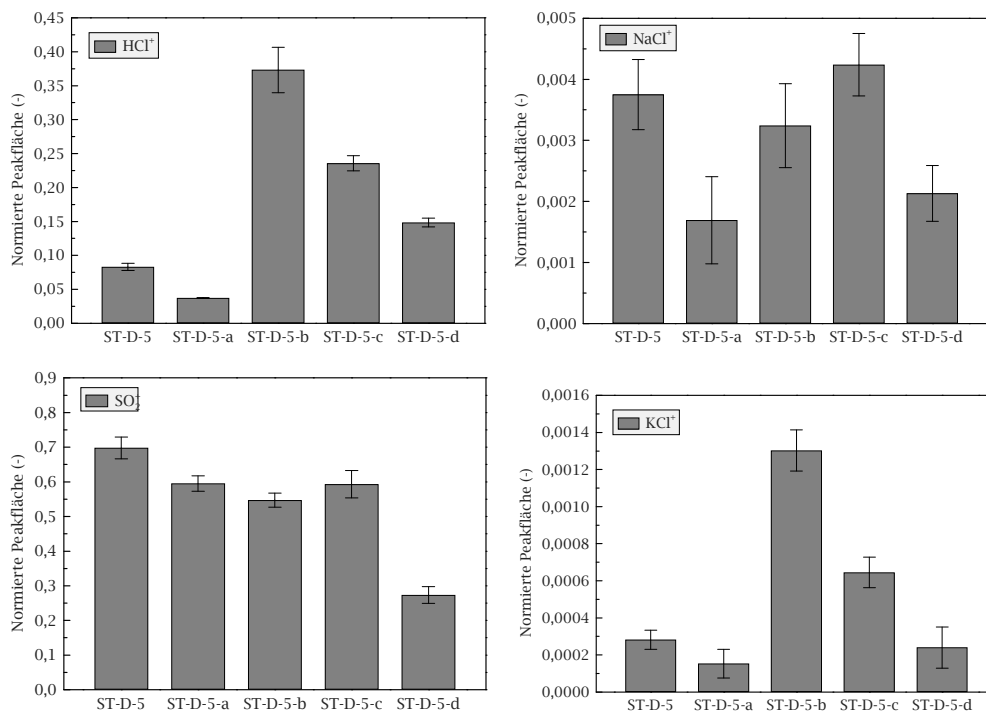


Abbildung 19: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl, NaCl, SO₂ und KCl während der Verbrennung von behandelter Steinkohle ST-D-5 bei 1200 °C. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

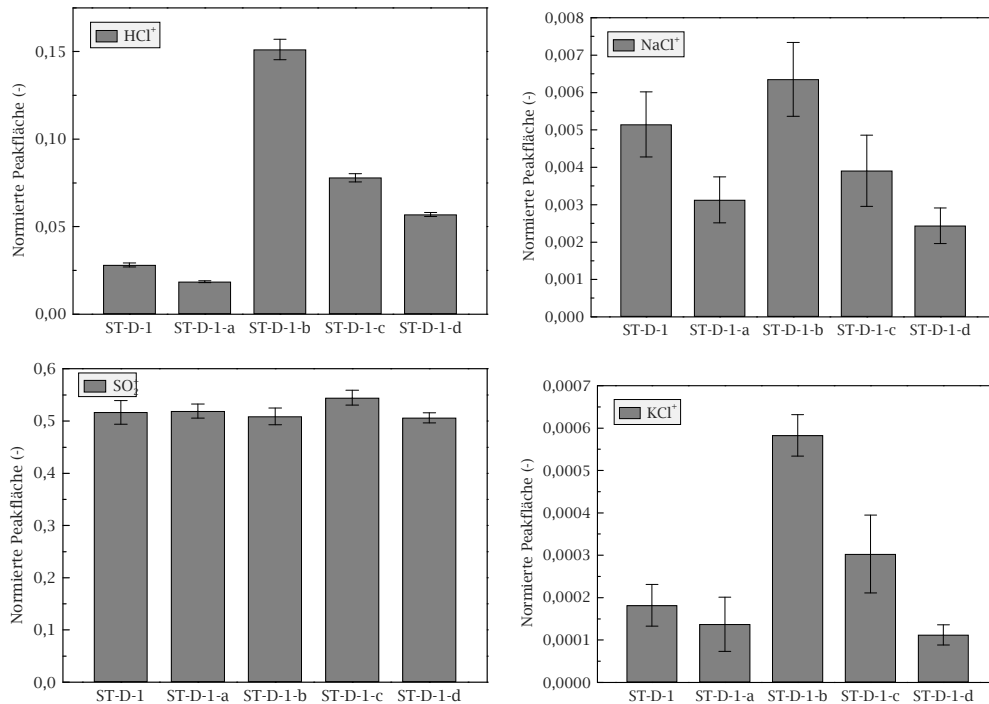


Abbildung 20: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl, NaCl, SO₂ und KCl während der Verbrennung von behandelter Steinkohle ST-D-1 bei 1200 °C. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

um einen Faktor von 1,8 bezogen auf die unbehandelte Kohle. Bei der Verbrennung von ST-D-5-b steigt die KCl-Freisetzung wieder um einen Faktor von 8,5 an und fällt dann schrittweise bis zu ST-D-5-d ab. Die Freisetzung von HCl, NaCl, SO₂ und KCl bei der Verbrennung von behandelter Steinkohle ST-D-1 verhält sich, bis auf wenige Ausnahmen, so wie die von behandelter Steinkohle ST-D-5. Die Unterschiede liegen in der NaCl- und SO₂-Freisetzung. Während bei ST-D-5 die maximale NaCl-Emission bei der mit Flusssäure behandelten Kohle auftritt, tritt diese bei ST-D-1 bei der mit Salzsäure behandelten Kohle auf. Die SO₂-Freisetzung geht bei ST-D-5-d um einen Faktor von 2 zurück, während für ST-D-1-d die SO₂-Emission nicht abfällt.

Der Vergleich von Abbildung 19 mit der Analyse der behandelten Kohle ST-D-5 in Tabelle 3 gibt Aufschluss über das Freisetzungsverhalten der behandelten Steinkohle ST-D-5. Im Vergleich zur unbehandelten Kohle ST-D-5 nimmt die HCl-Freisetzung der mit Ammoniumacetat-Lösung behandelten Kohle ST-D-5-a um mehr als einen Faktor von 2 ab. Dies liegt am deutlich reduzierten Chlorgehalt von nur noch 0,011 Massen %, der um einen Faktor von ca. 21 niedriger ist gegenüber der unbehandelten Kohle. Durch die Behandlung mit Salzsäure kommt es wieder zu einem Anstieg des Chlorgehalts in der Kohle auf 0,133

Massen %. Dadurch kommt es bei der Verbrennung von ST-D-5-b auch zu einer vermehrten Freisetzung von HCl in die Gasphase im Vergleich zu ST-D-5-a. Dabei ist die normierte Peakfläche von ST-D-5-b um einen Faktor von 4,5 höher als die der unbehandelten Kohle ST-D-5, obwohl diese einen um den Faktor 1,8 höheren Chlorgehalt aufweist. Eine mögliche Ursache könnte der um den Faktor 2,4 reduzierte Natriumgehalt von ST-D-5-b gegenüber ST-D-5 sein. Dadurch steht mehr Chlor für die Bildung von HCl zur Verfügung. Bei den zusätzlich mit Fluss- und Salpetersäure behandelten Kohlen STD-5-c und ST-D-5-d nimmt der Chlorgehalt wieder stetig ab, was zu einer geringeren HCl-Emission im Vergleich zu ST-D-5-b führt.

Wie schon die HCl- nimmt auch die NaCl-Freisetzung von ST-D-5 zu STD-5-a ab. Dies kann mit dem um einen Faktor von ca. 21 abnehmendem Chlorgehalt und dem um einen Faktor von 2,2 reduzierten Natriumgehalt erklärt werden. Durch die Behandlung mit Salzsäure erhöht sich der Chlorgehalt von ST-D-5-b um einen Faktor von 12 auf 0,133 Massen %, während der Natriumgehalt nur unwesentlich abnimmt. Bei der Verbrennung setzt ST-D-5-b daher rund doppelt so viel NaCl frei als ST-D-5-a. Bei der Verbrennung von ST-D-5-c kommt es nochmals zu einem Anstieg der NaCl-Emission, obwohl der Chlorgehalt drastisch reduziert und der Natriumgehalt nur leicht erhöht ist. Ursache dafür ist die Behandlung mit Flusssäure, welche in der Lage ist, Silikate zu lösen. Dadurch beträgt der Silizium- und Aluminiumgehalt von ST-D-5-c nur noch 0,39 bzw. 0,34 Massen %. Dies hat zur Folge, dass nur noch wenig Natrium in die aluminosilikatische Struktur eingebunden werden kann und sich die NaCl-Freisetzung erhöht. Die abschließend mit Salpetersäure behandelte Kohle ST-D-5-d setzt im Vergleich zu ST-D-5-c deutlich weniger NaCl frei. Dies liegt zum einen an ihrem um 25% geringeren Chlorgehalt und v. a. an ihrem Natriumgehalt, der um einen Faktor von ca. 14 geringer ist. Der nochmals deutlich reduzierte Silizium- und Aluminiumgehalt von ST-D-5-d hat keinen Einfluss mehr, da die Absolutwerte der Konzentrationen von Silizium und Aluminium zu gering sind.

Wie man anhand von Tabelle 3 sehen kann, wirkt sich die Behandlung von ST-D-5 mit Ammoniumacetat-Lösung, Salzsäure und Flusssäure nur schwach auf den Schwefelgehalt aus. Aus diesem Grund ist die SO₂-Emission der Kohlen ST-D-5 bis ST-D-5-c sehr ähnlich. Durch Waschen von ST-D-5-c mit Salpetersäure werden 50% des Schwefels aus der Kohle entfernt. Dies wirkt sich unmittelbar auf die SO₂-Freisetzung aus, die für ST-D-5-d nur halb so groß ist wie für ST-D-5-c. Durch Salpetersäure löslicher Schwefel wird in der Literatur als sulfidisch gebunden interpretiert [31].

Die Freisetzung von KCl verläuft qualitativ ähnlich wie die von HCl. STD-5-a setzt aufgrund ihres geringeren Chlorgehalts weniger KCl frei als die unbehandelte Kohle. Die zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle ST-D-5-b setzt wegen ihres um den Faktor 12 höheren Chlorgehalts ca. 8,5mal soviel KCl frei wie ST-D-5-a. Im Unterschied zu Natrium bleibt die Kaliumkonzentration in der Kohle bis einschließlich ST-D-5-b fast konstant. Erst durch die Behandlung mit Flusssäure nimmt die Kaliumkonzentration auf einen Wert von 0,061 Massen % für ST-D-5-c ab. Diese starke Erniedrigung des Kaliumgehalts um einen Faktor von 13 und die Verringerung des Chlorgehalts um einen Faktor von 1,7 führen zu einer Abnahme der KCl-Freisetzung für ST-D-5-c. Die KCl-Freisetzung bei ST-D-5-c verhält sich also genau umgekehrt wie die NaCl-Freisetzung. Obwohl der Silizium- und Aluminiumgehalt deutlich

reduziert ist, wird weniger KCl emittiert. Zur Erklärung dieses Sachverhalts können die Versuche an den Rohkohlen bei 1200 °C herangezogen werden. Dort zeigte KCl die Neigung, freigesetzt zu werden, während NaCl eher in Alumosilikate eingebunden wurde. Entfernt man nun durch Flusssäure die Silikate, so wird mehr NaCl freigesetzt, da es nicht mehr eingebunden werden kann. Die Freisetzung von KCl wird dadurch jedoch kaum beeinflusst, da es bei 1200 °C eher die Tendenz besitzt, freigesetzt zu werden. Daher reagiert die KCl-Freisetzung viel stärker auf den sinkenden Chlor- und Kaliumgehalt als auf die Verminderung des Silizium- und Kaliumgehalts.

Die HCl-Freisetzung von ST-D-1-a nimmt im Vergleich zur unbehandelten Kohle ST-D-1 um einen Faktor von 1,5 ab, was mit dem stark reduzierten Chlorgehalt von nur noch 0,006 Massen % erklärt werden kann. Durch die anschließende Behandlung mit Salzsäure steigt die Freisetzung dann auf einen Wert der normierten Peakfläche von 0,15 an, der um einen Faktor von 5,4 höher ist als für die unbehandelte Kohle. Die HCl-Freisetzung der mit Salzsäure behandelten Kohle ist wie bei ST-D-5 unerwartet hoch, da der Chlorgehalt von ST-D-1-b um einen Faktor von 2,9 niedriger ist als der der unbehandelten Kohle. Bei den Kohlen ST-D-1-c und ST-D-1-d nimmt die freigesetzte Menge HCl entsprechend dem Chlorgehalt der Kohlen von 0,021 bzw. 0,005 Massen % wieder ab.

Die Kohle ST-D-1-a emittiert deutlich weniger NaCl als die unbehandelte Kohle ST-D-1, da ihr Chlorgehalt um den Faktor 19,3 und ihr Natriumgehalt um den Faktor 2,4 durch die Behandlung mit Ammoniumacetatlösung verringert wurde. Die anschließende Behandlung mit Salzsäure erhöht den Chlorgehalt wieder deutlich auf einen Wert von 0,040 Massen %, während der Natriumgehalt praktisch unverändert ist. Der höhere Chlorgehalt führt zu einem Anstieg der NaCl-Emission. Die Behandlung mit Flusssäure halbiert einerseits den Chlorgehalt und verdreifacht andererseits den Natriumgehalt auf 0,058 Massen %. Zusätzlich wird der Siliziumgehalt um den Faktor 20 und der Aluminiumgehalt um den Faktor 10,6 erniedrigt. Diese Effekte ergeben insgesamt eine Abnahme der NaCl-Freisetzung für ST-D-1-c. Für die Erklärung müssen drei unterschiedliche Effekte berücksichtigt werden. Zum einen sollte der verringerte Chlorgehalt für eine niedrigere Emission sorgen. Zum anderen ist durch die verringerten Anteile an Silizium und Aluminium eine Freisetzung von NaCl begünstigt. Auch der um den Faktor 3 höhere Natriumgehalt trägt zu einer höheren Freisetzung bei. Bei der Verbrennung von ST-D-5-c überlagern sich diese Effekte derart, dass es insgesamt zu einer verringerten NaCl-Freisetzung kommt. Für ST-D-1 lässt sich also sagen, dass der geringere Chlorgehalt einen größeren Einfluss hat als der geringere Gehalt an Silizium und Aluminium. Dieser Befund steht im Gegensatz zum Versuch mit der Kohle ST-D-5-c, bei deren Verbrennung ein Anstieg der NaCl-Emission gegenüber ST-D-5-b beobachtet wurde. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten erhält man, wenn man die absoluten Mengen an Silizium und Aluminium betrachtet, die durch die Flusssäure herausgelöst werden. Bei ST-D-5-c beträgt die Differenz der Siliziumkonzentration zu ST-D-5-b 5,71 Massen %, während die entsprechende Differenz bei STD-1 nur 1,14 Massen % beträgt. Daher hat die Behandlung mit Flusssäure bei ST-D-5 einen größeren Einfluss als bei ST-D-1.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, ändert sich der Schwefelgehalt der Kohlen durch die Behandlung mit den verschiedenen Lösungen kaum. Im Vergleich zu ST-D-5 wird durch

Salpetersäure kein Schwefel herausgelöst, was nahelegt, dass der Schwefel in der Kohle ST-D-1 nicht sulfidisch gebunden vorliegt. Der annähernd gleiche Schwefelgehalt der Kohlen spiegelt sich in einer praktisch gleichen SO₂-Freisetzung der Kohlen wider.

Die KCl-Freisetzung ähnelt qualitativ der von NaCl. Wegen des geringeren Chlorgehalts von ST-D-1-a verringert sich die KCl-Freisetzung gegenüber der unbehandelten Kohle ST-D-1. Der Chlorgehalt von ST-D-1-b steigt gegenüber ST-D-1-a um den Faktor 6,7 an, was für die höchste KCl-Freisetzung der behandelten Steinkohle ST-D-1 verantwortlich ist. Bis zu ST-D-1-b blieb auch der Kaliumgehalt der Kohlen nahezu unverändert. Durch die Behandlung mit Flusssäure sinkt der Kaliumgehalt von 0,13 Massen % für ST-D-1-b auf 0,015 Massen % für ST-D-1-c, was einem Faktor von 8,7 entspricht. Dies spricht dafür, dass der größte Teil des Kaliums in silikatischer Form in der Kohle vorliegt. Zusammen mit dem sinkenden Chlorgehalt bewirkt der reduzierte Kaliumgehalt eine Abnahme der KCl-Freisetzung um einen Faktor von 1,9. Die Behandlung mit Salpetersäure bewirkt nochmals eine Abnahme der Kaliumkonzentration bis unter die Nachweisgrenze von 0,005 Massen %. Mit dem ebenfalls verringerten Chlorgehalt ergibt dies nochmals eine Reduzierung der KCl-Freisetzung.

Das Freisetzungsverhalten der restlichen behandelten Kohlen HKN-SA und ST-N-1 ähnelt dem der ausführlich diskutierten Kohlen ST-D-5 und ST-D-1.

3.2.9 Untersuchungen mit dem Flachflambrenner

Um Kohle kontinuierlich verbrennen zu können, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Hans Hennig VDI e. K. ein Flachflambrenner entwickelt. Dieser ist in Abbildung 21 sowohl schematisch als auch fotografisch dargestellt. Mit Erdgas und Luft wird im Flachflambrenner eine Flamme erzeugt, in die mit Hilfe eines Förderluftstroms Kohlestaub eindosiert wird. Dieser brennt dann in der Flamme ab. Der Brenner ist höhenverstellbar, so dass mit dem HDMS an verschiedenen Stellen in der Flamme, d. h. zu verschiedenen Verweilzeiten, die Gaszusammensetzung analysiert werden kann. Die Kohle wird mit einer Förderschnecke kontinuierlich dem Brenner zugeführt. Als Kohle kam die Steinkohle ST-D-5 zum Einsatz. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die vom Massenspektrometer aufgezeichneten Atommassen waren 23, 34, 36, 58, 64 und 74 amu. Zu Versuchsbeginn war die Kohledosierung ausgeschaltet und die Erdgasflamme von der Frontöffnung des HDMS ca. 1 m entfernt, so dass vom HDMS nur Umgebungsluft angesaugt wurde. Nach 1 min Messdauer wurde der Brenner mit der Erdgasflamme so vor dem HDMS positioniert, dass sich die Frontöffnung im Zentrum der Flamme befand. In der Zeit von 2 bis 4,5 min wurde die Kohledosierung eingeschaltet, so dass der Kohlenstaub in der Erdgasflamme verbrannte (siehe Abbildung 22). Nach 4,5 min wurde die Kohlezufuhr gestoppt bevor die Messung nach insgesamt 5 min beendet wurde. Die Intensitätsverläufe der untersuchten Spezies sind in Abbildung 23 dargestellt.

Nach der Positionierung der Flamme vor der Frontöffnung des HDMS nehmen die Intensitäten von O₂, HCl, SO₂ und KCl ab, während diejenige von NaCl unverändert bleibt. Der Beginn der Kohledosierung nach $t = 2$ min wirkt sich nur auf die Intensität von SO₂ aus. Diese steigt deutlich an. Alle anderen Spezies reagieren darauf nicht. Die Abschaltung der

Kohledosierung führt zu einem Rückgang der SO_2 -Intensität auf Werte wie sie vor dem Start der Dosierung vorherrschten.

Wie aus Abbildung 23 ersichtlich ist, nimmt mit Beginn der Kohledosierung nur die Intensität des SO_2 -Signals zu, während die anderen Spezies unveränderte Intensitäten zeigen. Dies lässt darauf schließen, dass Schwefel im Vergleich zu anderen Elementen in der Kohle recht leicht freigesetzt wird. Die Verweilzeit der Kohlepartikel in der Flamme beträgt ca. 0,24 s. Im Vergleich dazu beträgt die Zeit für die NaCl-Freisetzung bei der Batch-Verbrennung von ST-D-5 bei 800 °C etwa 12 s. Dies bedeutet, dass bei den gegebenen Versuchsbedingungen mit dem Flachflambrenner nur der erste Bruchteil der Freisetzung beobachtet werden kann. Die Partikel befinden sich, wenn sie die Frontöffnung des HDMS erreicht haben, noch immer in der Aufheizphase (siehe Abbildung 22). Die Partikeltemperatur ist noch so niedrig, so dass nur sehr leicht organisch gebundener Schwefel in Form von SO_2 emittiert wird. Stärker gebundene Bestandteile, wie Cl, Na und K werden in diesem frühen Stadium der Verbrennung nicht freigesetzt, da die thermische Energie noch nicht ausreicht, um die entsprechenden Atombindungen zu brechen.

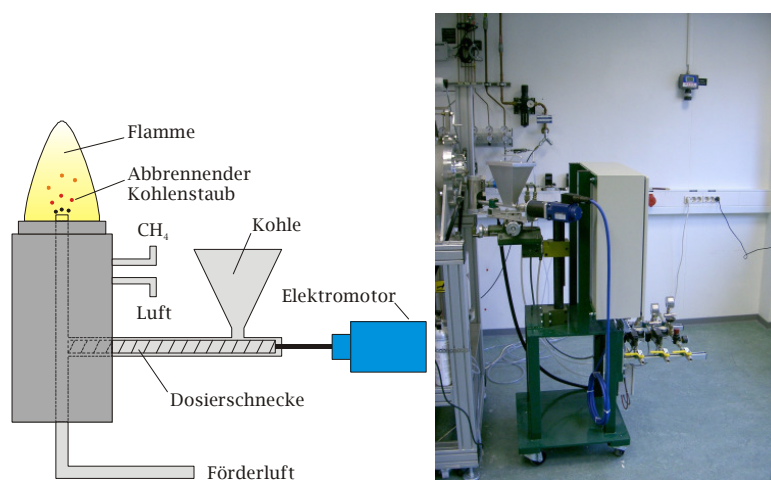


Abbildung 21: Schematische und fotografische Darstellung des Flachflambrenners

Tabelle 4: Versuchsparameter für die Versuche mit dem Flachflambrenner

Parameter	Wert
V_{CH_4}	1,2 l/min
V_{Luft}	16,0 l/min
$V_{\text{Förderluft}}$	1,0 l/min
Senkr. Abstand HDMS–Brenner	8,0cm
Flammentemperatur	ca. 800 °C

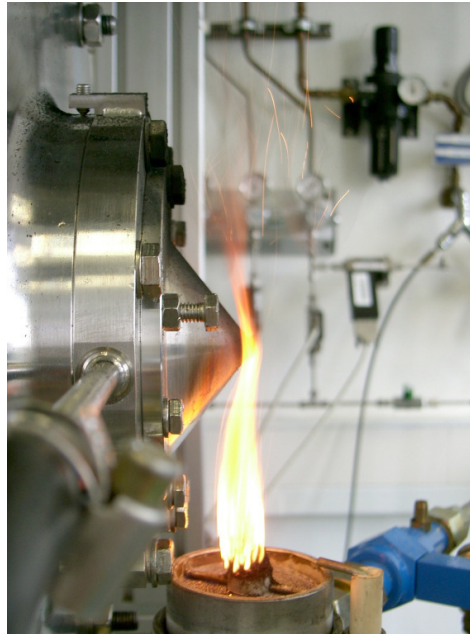


Abbildung 22: Verbrennung von Kohle im Flachflambrenner

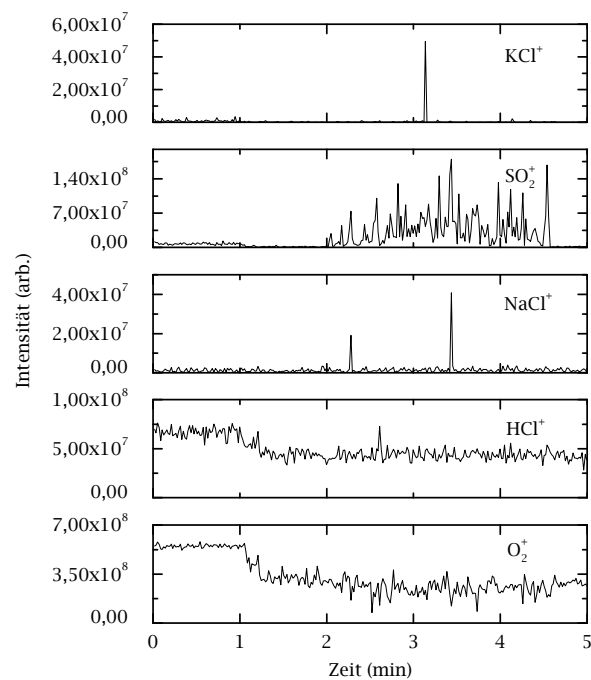


Abbildung 23: Intensitätsverläufe bei der Verbrennung der Kohle ST-D-5 im Flachflambrenner. Bei $t = 1$ min wurde der Brenner vor dem HDMS positioniert, bei $t = 2$ min wurde die Kohledosierung gestartet, bei $t = 4, 5$ min wurde die Kohledosierung beendet.

3.3 Messungen unter Druck

3.3.1 Versuchsaufbau

Die Messungen unter Druck wurden in einem speziell dafür konstruierten Druckofen durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen Röhrenofen mit zwei unabhängigen Heizzonen, der von einem druckfesten Stahlmantel mit Wasserkühlung umgeben ist. Die gasdichte Verbindung mit dem HDMS erfolgt über einen Adapterflansch, dessen dichtende O-Ringe so weit außen angebracht sind, dass sie durch die hohe Ofentemperatur nicht beschädigt werden können. Die Probenzufuhr erfolgt über ein Schiebersystem, das aus einem Stahlstab besteht, der durch ein Stahlrohr geführt wird. Die beiden Teile sind dabei so genau gefertigt, dass kein Gas aus dem Ofen austreten kann. Am vorderen Ende des Stahlstabs wird ein Korundstab befestigt, an dessen Ende wiederum ein Platin-Schiffchen mit dem Brennstoff angebracht ist. Die Gaszufuhr erfolgt mit zwei Druckgasflaschen mit Helium und Sauerstoff. Der Volumenstrom in den Ofen wird mit zwei elektronischen Durchflussreglern konstant gehalten. Der Druck wird mit einem elektronischen Druckregler eingestellt. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abbildung 24 dargestellt. Ein Foto des angeflanschten Druckofens zeigt Abbildung 25, während Abbildung 26 den Mechanismus zur Probeneinführung zeigt.

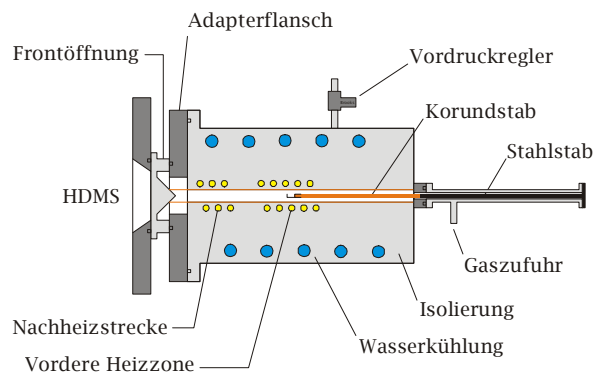


Abbildung 24: Versuchsaufbau für die Messungen unter Druck

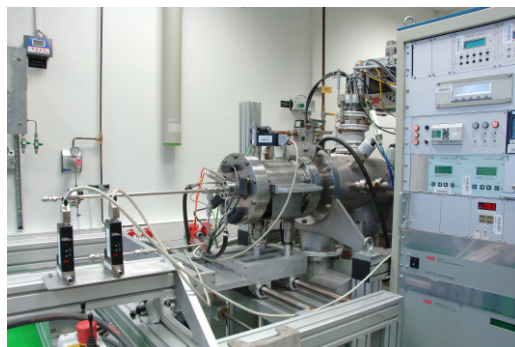


Abbildung 25: An das HDMS angeflanschter Druckofen



Abbildung 26: Probeneinführung für den Druckofen

Die Versuche im Druckofen wurden mit den zwei Steinkohlen ST-D-1 und ST-D-5, sowie den zwei Braunkohlen HKN-SA und HKT durchgeführt. Die wichtigsten Versuchsparameter sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Verwendete Einstellungen für die Messungen unter Druck. Die Temperatur der vorderen Heizzone war immer 1200 °C, die der Nachheizstrecke vor dem HDMS immer 1000 °C

Versuchsreihe	p_{abs} (bar)	V_{He} (l/min)	V_{O_2} (l/min)
1	1,023	2,4	0,6
2	3,0	3,6	0,9
3	9,0	6,0	1,5

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion der Messungen unter Druck

Die Versuchsergebnisse der Messungen unter Druck sind in den Abbildungen 28 bis 30 zusammenfassend dargestellt. Wie man in Abbildung 27 sieht, nimmt die normierte Peakfläche von HCl mit steigendem Druck ab. Beträgt die normierte Peakfläche für ST-D-1 bei einem Druck von 1 bar noch 0,035, so sinkt sie bei einem Druck von 3 bar auf einen Wert von 0,022 und erreicht bei 9 bar einen Wert von nur noch 0,009. Die übrigen Kohlen verhalten sich bezüglich ihrer HCl-Freisetzung analog zu ST-D-1.

Trotz der teilweise hohen Fehlerbalken kann man auch bei der normierten Peakfläche von NaCl eine Abnahme mit zunehmendem Druck erkennen. Diese ist für ST-D-1 und HKT bei einem Druck von jeweils 9 bar so groß, dass im Massenspektrum keine Peaks für NaCl vorhanden sind. Dementsprechend hat die normierte Peakfläche für diese Versuche den Wert Null.

Auch die normierte Peakfläche von SO₂ sinkt mit zunehmendem Druck, wie man in Abbildung 29 erkennen kann. Durchschnittlich verringert sich die normierte Peakfläche von SO₂ beim Übergang von 1 auf 9 bar um einen Faktor von 3,68.

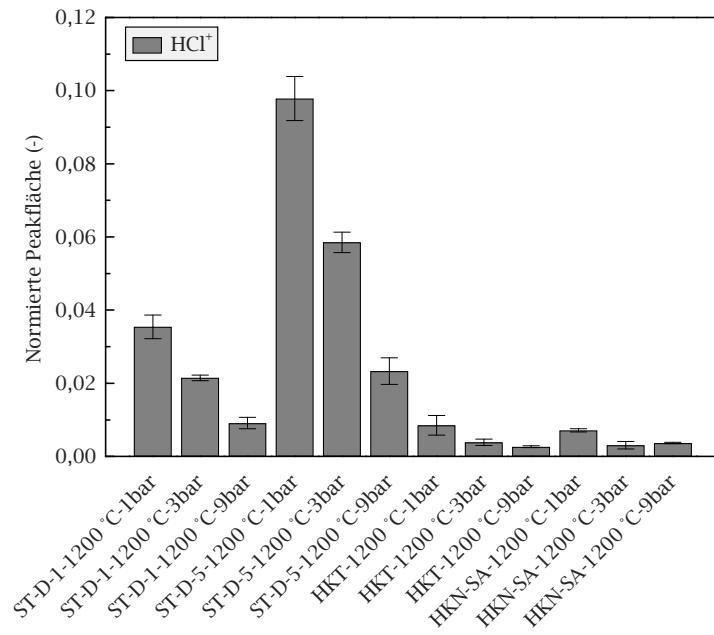


Abbildung 27: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl während der Verbrennung im Druckofen bei 1200 °C

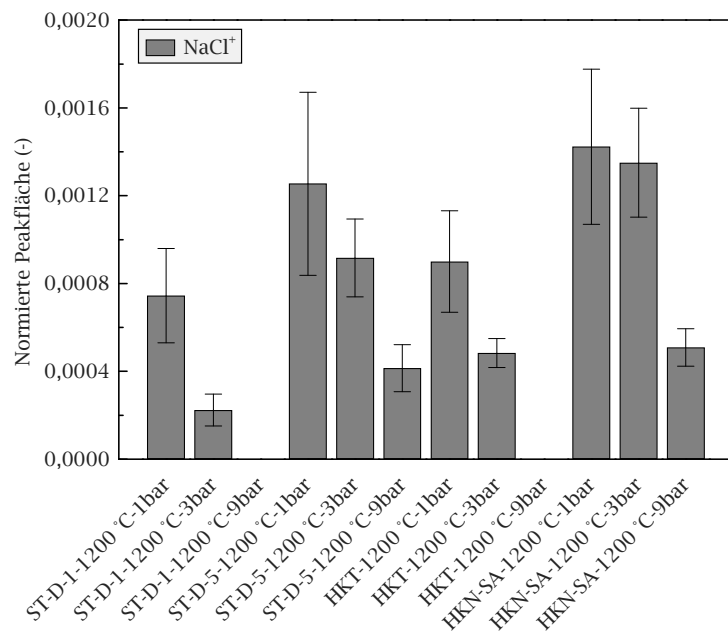


Abbildung 28: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung im Druckofen bei 1200 °C

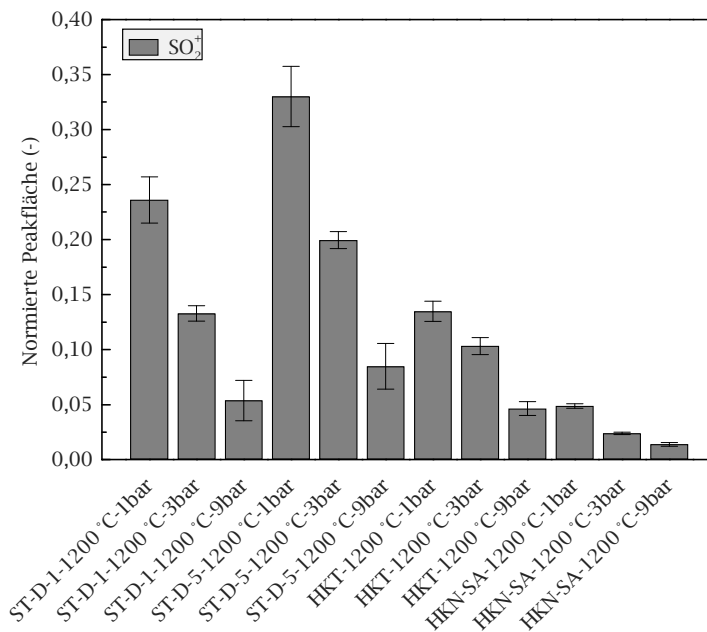


Abbildung 29: Normierte Peakfläche von freigesetztem SO_2 während der Verbrennung im Druckofen bei 1200 °C

Die Abnahme der normierten Peakflächen der Spezies HCl , NaCl und SO_2 mit steigendem Druck ist größtenteils auf eine verringerte Konzentration dieser Spezies in der Gasphase zurückzuführen. Die Erhöhung des Gesamtdrucks p führt bei gegebenem Partialdruck p_i der betreffenden Spezies i zu einer Verringerung ihrer Gaskonzentration x_i gemäß der Gleichung

$$x_i = p_i/p \quad (3)$$

Die normierte Peakfläche von NaCl bei 9 bar beträgt nur 33% der normierten Peakfläche bei einem Druck von 1 bar. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Befund von Reichelt, der bei der Verbrennung einer Ens Dorf Steinkohle im Druckintervall von 1,1 bis 12,5 bar eine relative Erniedrigung der Alkalikonzentrationen auf 25 bis 33% festgestellt hat [31].

3.4 Vergleich mit thermodynamischen Rechnungen

Für die Verbrennung von Braun- und Steinkohle bei 800 und 1200 °C wurden zusätzlich zu den Experimenten thermodynamische Rechnungen mit dem Programm FactSage 4.1 und der Fact-Datenbank durchgeführt. Die Gasatmosphäre in den Rechnungen bestand wie bei den Experimenten aus 20% Sauerstoff und 80% Helium, wobei der Sauerstoffüberschuss 20% betrug. Die Mengen der eingesetzten Elemente für die Gleichgewichtsberechnungen wurden aus der Elementanalyse der Kohlen entnommen.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen für die Verbrennung der Braunkohlen sind in den Abbildungen 31 bis 34 dargestellt. Der Vergleich von Abbildung 30 mit Abbildung 7 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den in den Versuchen ermittelten normierten Peakflächen für HCl und den berechneten HCl-Partialdrücken. Für die Kohlen GMA bis HKS nimmt der HCl-Partialdruck von 800 auf 1200 °C deutlich ab, während der Abfall bei HKT nicht so groß ist. Dies steht im Einklang mit dem experimentellen Befund. Im Gegensatz zu den restlichen Kohlen sagt die Rechnung für IND eine Zunahme des HCl-Partialdrucks mit steigender Temperatur voraus. Auch dies konnte bei den Experimenten beobachtet werden.

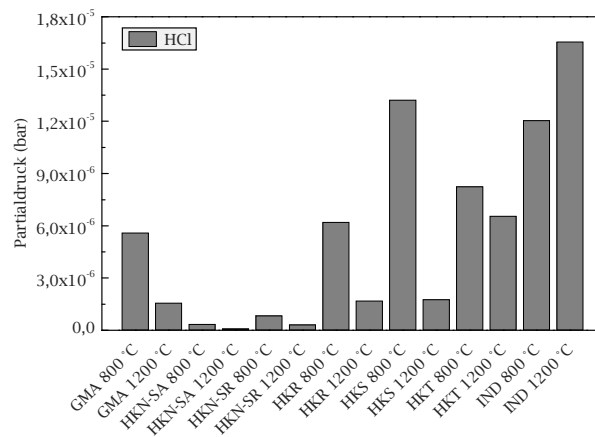


Abbildung 30: Berechneter Partialdruck von HCl bei der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

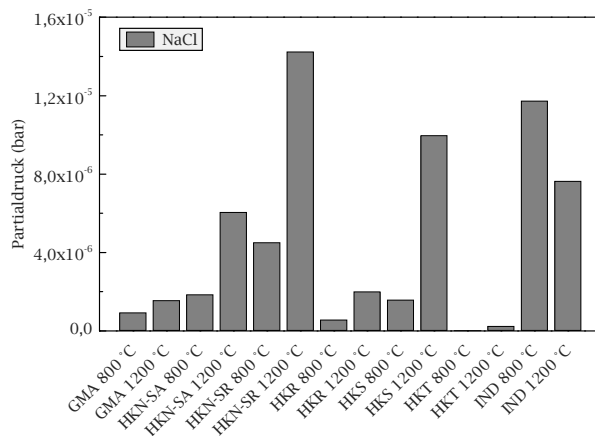


Abbildung 31: Berechneter Partialdruck von NaCl bei der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

Die NaCl-Freisetzung von Abbildung 8 wird durch die Rechnung nur teilweise richtig wiedergegeben. Für alle Kohlen außer IND zeigt sie eine Zunahme des NaCl-Partialdrucks, während im Experiment auch eine Zunahme der normierten Peakfläche für IND beobachtet wurde. Der deutliche Unterschied der NaCl-Freisetzung zwischen HKN-SA und HKN-SR wird dagegen auch in der Rechnung deutlich. Eine falsche Aussage liefert die Rechnung für HKR, deren NaCl-Partialdruck bei 1200 °C deutlich unter dem von HKN-SR liegt. Im Versuch dagegen sind die normierten Peakflächen dieser beiden Kohlen sehr ähnlich.

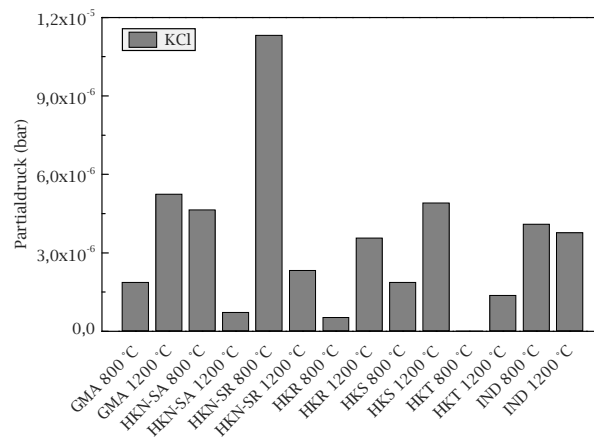


Abbildung 32: Berechneter Partialdruck von KCl bei der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

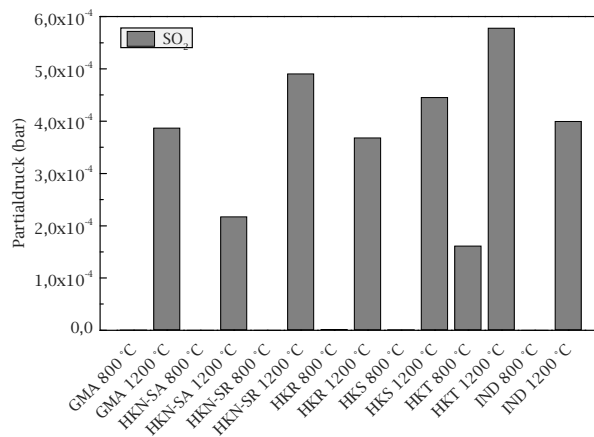


Abbildung 33: Berechneter Partialdruck von SO₂ bei der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

Wie der Vergleich von Abbildung 31 mit Abbildung 9 zeigt, ist die KCl-Freisetzung durch die thermodynamische Gleichgewichtsrechnung nicht beschreibbar. Die Rechnung liefert teilweise mit steigender Temperatur zunehmende Partialdrücke und teilweise abnehmende Partialdrücke, während im Experiment für alle Kohlen die normierte Peakfläche mit steigender Temperatur zunahm. Am Beispiel von KCl wird deutlich, dass kinetische Aspekte bei der Verbrennung eine große Rolle spielen und dass die alleinige Berücksichtigung der Thermodynamik bei Berechnungen zu falschen Vorhersagen führt.

Die SO_2 -Freisetzung der Braunkohlen wird durch die Rechnung ebenfalls unbefriedigend wiedergegeben. Die errechneten SO_2 -Partialdrücke für die Braunkohlen sind oft so niedrig, dass sie in Abbildung 33 teilweise nicht mehr sichtbar sind. So beträgt bei 800 °C z. B. der SO_2 -Partialdruck bei GMA nur $6,907 \times 10^{-7}$ bar. Dies liegt daran, dass in den Rechnungen bei 800 °C der Schwefel durch Alkalien und Erdalkalien abgebunden wird. Diese Reaktion kann aber bei den Verbrennungsversuchen fast gar nicht stattfinden, da der meiste Schwefel bereits zu Beginn der Pyrolyse freigesetzt wird, wie die Versuche mit dem Flachflambrenner zeigen und so bei Erreichen höherer Temperaturen mit ausreichender Kinetik nicht mehr mit Alkalien und Erdalkalien abgebunden werden kann.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen für die Verbrennung der Steinkohlen sind in den Abbildungen 35 bis 38 dargestellt. Die Gegenüberstellung von Abbildung 34 mit Abbildung 14 zeigt, dass die errechneten HCl-Partialdrücke sehr gut mit den gemessenen normierten Peakflächen übereinstimmen. Die höchsten HCl-Partialdrücke werden für ST-D-5 vorhergesagt, die niedrigsten für ST-N-1. Dabei zeigen die Partialdrücke nur eine geringe Temperaturabhängigkeit.

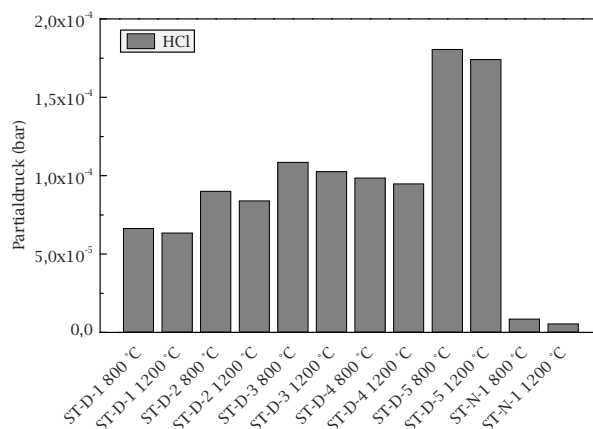


Abbildung 34: Berechneter Partialdruck von HCl bei der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

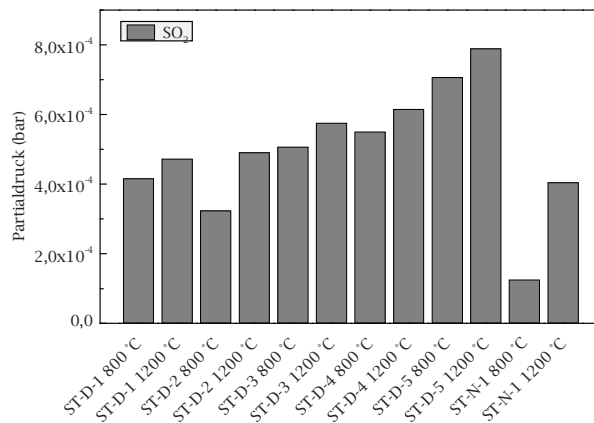


Abbildung 35: Berechneter Partialdruck von SO₂ bei der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

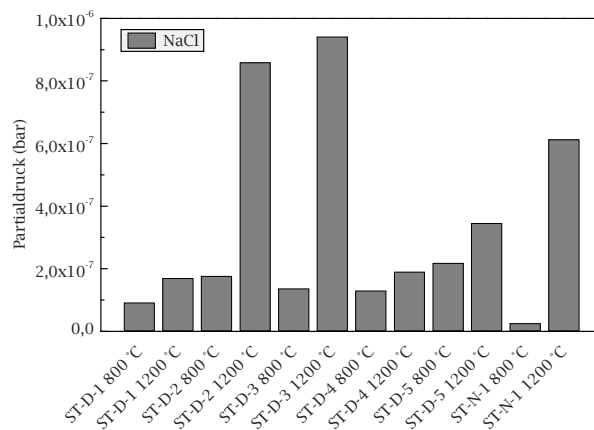


Abbildung 36: Berechneter Partialdruck von NaCl bei der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

Auch die SO₂-Freisetzung wird durch die Rechnung sehr gut wiedergegeben. Die zunehmende SO₂-Freisetzung mit steigender Temperatur entspricht dem experimentellen Befund. Der höchste Partialdruck für ST-D-5 und der niedrigste für ST-N-1 bestätigen ebenfalls die Versuchsergebnisse. Die gute Übereinstimmung im Gegensatz zu den Braunkohlen liegt daran, dass bei den Steinkohlen in Experiment und Rechnung die Alkalien und Erdalkalien auch bei den niedrigeren Temperaturen bereits durch die hohen Silizium- und Aluminiumgehalte eingebunden werden und so nicht mehr für die Abbildung des Schwefels zur Verfügung stehen.

Der Vergleich der Abbildungen 37 und 38 mit den Abbildungen 16 und 18 zeigt wieder, dass sowohl die NaCl- als auch die KCl-Freisetzung nur sehr unzureichend mit einer

thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung vorhergesagt werden können. Bei NaCl sagt die Rechnung eine Erhöhung des Partialdrucks mit zunehmender Temperatur voraus, während im Experiment das Gegenteil der Fall ist. Bei KCl wird zwar die Temperaturabhängigkeit richtig wiedergegeben, jedoch stimmt die Reihenfolge der errechneten Partialdrücke für die verschiedenen Kohlen nicht mit derjenigen für die normierten Peakflächen in den Versuchen überein.

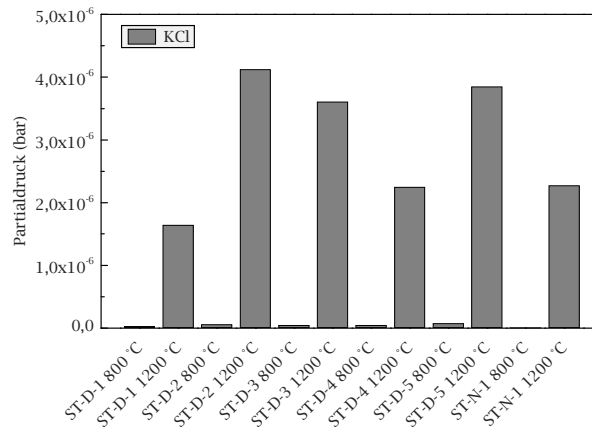


Abbildung 37: Berechneter Partialdruck von KCl bei der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

3.5 Konsequenzen für die DKSF

Aus den Ergebnissen der Freisetzungsmessungen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen lassen sich folgende Konsequenzen für die Implementierung eines DKSF-Kraftwerksprozesses herleiten:

- Verwendung einer chlorarmen Kohle. Die Messungen haben gezeigt, dass ein höherer Chlorgehalt der Kohle eine zunehmende Freisetzung von Alkali- und Erdalkalimetallen in chloridischer Form zur Folge hat. Um die Alkalikonzentrationen im Rauchgas zu minimieren, ist es deshalb ratsam, Kohlen mit einem möglichst geringen Chlorgehalt zu verfeuern.
- Verwendung einer aschereichen Kohle. Das große Einbindungspotential der Kohleasche ist aus der Literatur bekannt [32]. Es konnte auch in diesen Messungen bestätigt werden. Im Hinblick auf eine gute Einbindung der Alkalien sollte die verfeuerte Kohle einen ausreichend hohen Anteil an Silizium und Aluminium aufweisen, damit die Alkalien in das alumosilikatische Netzwerk eingebunden werden können.
- Möglichst lange Kontaktzeit zwischen Rauchgas und Asche. Um eine ausreichende Einbindung der Alkalien zu gewährleisten, ist eine hinreichend lange Kontaktzeit

zwischen gasförmigen Alkalien und Asche bzw. Schlacke notwendig. Die Verbrennungsführung ist entsprechend anzupassen.

- Einstellung eines hohen Betriebsdrucks. Die Ergebnisse der Versuche am Druckofen haben gezeigt, dass ein erhöhter Gesamtdruck die Alkalienkonzentration im Rauchgas verringert. Erstrebenswert ist daher ein möglichst hoher Betriebsdruck der Anlage. Eine beliebig hohe Drucksteigerung ist aus technischen und wirtschaftlichen Gründen jedoch nicht möglich.
- Ist es durch die oben genannten Maßnahmen nicht möglich, die Alkalienkonzentration im Rauchgas auf gasturbinenverträgliche Werte zu reduzieren, so sind zusätzliche Maßnahmen zur Heißgasreinigung erforderlich. Dazu zählt v. a. eine separate Alkaliabscheidung mit Hilfe von Gettermaterialien (s.u.).

4 Einbindung von Alkalien in Schlacken

Betrachtet man die Möglichkeiten zur Alkalireinigung, fällt der Blick zunächst auf die ersten Stufen der Verbrennungsanlage.

Die schmelzflüssigen Schlacken in Brennkammer und Flüssigascheabscheider lassen sich als Glasschmelzen beschreiben. Das Retentionsvermögen für Alkalien einer solchen Schmelze hängt dabei unter anderem vom Grad der Polymerisation bzw. vom Verhältnis der bindenden zu nicht bindenden Sauerstoffen (NBO/BO) ab. Danach sollten sich die Alkalipartialdrücke über der Schlacke durch eine Erhöhung des Polymerisationsgrades und damit eine Absenkung der Alkalioxidaktivitäten in der Schlacke vermindern lassen.

Dazu wurden die Alkalipartialdrücke über der Schlacke einer Saarkohle (Ensdorf) mit der KEMS bestimmt und die Aktivitäten in der Schlacke nach der Methode der stöchiometrischen Verdampfung berechnet. In weiteren Meßreihen wurde die Schlacke mit unterschiedlichen Mengen potentieller Netzwerkbildner beaufschlagt, um den Einfluß auf die Alkalioxidaktivitäten zu quantifizieren.

Mit der KEMS lassen sich keine realen Gasatmosphären simulieren. Da die Untersuchungen an Schlacken stattfinden, sind flüchtige Komponenten (Chlor, Schwefeloxide und Wasser), die Einfluß auf das Gasgleichgewicht von Alkalispezies bei der realen Feuerung haben, dem System entzogen. Doch sind leicht flüchtige Komponenten bei den KEMS-Messungen nicht erwünscht, da dies zu Problemen mit der Knudsenbedingung führt.

Daher wurden begleitend thermodynamische Modellrechnungen mit dem kommerziellen Programmpaket Factsage durchgeführt, um die experimentellen Ergebnisse auf Schlacken unter realen Kraftwerksatmosphären extrapolieren zu können.

4.1 Experimentelles

Abbildung 38 zeigt den schematischen Aufbau des Massenspektrometers, mit dem die Meßergebnisse dieser Arbeit gewonnen wurden.

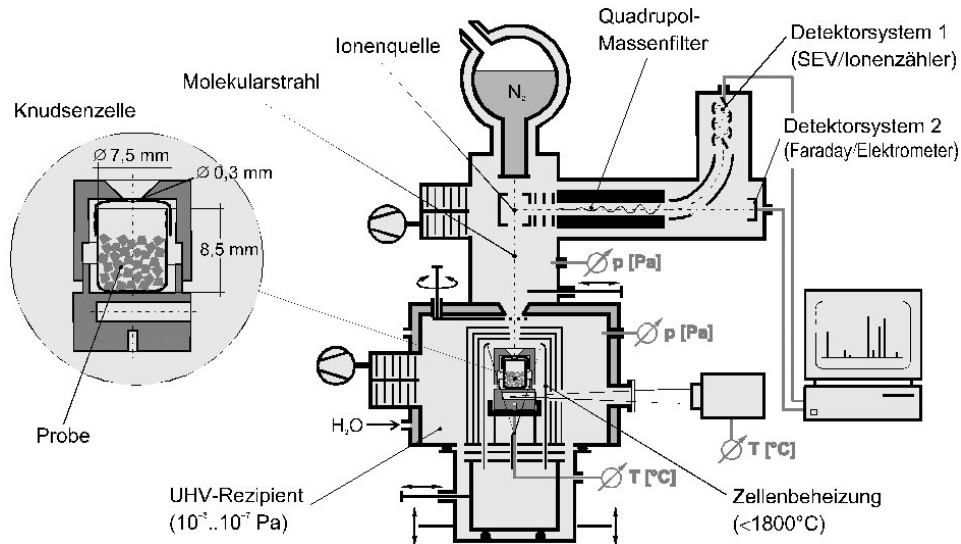


Abbildung 38: Schema des Knudsen-Effusionsmassenspektrometers (KEMS)

Die Apparatur besteht prinzipiell aus zwei Teilen, einem Analysatorraum und einem Probenraum, die mittels einer Drehschiebedurchführung voneinander getrennt werden können. Im Probenraum befindet sich die Knudsenzelle. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Iridiumzellen benutzt, um Wechselwirkungen der Proben mit dem Tiegelmaterial zu minimieren. Die Deckelöffnung hat einen Durchmesser von 0,3 mm. Die Knudsenzelle wird in eine Wolframaußenzelle gesetzt, die im Sockel eine Bohrung besitzt, über die mit einem Strahlungs-pyrometer die Temperatur erfasst wird. Über ein Thermoelement am Boden der Wolframzelle besteht eine zweite Möglichkeit der Temperaturerfassung. Kalibriert wird die Temperaturmessung über die Schmelzpunkte von Silber, Gold und Nickel. Die Zellenheizung besteht aus einem Wolframdraht, der gegenüber dem Rezipienten durch Tantalbleche abgeschirmt ist. Zusätzlich besitzt der Rezipient eine Wasserkühlung.

Der in der Knudsenzelle erzeugte Molekularstrahl gelangt durch eine Blende in den Analysatorraum. In der Ionenquelle werden die Gasspezies durch Elektronenstoß ionisiert. Der nicht ionisierte Teil kondensiert an der Kühltalle, der ionisierte Teil wird im Quadrupol-Massenfilter entsprechend den Masse zu Ladungs-Verhältnissen getrennt und analysiert.

Aus der Intensität des Detektorsignals läßt sich der Partialdruck p_i einer Spezies i in der Knudsenzelle nach Gleichung 4 berechnen:

$$p_i = k \frac{100}{\sigma_i H_i \gamma_i} I_i^+ T \quad (4)$$

In dieser Gleichung ist k ein Proportionalitätsfaktor, σ_i der Ionisationsquerschnitt, H_i die relative Häufigkeit des Isotops i in Prozent, γ_i der Verstärkungsfaktor des Detektors, I_i^+ die Ionenintensität des gemessenen Isotops i und T die Temperatur in der Knudsenzelle. Die Kenntnis des Verstärkungsfaktors ist für die Auswertung wichtig, wenn ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zum Ionennachweis eingesetzt wird. Der Ionisationsquerschnitt σ einer Spezies ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Atom oder ein Molekül ionisiert wird. Er ist eine molekül/atomspezifische Funktion der Ionisierungsenergie. Der Kalibrierfaktor k berücksichtigt Intensitätsverluste, die durch die begrenzte Transmission von Ionenquelle und Trennteil des Massenspektrometers, sowie durch die Geometrie der Anordnung Knudsenzelle/ Massenspektrometer verursacht werden. Der Kalibrierfaktor lässt sich ermitteln, indem man eine Substanz mit bekanntem Dampfdruck in der Knudsenzelle verdampft. Die Konstante k ergibt sich durch Umformen der Gleichung.

Bei den experimentellen Untersuchungen wurde mit zwei unterschiedlichen Ionisierungsenergien gearbeitet. In Tabelle 6 finden sich die Ionisationsquerschnitte die zur Bestimmung der Partialdrücke nach Gleichung 4 herangezogen wurden. Natrium und Kalium sind die Alkalispezies, die während der KEMS-Experimente beobachtet wurden. Mit Silber wurde die Kalibrierkonstante nach Gleichung 4 bestimmt.

Tabelle 6: Ionisationsquerschnitte für Na, K, Ag bei unterschiedlichen Ionisierungsenergien (σ nach [33] (Na, K) und [34] (Ag))

	$\sigma \text{ [m}^2\text{]}$		
	Na	K	Ag
70 eV	$3,9 \cdot 10^{-20}$	$5,7 \cdot 10^{-20}$	$4,59 \cdot 10^{-20}$
55 eV	$4,39 \cdot 10^{-20}$	$6,19 \cdot 10^{-20}$	$4,85 \cdot 10^{-20}$

Erste Messungen mit der KEMS zeigten, daß Kohleschlacken ein ausgesprochen starkes Benetzungsverhalten gegenüber dem Iridiumtiegel aufweisen. Dies ging so weit, dass die Schlacke bei Temperaturen über 1300 °C die Tiegelöffnung verschloß oder aus dem Tiegel austrat. Da die Schlacke eine hohe Affinität zu allen Platingruppenelementen zeigt und nicht nur zum Iridium, wurde aus Platindraht eine Art Knäuel (Abbildung 39) geformt und zur Schlacke in den Tiegel gegeben. Bei der Verwendung des Platindrahtes ist darauf zu achten, daß der Draht die Tiegelwand allseitig berührt, so dass die Schmelze nicht an der Tiegelwand hochkriechen kann, ohne in Kontakt mit dem Draht zu kommen.



Abbildung 39: Iridiumtiegel, Platindraht

4.2 Untersuchungen an Brennkammerschlacken

Die Kohleverbrennung in der Brennkammer bei Temperaturen $> 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist ein stark kinetisch geprägter Prozeß. Das heißt, Gasphase und Schlacke stehen zu keinem Zeitpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Vergleich von Brennkammerschlacke und der Schlacke aus dem nachgeschalteten Flüssigascheabscheider (FAA) zeigt, dass das Retentionspotential der Schlacke für Alkalien bei längerer Kontaktzeit mit der Gasatmosphäre deutlich höher liegt, als es die chemische Analyse der Brennkammerschlacke zeigt.

Tabelle 7: Analysen von Brennkammerschlacke und FAA-Schlacke (Massen-%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
BK	55,9	21,6	10,2	5,3	2,9	1,0	1,5
FAA	55,0	25,0	7,5	3,8	3,3	1,3	2,5

Beide Proben in Tabelle 7 stammen aus einem Versuchslauf der DKSF-Pilotanlage in Dorsten. Bei der eingesetzten Kohle handelte es sich um eine polnische Steinkohle. Ein direkter Vergleich der beiden Proben ist jedoch schwierig, da die chemische Zusammensetzung zum einen leicht unterschiedlich ist, und zum anderen im Flüssigascheabscheider eine geringfügig niedrigere Temperatur herrscht als in der Brennkammer.

Mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie wurde untersucht, wie hoch das Retentionsvermögen der Schlacke für Alkalien unter Gleichgewichtsbedingungen ist, und in wie fern es unter Zugabe von polymerisierenden Additiven (Netzwerkbildnern) verbessert werden kann.

Dazu wurde eine für alle Versuche ausreichende Menge Brennkammerschlacke aufgemahlen und homogenisiert, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Wahl fiel auf die Schlacke einer Ensdorf-Kohle (Tabelle 8), die für die Versuche adäquate Anteile der Alkalien Natrium und Kalium enthält.

Tabelle 8: Brennkammerschlacke der Ensdorf-Kohle (Massen-%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	SO ₃
Ensdorf-Kohle	36,2	27,0	14,4	9,1	2,5	2,1	1,2	0,4	0,154	0,082

Als polymerisierende Zuschläge wurden die Netzwerkbildner Al₂O₃, SiO₂ und TiO₂ ausgewählt. In zwei Versuchsreihen wurde die Ausgangskohle mit jeweils 5 und 10 Mass.-% der Zuschläge versetzt und in der KEMS im Temperaturbereich von 1250 bis 1450 °C untersucht. Aus den gemessenen Intensitäten wurden die Gleichgewichtspartialdrücke der Alkalien über den Schlacken und die Aktivitäten in der Schlacke berechnet.

Die Abbildungen 40 und 41 zeigen die Ergebnisse der KEMS-Messungen für eine Brennkammerschlacke, die im Rohzustand und mit jeweils 5 Mass.-% der Additive Al₂O₃, SiO₂ und TiO₂ untersucht wurde. Aufgetragen sind die Partialdrücke von Natrium und Kalium gegen die reziproke Temperatur. In beiden Fällen ist eine deutliche Absenkung der Aktivität in der Schlacke vor allem durch SiO₂ und TiO₂ zu beobachten. Al₂O₃ hat einen weitaus geringeren Einfluß.

Der Versuch, diese Ergebnisse mittels thermodynamischer Rechnungen auf den DKSF Prozeß zu übertragen, gestaltet sich schwierig. Die Brenngasatmosphäre enthält Wasser, Schwefeloxide und Chlor. Diese Komponenten beeinflussen die alkalirelevanten Gasgleichgewichte. Ihre Berücksichtigung ist möglich, wenn man die chemischen Aktivitäten der Alkalioxide in den Schlacken kennt. Deshalb werden im Folgenden nur noch Alkalioxidaktivitäten zum Vergleich von Experimenten mit realen Prozessen herangezogen.

Die Abbildungen 42 und 43 zeigen die Aktivitäten der Alkalioxide in der Brennkammerschlacke im Rohzustand und mit jeweils 5 Mass.-% der Additive Al₂O₃, SiO₂ und TiO₂. In beiden Fällen ist eine deutliche Absenkung der Aktivitäten in der Schlacke vor allem durch SiO₂ und TiO₂ zu beobachten. TiO₂ hat dabei den etwas größeren Einfluss. Die Al₂O₃-Zugabe hat kaum Wirkung auf die Alkalioxidaktivitäten.

Die Abbildungen 44 und 45 zeigen die Aktivitäten der Alkalioxide in der Brennkammerschlacke im Rohzustand und mit jeweils 10 Mass.-% der Additive Al₂O₃, SiO₂ und TiO₂. Innerhalb dieser Zuschlagsreihe läßt sich auch eine Absenkung der Aktivitäten bei Al₂O₃-Zugabe erkennen. Diese ist aber nur geringfügig. Wieder erzielen SiO₂ und TiO₂ die besten Resultate. Diesmal liegen jedoch die Aktivitäten der Probe mit 10 Mass.-% SiO₂ innerhalb der Meßreihe am niedrigsten.

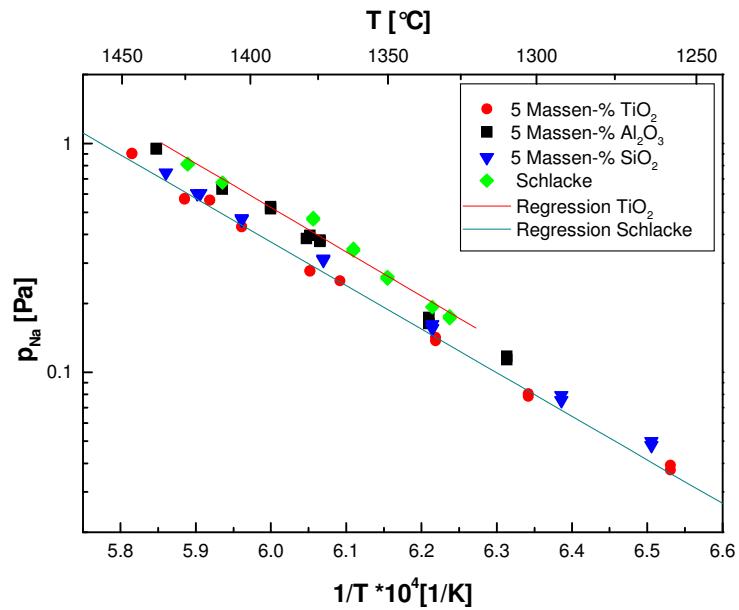


Abbildung 40: Na-Partialdrücke über einer Brennkammerschlacke (Ensdorf) mit und ohne Additive

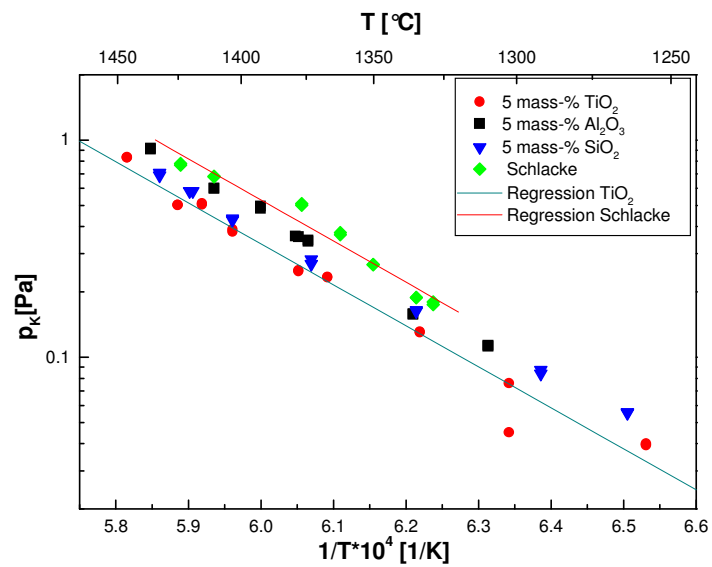


Abbildung 41: K-Partialdrücke über einer Brennkammerschlacke (Ensdorf) mit und ohne Additive

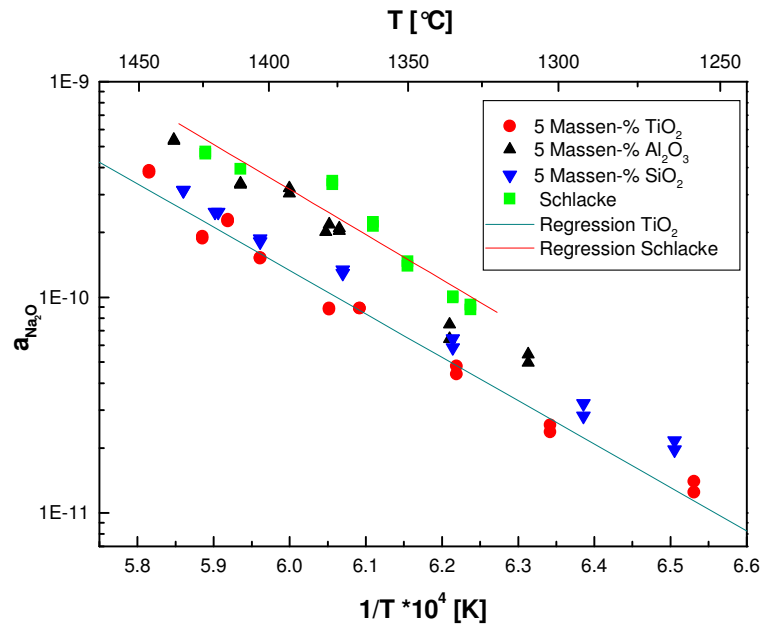


Abbildung 42: Na_2O -Aktivitäten in einer Brennkammerschlacke (Ensdorf) mit und ohne Additive

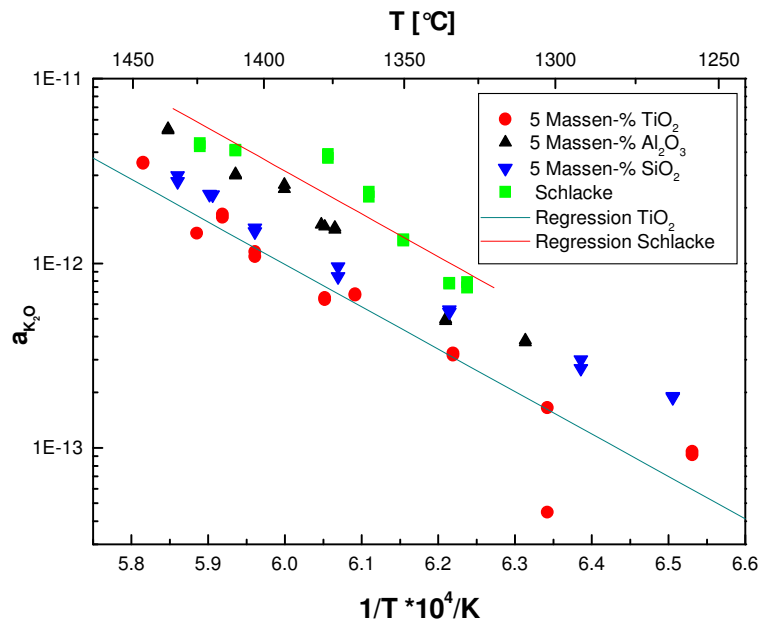


Abbildung 43: K_2O -Aktivitäten in einer Brennkammerschlacke (Ensdorf) mit und ohne Additive

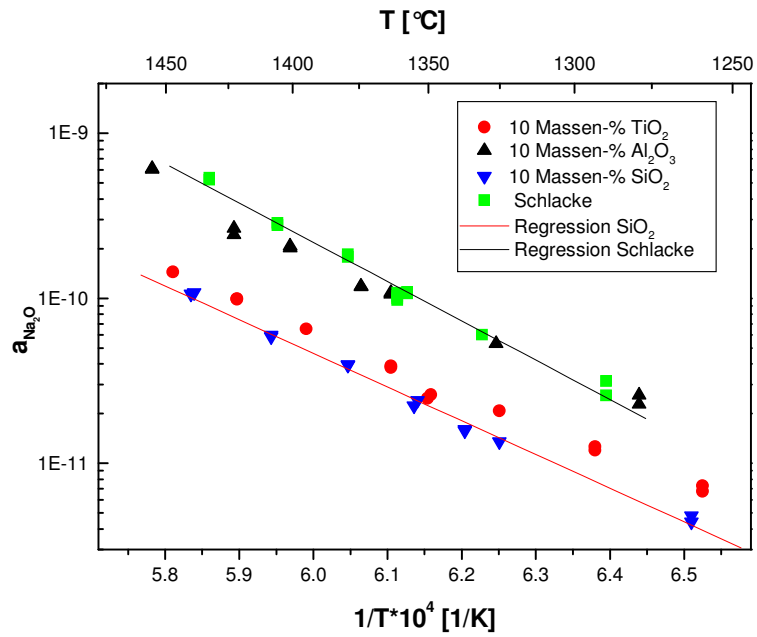


Abbildung 44: Na₂O-Aktivitäten in einer Brennkammerschlacke (Ensdorf) mit und ohne Additive

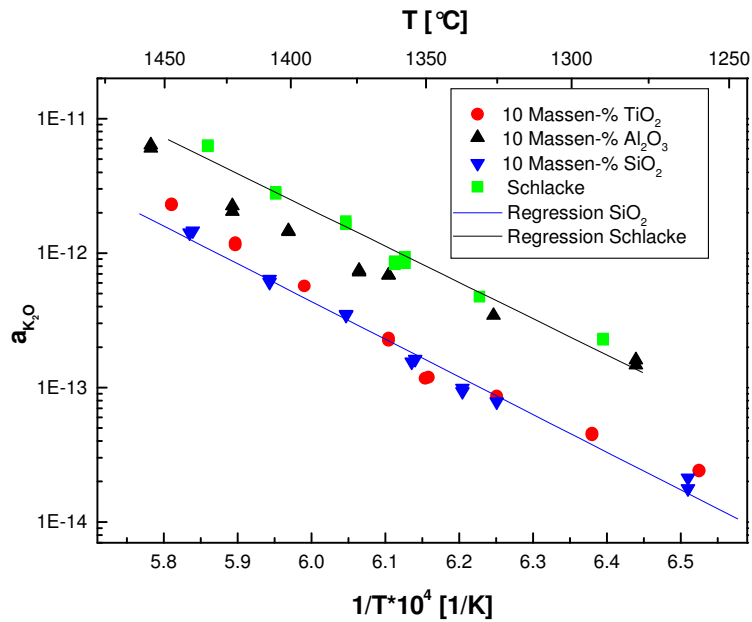


Abbildung 45: K₂O-Aktivitäten in einer Brennkammerschlacke (Ensdorf) mit und ohne Additive

Da später Berechnungen zum Korrosionsverhalten unter realen Bedingungen durchgeführt werden sollen, wird an dieser Stelle ein erster Vergleich zwischen experimentellen Daten und thermodynamischen Berechnungen durchgeführt. Abbildung 46 zeigt die Alkalioxidaktivitäten der unbehandelten Schlacke aus der 10 % Reihe im Vergleich mit berechneten Werten. Die Abweichungen zwischen Experiment und Modellrechnung sind sehr deutlich. Die Na_2O -Aktivitäten liegen gut zwei Größenordnungen auseinander, die K_2O -Aktivitäten zeigen ca. eine Größenordnung Differenz.

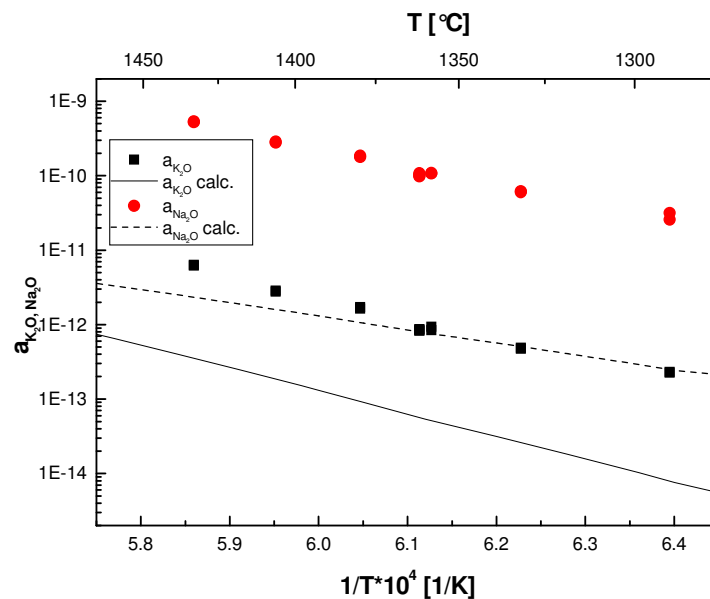


Abbildung 46: Vergleich berechneter Aktivitäten mit experimentell gewonnenen Daten der unbehandelten Schlacke

Innerhalb der Meßreihe mit 5 Mass.-% an Zuschlägen lassen sich deutliche Unterschiede in der Wirkung der einzelnen Zuschläge im Vergleich mit der unbehandelten Probe ausmachen. Die Proben mit 5 Mass.-% SiO_2 und TiO_2 erzielen die besten Ergebnisse. Der Natriumpartialdruck bei 1400 °C wird von 0,6 Pa (unbehandelte Schlacke) auf 0,42 Pa (5 Mass.-% TiO_2) reduziert. Dies entspricht einer Abnahme um 30 %. Für den Kaliumpartialdruck zeigen sich ähnliche Resultate. Bei 1400 °C wird der Kaliumpartialdruck von 0,59 Pa über der unbehandelten Schlacke auf 0,375 Pa bei Zugabe von 5 Mass.-% TiO_2 reduziert. Damit wurde eine Abnahme um 36 % erzielt. SiO_2 erhöht den Polymerisationsgrad der Schlacke und mindert somit die Alkalioxidaktivitäten signifikant. SiO_2 ist der wichtigste Netzwerkbildner innerhalb einer aluminosilikatischen Schmelze. TiO_2 erzielt in dieser Meßreihe das beste Ergebnis, obwohl die bevorzugte Koordinationszahl von Titan 6 ist und es daher nach Dietzels Feldstärkenkriterium noch zu den intermediären Elementen gezählt wird. Das heißt,

es kann sowohl als Netzbildner als auch als Netzwandler auftreten. Innerhalb dieser Messungen agiert es eindeutig als Netzbildner.

Der Trend dieser Ergebnisse konnte in der Messreihe mit Zuschlägen von 10 Massen-% bestätigt werden. SiO_2 bewirkt innerhalb dieser Messreihe die größte Aktivitätsminderung, dicht gefolgt vom TiO_2 . Vergleicht man die Aktivitäten der unbehandelten Schlacke mit denen der Schlacke mit 10 Mass.-% SiO_2 -Zuschlag, so ergibt sich für die Na_2O -Aktivität eine Minderung um ca. 58 % und bei der K_2O -Aktivität um ca. 68 %. Bei dem Einfluss des Al_2O_3 -Zuschlags scheint es sich vorwiegend um einen Verdünnungseffekt zu handeln, obwohl hier der Einfluss auf die K_2O -Aktivität geringfügig stärker ist als auf die Na_2O -Aktivität.

Innerhalb der Messungen konnte die Annahme, daß polymerisierende bzw. netzbildende Zuschläge einen positiven Einfluss auf Alkalimetalloxidaktivitäten haben, bestätigt werden. Vor allem durch SiO_2 konnte in der Reihe mit 10 Mass.-% Zuschlag eine sehr deutliche Absenkung der Aktivitäten beobachtet werden. Al_2O_3 hat kaum einen Einfluss. Die Wirkung scheint sich auf einen Verdünnungseffekt reduzieren zu lassen. Aluminium kann in Schmelzen als Netzbildner und als Netzwandler auftreten, abhängig von der Koordination in der es auftritt. Aluminium kann in silikatischen Schmelzen sowohl tetraedrisch als auch oktaedrisch (Al^{IV} , Al^{IV}) koordiniert vorliegen. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Bildung von tetraedrisch koordinierten Aluminium-Silizium-Triclustern [35, 36]. Gerade mit der letzten Möglichkeit läßt sich ein Verdünnungseffekt gut erklären.

TiO_2 -Zuschläge führen zu einer deutlichen Erniedrigung der Alkalioxidaktivitäten, obwohl Titan innerhalb der Glasbildung zu den intermediären Elementen gerechnet wird und somit ein Ergebnis wie bei Aluminium zu erwarten war. Die bevorzugte Koordinationszahl des Titan ist 6. Andererseits ist die Koordinationszahl des Titans stark von der vorliegenden Atmosphäre und der Zusammensetzung der Schmelze abhängig. In experimentellen Untersuchungen an alumosilikatischen Schmelzen hat sich gezeigt, dass Ti^{4+} fast immer in tetraedrischer Koordination auftritt und somit eine polymerisierende Rolle spielt. Weiterhin wurde in titanoalumosilikatischen Gläsern das Auftreten von Perkulationsdomänen beobachtet, die die Diffusion innerhalb der Schmelze erschweren [37, 38, 39, 40].

Die Modellrechnungen zur Schlacke (Abbildung 46) zeigen große Abweichungen. Die Unterschiede bei den Na_2O -Aktivitäten sind mit über zwei Größenordnungen so groß, dass Extrapolationen bzw. Voraussagen basierend auf Modellrechnungen innerhalb dieses Systems große Fehler aufweisen werden. Mit Abweichungen in dieser Höhe war nicht zu rechnen. Das Programm extrapoliert Daten aus binären und ternären Randsystemen auf ein Multi-komponentensystem. Die Interaktion einzelner Komponenten kann zu deutlichen Änderungen der Eigenschaften einer Schlacke führen, die rechnerisch nicht erfasst werden.

4.3 Untersuchungen an Modellsystemen

Wie schon zuvor erwähnt, kann man mit der KEMS nicht die realen Brennkammerbedingungen simulieren. In der Brennkammer liegt ein komplexes Gasgemisch bei einem Druck von etwa 16 bar vor. Daher wären thermodynamische Modellrechnungen, die

experimentelle Ergebnisse auf reale Prozesse übertragen, hilfreich. Die Probleme, die eine Berechnung innerhalb eines Multikomponentensystems mit sich bringt, konnte anhand der Modellrechnung für eine Schlacke deutlich gemacht werden.

Es bietet sich also an, die Zahl der Komponenten zu reduzieren, um so den Einfluss einzelner Komponenten auf das Verhalten einer Schlacke zu untersuchen. Daher wurden Modellschlacken aus den Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , CaO und Na_2O hergestellt. Um eine strukturelle Ähnlichkeit mit einer realen Schlacke zu gewährleisten, wurde das Säure/Base-Verhältnis, bzw. das Verhältnis von bindenden zu nicht bindenden Sauerstoffen bei der Herstellung der Proben berücksichtigt. Da die Rolle des Natriums innerhalb eines alumosilikatischen Netzwerkes eindeutig ist, wurde die Na_2O -Konzentration konstant gehalten.

Die Proben wurden in einem atmosphärischen Ofen für zwei Stunden bei 1600 °C ausgelagert und anschließend chemisch und durch Röntgenbeugung untersucht.

Tabelle 9: Zusammensetzung (Angaben in Massen-%) und Strukturfaktoren der Modellschlacken

	R1	R2	R3	R4	R5	Schlacke red.	Schlacke ox..
SiO_2	51.76	55.91	56.22	56.02	44.30		
Al_2O_3	28.20	19.64	24.00	29.46	41.38		
CaO	15.29	19.99	15.04	9.88	9.61		
Na_2O	4.74	4.46	4.75	4.63	4.70		
Base/Säure	0.307	0.381	0.294	0.205	0.216	0.543	0.283
NBO/BO	0.051	0.179	0.078	-0.025	-0.102	0.182	-0.064

Tabelle 9 zeigt das Ergebnis der chemischen Analyse und die strukturellen Faktoren. Die Anteile der Komponenten SiO_2 , Al_2O_3 , CaO wurden so gewählt, dass vor allem die NBO/BO-Verhältnisse der Proben sowohl den Werten einer Schlacke unter reduzierender als auch unter oxidierender Atmosphäre entsprechen. Der Unterschied in den Schlacken kommt durch die Valenz des Eisens (Fe^{2+} , Fe^{3+}) zustande und repräsentiert den Unterschied zwischen experimentellen (KEMS) und realen Bedingungen. Zu beachten ist, dass sich der Gang der Base/Säure und der NBO/BO-Verhältnisse (Tabelle 9) in den Proben deutlich unterscheidet.

Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse der KEMS-Messungen an den Modellschlacken. Auf die Darstellung der Ergebnisse für R5 wurde verzichtet, da in dieser Probe mittels XRD-Untersuchung Korund, Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Nephelin ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) nachgewiesen werden konnten. All diese Phasen sind im untersuchten Temperaturbereich theoretisch stabil und beeinflussen damit nachhaltig die Na_2O -Aktivität der Probe, so dass eine Vergleichbarkeit mit den anderen Proben nicht mehr gewährleistet ist.

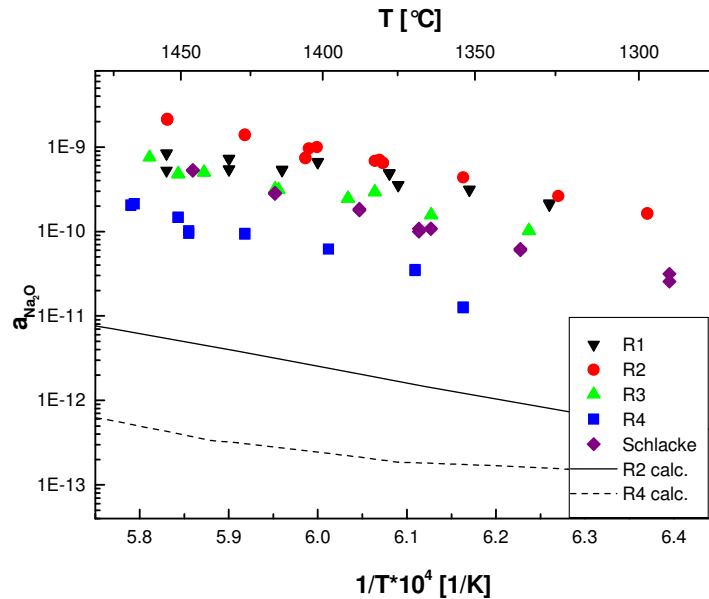


Abbildung 47: Vergleich experimenteller und berechneter Daten der Modellschlacken

Die Differenzen der Na_2O -Aktivitäten zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Modellrechnungen bewegen sich in der gleichen Größenordnung wie die Differenzen der Na_2O -Aktivitäten der Brennkammerschlacke in Abbildung 46. Aufgetragen sind hier die Ergebnisse der Modellrechnungen für die Modellschlacken R2 und R4, da sie innerhalb der Messreihe die höchsten bzw. die niedrigsten Aktivitäten zeigen. Die übrigen Proben zeigen sehr ähnliche Ergebnisse. Der nicht lineare Verlauf von R4 (berechnet) erklärt sich durch das Auftreten fester Phasen innerhalb des beobachteten Temperaturintervalls.

Alle Proben haben nahezu gleiche Na_2O -Konzentrationen. Dennoch streuen sie um mehr als eine Größenordnung. Berücksichtigt man die Strukturdaten in Tabelle 9, so zeigt sich, dass eine Korrelation zwischen dem NBO/BO-Verhältnis und den Na_2O -Aktivitäten besteht. Mit sinkendem NBO/BO-Verhältnis nehmen die Na_2O -Aktivitäten ab.

Die Na_2O -Aktivitäten der Schlacke liegen im Bereich der Modellschlacken. Anhand des NBO/BO-Verhältnisses ist sie strukturell der Modellschlacke R2 sehr ähnlich. Die Na_2O -Aktivitäten dieser Proben liegen etwa um den Faktor 4 auseinander. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Na_2O -Konzentrationen der Proben (2,1 und 4,46 Mass.-%), so spricht dies für die strukturelle Ähnlichkeit der Proben, wobei man den Abstand größer erwartet hätte. Die Bedeutung des NBO/BO-Verhältnis sollte nicht überinterpretiert werden. Da Sauerstoffbindungen eine entscheidende Rolle spielen, muss natürlich auch die Stärke der Bindung zum Sauerstoff berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit hierzu stellt Dietzels Feldstärkenkriterium dar, in das die Bindungslänge zum Sauerstoff und die Valenz des Kations einfließen. Demnach ist der depolymerisierende Charakter des Fe^{2+} , das in der

Schlacke vorliegt, deutlich geringer ausgeprägt als der des Ca^{2+} mit dem der Strukturfaktor der Modellschlacken vornehmlich eingestellt wurde.

Die Ergebnisse der Modellschlacken R2 bis R4 haben gezeigt, dass sich thermodynamische Eigenschaften mit strukturellen Betrachtungen korrelieren lassen. Gerade das Verhältnis von bindenden zu nicht bindenden Sauerstoffen kann als Maß für die Stärke der Einbindung von Alkalien in alumosilikatische Gläser betrachtet werden. In diesem Fall bedeutet dies, dass mit sinkendem NBO/BO-Verhältnis auch die Na_2O -Aktivität in der Schmelze abnimmt.

Modellrechnungen führen auch bei den Modellschlacken zu Ergebnissen, die stark von den experimentell ermittelten Daten abweichen. Die Abweichungen liegen in der gleichen Größenordnung wie für die Brennkammerschlacke. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Wirkung von Erdalkalimetallen, insbesondere Kalzium, auf alumosilikatische Netzwerke rechnerisch nicht erfaßt wird.

Generell haben die Untersuchungen an Schlacken und Modellschlacken gezeigt, dass die Alkalioxidaktivitäten durch eine Stärkung des Netzwerkes deutlich gesenkt werden können. Die Abnahme bewegt sich bei der Brennkammerschlacke innerhalb einer Größenordnung. Höhere Zuschlagsmengen als 10 Mass.-% gefährden den Schlackeabfluß wegen der Erhöhung der Viskosität. Zudem sind sie auch kein unerheblicher Kostenfaktor. Im Hinblick auf die DKSF bedeutet dies, dass die Brennkammer zwar eine erste Stufe der Alkalireinigung sein kann. Dennoch ist eine separate Alkalireinigung unumgänglich.

Dies wurde durch die Simulation mit einem Reaktor-Modell bestätigt, das im Folgenden kurz beschrieben wird.

Einfache Gleichgewichtsberechnungen, die oft zur Beschreibung der Gasphase in Kraftwerken benutzt werden, sind für die Modellierung des Gasflusses in der DKSF-Anlage nicht ausreichend. Diese Rechnungen können nur bei einer definierten Temperatur durchgeführt werden und berücksichtigen deswegen keine Ausscheidung kondensierter Phasen, die in der Feuerungsanlage wegen des Temperaturabfalls stattfindet. Um die Alkalienverteilung in der Gasphase in der DKSF-Anlage genauer zu beschreiben, wurde das Reaktor-Modell verwendet, welches im Programmpaket ChemSage implementiert ist.

Dieses Modell erlaubt eine Aufteilung der DKSF-Anlage auf mehrere Reaktoren mit unterschiedlichen Temperaturen, d.h. es findet keine isotherme Berechnung mehr statt. Die thermodynamischen Gleichgewichte werden in allen Reaktoren sequentiell berechnet, wobei Gleichgewichtsprodukte im Reaktor n als Edukte für die Gleichgewichtsberechnungen in Reaktor $n+1$ genommen werden.

Für die Berechnungen wurde ein Satz von thermochemischen Daten aus der FACT-Datenbank benutzt. Das Berechnungsschema und die angenommene Temperaturverteilung sind in Abbildung 48 dargestellt. Es wurde angenommen, dass in jedem Reaktor 90 % der kondensierten Phasen den Reaktionsraum verlassen. Weitere 10 % nehmen an Reaktionen im nächsten Reaktor teil.

Die Auswirkung der Zugabe von SiO_2 und Al_2O_3 in die Brennkammer und in den Reaktor 4 (Alkalireinigung) auf die Alkalipartialdrücke wurde untersucht. Abbildung 49 stellt die Ergebnisse dieser Berechnungen dar. Die Rechnungen zeigen, dass die Zugabe von

20 Mass.-% (der Asche) an Zusatzstoffen (10 % SiO_2 + 10 % Al_2O_3) in die Brennkammer den gleichen Effekt hat wie die Zugabe der fünfzigtausendmal kleineren Mengen in den Reaktor 4 (Alkalireinigung). Daraus folgt, dass in der Anlage eine extra Kammer nach der Ascheabscheidung eingebaut werden muß.

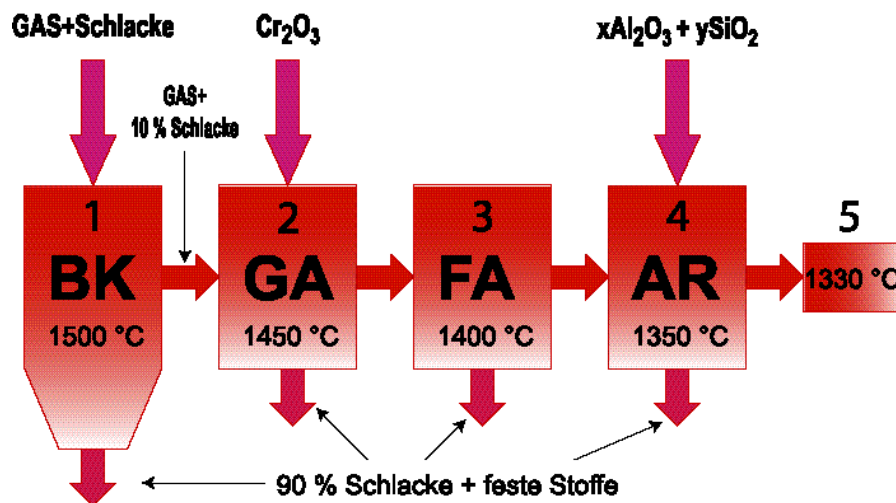


Abbildung 48: Simulationsschema und Temperaturverteilung zwischen den Reaktoren (BK - Brennkammer, GA - Grobabscheider, FA - Feinstabscheider, AR - Alkalireinigung).

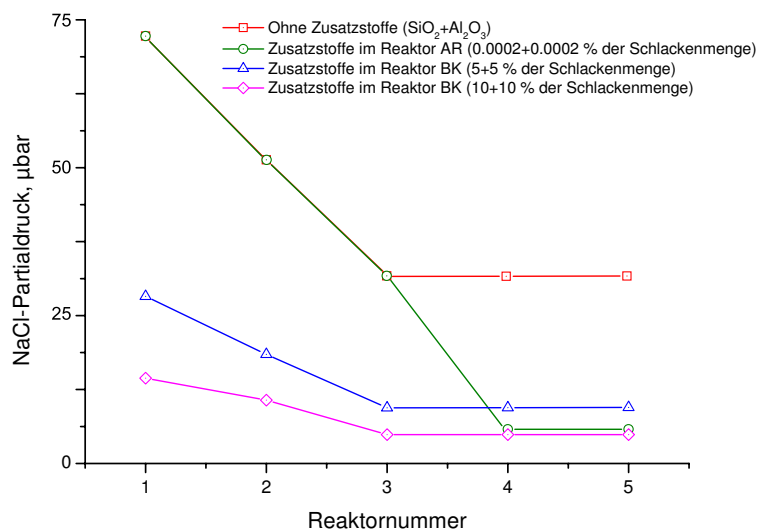


Abbildung 49: Berechneter NaCl-Partialdruck in verschiedenen Reaktoren mit und ohne Zusatzstoffe

5 Einbindung von Alkalien in Sorbentien

Gemäß technischer Überlegungen zur Arbeitsweise der Alkalireinigungseinheit in der DKSF soll die Alkalisorption an festen Sorbentien bei 1400 °C stattfinden. Aus diesem Grund sollen die unbeladenen Gettermaterialien eine Temperaturbeständigkeit bis zu 1400 °C aufweisen.

5.1 Thermodynamische Untersuchungen zur Alkalisorption

5.1.1 Untersuchungen an technischen Sorptionsmaterialien

Mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie wurden technische Sorptionsmaterialien untersucht.

Grundlage für die Auswahl der zu untersuchenden Sorptionsmaterialien waren Literaturdaten und thermodynamische Modellrechnungen. Demnach eignen sich vor allem alumosilikatische Materialien für die Alkalireinigung. Das Basissystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ist somit die Grundlage für die Entwicklung einer erfolgreichen Alkalireinigung.

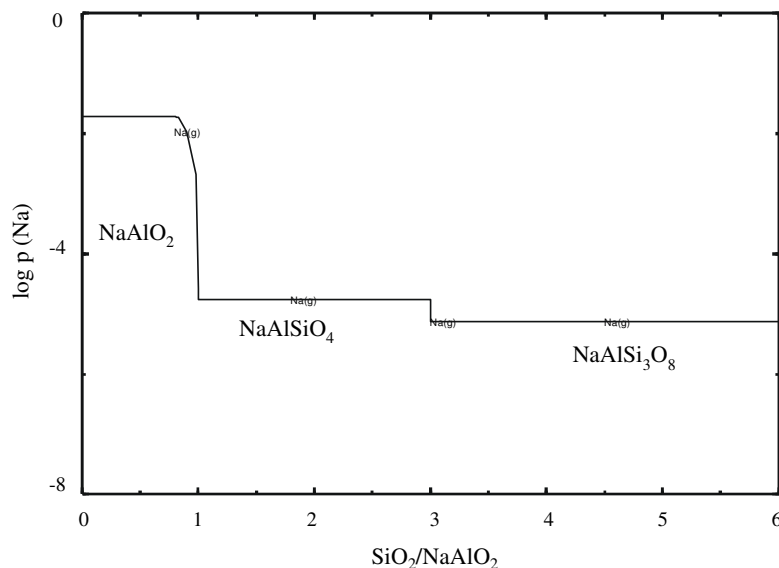


Abbildung 50: Na-Partialdruck in Abhängigkeit vom $\text{SiO}_2/\text{NaAlO}_2$ -Verhältnis, $T = 1400\text{ °C}$

Abbildung 50 zeigt den mit Factsage berechneten Na-Partialdruck in Abhängigkeit vom $\text{SiO}_2/\text{NaAlO}_2$ -Verhältnis. Randbedingungen für diese Berechnung sind eine oxidierende Atmosphäre und eine Temperatur von 1400 °C. Man erkennt, dass der Partialdruck mit steigendem SiO_2 -Anteil sinkt. Dass die Minderung in Stufen abläuft hängt mit den unter diesen Bedingungen vorliegenden alkalihaltigen festen Phasen zusammen. Den niedrigsten Na-Partialdruck kann man demnach über Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) erwarten, einem Na-Feldspat. Ähnliche Ergebnisse liefern Berechnungen mit Kalium (entsprechend K-Feldspat). Demnach

sollte ein alumosilikatisches Sorptionsmaterial mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1/8 besonders geeignet sein.

Die Bindung von Alkalien ist aber in diesen Phasen nicht fest genug, um die Konzentrationen von alkalihaltigen Spezies in der Gasphase akzeptabel zu senken. Die flüchtigsten alkalihaltigen Spezies sind unter DKSF-Bedingungen NaCl und KCl. Der Partialdruck von NaCl in einer oxidierenden Atmosphäre im Gleichgewicht mit Carnegieit beträgt bei 1400 °C und einem Gesamtdruck von 16 bar $7 \cdot 10^{-4}$ bar (ca. 44 ppm). Der Gleichgewichtspartialdruck von KCl über Leuzit ist bei diesen Bedingungen $4,3 \cdot 10^{-3}$ bar (ca. 270 ppm).

Die flüssige Schlacke hat eine starke Sorptionswirkung. Die Alkaliaktivitäten und folglich auch die Gleichgewichtspartialdrücke von alkalihaltigen Gasspezies sind sowohl von der Alkalikonzentration als auch von den Gehalten anderer Komponenten in der Schlacke abhängig.

Die Zugabe von Zusatzstoffen wie SiO_2 zur Schlacke ruft eine leichte Abnahme des NaCl-Partialdrucks in der Gasphase im Gleichgewicht mit der Schlacke hervor. Abbildung 51 zeigt den berechneten NaCl-Partialdruck in Abhängigkeit von der zugegebenen SiO_2 -Menge in einer Schlacke folgender Zusammensetzung: 39,1 SiO_2 ; 29,2 Al_2O_3 ; 15,4 Fe_2O_3 ; 9,9 CaO ; 2,8 MgO ; 3,6 Na_2O (Mass.-%). Die lineare Abhängigkeit des NaCl-Partialdrucks von der zugegebenen SiO_2 Menge deutet auf einen einfachen Verdünnungseffekt in der Schlacke hin. Die Rechenergebnisse werden durch die KEMS-Messungen bestätigt. Die Zugabe von 10 Mass.-% SiO_2 zur Asche verursacht eine Abnahme des NaCl-Gleichgewichtspartialdrucks von ca. 10 %.

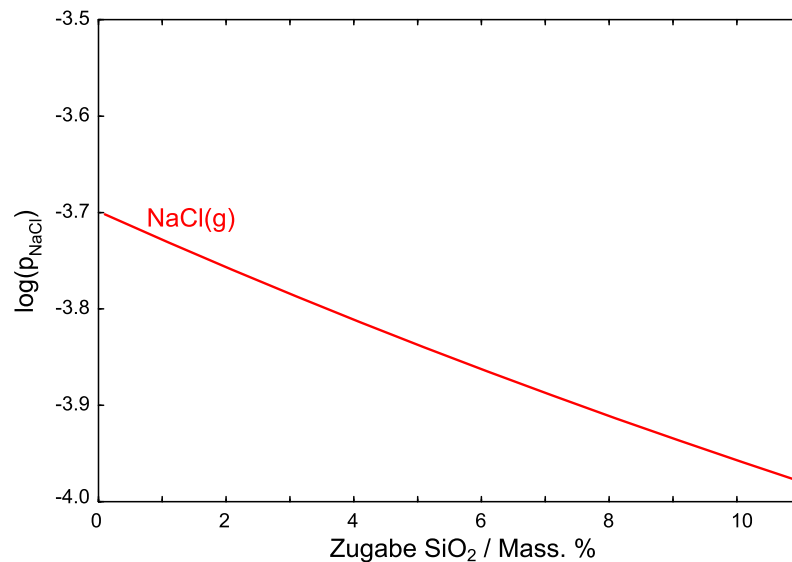


Abbildung 51: Abhängigkeit des NaCl-Partialdrucks von der zur Schlacke zugegebenen SiO_2 -Menge

Die Konzentration von Alkalien in der Schlacke hat im Gegensatz zu Zusatzstoffen eine sehr große Wirkung auf die Partialdrücke von alkalihaltigen Gasspezies. In Abbildung 52 ist die Abhängigkeit des NaCl-Partialdrucks von der Na₂O-Konzentration in der Schlacke dargestellt. Die Basiszusammensetzung der Schlacke bleibt unverändert. Die für die DKSF relevanten Konzentrationen in der Gasphase (1 ppm) werden beim Na₂O-Gehalt in der Schlacke ab ca. 0,3 Mass.-% überschritten.

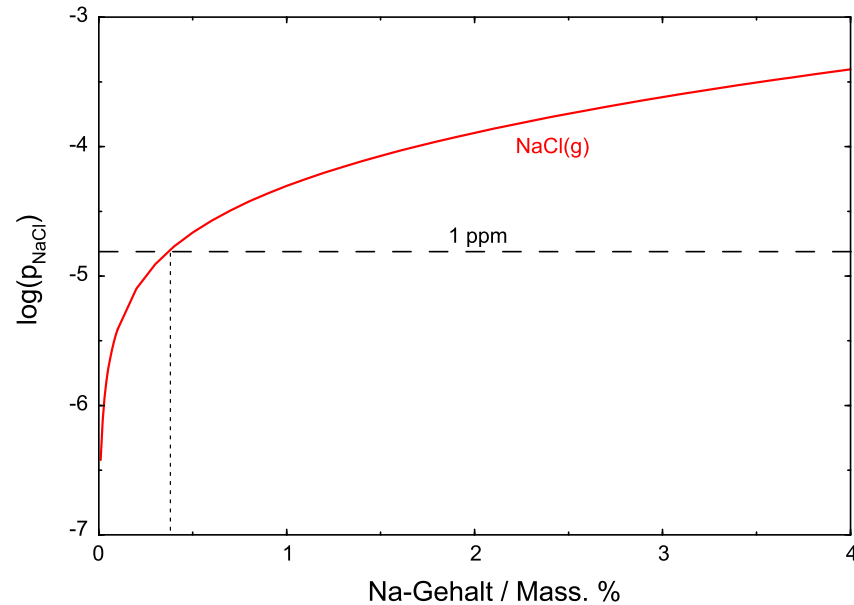


Abbildung 52: Abhängigkeit des NaCl-Partialdrucks von der Na-Konzentration in der Schlacke

Da die Gleichgewichtspartialdrücke von alkalihaltigen Spezies sehr stark von der Alkalikonzentration in der Schlacke abhängig sind, muss an der Oberfläche der Sorptionsmaterialien mit der Gasphase eine leicht schmelzende, flüssige Phase gebildet werden, die schon bei geringen Konzentrationen von Alkalien abtropfen und damit den Reaktionsraum verlassen kann. Bei relativ niedrigen Gehalten von gasförmigen Alkalispezies in der DKSF-Anlage wird der Verbrauch dieser Materialien unter der Voraussetzung, dass die Schlackeabscheidung vorher erfolgreich abgeschlossen war, klein sein. Die Materialien, die zur Alkalisorption verwendet werden, müssen deswegen folgenden Kriterien entsprechen:

1. Festes Sorptionsmaterial.
2. Mit Alkalien Bildung einer niedrig schmelzenden Phase, die leicht abtropfen kann (bereits mit geringen Alkalimengen).
3. Die Kinetik der Einbindung muss hinreichend schnell sein.

Auf der Basis der bisherigen Erfahrungen, der oben aufgeführten thermodynamischen Rechnungen und des daraus resultierenden Konzepts kann nun eine Materialauswahl zur Alkalieneinbindung getroffen werden. Da Al_2O_3 und SiO_2 die Hauptbestandteile dieser Materialien sind, wurde als Basissystem für die weiteren Untersuchungen das System Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O genommen. Abbildung 53 zeigt das Phasendiagramm.

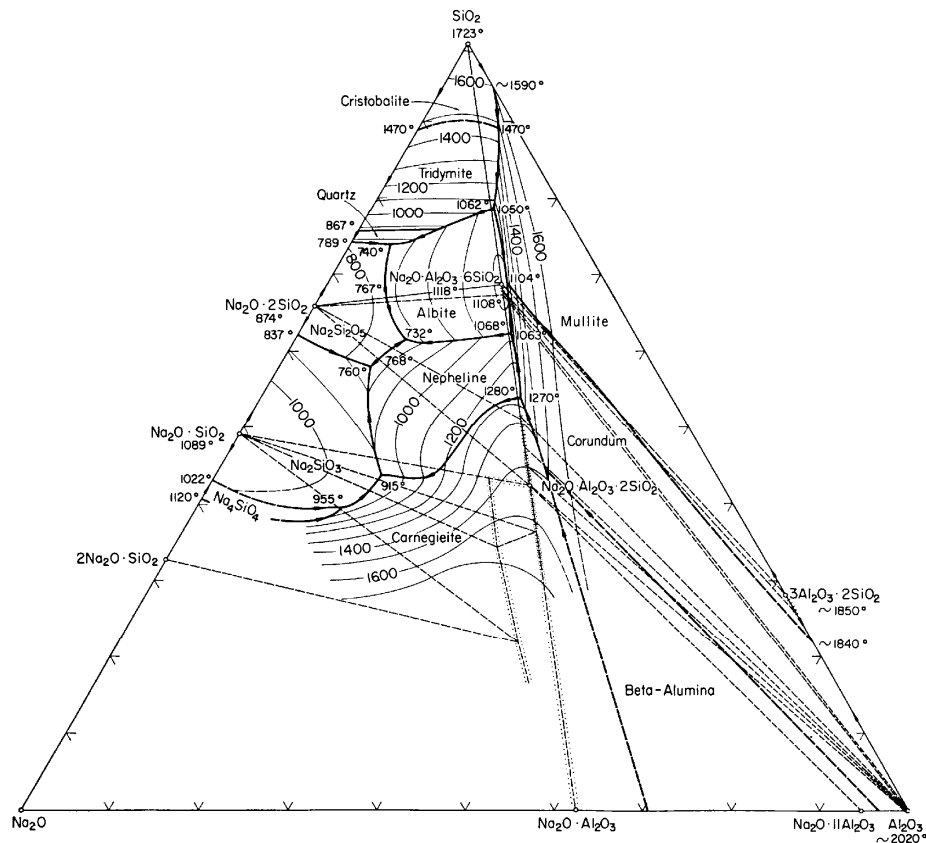


Abbildung 53: Phasendiagramm Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O [41]

Für die weiteren Untersuchungen wurden technische Sorptionsmaterialien berücksichtigt, die unterschiedliche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse aufweisen. Weitere Kriterien für Sorptionsmaterialien im Hinblick auf deren späteren Einsatz im Kraftwerk sind Verfügbarkeit und Kosten.

Zur Alkalibeladung wurden die in Tabelle 10 aufgeführten Materialien mit gleichen Mengen Na_2O verpresst und in einem Ofen unter oxidierenden Bedingungen ausgelagert. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Proben in sich homogener sind und ähnliche Natriumgehalte haben. Dies gewährleistet eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus chemischer Analyse, Röntgenbeugung und Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Getter nach Sorptionsexperimenten (Massen-%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Kaolinit	44,94	37,61	1,22	0,03	0,06	7,29	0,03
Schamott	34,67	55	0,97	0,06	0,05	5,87	0,1
Mullit	24,82	68,42	0,3	0,3	0,06	5,74	0,32
Bauxit	9,63	68,98	8,01	0,03	0,03	8,1	0,02
SiC						1,05	

Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der chemischen Analyse nach den Sorptionsexperimenten. SiC wurde hier auf Wunsch unserer Projektpartner ins Untersuchungsprogramm mit aufgenommen, obwohl die eingangs angestellten Überlegungen nur aluminosilikatische Materialien zulassen. Die Sorbentien wurden jeweils mit 5 Massen-% Na₂O verpresst und bei 1400 °C unter oxidierender Atmosphäre für 12 Stunden ausgelagert.

Abbildung 54 zeigt die Ergebnisse der KEMS-Messungen unterschiedlicher technischer Materialien. Die Na₂O-Aktivität der SiC-Probe war so hoch, dass der korrespondierende Na-Partialdruck einen Abbruch der Messung bei Temperaturen < 1200 °C erforderlich machte, da die Knudsenbedingung nicht mehr erfüllt war.

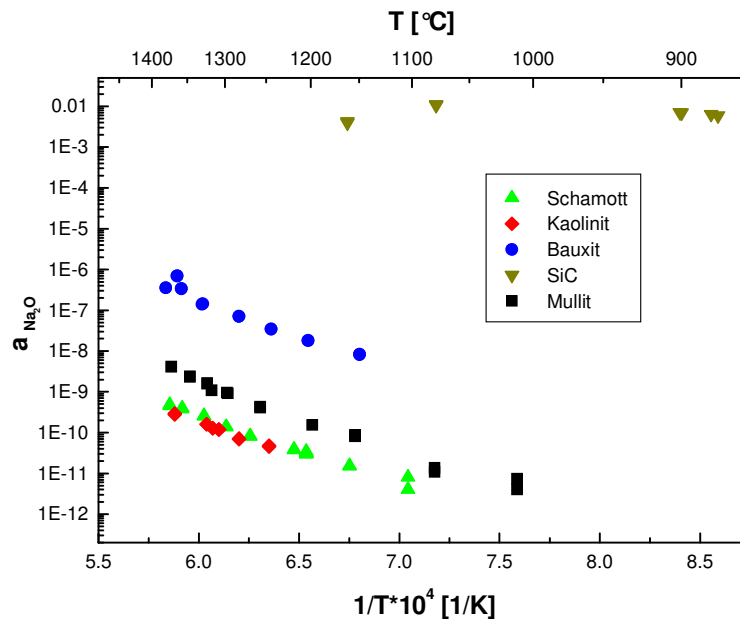


Abbildung 54: Na₂O-Aktivitäten von Sorptionsmaterialien nach den Sorptionsexperimenten

Die chemische Analyse bestätigt die schlechte Sorptionswirkung des SiC. Ein Großteil des verpressten Na₂O wurde bereits während der Auslagerung bei 1400 °C im Ofen freigesetzt. Dies zeigt sich vor allem im Vergleich mit den Analysen für Schamott und Mullit, die zu Beginn der Auslagerung ähnliche Massenanteile Na₂O enthielten wie das SiC. Der höhere Na₂O-Anteil der Bauxitprobe ist auf einen Fehler bei der Einwaage zurückzuführen.

Generell zeigen die alumosilikatischen Proben in Abbildung 54 die Reihenfolge, die aufgrund der Vorüberlegungen erwartet wurde: Je kleiner das Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis der Proben, desto geringer sind die Na₂O-Aktivitäten im beobachteten Temperaturbereich.

Die Na₂O-Aktivität des Bauxit liegt deutlich höher, als die der anderen alumosilikatischen Materialien. Dies liegt zum einen am ungünstigen Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis und zum anderen an der höheren Einwaage. Im Gegensatz zur Probe aus dem Experiment mit Na-Atmosphäre, konnte in dieser Probe Carnegieit (NaAlSiO₄) nachgewiesen werden. Dies überrascht nicht, da die wenige Glasphase, die beobachtet wurde, hohe Na-Gehalte besitzt. Das Auslösen des dendritischen Wachstums erscheint daher eher zufällig.

Schamott und Mullit zeigen bei Röntgenbeugungsuntersuchungen ein ähnliches Verhalten. Vor dem Experiment ist bei beiden die Hauptphase Mullit. Der hier untersuchte Mullit weist noch untergeordnet Korund auf. Der Schamott hat geringe Gehalte an SiO₂ (Quarz). Daraus ergibt sich auch der unterschiedliche SiO₂-Gehalt in der chemischen Analyse (Tabelle 10) verglichen mit Mullit. Nach den Sorptionsexperimenten lässt sich röntgenographisch in beiden Proben nur noch Korund nachweisen. Nur beim Schamott sind noch geringe Mengen Mullit nachweisbar. Der Großteil des SiO₂ befindet sich bei Mullit und Schamott nach dem Experiment in der Glasphase und erklärt somit die geringe Na₂O-Aktivität verglichen mit dem Bauxit.

Die geringsten Na₂O-Aktivitäten in Abbildung 54 zeigt trotz seines relativ hohen Na₂O-Gehaltes der Kaolin. Kaolin hat von den in dieser Meßreihe untersuchten Materialien das kleinste Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis und ist damit als Sorptionswerkstoff am besten geeignet.

Anhand der vorliegenden Untersuchungen an technischen Sorptionsmaterialien konnte eindeutig bestätigt werden, dass das Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis einen entscheidenden Einfluss auf die Na₂O-Aktivität in den jeweiligen Proben hat. Die Materialien mit den geringsten Al₂O₃/SiO₂-Verhältnissen weisen die geringsten Na₂O-Aktivitäten auf. Weiterhin konnte keine hochtemperaturstabile natriumhaltige feste Phase durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden. Das heißt, dass die Alkalisorption in allen Fällen durch die Schmelz- oder Glasphase verursacht wird. Der in einer Probe nachgewiesene Carnegieit ist dendritisch im Abkühlprozeß bei niedrigeren Temperaturen entstanden.

5.1.2 Untersuchungen zum Einfluss des Al₂O₃/SiO₂-Verhältnisses

Im Folgenden wurde der Einfluss des Al₂O₃/SiO₂-Verhältnisses auf die Sorptionseigenschaften genauer untersucht. Als Ausgangswerkstoff dient dabei der Bauxit. Dieser hat im Ausgangszustand ein sehr hohes Al₂O₃/SiO₂-Verhältnis. Dieses wird durch Zugabe von SiO₂ auf molare Werte von 1/1, 1/4, und 1/8 eingestellt. Alle Proben wurden mit

etwa 5 Massen-% Na_2O vermischt, zu Pillen gepreßt und bei 1400 °C unter oxidierenden Bedingungen 12 h ausgelagert.

Tabelle 11: Zusammensetzung der Bauxite nach der Auslagerung (Massen-%, normiert)

	roh	1/1	1/4	1/8
SiO_2	9,88	31,55	60,26	71,60
Al_2O_3	70,77	54,02	29,01	19,31
CaO	0,03	0,07	0,09	0,15
Na_2O	8,31	5,96	5,94	5,95
K_2O	0,02	0,03	0,04	0,11
MgO	0,03	0,06	0,05	0,15
Fe_2O_3	8,22	6,31	3,50	2,01
TiO_2	2,74	2,01	1,11	0,72

Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse der chemischen Analyse der Bauxitproben nach der Auslagerung. Der Bauxit ohne SiO_2 -Zuschlag ist derselbe wie im Abschnitt zuvor. Die leicht abweichenden Werte der Analyse sind dadurch zu erklären, dass hier auf 100 normiert wurde. Die Na_2O -Gehalte der bezuschlagten Proben sind nahezu identisch. Das erleichtert den Vergleich der Ergebnisse der KEMS-Untersuchungen (Abbildung 55). Abbildung 56 zeigt eine Zusammenstellung der Röntgenbeugungsdiagramme der Bauxitreihe.

In Abbildung 55 ist deutlich eine Abnahme der Na_2O -Aktivitäten mit sinkendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis zu erkennen. Ein Vergleich der unbehandelten Probe mit der 1/8-Probe zeigt einen Unterschied der Na_2O -Aktivitäten von mehr als vier Größenordnungen. Für die Proben mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen von 1/4 und 1/8 sind die Regressionsgeraden angeführt. Die Geraden weisen unterschiedliche Steigungen auf und nähern sich zu hohen Temperaturen hin an. Der Vergleich mit den Ergebnissen aus den Schlackemessungen zeigt gerade bei der 1/8-Probe trotz deutlich höherer Na_2O -Gehalte eine wesentlich bessere Alkalieinbindung. Die $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis-Reihe mit Bauxit konnte die Vorüberlegung, dass sich $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse von 1/8 günstig auf die Na_2O -Aktivität auswirken, bestätigen.

Die XRD-Analysen (Abbildung 56) zeigen, daß der kristalline Anteil mit zunehmendem SiO_2 -Anteil deutlich abnimmt. Die 1/8-Probe erscheint fast amorph. Die verbleibenden Signale lassen sich dem Mullit zuordnen. Der breite Peak ($2\theta \sim 22^\circ$) ist typisch für die Nahordnung eines silikatischen Glases.

Die 1/8-Probe war zum größten Teil aufgeschmolzen und kommt damit der Vorstellung eines Sorptionsmaterials, das sich flüssig abscheiden lässt, schon recht nahe. Eines muss dabei im Hinblick auf die DKSF noch bedacht werden. Die Druckkohlenstaubfeuerung wird bei deutlich höheren Sauerstoffpartialdrücken betrieben, als sie sich in der KEMS realisieren

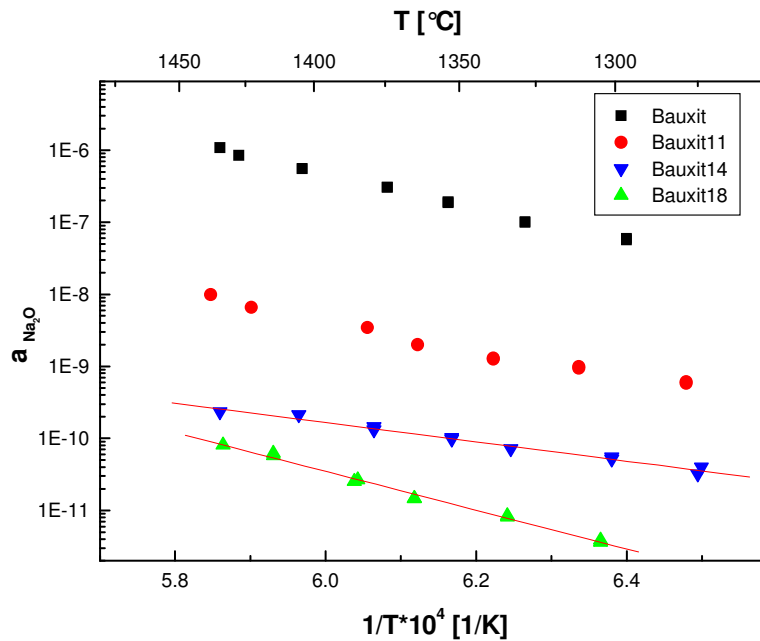


Abbildung 55: Na₂O-Aktivitäten der Bauxitreihe

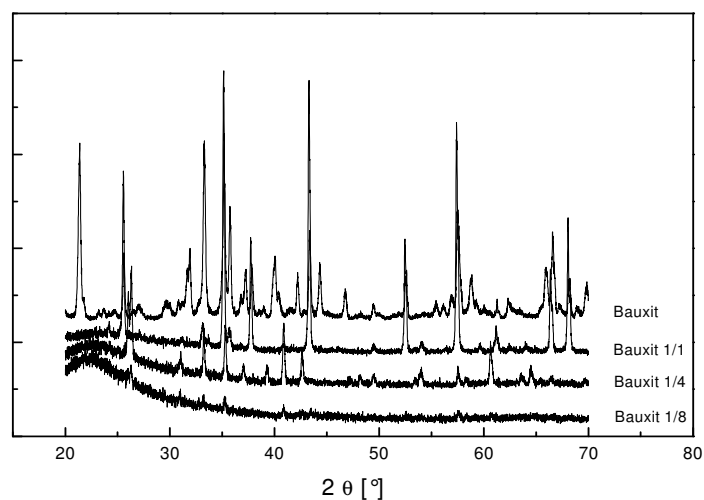


Abbildung 56: XRD-Analysen der Bauxitproben

lassen. Mittels XPS-Messungen an Proben aus der Versuchsanlage in Dorsten konnte in den Schlacken ausschließlich dreiwertiges Eisen nachgewiesen werden. Unter Versuchsbedingungen liegt in der Knudsenzelle zweiwertiges Eisen vor. Fe^{2+} zählt nach Dietzels Feldstärkenkriterium zu den Netzwerkwandlern und ist auch aus der keramischen Industrie

als effektives Flussmittel unter reduzierenden Bedingungen bekannt. Damit sind die Ergebnisse der Bauxitreihe nur bedingt auf DKSF-Bedingungen übertragbar. Daher wurden im Folgenden Untersuchungen an Mischungen aus Reinstoffen durchgeführt, bei denen auf Eisen verzichtet wird. Zudem lassen sich durch eine Reduzierung der Anzahl der Komponenten die auftretenden Effekte besser zuordnen.

5.1.3 Untersuchungen an Reinstoffsystemen

Aus Reinstoffen wurden Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen in den Molverhältnissen 1/1, 1/4 und 1/8 hergestellt, mit 5 Massen-% Na_2O verpresst und unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie bei der Bauxitreihe ausgelagert.

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse angeführt. Die nahezu identischen Na_2O -Gehalte gewährleiten eine gute Vergleichbarkeit der KEMS-Resultate. Abbildung 57 zeigt die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an den Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen. In Abbildung 58 sind die gemessenen Na_2O -Aktivitäten der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungsreihe gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

Tabelle 12: Chemische Analyse der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen mit Na_2O (Massen-%)

	1/1	1/4	1/8
SiO_2	34,57	66,01	77,16
Al_2O_3	60,29	28,96	17,76
Na_2O	5,14	5,03	5,07

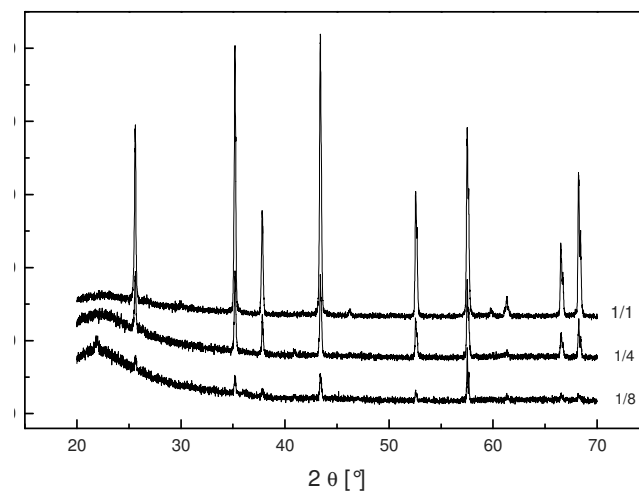


Abbildung 57: XRD-Diagramme der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen in den Verhältnissen 1/1, 1/4 und 1/8

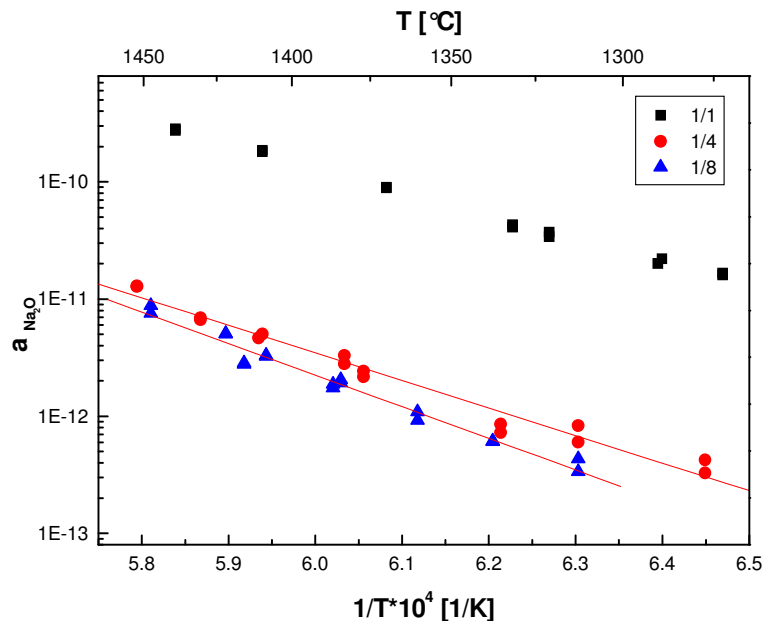


Abbildung 58: Na_2O -Aktivitäten der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungsreihe

Das XRD-Diagramm (Abbildung 57) hat große Ähnlichkeit mit dem der Bauxitreihe (Abbildung 56). Wieder nimmt der kristalline Anteil mit sinkendem Al_2O_3/SiO_2 -Verhältnis ab. Die Signale der 1/1- und 1/4-Probe lassen sich dem Korund zuordnen. In der 1/8-Probe sind nur noch minimale Intensitäten für Korund zu erkennen. Der kleine Ausschlag bei $2\theta = 26^\circ$ lässt sich dem Cristobalit zuordnen.

Im Vergleich zur Bauxitreihe ist in der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungsreihe bei vergleichbaren Al_2O_3/SiO_2 -Verhältnissen und ähnlichen Na_2O -Gehalten der kristalline Anteil in den Proben größer. Dies war aufgrund des oben beschriebenen Einflusses des zweiwertigen Eisens auf die Bauxitreihe zu erwarten.

Deutlich fallen zwei Unterschiede zur Bauxitreihe auf. Vergleicht man die Na_2O -Aktivitäten der 1/1, 1/4 und 1/8 Reihen, so erkennt man, dass die Aktivitäten deutlich kleinere Werte aufweisen. Die 1/8-Probe hat bei $1300^\circ C$ eine Na_2O -Aktivität von $3 \cdot 10^{-13}$ und liegt damit um etwa eine Größenordnung unter der 1/8-Probe der Bauxitreihe. Auch liegen die Aktivitätswerte der 1/4-Probe und der 1/8-Probe der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungsreihe dichter beieinander. Sieht man sich die Ausgleichsgeraden der 1/4- und der 1/8-Probe an, so zeigen sie das gleiche Verhalten wie in der Bauxitreihe. Sie nähern sich zu hohen Temperaturen hin einander an. Dies deutet auf eine Temperaturabhängigkeit des Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungsverhältnisses mit der niedrigsten Na_2O -Aktivität hin. Mit Factsage wurde daher die Na_2O -Aktivität in Abhängigkeit vom Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungsverhältnis bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet. In Abbildung 59 sind die berechneten Na_2O -Aktivitäten im System $0,05 Na_2O-X SiO_2-(1-X) Al_2O_3$ gegen den SiO_2 -Anteil der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischung aufgetragen.

Es ist zu erkennen, daß sich das Minimum der Na_2O -Aktivität mit steigender Temperatur zu höheren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen hin verschiebt. Die 1/8-Probe ($X(\text{SiO}_2) = 0,89$) liegt bei 1300°C fast genau im Minimum und damit deutlich besser als die 1/4-Probe ($X(\text{SiO}_2) = 0,79$). Bei 1500°C zeigen die Na_2O -Aktivitäten beider Proben nahezu gleiche Werte. Dieses Verhalten deckt sich mit den experimentellen Ergebnissen. Berechnet wurden Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen denen 5 mol-% Na_2O beigemengt wurden. Daher lassen sich die absoluten Werte der Na_2O -Aktivitäten aus Experiment und Rechnung nicht unmittelbar miteinander vergleichen. Für die 1/8-Probe ergibt sich ein Na_2O -Gehalt von 5,31 mol-%, in der Rechnung ein Wert von 4,76. Dennoch zeigt der Vergleich, dass gemessene und berechnete Aktivitäten innerhalb einer Größenordnung liegen. Auf genauere Vergleiche zwischen Rechnung und Experiment soll später noch eingegangen werden. Zu bedenken gilt auch, dass bei der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungsreihe in den Röntgendiagrammen nur Korund nachgewiesen werden konnte. Laut Phasendiagramm SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O (Abbildung 53) und nach den Modellrechnungen war zumindest bei der 1/1-Probe Mullit als primäre Phase zu erwarten.

Es konnte gezeigt werden, dass mit einer Erhöhung der Temperatur sich das Minimum der Na_2O -Aktivität zu höheren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnissen verschiebt. Der logische Schluss daraus ist, dass eine Variation der Na_2O -Konzentration ebenfalls Einfluss auf die Lage des Minimums nimmt.

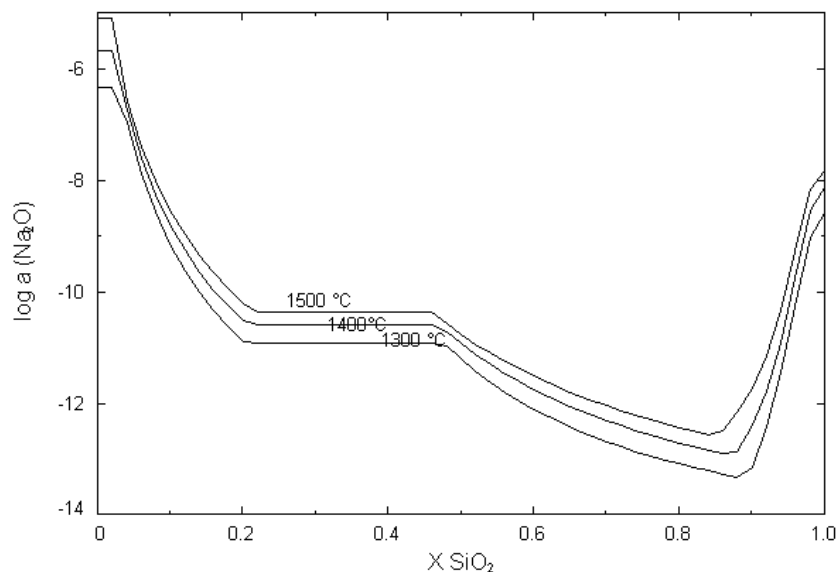


Abbildung 59: Berechnete Na_2O -Aktivitäten im System $0,05 \text{ Na}_2\text{O}-X \text{ SiO}_2-(1-X) \text{ Al}_2\text{O}_3$ (Angaben in mol)

5.1.4 Untersuchungen zum Einfluß der Na_2O -Konzentration

An dieser Stelle sollte der Einfluss der Na_2O -Konzentration auf das Sorptionsverhalten von Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen untersucht werden.

Die XRD-Messungen an Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen haben gezeigt, dass sich unter den gewählten Auslagerungsbedingungen in den Proben kein Gleichgewicht ausbildet. Daher wurden die Versuchsbedingungen der Auslagerungsexperimente für die anstehenden Proben geändert. Abbildung 60 zeigt die Platintiegel, die von nun an genutzt wurden. Sie bestehen aus einem Stück Platinrohr, bei dem zunächst ein Ende durch Falten verschlossen wird. Nach dem Befüllen wird auch das andere Ende zugedrückt (nicht luftdicht verschlossen). Diese Platinröhrchen wurden anschließend in einen Korundtiegel gestellt, damit sie im Ofen aufrecht stehen und sich bei der Auslagerung die Schmelze im unteren Teil des Tiegels sammelt. Die Auslagerung fand in einem atmosphärischen Ofen bei 1600 °C statt. Die Auslagerungszeit betrug 2 Stunden. Damit sollte gewährleistet werden, dass die Proben völlig aufschmelzen und sich homogenisieren. Kristallisation findet so erst während der Abkühlung (etwa 10 K/min) statt.

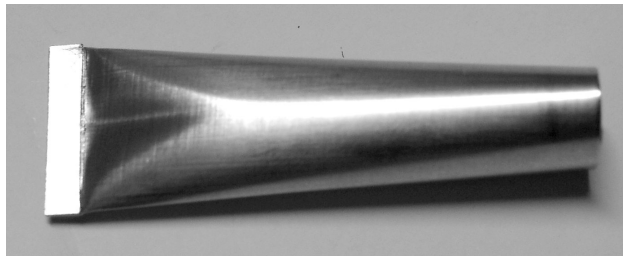


Abbildung 60: Tiegel für Auslagerungsexperimente

Abbildung 61 zeigt das Ergebnis einer Modellrechnung zum Einfluss der Na_2O -Konzentration auf die Na_2O -Aktivität in Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen bei 1400 °C. Es fällt auf, dass bei Na_2O -Konzentrationen unter 3 mol-% Bereiche mit konstantem Aktivitätsverlauf bei veränderlichen Al_2O_3 - SiO_2 -Zusammensetzungen auftreten. Dies hängt mit dem Auftreten natriumhaltiger fester Phasen zusammen (vergleiche Abbildung 53). Bei Zugabe von 3 mol-% und mehr bilden sich diskrete Minima der Na_2O -Aktivität aus. Die Minima verschieben sich von $X \text{ SiO}_2 = 0,9$ (3 mol-% Na_2O) zu $X \text{ SiO}_2 < 0,8$. Dies entspricht ungefähr einer Veränderung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses von 1/8 zu 1/4.

Diese Überlegungen wurden mittels einer Konzentrationsreihe überprüft. Ausgangspunkt war die Al_2O_3 - SiO_2 -Mischung im Verhältnis 1/8, die mit unterschiedlichen Na_2O -Gehalten versetzt wurde. Die 1/8 Mischung eignet sich deshalb zur Überprüfung der Modellrechnung, da bei diesem Verhältnis die Kurven der Na_2O -Aktivitäten sehr steile Gradienten zeigen und sich bei geringer Änderung der Na_2O -Konzentration deutliche Änderungen der Na_2O -Aktivität beobachten lassen sollten.

In Tabelle 13 sind die chemischen Analysen der Konzentrationsreihe nach dem Auslagern zusammengefasst. Die Probenbezeichnung wie z.B. 18Na5 bedeutet, dass eine Al_2O_3 - SiO_2 -Mischung im molaren Verhältnis 1/8 mit 5 Massen-% Na_2O vermischt wurde. Die tatsächlichen Ergebnisse der chemischen Analyse weichen davon etwas ab. Dies lässt sich

dadurch erklären, dass es sich beim eingewogenen Na_2O um eine Mischung aus Na_2O und Na_2O_2 handelt, die zudem noch hygroskopisch ist.

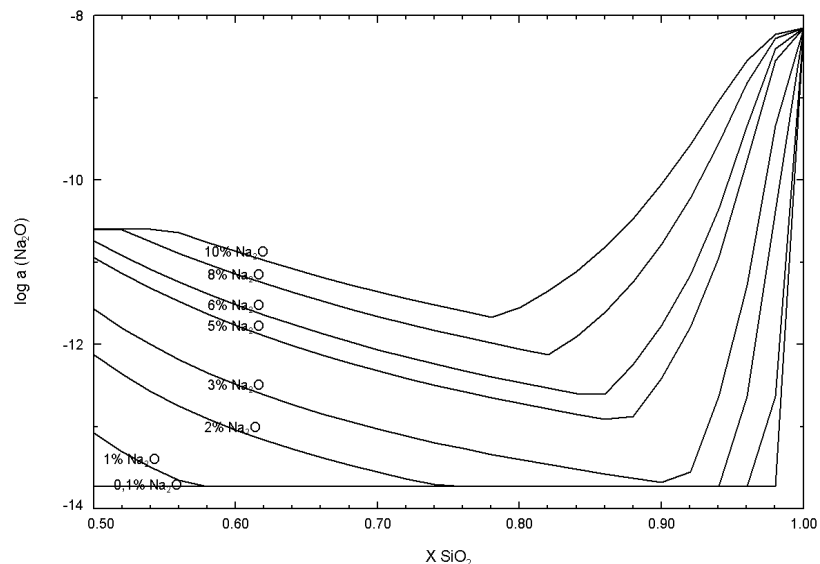


Abbildung 61: Berechnete Na_2O -Aktivitäten im System $\text{Na}_2\text{O} - X \text{SiO}_2 - (1-X) \text{Al}_2\text{O}_3$ (Angaben in mol)

Tabelle 13: Chemische Analysen der Konzentrationsreihe (Angaben in Massen-%)

	18Na0,5	18Na1	18Na5	18Na10
SiO_2	77,47	81,12	78,72	73,23
Al_2O_3	22,04	17,67	17,15	17,59
Na_2O	0,49	1,21	4,13	9,19

In Abbildung 62 sind die Na_2O -Aktivitäten der Proben logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Der Verlauf der Na_2O -Aktivitäten von 18Na1 und besonders von 18Na0,5 ist überraschend. 18Na0,5 hat bei niedrigen Temperaturen deutlich höhere Aktivitäten als 18Na1. Der Verlauf der Kurven spricht nicht dafür, dass hier eine homogene Phase untersucht wurde. So zeigen auch die Röntgendiagramme deutliche kristalline Anteile. In beiden Proben lassen sich Mullit und Korund nachweisen. In der Probe 18Na1 wurde zudem noch in geringem Maße Cristobalit nachgewiesen. Es wurde keine Na-haltige kristalline Phase gefunden. Das heißt, dass auch hier die Einbindung des Natriums wieder über die flüssige Phase läuft. Damit ist das Ausmaß der Schmelzbildung bzw. die Na-Konzentration in der gebildeten Schmelze/Glasphase ausschlaggebend für die Na_2O -

Einbindung. 18Na0,5 war nach dem KEMS-Experiment nur versintert bis leicht angeschmolzen.

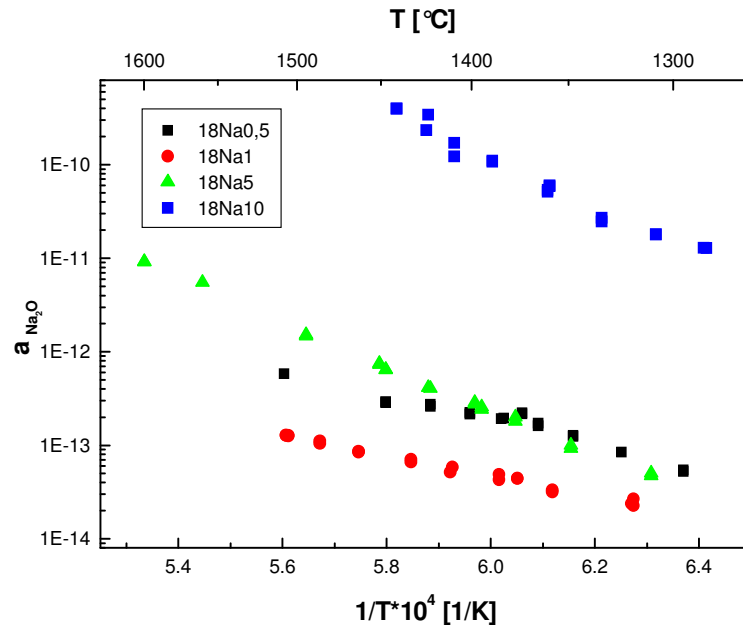


Abbildung 62: Na₂O-Aktivitäten in 1/8 Al₂O₃-SiO₂-Mischung mit unterschiedlichen Na₂O-Gehalten

18Na1 zeigte trotz einer etwas geringeren Maximaltemperatur bei den Verdampfungsuntersuchungen einen etwas höheren Schmelzphasenanteil als 18Na0,5. Dies erklärt den Verlauf der Na₂O-Aktivitäten in Abbildung 62. Einen weiteren Anhaltspunkt für das Verhalten von 18Na1 und 18Na0,5 liefert das für 1400 °C berechnete Phasendiagramm in Abbildung 63. Die 1/8 Al₂O₃/SiO₂-Mischungen liegen auf der X-Achse bei 0,89. Damit sind nach dem Phasendiagramm bei Zugabe von bis ca. 2,5 mol-% Na₂O noch Mullit und SiO₂ als kristalline Phase in den Proben stabil. Beide Phasen konnten nachgewiesen werden. Erst bei Zuschlägen > 4 mol-% ist keine flüssige Phase mehr zu erwarten.

18Na5 wurde mit der KEMS bis zur Auslagerungstemperatur von 1600 °C untersucht. Der Verlauf der Na₂O-Aktivität ist nahezu linear, was für eine homogene Probe im untersuchten Temperaturbereich spricht. Durch Röntgenbeugung konnte keine kristalline Phase nachgewiesen werden. Das gleiche gilt auch für die Probe 18Na10. Diese Probe wurde nur bis etwa 1450 °C untersucht, da schon bei dieser Temperatur ein Na-Partialdruck von über 1 Pa vorliegt und somit bei höheren Temperaturen die Knudsenbedingung nicht mehr erfüllt ist.

Vergleicht man die Na₂O-Aktivitäten dieser beiden Proben bei 1400 °C miteinander, so liegt zwischen ihnen ein Faktor von etwa 500. Die Na₂O-Gehalte der Proben liegen laut chemischer Analyse bei 4,13 bzw. 9,19 Massen-%. Vergleicht man diese Proben mit den

Berechnungen für 5 und 10 % aus Abbildung 61, so liegt man dort im gleichen Bereich. Eine Berechnung der Na_2O -Aktivitäten mit den Werten der chemischen Analyse für 18Na5 und 18Na10 aus Tabelle 13 ergibt einen Faktor von 590. Die absoluten Werte der Na_2O -Aktivitäten von Modellrechnung und Experiment liegen innerhalb einer Größenordnung. Somit konnte zumindest bei den Proben mit höheren Na_2O -Gehalten eine akzeptable Übereinstimmung zwischen Experiment und Modellrechnung beobachtet werden.

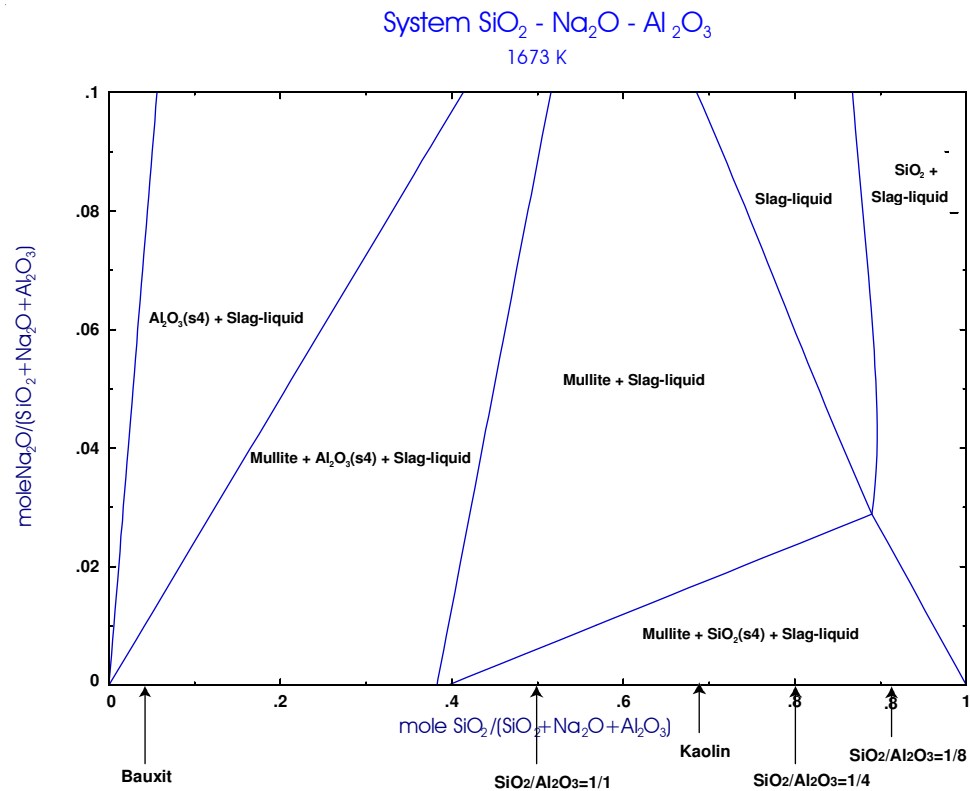


Abbildung 63: Mit FactSage berechneter Ausschnitt des Phasendiagramms des Systems Al_2O_3 - SiO_2 - Na_2O bei 1400 °C

Die Probe 18Na5 liegt mit 4,13 Massen-% Na_2O sehr nahe an Phasengebieten in denen Mullit stabil ist. Mullit kann selbst in feinverteilter Form (mikrokristallin, röntgenamorph) die Viskosität einer Schmelze nachhaltig erhöhen. Ferner wiesen die Proben 18Na0,5 und 18Na1 unterschiedliche kristalline Anteile auf. Denkbar ist, dass das Vorhandensein von Keimen das Kristallwachstum in solchen Proben begünstigt.

Daher wurde eine Probe aus Mullit und SiO_2 im $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis 1/8 gemischt und mit 5 Massen-% Na_2O versetzt. Chemisch ist diese Probe mit 18Na5 nahezu identisch.

Abbildung 64 zeigt das Ergebnis der KEMS-Messung dieser Probe im Vergleich mit 18Na5. Beide Proben zeigen fast identische Na_2O -Aktivitäten. Daher kann der Einfluss einer mikrokristallinen Phase bzw. im Hochtemperaturbereich vorhandener Keime auf die Na_2O -Aktivitäten ausgeschlossen werden.

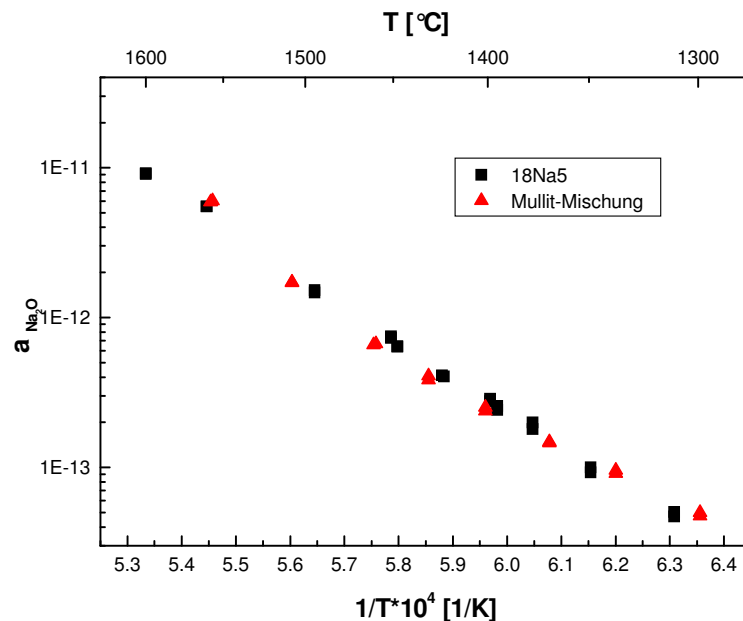


Abbildung 64: Vergleich von Reinstoff- und Mullitmischung im $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1/8 mit gleichen Na_2O -Konzentrationen

Die bisher erzielten Ergebnisse und die begleitenden thermodynamischen Berechnungen haben gezeigt, dass Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen im Verhältnis 1/8 ein großes Potential für eine erfolgreiche Alkalisorption haben. Vergleicht man die Na_2O -Aktivität in der Probe 18Na1 bei 1400 °C mit der in der unbehandelten Schlacke, so liegen dazwischen nahezu drei Größenordnungen. Zu berücksichtigen bleibt dabei, dass die Schlacke etwa die doppelte Na_2O -Konzentration hat. Weiterhin haben alle Proben gezeigt, dass eine erfolgreiche Alkalisorption über die flüssige Phase bzw. die Glasphase erfolgt.

Die zuletzt gemachten Ergebnisse haben weiter gezeigt, dass Na_2O -Gehalte von etwa 4 mol % bei 1400 °C erforderlich sind, um die Probe vollständig in die flüssige Phase zu überführen. Da eine Alkalireinigung nach heutigem Stand der Technik bei Temperaturen von 1400 °C stattfinden soll, muss für ein erfolgreiches Konzept eines Tropfabscheiders ein Sorptionswerkstoff mit ausreichend niedrigem Schmelzpunkt gefunden werden. Deshalb wurde im Folgenden der Einfluss möglicher schmelzpunktsenkender Additive auf die Na_2O -Aktivitäten der Al_2O_3 - SiO_2 -Mischungen im Verhältnis 1/8 untersucht.

5.1.5 Untersuchungen zur Schmelzpunkterniedrigung von Sorptionswerkstoffen

Für zweiwertiges Eisen konnte anhand der Bauxitreihe schon tendenziell die depolymerisierende Wirkung nachgewiesen werden. Eisen scheidet jedoch als Zuschlagsstoff aus, da es unter DKSF-Bedingungen als dreiwertiges Eisen vorliegt.

Zwei in Frage kommende Netzwerkwandler sind die Erdalkalioxide MgO und CaO. Beide Additive sollten die Basizität der Schmelze erhöhen und damit die Polymerisation erniedrigen.

Al₂O₃-SiO₂-Mischungen im Verhältnis 1/8 wurden mit unterschiedlichen Gehalten von Na₂O und CaO bzw. MgO gemischt und bei 1600 °C für zwei Stunden ausgelagert. Nach der Auslagerung wurden die Proben chemisch analysiert, mit Röntgenbeugung untersucht und in der KEMS gemessen. Zudem wurde mittels DTA das Schmelz- und Erstarrungsverhalten bestimmt.

Tabelle 14 zeigt das Ergebnis der chemischen Analysen der Na₂O-Konzentrationsreihe mit CaO Zuschlägen. Alle Proben wiesen bei der XRD-Untersuchung keine kristallinen Phasen auf. Die Nomenklatur der Proben ergibt sich wie zuvor aus dem Mischungsansatz. Abbildung 65 zeigt die Ergebnisse der KEMS-Untersuchung. Abbildung 66 zeigt die Ergebnisse der DTA-Messungen. Dargestellt sind die Ergebnisse im Aufheizprozess. Positive Peaks entsprechen endothermen Signalen. Die resultierenden Schmelzpunkte sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 14: Chemische Analysen der Konzentrationsreihe mit CaO (Angaben in Massen-%)

	18Ca10Na03	18Ca10Na1	18Ca10Na5
SiO ₂	75,23	74,61	72,46
Al ₂ O ₃	15,82	15,91	15,34
CaO	8,55	8,60	8,45
Na ₂ O	0,39	0,87	3,74

Tabelle 15: Schmelzpunkte der Proben aus DTA-Messung (Angaben in °C)

	18Ca10Na0,3	18Ca10Na1	18Ca10Na5
Schmelzpunkt	1335,9	1319,1	1144,8

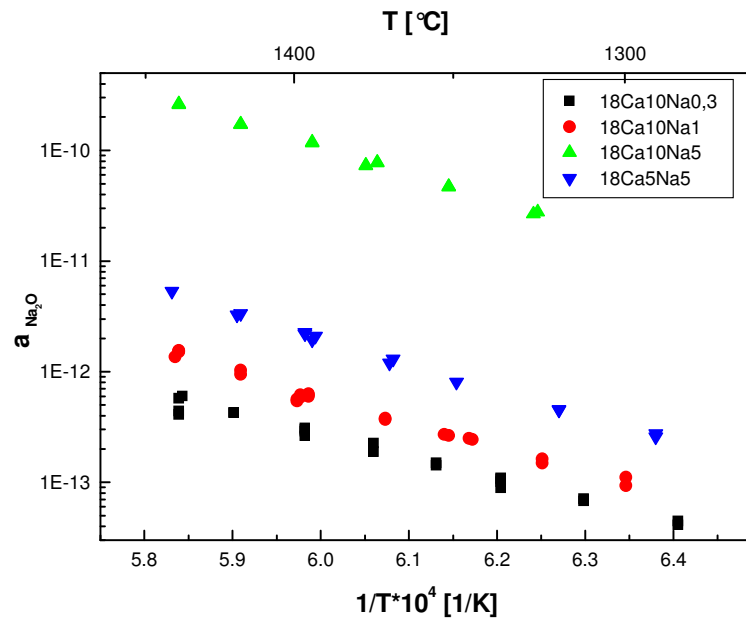


Abbildung 65: Na_2O -Aktivitäten in $1/8 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Mischungen mit unterschiedlichen Na_2O - und CaO -Gehalten

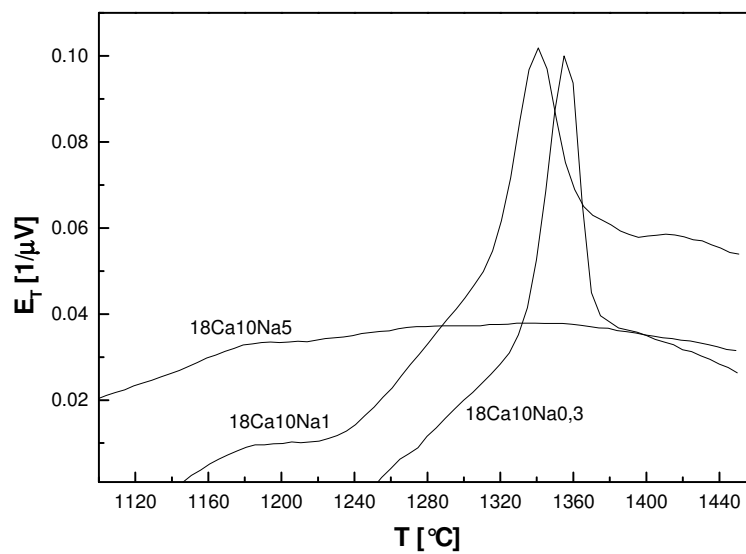


Abbildung 66: DTA-Kurven (Aufheizen) der CaO -Zuschlagsreihe

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der chemischen Analyse der Na_2O -Konzentrationsreihe mit unterschiedlichen MgO -Zusätzen (5 und 10 Massen-%) nach Auslagerung. Alle Proben zeigen bei der XRD-Untersuchung keine kristallinen Phasen. In Abbildung 67 sind die

Ergebnisse der KEMS-Untersuchung aufgetragen. Abbildung 68 zeigt die DTA-Signale im Aufheizprozeß und Tabelle 17 die resultierenden Schmelzpunkte.

Tabelle 16: Chemische Analysen der Konzentrationsreihe mit MgO (Angaben in Massen-%)

	18Mg5Na0,3	18Mg5Na5	18Mg10Na1	18Mg10Na10	18Mg10Na5
SiO ₂	78,53	75,87	74,06	68,64	71,02
Al ₂ O ₃	17,67	15,52	17,10	16,70	15,87
Na ₂ O	0,31	4,73	1,02	7,37	4,45
K ₂ O	0,02	0,05	0,39	0,04	0,36
MgO	3,47	3,82	7,43	7,25	8,30

Tabelle 17: Schmelzpunkte der Proben aus DTA-Messung (Angaben in °C)

	18Mg5Na0,3	18Mg10Na1	18Mg10Na5
Schmelzpunkt	1421,3	1393,7	1259,7

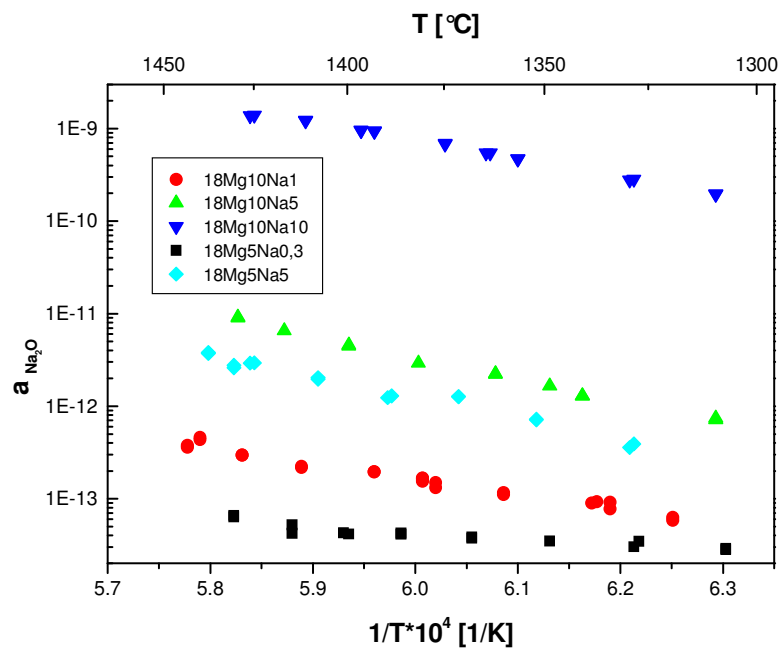


Abbildung 67: Na₂O-Aktivitäten in 1/8 Al₂O₃-SiO₂-Mischungen mit unterschiedlichen Na₂O- und MgO-Gehalten

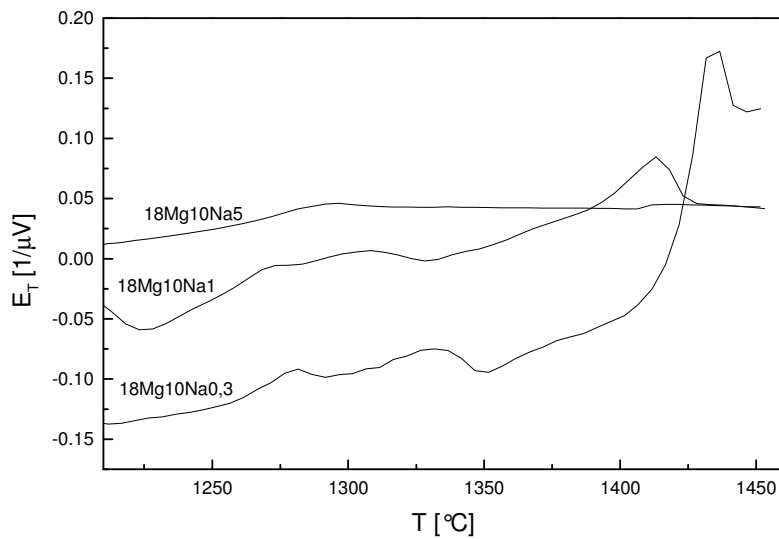


Abbildung 68: DTA-Kurven (Aufheizen) der MgO-Zuschlagsreihe

Die Schmelzpunkte der Proben konnten mit CaO-Zusätzen zwar gesenkt werden, vergleicht man aber die Na_2O -Aktivitäten aus Abbildung 65 mit denen der Konzentrationsreihe ohne CaO (Abbildung 62), so erkennt man einen deutlichen Anstieg. Die Na_2O -Aktivität der Probe 18Ca10Na1 liegt im Vergleich mit 18Na1 etwa eine Größenordnung höher. Ähnliches gilt für den Vergleich der Proben 18Ca5Na5 und 18Na5. Bei den Proben 18Ca10Na5 und 18Na5 beträgt der Unterschied mehr als zwei Größenordnungen. 18Ca10Na5 zeigt im beobachteten Temperaturbereich ähnliche Na_2O -Aktivitäten wie 18Na10. Die geringste Na_2O -Aktivität innerhalb dieser Reihe bei 1300 °C liegt bei etwa $6 \cdot 10^{-14}$ für 18Ca10Na0,3. Weiterhin ist bemerkenswert, dass für die CaO-Zuschlagsreihe die Kurven parallel verlaufen.

In den DTA Kurven (Abbildung 66) der Proben sind deutliche Unterschiede auszumachen. 18Ca10Na0,3 und 18Ca10Na1 haben beide bei Temperaturen um die 1350 °C ein endothermes Signal. Ein Wärmeverbrauch dieser Größenordnung lässt sich nur mit dem Aufschmelzen einer kristallinen Phase erklären, obwohl zu Beginn der DTA-Experimente in allen Fällen homogene Gläser vorlagen. Das heißt, dass die kristallinen Anteile im Aufheizprozess entstanden sein müssen. Ein Effekt, der in oxidischen Gläsern bekannt ist. Die entsprechenden exothermen Signale konnten in den Experimenten nicht beobachtet werden, da es sich um langsam ablaufende Festkörperreaktionen handelt. Höhere Aufheizraten könnten diesen Prozess sichtbar machen. Da hier Aussagen über das Schmelzverhalten gemacht werden sollen, wurde die Aufheizrate von 5 K/min beibehalten.

Beim Abkühlprozess konnte bei keiner der untersuchten Proben ein exothermes Signal beobachtet werden. Das heißt, dass alle Proben als homogene Gläser erstarren. Damit liegt nach dem Aufschmelzen eine homogene Schmelze vor. Die endothermen Signale können somit zur Bestimmung der Schmelzpunkte der Proben herangezogen werden.

Die Aufheizkurve von 18Ca10Na5 zeigt das Verhalten eines Glases ohne Phasen-neubildungen. Da es sich bei einem Glas um eine unterkühlte Schmelze handelt, sollte das DTA-Signal kontinuierlich verlaufen. Ausschläge sind nur aufgrund von Volumen-anomalien und der damit verbundenen Volumenarbeit im Glasübergangsbereich zu erwarten. Ob es sich bei dem Signal bei 1170 °C um einen solchen Prozess handelt oder ob in geringem Ausmaß eine Phasen-neubildung stattfindet, kann nicht mit letzter Sicherheit geklärt werden. Daher ist die Bestimmung des Schmelzpunktes anhand dieses Signals unsicher.

Auffallend ist der Schmelzpunkt von 18Ca10Na5. Dieser liegt über 174 °C unter dem der Probe 18Ca10Na1. Das spricht bei vergleichbaren Temperaturen für einen deutlich geringeren Polymerisationsgrad von 18Ca10Na5 und erklärt damit den sehr deutlichen Anstieg der Na₂O-Aktivität in dieser Probe verglichen mit den übrigen in dieser Reihe. Die Abweichung zu 18Na5 kann in gleicher Weise erklärt werden.

In der Na₂O-Zuschlagsreihe mit MgO konnte ein ähnliches Verhalten wie bei den Experimenten mit CaO-Zusätzen beobachtet werden. Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigten nur bei der Probe 18Mg10Na10 eindeutig kristalline Anteile. Forsterit (Mg₂SiO₄) konnte nachgewiesen werden. Es ist wahrscheinlich bei Abkühlen bei geringen Temperaturen entstanden.

Die Auswirkungen auf die Na₂O-Aktivitäten (Abbildung 67) sind im Vergleich zu den Proben mit CaO-Zusätzen (Abbildung 65) geringer. Vergleicht man die Na₂O-Aktivitäten aus Abbildung 67 mit denen der Konzentrationsreihe ohne Zuschläge (Abbildung 62), so erkennt man zwar immer noch einen Anstieg, jedoch beträgt der Unterschied der Na₂O-Aktivität in den Proben 18Na5 und 18Mg10Na5 trotz höherer Na₂O-Gehalte von 18Mg10Na5 im Vergleich zu 18Ca10Na5 nur noch 1,5 Größenordnungen. Zwischen den Proben 18Na1 und 18Mg10Na1 liegt nur ein Faktor von etwa 3. Die Probe 18Mg10Na10 zeigt die mit Abstand größten Na₂O-Aktivitäten. Der Abstand zu 18Mg10Na5 beträgt bei einem relativ geringen Unterschied der Na₂O-Gehalte (4,45 und 7,37 Mass.-%) mehr als zwei Größenordnungen. Der Konzentrationsunterschied ist kleiner als der zwischen 18Mg10Na1 und 18Mg10Na5. Dieses Verhalten deckt sich mit dem der Konzentrationsreihe ohne CaO und MgO, in der man zwischen 18Na5 und 18Na10 ähnliche Unterschiede beobachten kann. In der CaO-Zuschlagsreihe trat dieses Verhalten bereits bei 18Ca10Na5 auf. Die geringste Na₂O-Aktivität bei 1300 °C hat die Probe 18Mg10Na0,3 mit $a(\text{Na}_2\text{O}) = 3 \cdot 10^{-14}$.

Bei den DTA-Messungen (Abbildung 68) zeigen die Proben ähnliches Verhalten wie die der CaO-Zuschlagsreihe. 18Mg10Na0,3 hat bei 1430 °C und 18Mg10Na1 bei etwa 1410 °C ein endothermes Signal. Auch hier lässt sich wie bei der CaO-Zuschlagsreihe der Wärmeverbrauch nur mit dem Aufschmelzen einer kristallinen Phase erklären. Zu Beginn der DTA-Experimente lagen in allen Fällen homogene Gläser vor. Bei den festen Phasen in handelt es sich aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Proben wahrscheinlich um Cristobalit (SiO₂). Laut Modellrechnung wäre auch Cordierit Mg₂Al₄Si₅O₁₈ möglich. Beim Abkühlprozess konnte für keine der dargestellten Proben ein exothermes Signal beobachtet werden. Das heißt, daß alle Proben als homogene Gläser erstarren. Es liegen nach dem Aufschmelzen homogene Schmelzen vor. Damit können wie in der CaO-Zuschlagsreihe die endothermen Signale zur Schmelzpunktbestimmung der Probe herangezogen werden.

18Mg5Na0,3 hat erwartungsgemäß den höchsten Schmelzpunkt, der mit 1421,3 °C knapp unterhalb der Maximaltemperatur der DTA-Messung liegt. Ein Abstand von 134 °C liegt zwischen den Schmelzpunkten der Proben 18Mg10Na1 und 18Mg10Na5. Damit ist der Abstand trotz eines nach der chemischen Analyse größeren Na₂O-Konzentrationsunterschiedes der Proben deutlich geringer als zwischen 18Ca10Na1 und 18Ca10Na5.

Für binäre Alkalisilikate ist bekannt, dass sich das Verhalten der Viskosität sprunghaft bei Alkalikonzentrationen von etwa 10 mol-% ändert. Dieses Verhalten lässt sich durch einen strukturellen Kollaps des dreidimensionalen Si-O Netzwerkes und einer Neuordnung in Form von Si-O Ringen erklären, wobei die Alkalien eher zufällig an die Anioneneinheiten gekoppelt sind, statt definierte Zwischenräume zu besetzen. Damit erhöht sich die Mobilität der Alkalien in der Schmelze deutlich. Aus den experimentellen Ergebnissen kann man schließen, dass gerade CaO diese Umstrukturierung fördert und damit dieser Effekt schon bei 18Ca10Na5 zu erkennen ist. Bei 18Ca5Na5 und 18Mg10Na5 tritt dieser Effekt noch nicht auf.

5.1.6 Untersuchungen an Reinstoffsystemen mit K₂O

Neben den vorgestellten Messungen zum Sorptionsverhalten von Na₂O wurden auch Messungen mit K₂O durchgeführt. Basis war wieder die Al₂O₃-SiO₂-Mischung im Verhältnis 1/8 die einmal mit 5 Massen-% K₂O und einmal mit jeweils 3 Massen-% K₂O und Na₂O versetzt wurde. Die Proben wurden für zwei Stunden bei 1600 °C in einem atmosphärischen Ofen ausgelagert und anschließend durch KEMS, Röntgenbeugung und chemisch untersucht.

Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der chemischen Analyse. Die XRD-Diagramme wiesen keine kristallinen Phasen auf. In Abbildung 69 sind die Aktivitäten von K₂O und Na₂O logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

Tabelle 18: Zusammensetzung der K₂O-Proben (Angaben in Massen-%)

	18K5	18Na3K3
SiO ₂	78,31	74,03
Al ₂ O ₃	17,15	19,65
Na ₂ O	0,40	2,83
K ₂ O	4,14	3,48

Die durch KEMS bestimmten K₂O-Aktivitäten der Probe 18K5 liegen trotz deutlicher unterschiedlicher K₂O-Konzentrationen (1,2 und 4,14 Massen-%) im Vergleich zur Schlackemessung im betrachteten Temperaturbereich um etwa zwei Größenordnungen niedriger. Die Al₂O₃-SiO₂-Mischung im Verhältnis 1/8 scheint somit auch für die Minderung des Kaliumanteils im Rauchgas gut geeignet zu sein.

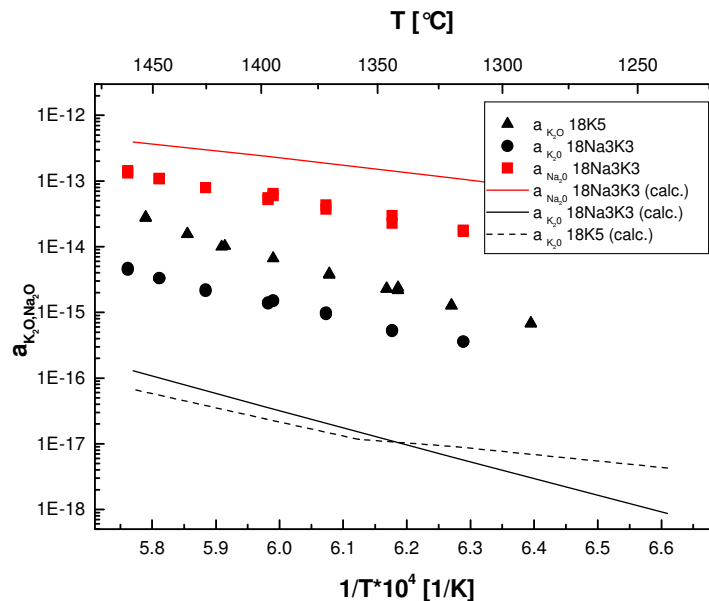


Abbildung 69: Na₂O- und K₂O-Aktivitäten in einer 1/8 Al₂O₃-SiO₂-Mischung (experimentell und berechnet)

Die ermittelten Na₂O-Aktivitäten der Probe 18Na3K3 liegen etwa um den Faktor 6 unter denen der Probe 18Na5. Der Unterschied ist ein wenig Größer als nach den Erfahrungen mit der Na₂O-Konzentrationsreihe erwartet. Die K₂O-Aktivität der Probe 18Na3K3 liegt deutlich unter der von 18K5.

Die Ergebnisse der Modellrechnung in Abbildung 69 lassen sich nicht mit den experimentellen Ergebnissen korrelieren. Die K₂O-Aktivität von 18Na3K3 liegt demnach bei hohen Temperaturen über der von 18K5. Während die Modellrechnungen für die Schlacke Na₂O-Aktivitäten ergaben, die zwei Größenordnungen kleiner waren als die der experimentellen Ergebnisse, werden hier deutlich höhere Aktivitäten im Vergleich zum Experiment durch die Modellrechnung vorausgesagt.

Eine Mischung von Na₂O und K₂O führt nicht zu einer erkennbaren überproportionalen Erhöhung der Aktivitäten. Das heißt, dass ein Mischkalkaliefekt nicht beobachtet werden konnte. Der Mischkalkaliefekt beschreibt nicht stöchiometrische Abweichungen in Anwesenheit von mehr als einer Alkalispezies. Bei der Untersuchung von Kohleschlacken konnte schon die überproportionale Verdampfung von Kalium mit der Anwesenheit von Natrium korreliert werden.

5.1.7 Vergleich von Experiment und Rechnung

Für die Experimente im System SiO₂-Al₂O₃-Na₂O konnten Tendenzen im Verhalten der Na₂O-Aktivitäten richtig vorausgesagt werden. Die absoluten Werte stimmen nicht überein.

Abbildung 70 zeigt den Vergleich von Messung und Modellrechnung für die Proben 18Na5 und 18Na10. Die Abweichungen für beide Proben liegen innerhalb einer Größenordnung. Dies ist für thermodynamische Modellrechnungen ein akzeptabler Wert. Bei genauerer Betrachtung sieht man, dass die berechneten Werte für 18Na5 zu geringeren Temperaturen hin in eine Waagerechte laufen. Dies hängt mit der Bildung fester Phasen zusammen. Im Experiment konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Auch die Ergebnisse der DTA-Messungen zeigen eine glasige Erstarrung der Probe. Die Modellrechnung für 18Na1 lässt sich weder mit den experimentellen Ergebnissen noch mit den übrigen Berechnungen korrelieren. Über den gesamten Temperaturbereich treten feste Phasen auf. Zu höheren Temperaturen hin nimmt der Schlackeanteil zu. Dies erklärt den Verlauf der Aktivität.

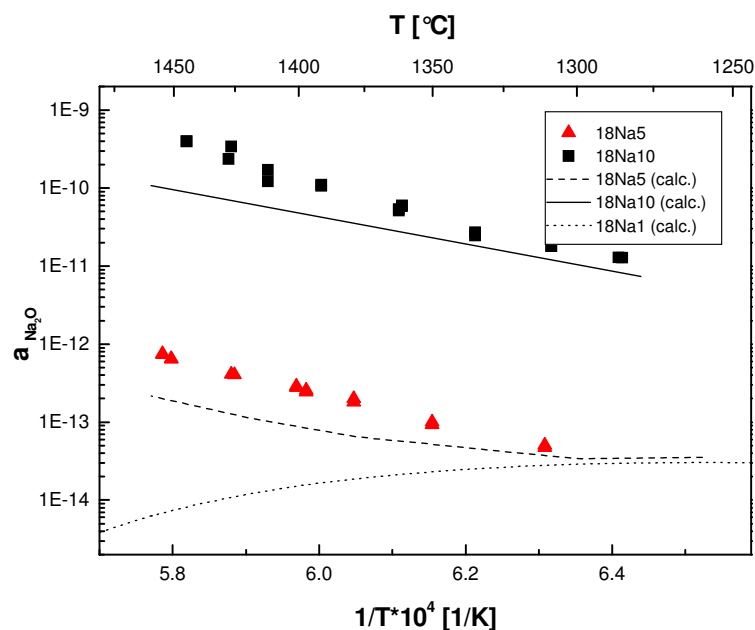


Abbildung 70: Vergleich experimenteller und berechneter Werte im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Auch die Ergebnisse der Zuschlagsreihen mit MgO und CaO wurden mit Modellrechnungen verglichen. In Abbildung 71 sind einige Ergebnisse der MgO-Reihe den entsprechenden Modellrechnungen gegenübergestellt. Nur bei der Probe 18Mg10Na5 kann mit einer Abweichung von gut einer Größenordnung zwischen Rechnung und Experiment noch von einem akzeptablen Ergebnis gesprochen werden. Bei 18Mg10Na10 beträgt der Unterschied etwa zwei Größenordnungen, bei 18 Mg10Na1 sind es drei. Sieht man dann noch auf den Gang der Abweichungen, so wird deutlich, dass Modellrechnungen im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO}$ zur Voraussage von Na_2O -Aktivitäten wenig geeignet sind.

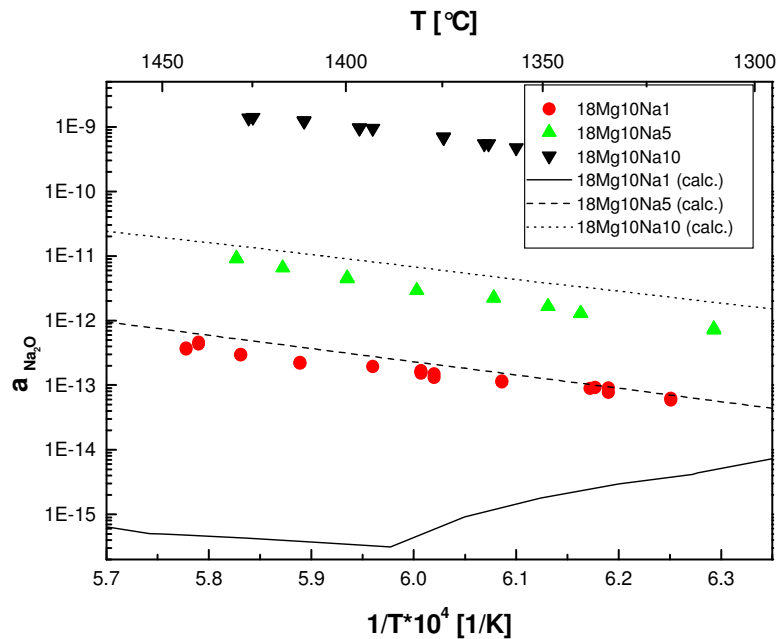


Abbildung 71: Vergleich experimenteller und berechneter Werte im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO}$

Noch drastischer gestaltet sich das Mißverhältnis zwischen experimentellen Daten und Modellrechnung für die CaO -Zuschlagsreihe (Abbildung 72). Hier treten Unterschiede bei den ausgewählten Meßreihen zwischen etwa drei und vier Größenordnungen auf. Der berechnete Verlauf der Na_2O -Aktivitäten von 18Ca10Na1 und 18Mg10Na1 im unteren Temperaturbereich erklärt sich durch die sukzessive Erhöhung des Schmelzphasenanteils, der für die Na_2O -Aktivität entscheidend ist. Auch im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ sind somit Voraussagen zur Na_2O -Aktivität mittels thermodynamischer Modellrechnungen nicht möglich.

Ein möglicher Fehler kann durch falsch berechnete Kristallisationsgrenzen auftreten, da die experimentell untersuchten Proben flüssig bzw. glasig vorlagen. Aber auch Rechnungen unter Ausschluß fester Phasen führen zu keiner besseren Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Da nur die Ergebnisse für 18Na5 und 18Na10 eine zufriedenstellende Übereinstimmung zeigen sind nur im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ Modellrechnungen mit höheren Na_2O -Gehalten bedingt sinnvoll.

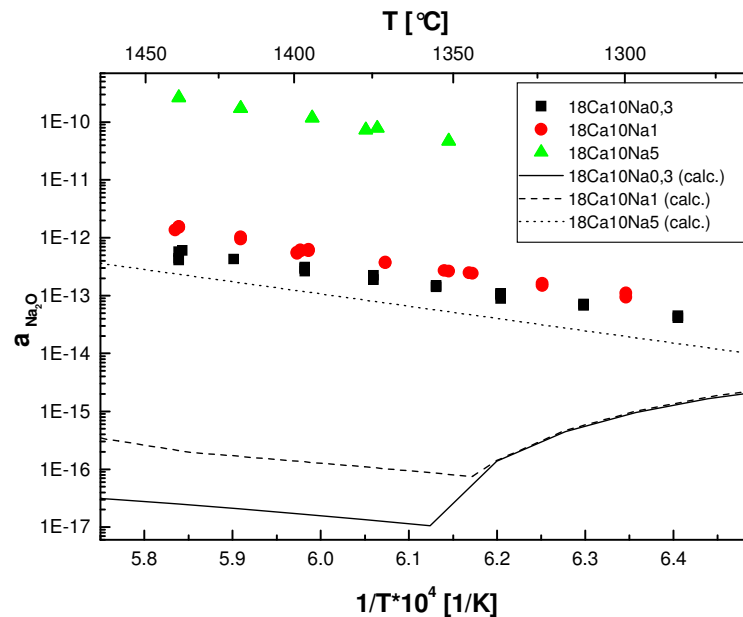


Abbildung 72: Vergleich experimenteller und berechneter Werte im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$

5.2 Sorptionsversuche

5.2.1 Sorbentien

Aufgrund der thermodynamischen Untersuchungen wurden für die Versuche Modellsorbentien mit einem molaren Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ von 1/8 und unterschiedlichem MgO-Gehalt hergestellt. Da für einen späteren Einsatz in der DKSF die Anwendung von synthetischen Sorbentien aufgrund der damit verbundenen Herstellungskosten unerwünscht ist, wurden auch die Sorptionseigenschaften von Rohstoffen wie Kaolin, Bauxit und Tonerde untersucht.

Für die Herstellung der Schüttungen wurden die in Tabelle 19 aufgelisteten Alumosilikate verwendet. Die verschiedenen Probenmaterialien wurden mit Hilfe von optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) charakterisiert. Für die synthetischen Gettermaterialien wurden reines Al_2O_3 und SiO_2 im molaren Verhältnis 1/8 gemischt und mit 1 bis 5 Massen-% MgO vermengt. Zum Erhalt möglichst kleiner Partikelgrößen wurden die alumosilikatischen Mischungen mit einem automatischen Mörser zu feinem Pulver gemahlen ($< 50 \mu\text{m}$). Auf diese Weise sollte die Bildung von homogenen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ Phasen während des Sinterns ermöglicht werden.

Für die Herstellung der technischen Getter wurde im ersten Schritt das als Rohstoff (Gestein) gelieferte Kaolin, Bauxit und Tonerde mit einer Schlagmühle zu Feinpulver gemahlen. Das Bauxit und eine der Kaolin-Sorten wurden mit SiO_2 zu einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mol-Verhältnis von 1/8 angereichert. Diese Materialien sind in Tabelle 19 als Kao8Si und WB8Si bezeichnet.

Alle Pulvermischungen wurden mit Hilfe eines Turbula-Vermischers 36 Stunden lang homogenisiert. Die Pulvermischungen wurden mit 4000 bar kaltisostatisch zu Pellets gepresst. Anschließend wurden die Pellets bei 1400 °C mit Aufheiz- und Abkühlungsraten von 5 K/min für 48 Stunden ausgelagert. Die Wärmebehandlung dient der Bildung möglichst homogener Phasen in den Materialien und der Entfernung des Kristallwassers. Nach dem Sintern wurden die Pellets zerkleinert und eine Siebfraction mit Partikelgrößen von 3 – 4 mm hergestellt.

Tabelle 19: Zusammensetzung und vorhandene Phasen in den verwendeten Gettermaterialien. Angaben in Massen-%. Al/Si bezieht sich auf das Al₂O₃/SiO₂ Mol-Verhältnis

Sorbent	Zusammensetzung (Massen-%)								Vorhandene Phasen
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe _x O _y	TiO ₂	Al/Si	
Synthetische Sorbentien									
Al8Si	17,53	82,47	-	0,014	0,01	0,03	0,02	1/8	SiO ₂ (Cristobalit), Al ₂ O ₃ , (Corund)
Al8Si2Mg	17,53	82,47	2	0,014	0,01	0,03	0,02	1/8	SiO ₂ (Cristobalit, Tridymit), Al ₂ O ₃
Al8Si3Mg	17,53	82,47	3	0,014	0,01	0,03	0,02	1/8	(Corund), Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
Al8Si5Mg	17,53	82,47	5	0,014	0,01	0,03	0,02	1/8	(Cordierit)
Bauxit und Kaolin + SiO ₂ zum Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Mol-Verhältnis von 1/8									
WB8Si	15,6	73,36	0,03	0,02	0,02	7,3	2,3	1/8	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
Kao8Si	16	75	0,05	0,04	0,26	1,39	1,45	1/8	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
Bauxit									
WB	77,4	10,5	0,05	0,05	0,02	9,5	3,1	4/1	Korund ,Mullit, Hämatit
Kaolin									
Kao_SM	27,2	48,21	0,67	0,001	0,01	0,03	0,2	1/3	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
Kao_10	21,72	67,74	0,05	0,019	0,43	0,97	0,73	1/5	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
RK	16,81	76,93	0,18	0,016	0,46	0,9	0,3	1/8	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
SS	3,211	89,14	0,04	0,02	0,735	0,24	0,95	1/47	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ (Mullit)
Tonerde									
Ton122	21,53	66	0,18	0,12	1,04	1,17	0,93	1/5	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph
Ton124	15,68	72,43	0,33	0,13	1,21	1,71	1,07	1/8	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph
Ton111	18,7	67,93	0,7	0,104	3,01	1,23	0,85	1/6	SiO ₂ , Al ₆ Si ₂ O ₁₃ , amorph

Die Temperaturbeständigkeit der ungesinterten und gesinterten Sorbentien wurde mittels Differenzthermoanalyse (DTA) bis 1600 °C untersucht. Die DTA-Kurven der ungesinterten Materialien weisen eine leichte endotherme Drift unterhalb von 200 °C auf, was auf Wasserverdampfung zurückzuführen ist. Auch bei Temperaturen unterhalb von 1420 °C ist ein leichter Anstieg des Signals zu erkennen, was ein Hinweis auf das Zusammensintern der

Materialien ist. Eine Schmelzbildung ist nur für $\text{Al}_8\text{Si}_5\text{Mg}$ bei einer Temperatur von 1408 °C nachweisbar.

Die Phasenbildung in den gesinterten Materialien wurde mittels XRD analysiert. Die in den gesinterten Gettern vorhandenen Phasen sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die synthetischen Getter enthalten SiO_2 in Form von Cristobalit und Tridymit, Al_2O_3 in Form von Korund. Mit zunehmendem MgO-Gehalt (ab 2 Massen-%) lässt sich außerdem Cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) nachweisen. Bei dem Bauxit (WB) wurden Al_2O_3 in Form von Korund, Mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) und Hämatit (Fe_2O_3) nachgewiesen. Die technischen Sorbentien enthalten Mullit sowie SiO_2 in Form von Quarz, Cristobalit und Tridymit. Aufgrund des hohen Kaliumgehaltes dieser Materialien bildeten sich bei den Tonerden während des Sinterns Glasphasen.

5.2.2 Versuchsaufbau für die Sorptionsexperimente

Um die Sorptionsfähigkeit und das Alkalieinbindungsvermögen der in Tabelle 19 aufgelisteten Gettermaterialien bei einer Sorptionstemperatur von 1400 °C zu untersuchen, wurde ein Versuchsaufbau, wie in Abbildung 73 schematisch dargestellt, verwendet. Die Sorbentien wurden als Schüttungen in einen 5-Zonen-Ofen mit Zusatzheizung eingebracht. Für die direkte Analyse der Zusammensetzung des Heißgases wurde der Ofen mit einem Hochdruckmassenspektrometer (HDMS) verbunden. Das Trägergas bestehend aus 4 l/min (i.N) He mit 2 % H_2O wurde durch Überströmen einer festen Alkaliquelle mit einer definierten Alkalikonzentration beladen. Anschließend wurde das mit Alkalien beladene Trägergas durch die aluminosilikatische Schüttung geleitet, wo bei einer Temperatur von 1400 °C die Alkalisorption stattfand. Die Alkalikonzentration im Trägergas hinter der Schüttung wurde mittels HDMS analysiert. Dies ermöglicht eine „on-line“ Untersuchung des Gases wodurch sich feststellen lässt, in wie weit das Heißgas durch eine Sorptionsschüttung von Alkalien gereinigt wird. Die Temperatur der Zusatzheizung wurde bei allen Versuchen bei 850 °C gehalten, um eine Alkalikondensation im Reaktorrohr zwischen beheizter Ofenzone und dem HDMS zu vermeiden. Das Reaktionsrohr bestand aus einem Al_2O_3 -Rohr mit sehr hoher Dichte. Das Rohr wies einen Durchmesser von 25 mm und eine Länge von 850 mm auf. Aluminiumoxid sorbiert bei hohen Temperaturen praktisch keine Alkalien, wodurch Ergebnisverfälschungen aufgrund der Einbindung von Alkalien in das Reaktionsrohr ausgeschlossen werden können. Die Sorbentienpellets wurden zwischen zwei Al_2O_3 -Fritten als Schüttungen in den Ofen eingebracht. Als Fritten wurden 10 mm dicke Platten aus Al_2O_3 -Hochtemperaturisoliermaterial (1800 °C) verwendet, in die Löcher ($\varnothing = 1$ mm) gebohrt wurden, um die Strömung des mit Alkalien beladenen Gases durch die Schüttung zu ermöglichen. Die Schüttungen hatten eine Länge von 5 cm, was der Länge der Heizstrecke bei 1400 °C im Ofen entspricht. Beim Einfüllen der Schüttung wurde das Gettermaterial verdichtet, um Spalten zwischen Reaktionsrohr und Getter zu vermeiden und damit eine Strömung des Gases außerhalb der Schüttung zu verhindern. Die Alkaliquelle wurde in einem Al_2O_3 -Schiffchen 300 mm von der Schüttung entfernt platziert. Die Alkalikonzentration im Trägergas vor der Schüttung wurde durch eine gezielte Einstellung der Temperatur in der Verdampfungszone festgelegt. Als Trägergas diente eine Mischung aus 4 l/min (i.N) He mit

2 % H₂O. Zur Befeuchtung des Gases wurde am Gaseinlass ein Vernebler angeschlossen. He erhöht die mit dem HDMS gemessene Intensität. Anhand von thermodynamischen Berechnungen mit FactSage wurde festgestellt, dass das Verwenden von He an Stelle von simuliertem Rauchgas als Trägergas keinen Einfluss auf die Sorption hat [42].

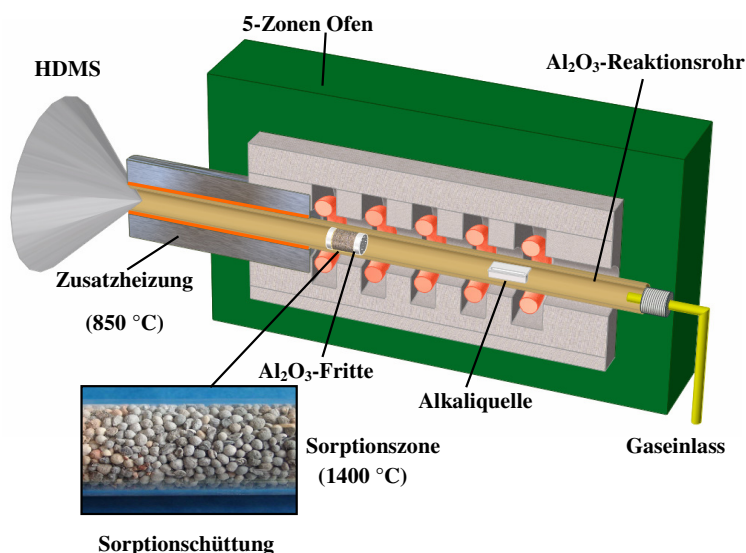


Abbildung 73: Schema des Versuchsaufbaus für Alkalisorptionsversuche

Bei Untersuchungen zur Natriumsorption wurde der Gasstrom durch Überströmen einer festen NaCl-Quelle mit 8 ppm_{Vol} NaCl beladen. Um die gewünschte NaCl-Konzentration im Gas zu erreichen wurde in der Verdampfungszone eine Temperatur von 740 °C eingestellt. Die NaCl-Konzentration im Gas wurde durch Wiegen der NaCl-Quelle mit einer Analysenwaage vor und nach den Versuchen bestimmt. Das mit NaCl beladene Gas wurde durch die Schüttung geleitet, wo bei einer Temperatur von 1400 °C die Alkalisorption stattfand. Die NaCl-Konzentration hinter der Schüttung wurde mittels HDMS bestimmt. Für diesen Zweck wurden die mit dem HDMS registrierten Intensitäten der im Gas vorhandenen Alkalispezies mit einer Kalibrierungskurve verglichen. Die tatsächlichen NaCl-Konzentrationen hinter der Schüttung wurden aus den gemessenen Intensitäten durch Extrapolation aus der Kalibrierungskurve bestimmt.

Bei der Untersuchungen der gleichzeitigen Natrium- und Kalium sorption wurden als feste Alkaliquellen NaCl und KCl in zwei Al₂O₃-Schiffchen in der Verdampfungszone des Reaktionsrohrs platziert, vgl. Abbildung 73. Diese befanden sich 30 mm von einander entfernt. Durch die individuelle Temperatureinstellung von jeder Alkalizone wurde das Gas mit 8 ppm_{Vol} NaCl und 5 ppm_{Vol} KCl beladen.

5.2.3 Sorptionsversuche

Um Hochtemperaturkorrosion an Gasturbinen zu vermeiden, soll nach Angabe der Turbinenhersteller die Alkalikonzentration im Heißgas vor der Turbine unterhalb von $0,01 \text{ mg/m}^3$ (i.N.) liegen. Überträgt man diesen Wert von DKSF-Bedingungen (16 bar) auf die Laborexperimente (1 bar), ergibt sich eine maximale Na-Konzentration von $100 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ in dem von Alkalien gereinigten Heißgas. Aus diesem Grund wurden die Sorptionsexperimente abgebrochen, sobald Natriumchloridkonzentrationen oberhalb von $100 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ hinter den Getterschüttungen gemessen wurden.

5.2.3.1 Untersuchung der Natriumeinbindung

Abbildung 74 zeigt den Verlauf der gemessenen NaCl-Konzentration hinter den Schüttungen aus synthetischen Gettern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. In der Abbildung ist die Abnahme der Alkalikonzentration im Gas hinter den Schüttungen deutlich zu erkennen. Die NaCl-Konzentration im Heißgas sank von ca. $8 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ vor den Schüttungen auf Werte im ppb-Bereich hinter den Schüttungen. Die Alkalieinbindung war allerdings in Gettermaterialien mit einem hohen MgO-Gehalt höher, wobei Al8Si5Mg die beste Sorptionsfähigkeit aufwies. Dieses Sorbent reduzierte bereits nach 25 Stunden des Versuchs die Alkalikonzentration auf Werte unterhalb von $100 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$. Nach 50 Stunden wurde eine Gasreinheit von $62 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ NaCl erreicht. Nach 140 Stunden Versuchsdauer war die NaCl-Restkonzentration hinter der „Al8Si5Mg“-Schüttung immer noch unterhalb des Schwellenwerts. Im Gegensatz dazu zeigte Al8Si die geringste Einbindungsfähigkeit. Dieses Material reduzierte die NaCl-Konzentration auf $83 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ nach 5 Stunden. Der NaCl-Gehalt hinter der „Al8Si“-Schüttung blieb lediglich für 15 Stunden unterhalb des Grenzwerts. Nach 20 Stunden nahm die Alkalikonzentration wieder rasch zu und erreichte nach 49 Stunden einen Wert von $369 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$.

Der Verlauf der Sorptionskurven in Abbildung 74 ist ähnlich für alle synthetischen Materialien. Die Konzentrationen des im Gas verbliebenen Natriumchlorids liegen zu Beginn der Sorptionsversuche höher. Im Laufe der Versuche nimmt die NaCl-Konzentration hinter den Schüttungen ab, wobei die geringsten Alkalichloridkonzentrationen hinter Schüttungen aus Sorbentien mit mittlerem bis höherem Magnesiumoxidgehalt gemessen wurden. Getter ohne oder mit geringem Mg-Gehalt reduzierten zu Beginn der Messung die NaCl-Konzentration auf ca. $400 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ (für „Al8Si“ und „Al8Si2Mg“). Im Gegensatz dazu wiesen Sorbentien mit einem höheren Mg-Gehalt eine bessere Sorptionsfähigkeit auf. Zu Beginn der Sorption nahm der NaCl-Gehalt im Gas bis auf $291 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ für „Al8Si3Mg“ und bis auf $117 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ für „Al8Si5Mg“ ab. Im Laufe der Sorption wurden relativ konstante NaCl-Konzentrationen von ca. $170 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ hinter der „Al8Si3Mg“- und von ca. $85 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ hinter der „Al8Si5Mg“-Schüttung gemessen. Für die MgO-haltigen Sorbentien war am Ende der Versuche keine zeitliche Veränderung mehr in der NaCl-Konzentration hinter den Schüttungen nachweisbar. Dies deutet darauf hin, dass diese Schüttungen am Ende der Versuche noch nicht gesättigt waren.

Im zweiten Schritt wurden Sorptionsexperimente mit den in Tabelle 19 aufgelisteten Kaolinen, Tonerden und Bauxiten, d.h. die so genannten technischen Gettern, durchgeführt. Die Sorptionskurven in den Abbildungen 75 bis 77 zeigen die Verläufe der gemessenen NaCl-Konzentrationen hinter den Schüttungen aus technischen Gettern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

Auch im Falle dieser Sorbentien waren die Alkalichloridkonzentrationen zu Beginn der Sorption höher. Im Laufe der Versuche nahm der NaCl-Gehalt im Gas hinter den Schüttungen ab, wie es für die synthetischen Sorbentien beobachtet worden war. Die technischen Getter, vor allem die Kaoline „Kao10“, „KaoSM“, „SS“, und „RK“, der mit Siliziumoxid angereicherte Bauxit „WB8Si“ sowie die Tonerde „Ton 122“ und „Ton 111“, wiesen insgesamt eine höhere Fähigkeit zur Alkalieinbindung als die synthetischen Getter auf. Diese Gettermaterialien reduzierten die NaCl-Konzentration im Gas auf Werte $< 100 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ über mehrere Stunden.

Der Kaolin „SS“ wies eine gute Sorptionsfähigkeit und hohe Einbindungsraten auf. Die Alkalikonzentration im Gas hinter der „SS“-Schüttung lag bereits nach 5 Stunden des Versuches unterhalb des Grenzwertes und nach 53 Stunden wurden $48 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ NaCl im Gas gemessen. Dieses Material wies eine geringe Aufnahmekapazität auf. Nach 142 Stunden stieg der NaCl-Gehalt im Gas wieder auf $104 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$. Im Fall von „Kao10“, „Kao-SM“ und „RK“, sank nach 26 Stunden die NaCl-Konzentration im Gas unterhalb von $100 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$. Alle drei Sorbentien zeigten einen ähnlichen Sorptionsverlauf und hielten die Natriumchloridkonzentrationen bei ca. $80 \text{ ppb}_{\text{Vol}}$ über mehrere Stunden.

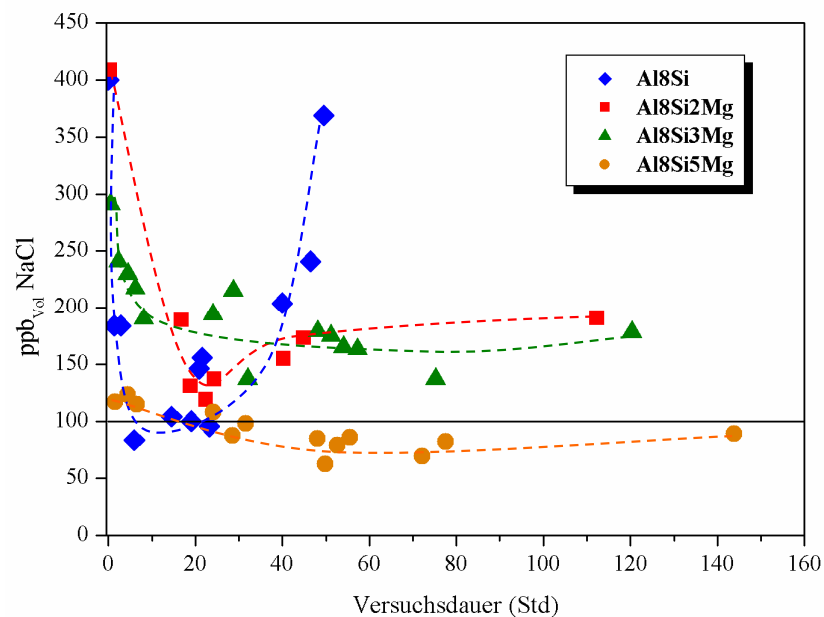


Abbildung 74: Sorptionskurven der synthetischen Materialien

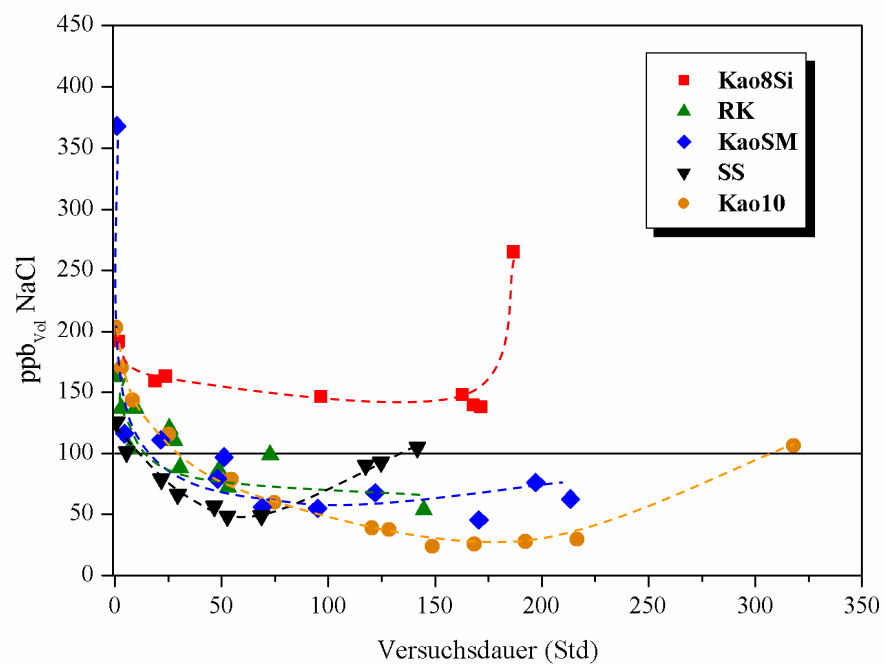


Abbildung 75: Sorptionskurven der technischen Materialien: Kaoline

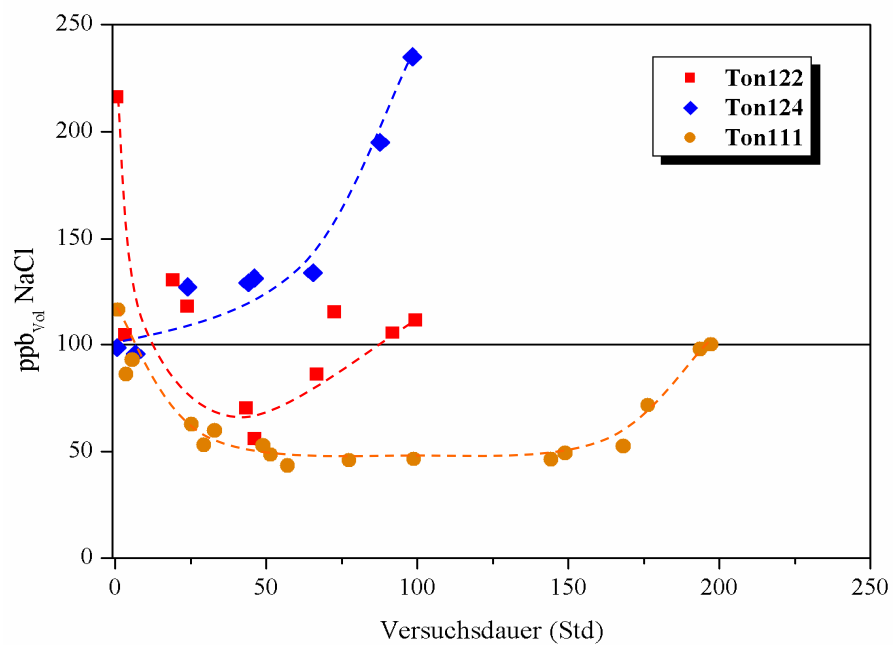


Abbildung 76: Sorptionskurven der technischen Materialien: Tonerden

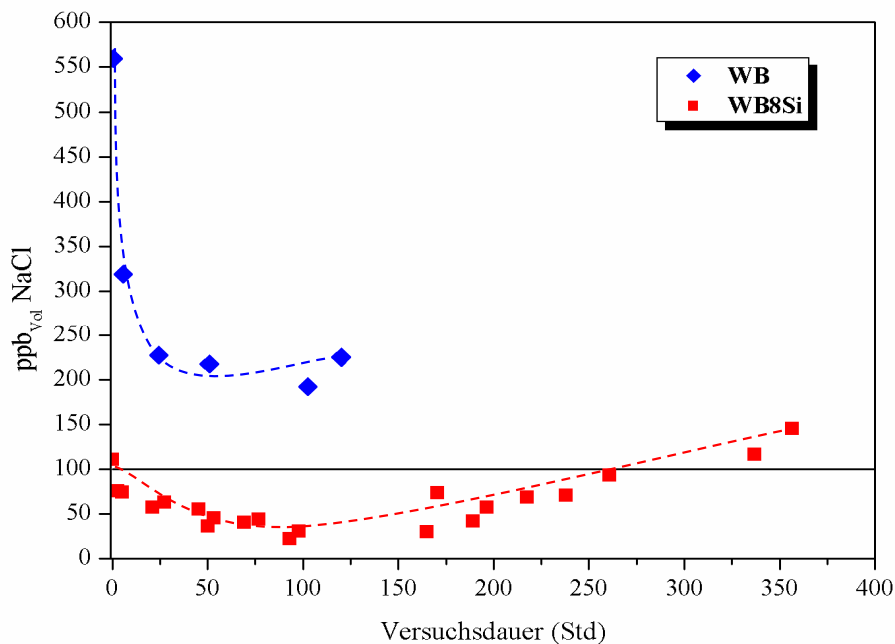


Abbildung 77: Sorptionskurven des Bauxits (WB) und des mit Siliziumoxid angereicherten Bauxits (WB8Si)

„WB8Si“ und „Ton111“ wiesen die höchsten Einbindungsraten auf. Die Alkalieinbindung in diese Materialien lief vermutlich sehr schnell und aus diesem Grund reduzierten sie die NaCl-Konzentration bereits nach 1 Stunde Versuchsdauer unterhalb des Grenzwertes. Das beste Retentionsvermögen wurde bei den Sorbentien „Kao10“, „WB8Si“ und „Ton 111“ beobachtet. „Kao10“ und „WB8Si“ reduzierten die NaCl-Konzentration bis auf ca. 20 ppb_{Vol} und hielten für ca. 300 Stunden den NaCl-Gehalt im Gas unterhalb des Grenzwertes. Mit „Ton111“ wurde für ca. 197 Stunden eine Konzentration des Natriumchlorids < 100 ppb_{Vol} erreicht. Dieses Sorbent reduzierte die NaCl-Konzentration im Heißgas auf Werte unterhalb von 50 ppb_{Vol} für 98 Stunden. Die guten Sorptionseigenschaften der Sorbentien „Kao10“, „WB8Si“ und „Ton111“ hängen mit der Zusammensetzung dieser Materialien zusammen. Sie haben günstige Al₂O₃/SiO₂ Mol-Verhältnisse von 1/5 für „Kao10“, 1/8 für „WB8Si“ und 1/6 für „Ton111“. Außerdem enthalten sie den Netzwerkbildner TiO₂ und Netzwerkwandler wie MgO und zweiwertiges Eisen (Fe²⁺). Der Effekt der Zusammensetzung des Sorbents auf die Alkalisorption wird im Abschnitt 5.2.3.3 diskutiert. Für die Sorptionskurven in den Abbildungen 74 bis 77 ist zu bemerken, dass am Ende der Versuche die NaCl-Konzentrationen hinter den Schüttungen deutlich geringer sind als die NaCl-Konzentration vor der Schüttung. Dies deutet darauf hin, dass am Ende des Sorptionsversuches die Sorbentien noch nicht voll beladen waren.

Nach den Sorptionsversuchen wurden die Schüttungen aus dem Reaktionsrohr entfernt. Zwei optisch unterschiedliche Fraktionen waren in allen Gettermaterialien mit Ausnahme der

Bauxit-Schüttung („WB“) deutlich zu erkennen. Die Schüttungsfraction am Gaseinlass wies eine Glasschicht auf der Oberfläche der Pellets auf. Diese Fraktion machte ca. 10 mm der gesamten Schüttungslänge aus. Beide Fraktionen (am Gaseinlass und der Rest der Schüttung) wurden mittels ICP-OES, Röntgenbeugungsanalyse und EDX charakterisiert. Abbildung 78 zeigt exemplarisch die zwei Schüttungsfractionen für „Kao10“. Die Natrium- und Chlorgehalte sowie die in den mit Natrium beladenen Sorbentien vorhandenen Phasen sind in Tabelle 20 für die Materialien mit der besten Sorptionsfähigkeit wiedergegeben. Die Na- und Cl-Endkonzentrationen in den Gettern sind von der Versuchsdauer und der Länge der untersuchten Fraktionen abhängig. Aus diesem Grund, können die verschiedenen Getter nicht miteinander verglichen werden. Sie liefern jedoch Information über den Sättigungsgrad der Schüttungen.



Abbildung 78: Getterfraktionen einer mit Natrium beladenen „Kao10“ Schüttung. Links: gläserne Pellets aus dem Eingang der Schüttung. Rechts: Pellets aus Mitte- und Ausgangsbereich der Schüttung

Es können starke Natrium-Konzentrationsgradienten in den Schüttungen festgestellt werden (siehe Tabelle 20). Die Schüttungsfractionen am Gaseinlass mit einer Länge von ca. 10 mm, wiesen hohe Na-Konzentrationen zwischen 7,7 Massen-% und 2,02 Massen-% auf. Die Reste der Schüttungen wiesen für alle Sorbentien Na-Konzentrationen unterhalb von 0,5 Massen-% auf. Diese Fraktion entsprach ca. 40 mm der Schüttungslänge. Dies bedeutet, dass nur 20 % des Gettermaterials in der Schüttung stark mit Alkalien beladen war. In den restlichen 80 % der Schüttung war die Na-Konzentration am Versuchsende nur geringfügig erhöht. Die Chlorkonzentration war für alle Sorbentien niedriger als 0,02 Massen-%. Demzufolge kann eine Chloreinbindung in die aluminosilikatischen Sorbentien bei den Sorptionsversuchen ausgeschlossen werden. Im Falle der Tonerden, die hohe inhärente Kaliumkonzentrationen aufweisen, wurde keine Freisetzung des Kaliums während der Na-Sorption nachgewiesen. Der K-Gehalt in diesen Materialien blieb über die Dauer der Versuche konstant und vergleichbar mit dem K-Gehalt des unbeladenen Sorbents (Tabelle 19).

Abbildung 79 zeigt exemplarisch ein Röntgenbeugungsdiagramm von mit Na-beladenem Kao10. Als Hauptphasen wurden im Material $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ in Form von Mullit sowie SiO_2 in Form von Cristobalit und Quarz nachgewiesen. Keine kristallinen Na-haltigen Phasen konnten nachgewiesen werden. Der „Hügel“ im Untergrund des Spektrums bei $15^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$ kann auf amorphe Strukturen (z.B. glasförmige Alkalialumosilikate) zurückgeführt werden.

Tabelle 20: Zusammensetzung und Phasenanalyse der Na-beladenen Sorbentien

Sorbent	Zusammensetzung (Massen-%)				Vorhandene Phasen
	Na_2O	Na_2O	K_2O	Cl	
	Einlass	Rest	Gesamt	Gesamt	
WB8Si	7,7	0,3	0,01	0,003	SiO_2 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, amorph
Kao10	9,8	0,26	0,4	0,001	SiO_2 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, amorph
KaoSM	2,02	0,17	0,88	0,02	SiO_2 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, amorph
Ton111	5,8	0,4	3,7	0,016	SiO_2 , $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, amorph

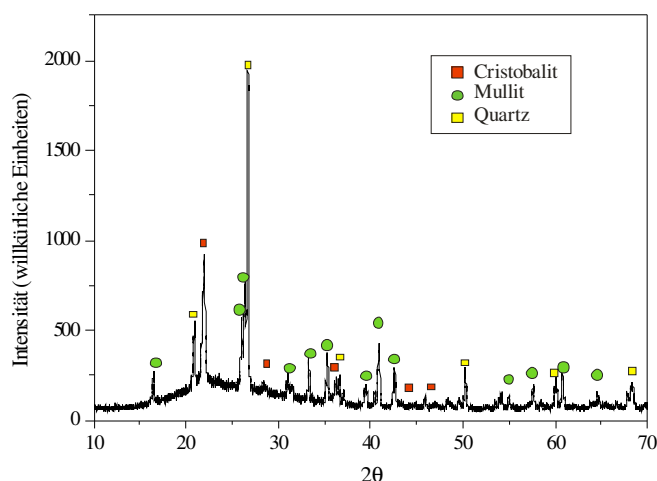


Abbildung 79: XRD-Diagramm eines mit Natrium beladenen Kao10-Sorbents

Alle mit Natrium beladenen Sorbentien wiesen, mit Ausnahme des Bauxits „WB“ amorphe Anteile auf. Keine Na-haltigen Kristallphasen konnten in den Gettern mit XRD nachgewiesen werden. Daraus kann gefolgert werden, dass sich das eingebundene Natrium nur in der oben genannten Glas/Schmelz Phase befindet.

Die Verteilung des eingebundenen Natriums in die mit Na beladenen Sorbentien wurde mittels REM untersucht. Die synthetischen Sorbentien sind für diesen Zweck besonderes

vorteilhaft, da sie aufgrund ihrer einfachen Zusammensetzung die Untersuchung von Einflüssen der Netzwerk wandler auf die Sorption ermöglichen. Die Abbildungen 80 bis 82 zeigen REM-Aufnahmen der Querschliffe von Pellets aus den Eingangs-, Mittel- und Ausgangsbereichen von Schüttungen aus „Al8Si“, „Al8Si3Mg“ und „Al8Si5Mg“. Die danebenliegenden Tabellen zeigen die Zusammensetzung (in Massen-%) der entsprechenden Phasen.

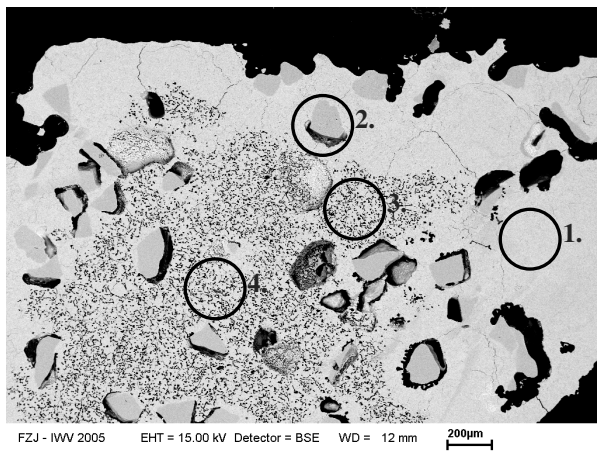
Laut den XRD-Analysen der beladenen Sorbentien konnten keine natriumhaltigen Kristallphasen nachgewiesen werden. Dies wurde durch REM-Untersuchungen bestätigt. Die REM-Bilder von Pellets aus dem Eingangsbereich der mit Alkalien beladenen Schüttungen zeigen, dass die Alkalien nur in Schmelz-/Glasphasen eingebunden wurden. Die hellen Bereiche in den Bildern entsprechen Na-haltigen Glasphasen (Schmelze) und die grauen Stellen sind Aluminiumoxidkörner. Das Innere der Pellets besteht aus gemischten alumosilikatischen Phasen.

Die Tabellen mit der Zusammensetzung der Phasen aus den Abbildungen 80 bis 82 zeigen, dass die natriumhaltigen Phasen Aluminiumoxidkonzentrationen zwischen 5 und 26 Massen-% und Siliziumoxidkonzentrationen zwischen 61 und 92 Massen-% aufweisen. In die aus reinem Silizium- oder Aluminiumoxid bestehenden Phasen wurden keine Alkalien eingebunden.

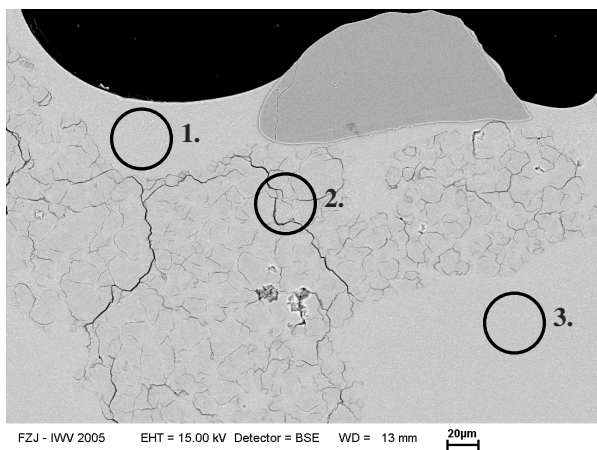
Die Schmelzbildung variiert mit der Position der untersuchten Pellets in der Schüttung (Eingang, Mitte und Ausgang). Im Falle von „Al8Si“ (Abbildung 80) bildete sich durch die Aufnahme von Natrium im Randbereich des Pellets eine dichte Glas-/Schmelzschicht mit hohem Na-Gehalt (6-11 % Na₂O), die eine weitere Na-Aufnahme erschwerte. Die Bildung einer Glas-/Schmelzschicht auf den Pellets wurde über die gesamte Schüttungslänge nachgewiesen, wie es aus Abbildung 80a, b und c für Pellets aus dem Eingangs-, Mittel-, und Ausgangsbereich der „Al8Si“-Schüttung zu erkennen ist. Die Na-Konzentration in dieser Glas-/Schmelzschicht war hoch und relativ konstant entlang der Schüttung (10 Massen-% Na₂O am Eingang, 10,6 - 10,2 Massen-% Na₂O in der Mitte und 8 - 6,4 Massen-% Na₂O am Ausgang).

Die REM- und EDX-Analyse von „Al8Si3Mg“-Pellets zeigen die Bildung von natriumhaltigen Schmelzphasen vorwiegend an Pellets des Eingangs- und Mittelbereichs der Schüttung. Diese Schmelzphasen wiesen Alkalikonzentrationen von 9 - 6 Massen-% Na₂O am Eingangs- und 7 - 4 Massen-% Na₂O im Mittelbereich auf. An den Pellets des Ausgangsbereiches der „Al8Si3Mg“-Schüttung wurden nur geringe Mengen Schmelze nachgewiesen. Diese wiesen hohe Na-Konzentrationen von ca. 9 Massen-% Na₂O auf.

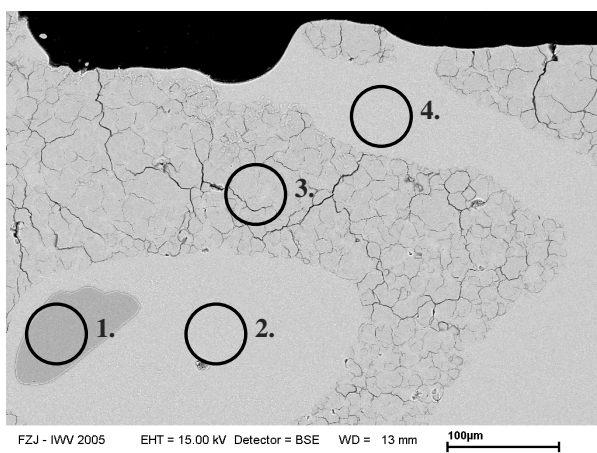
In der „Al8Si5Mg“-Schüttung wurden natriumhaltige Schmelzen hauptsächlich an den Pellet aus dem Eingangsbereich der Schüttung festgestellt. Diese Glas-/Schmelzphasen wiesen mittlere Natriumkonzentrationen auf und wurden entlang des gesamten Pellets nachgewiesen. Die Schmelzphasen am Rand des Al8Si5Mg-Pellets in Abbildung 82a wiesen Na-Konzentrationen von ca. 6 Massen-% auf. Im Innern des Pellets wurden natriumhaltige Schmelzphasen mit einer Konzentration von ca. 3 Massen-% nachgewiesen.



	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	10	24,5	65,2	0,22
2	0	100	0	0
3	0,4	1,5	98,1	0
4	0,19	0,5	99,2	0,14

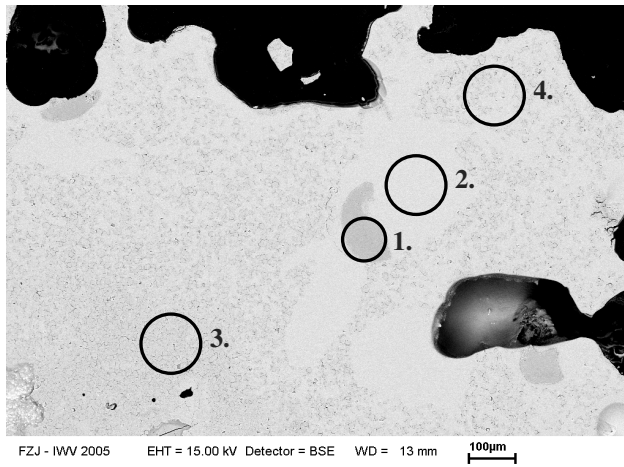


	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	10,59	25,97	61,97	1,47
2	0,93	1,81	97,12	0,14
3	10,24	24,03	64,7	1,03



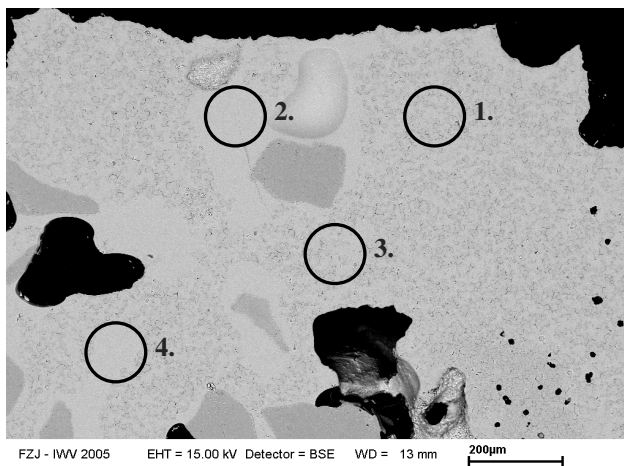
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	0,14	99,63	0	0,24
2	7,88	20,57	69,94	1,61
3	2,17	4,89	91,91	1,04
4	6,43	14,36	76,58	2,63

Abbildung 80: REM- und EDX-Analyse (Massen-%) der Querschliffe der „Al₈Si“-Pellets. a: Eingangsbereich der Schüttung. b: Mitte der Schüttung. c: Ausgangsbereich der Schüttung



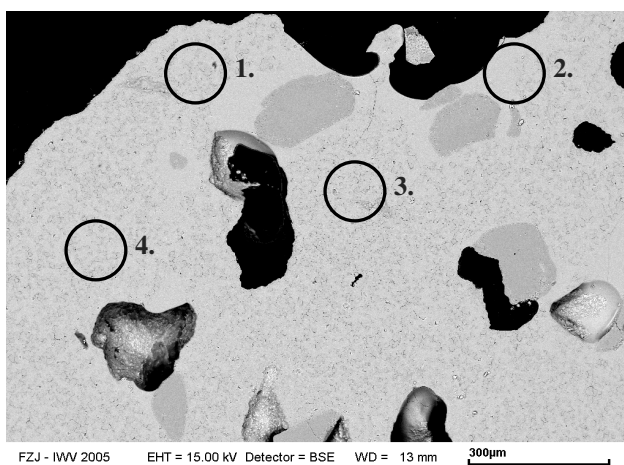
a.

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	0,14	99,6	0	0,2
2	9,06	22,93	65,63	2,38
3	2,2	4,5	92	1
4	6,4	14,4	76,6	2,6



b.

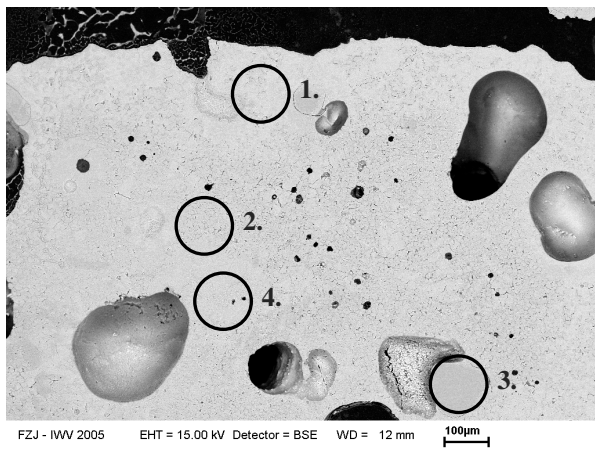
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	0,27	73,76	0,68	25,29
2	7,01	21,46	69,03	2,5
3	0,2	0,43	99,36	0
4	4,22	11,76	82,35	1,67



c.

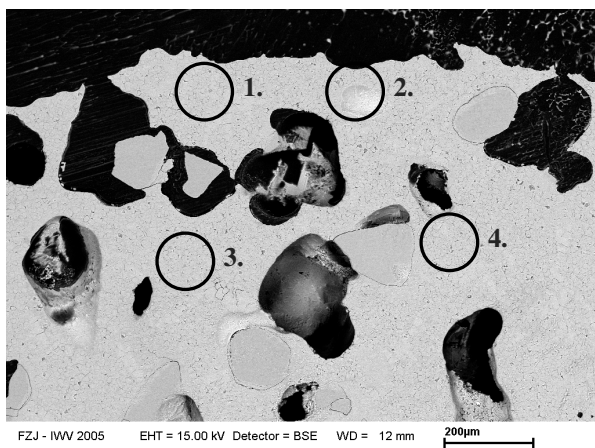
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	1,04	2,65	96,31	0
2	9,55	24,59	64,35	1,51
3	0	72,69	1,3	26
4	0	99,51	0,18	0,31

Abbildung 81: REM- und EDX-Analyse (Massen-%) der Querschliffe der „Al₈Si₃Mg“-Pellets. a: Eingangsbereich der Schüttung. b: Mitte der Schüttung. c: Ausgangsbereich der Schüttung.



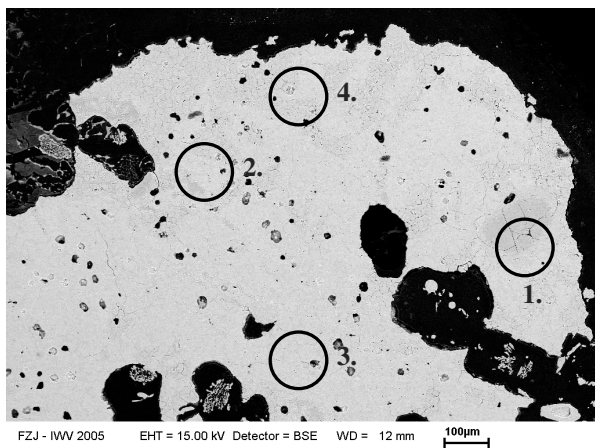
a.

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	6,4	16,8	76,5	2,4
2	6,2	16	75,6	2,1
3	0	99,5	0,3	0,2
4	3,5	11,6	83	1,7



b.

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	0,31	73,98	25,06	0,65
2	2,9	24,34	64,27	8,49
3	0,22	2,75	59,27	37,76
4	0,28	35,8	50,79	13,13



c.

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
1	0	75	1,21	23,79
2	0,34	24,54	65,53	9,59
3	0,36	6,04	90,63	2,98
4	0,14	0,74	99,12	0

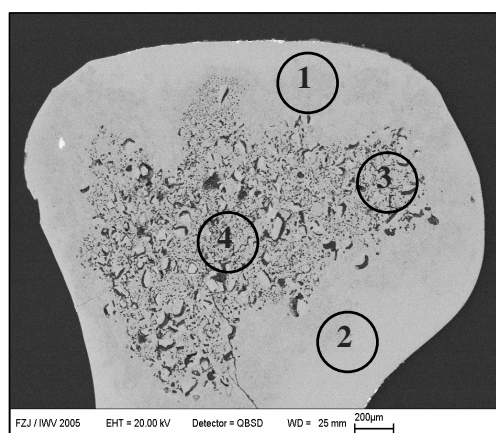
Abbildung 82: REM- und EDX-Analyse (Massen-%) der Querschliffe der „Al₈Si₅Mg“-Pellets. a: Eingangsbereich der Schüttung. b: Mitte der Schüttung. c: Ausgangsbereich der Schüttung.

Das untersuchte „Al8Si5Mg“-Pellet aus dem Mittelbereich der Schüttung (Abbildung 82b) wies lediglich an einer kleinen Stelle natriumhaltige Schmelzphasen auf. Diese bildeten sich an der Randschicht des Pellets und hatte eine Natriumkonzentration von ca. 3 Massen-%. Der Rest des Pellets wies Natriumkonzentrationen unterhalb von 0,3 Massen-% auf.

In dem Pellet des Ausgangsbereiches der „Al8Si5Mg“-Schüttung wurden keine Schmelzphasen nachgewiesen. Die Natriumkonzentration des untersuchten Pellets in diesem Bereich waren geringer als 0,3 Massen-%.

Die oben genannten Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden: die Alkalikonzentration der Schmelze nimmt mit steigendem MgO-Gehalt ab: 6 - 11 Massen-% Na₂O für „Al8Si“, 4 - 9,5 Massen-% Na₂O für „Al8Si3Mg“ und 3 - 6 Massen-% Na₂O für „Al8Si5Mg“. Bei Sorbentien mit mittlerer bis hoher MgO-Konzentration breitet sich die Na-haltige Schmelze ins Innere der Pellets aus (Abbildungen 81 und 82 für „Al8Si3Mg“ und „Al8Si5Mg“). Die abnehmende Na-Konzentration in der Schmelzphase bei zunehmendem Magnesiumgehalt der Sorbentien ist auf den höheren Anteil an Schmelze zurückzuführen. Die zunehmenden Gehalte des Netzwerkwandlers MgO im Sorbent bewirkten ein bevorzugtes Schmelzwachstum, was zu geringeren Na-Konzentrationen in der Schmelz-/Glasphase führt.

Ähnliche Ergebnisse ergaben die REM- und EDX-Analysen der technischen Sorbentien. Eine REM-Aufnahme eines mit Natrium beladenen Pellets aus dem Eingangsbereich der „WB8Si“-Schüttung ist exemplarisch in Abbildung 83 dargestellt. Die Zusammensetzung der Phasen ist in der danebenliegenden Tabelle aufgelistet.



	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
1	7.9	16.69	69.45	2.4
2	7.8	16.73	70.16	2.1
3	3.5	6.67	88.16	0.2
4	0.76	7.56	91.68	-

Abbildung 83: REM- und EDX-Analyse (Massen-%) des Querschliffes eines „WB8Si“-Pellets aus dem Eingangsbereich der Schüttung.

Das Bild zeigt, dass sich im Randbereich des Pellets eine natriumhaltige Schmelz-/Glasschicht gebildet hat. Das Innere des Pellets besteht aus alumosilikatischen Phasen mit Na₂O-Konzentrationen unterhalb von 3 Massen-%.

Die Zusammensetzungen der Phasen im Randbereich und im Innern von Pellets aus „WB8Si“, „RK“ und „Ton111“ sind in Tabelle 21 wiedergegeben. Auch für diese Sorbentien wurde wie im Falle der Mg-haltigen Materialien ein Natrium-Konzentrationsgradient in den Pellets festgestellt. Die Natriumkonzentrationen im Randbereich der Pellets waren deutlich höher als die Konzentration im Mittelbereich. Dies deutet auf eine Diffusion des sorbierten Natriums durch die Schmelzschicht ins Innere der Pellets hin. Bemerkenswert ist die Änderung der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Zusammensetzung mit der Na-Konzentration. Schmelzen mit hohem Na-Gehalt weisen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mol-Verhältnisse zwischen 1/5 und 1/19 auf. Schmelzen mit einer niedrigen Na-Konzentration weisen einen Überschuss an Al_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > 1/5$) bzw. an SiO_2 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 1/20$) auf. Dies spiegelt sich in den Sorptionseigenschaften der Phasen wieder, da sowohl Al_2O_3 (als Netzwerkstabilisator) als auch SiO_2 (als Netzbildner) für die Alkalieinbindung notwendig sind.

Tabelle 21: Zusammensetzung von Pellets der technischen Sorbentien (Angaben in Massen-%, Al/Si bezieht sich auf das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mol-Verhältnis).

Randbereich des Pellets					
Sorbent	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	Al/Si
WB8Si	7.8 - 7.9	0	5.3	0.85	1/7
RK	4.4 - 4.8	<0.5	0	<1	1/19 - 1/17
Ton111	3.43 - 4	4	3 - 3.9	<1.5	1/5 - 1/6
Unterhalb der Schmelzschicht					
WB8Si	0.76 - 3.5	0	1.03	0.84	1/21 - 1/23
RK	0.6 - 2.2	<0.2	<0.2	<0.4	1/174 - 1/57
Ton111	<3.1	4	<2	<0.7	1/1 - 1/5

5.2.3.2 Untersuchung der gleichzeitigen Natrium- und Kalium-Einbindung

In der Literatur gibt es zahlreiche Informationen über die Natrium- und Kaliumsorptions in alumosilikatischen Gettern bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C [19, 20, 21, 43, 44]. Diese Literaturdaten deuten darauf hin, dass Na bzw. K über ähnliche Mechanismen in den Alumosilikaten eingebunden werden [45, 16]. Daraus folgend müssten die Einbindungsreaktionen der gasförmigen Alkalien bei Vorhandensein von NaCl und KCl im Gas konkurrierend ablaufen. Die simultane Alkalisorption bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C wurde bis jetzt noch nie untersucht. Darüber hinaus gibt es kaum Daten über die Gasreinheit, die beim Strömen eines mit Alkalien (Na + K) beladenen Heißgases durch eine Getterschüttung erreicht werden kann.

Unter Kraftwerksbedingungen nimmt die gleichzeitige Alkalisorption an Bedeutung zu. Da bei der Kohleverbrennung sowohl Natrium- als auch Kaliumchlorid freigesetzt werden, sollen

die für die Gasreinigung eingesetzten Gettermaterialien gute Sorptionseigenschaften für beide Alkalien aufweisen. Konkurrierende Einbindungsreaktionen der Alkalien sind im Falle der DKSF unerwünscht.

Zur Untersuchung des Ablaufs der Natrium- und Kalium-Einbindungsreaktionen wurden Sorptionsversuche in einer natrium- und kaliumhaltigen Atmosphäre durchgeführt. Als Gettermaterialien wurden aufgrund ihrer besonderen Sorptionseigenschaften „Al8Si5Mg“, „Ton111“ und „Kao10“ verwendet.

„Al8Si5Mg“ hat eine einfache Zusammensetzung, welche die Untersuchung der Effekte von Netzwerkwandlern bei der simultanen Alkalisorption ermöglicht. „Ton111“ und „Kao10“ weisen sehr gute Eigenschaften im Bezug auf die Na-Einbindung auf. „Ton111“ enthält außerdem hohe Kaliumkonzentrationen. Auf diese Weise können die Auswirkungen der Anfangsalkalikonzentration im Getter sowie der Einfluss vom Schmelzanteil im unbeladenen Sorbent auf die Sorption untersucht werden.

Die Sorptionskurven der simultanen Natrium- und Kaliumsorption sind in Abbildung 84 für „Al8Si5Mg“, Abbildung 86 für „Ton111“ und Abbildung 89 für „Kao10“ wiedergegeben. Die Sorptionskurven der Natriumeinbindung in eine „Al8Si5Mg“- „Ton111“- und „Kao10“-Schüttung (aus Abbildungen 74, 75 und 76) wurden in den oben genannten Diagrammen mit abgebildet. Diese dienen als Referenz, um Änderungen in der Sorptionsfähigkeit der Gettermaterialien beim Vorhandensein von NaCl und KCl im Gas zu ermitteln.

Abbildung 84 zeigt den Verlauf der Alkalisorption in „Al8Si5Mg“. Dargestellt sind die Natrium und Kalium Konzentrationen hinter der Sorptionschüttung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Zum Vergleich wurde die Sorptionskurve für die Na-Sorption (aus Abbildung 74) mit dargestellt. Die Abnahme des Alkaliegehalts im Gas hinter der „Al8Si5Mg“-Schüttung ist in den Sorptionskurven deutlich zu erkennen. Zu Beginn des Versuches zur gleichzeitigen Natrium- und Kaliumsorption wurde eine Reduktion der NaCl-Konzentration von 8 ppm_{Vol} auf Werte unterhalb von 471 ppb_{Vol} beobachtet. Nach 4 Stunden Sorptionsdauer nahm der NaCl-Gehalt auf 190 ppb_{Vol} und nach 96 Stunden auf 120 ppb_{Vol} ab. Die Anfangskonzentrationen von Natrium lagen bei Vorhandensein von NaCl und KCl im Heißgas, im Vergleich zu dem ausschließlich mit NaCl beladenen Gas, deutlich höher (471 ppb_{Vol} NaCl für die Na-K-Sorption, 120 ppb_{Vol} NaCl für die Na-Sorption). Im Laufe der Sorption wurden in beiden Sorptionsatmosphären (mit NaCl und Gemisch aus NaCl-KCl) ähnliche NaCl-konzentrationen hinter der „Al8Si5Mg“-Schüttung gemessen (120 ppb_{Vol} NaCl für die Na-K-Sorption, 90 ppb_{Vol} NaCl für die Na-Sorption).

„Al8Si5Mg“ zeigt ebenfalls gute Sorptionseigenschaften für Kalium, wie es anhand der KCl-Sorptionskurve in Abbildung 84 zu erkennen ist. Zu Beginn des Sorptionsversuches nahm die KCl-Konzentration von 5 ppm_{Vol} vor der „Al8Si5Mg“-Schüttung auf Werte unterhalb von 105 ppb_{Vol} hinter der Schüttung ab. Der „Al8Si5Mg“-Getter reduzierte über 90 Stunden lang den KCl-Gehalt im Gas auf Werte unterhalb des Schwellenwertes (100 ppb_{Vol}). Zu Beginn der simultanen Alkalisorption waren die KCl-Konzentrationen hinter der „Al8Si5Mg“-Schüttung deutlich geringer als die NaCl-Konzentrationen. Bereits nach 5 Stunden Versuchsdauer wurde die KCl-Konzentration auf 72 ppb_{Vol} reduziert. Die Natrium-

und Kaliumkonzentrationen im Gas näherten sich im Laufe des Versuches an. Nach 90 Stunden wurden 110 ppb_{Vol} KCl und 120 ppb_{Vol} NaCl im Gas gemessen.

Um die Verteilung der alkalihaltigen Phasen im Sorbent zu untersuchen wurde ein Pellet aus dem Eingangsbereich der „Al8Si5Mg“-Schüttung mittels REM untersucht. Abbildung 85 zeigt eine REM-Aufnahme, die zugehörige Element-Verteilung und die EDX-Analyse über den Querschliff des Pellets. Die hellen Bereiche in dem REM-Bild markieren eine alkalihaltige Schmelzphase mit mittleren Natrium- und Kalium-Konzentrationen (1,5 – 2 Massen-% Na₂O und 1,63 - 1,9 Massen-% K₂O). Die alkalienhaltigen Schmelzphasen verteilen sich gleichmäßig und enthalten ähnliche Natrium- und Kalium-Konzentrationen (in Massen-%). Werden die Atomkonzentrationen berücksichtigt, liegt die Natriumkonzentration in der Schmelze höher als die von Kalium (ca. 1,3 Atom-% Na und ca. 0,8 Atom-% K) aufgrund des größeren Molekulargewichts von Kalium. Dies deutet darauf hin, dass mehr Natrium als Kalium in den „Al8Si5Mg“-Getter eingebunden wurde.

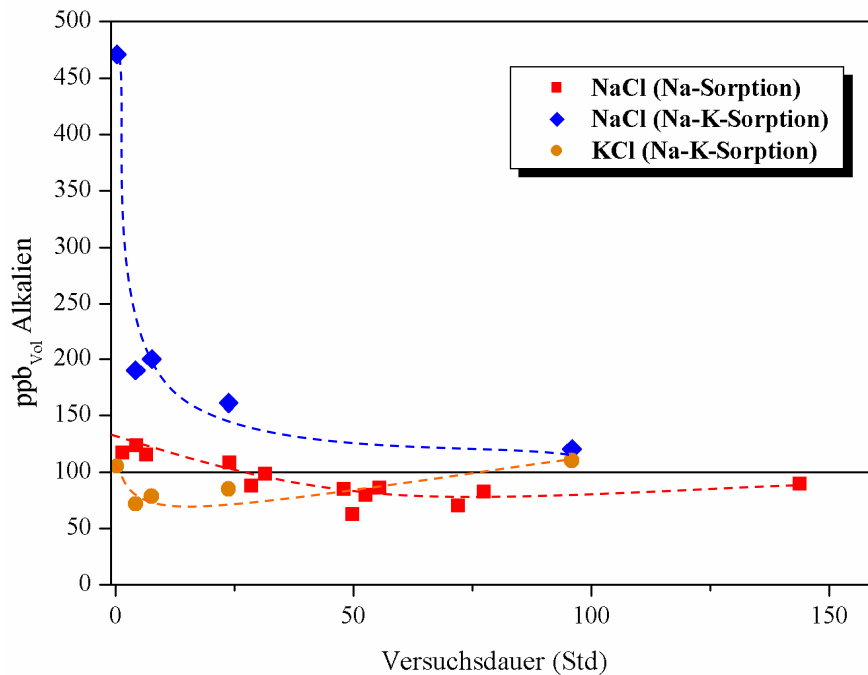


Abbildung 84: NaCl- und KCl-Konzentrationen hinter einer „Al8Si5Mg“-Schüttung beim Vorhandensein von NaCl und KCl (bzw. nur NaCl) im Heißgas

Aufgrund des hohen Kaliumgehaltes des unbeladenen „Ton111“ bilden sich bei der Wärmebehandlung Schmelzphasen in diesem Material. Daher ermöglicht „Ton111“ die Untersuchung des Einflusses des vorhandenen Schmelzanteils, sowie der inhärenten Alkalikonzentration im Getter auf die gleichzeitige Sorption von Natrium und Kalium.

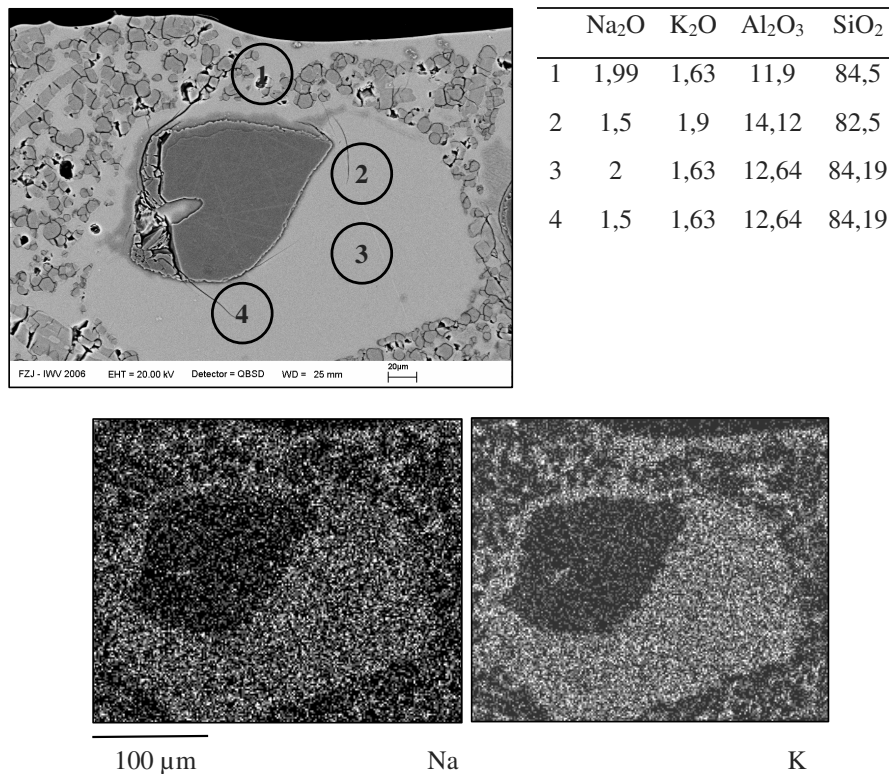


Abbildung 85: REM-Aufnahme, Element-Mapping und EDX-Analyse (Massen-%) des Querschliffs eines mit Alkalien beladenen "Al8Si5Mg" Pellets. Unten-links: Element-Mapping für Natrium. Unten-rechts: Element-Mapping für Kalium.

Abbildung 86 zeigt den Verlauf der Alkalisorption in „Ton111“. Dargestellt sind die Natrium- und Kaliumchloridkonzentrationen im Heißgas hinter der Schüttung in Abhängigkeit von der Zeit. Zum Vergleich wurde die Sorptionskurve für die Na-Sorption (aus Abbildung 76) mit abgebildet.

Die „Ton111“-Schüttung reduzierte bereits zu Beginn des Sorptionsvorgangs die gesamte Alkalikonzentration (NaCl + KCl) auf Werte < 100 ppb_{Vol}. Die Alkalikonzentration im Gas hinter der Schüttung blieb über 190 Stunden Versuchsdauer unterhalb des Grenzwertes. Im Vergleich zu der reinen Natriumsorption (ohne KCl im Gas) wurden bei der gleichzeitigen Sorption von Natrium und Kalium in den ersten 50 Stunden des Versuches geringere NaCl-Gehalte im Gas hinter der „Ton111“-Schüttung erreicht. Dabei wurden NaCl-Konzentrationen von ca. 50 ppb_{Vol} bei gleichzeitigem Vorhandensein von KCl im Gas gemessen. Im Laufe des Versuchs zeigten beide Sorptionskurven einen ähnlichen Verlauf. Nach 50 Stunden Versuchsdauer wurden sowohl bei der Natrium- als auch bei der gleichzeitigen Natrium- und Kaliumsorption NaCl-Konzentrationen von ca. 65 ppb_{Vol} hinter der „Ton111“-Schüttung gemessen. Nach 170 Stunden Versuchsdauer stieg bei beiden

Versuchen die NaCl-Konzentration im Gas auf ca. 70 ppb_{Vol} an. Nach 190 Stunden wurde in beiden Sorptionsexperimenten die Zunahme der NaCl-Konzentration auf Werte oberhalb von 100 ppb_{Vol} beobachtet. Die KCl-Konzentration hinter der Schüttung wurde auf ca. 30 ppb_{Vol} reduziert. Diese wurde während des gesamten Versuches bei einem relativ konstanten Wert gehalten.

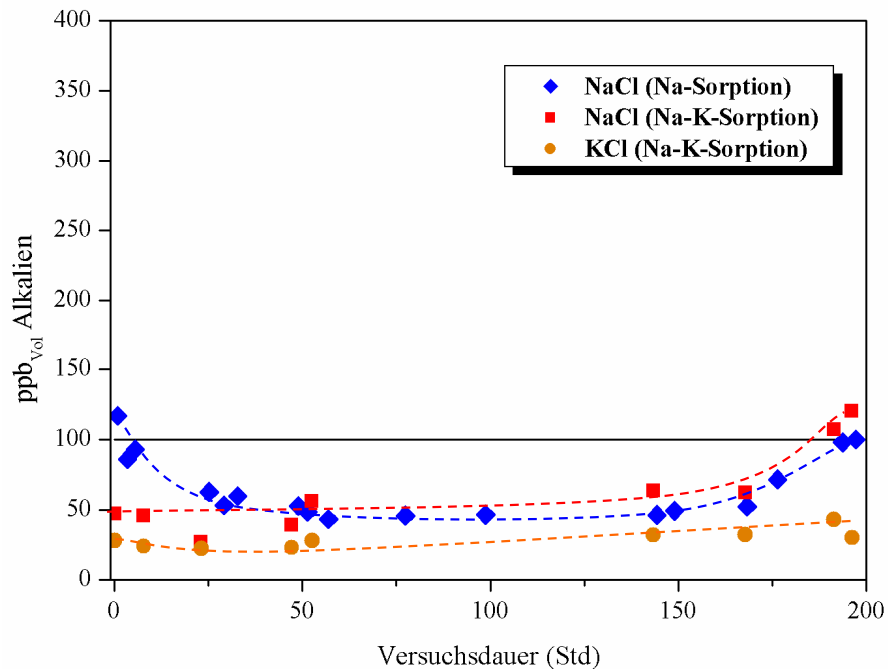


Abbildung 86: NaCl-, KCl-Konzentration hinter der „Ton111“-Schüttung bei gleichzeitigem Vorhandensein von NaCl und KCl (bzw. nur NaCl) im Heißgas

Nach dem Sorptionsversuch wurde das mit Natrium und Kalium beladene „Ton111“-Sorbent mittels REM, EDX und ICP-OES untersucht. Abbildung 87 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschliffes eines „Ton111“-Pellets aus dem Eingangsbereich der Schüttung. Die Zusammensetzung der Phasen ist in der daneben stehenden Tabelle aufgelistet. Die Verteilung der Elemente in dem Pellet ist in Abbildung 88 dargestellt. Auch im Falle der gleichzeitigen Alkalisorption in „Ton111“ wurde die Bildung einer alkalihaltigen Schmelzphase nachgewiesen. Die EDX-Analyse und die Element-Verteilung zeigen eine starke Anreicherung des Natriums an der Randschicht des Pellets. Die natriumhaltigen Schmelzphasen an der Oberfläche der Probe wiesen Na₂O-Konzentrationen von ca. 9 Massen-% auf. Die Schmelzphasen im Innern der Probe wiesen Na₂O-Konzentrationen geringer als 4 Massen-% auf. Das Kalium verteilte sich homogen auf das gesamte Pellet, was auf den inhärenten Kaliumgehalt des Materials zurückzuführen ist. Die Kaliumkonzentration

der Schmelzphasen war an der Randschicht des Pellets leicht höher als die entsprechende Konzentration im Innern des Pellets. Es wurde eine kaliumhaltige Schmelzphase auf der Oberfläche der Probe mit K_2O -Konzentrationen von ca. 2,5 Massen-% nachgewiesen. Im Innern der Probe wurden Schmelzphasen mit K_2O -Konzentrationen von ca. 1,4 Massen-% festgestellt. Die Elementenverteilung zeigt, dass die Alkalien sich in aluminosilikatischen Phasen aufkonzentrieren. In Phasen, die überwiegend aus Aluminiumoxid bestehen, konnte kein Natrium und nur geringe Mengen an Kalium nachgewiesen werden. Die EDX-Analyse des „Ton111“-Pellets zeigt, dass die alkalihaltigen Phasen Al_2O_3/SiO_2 Mol-Verhältnisse von 1/6 bis 1/10 aufweisen.

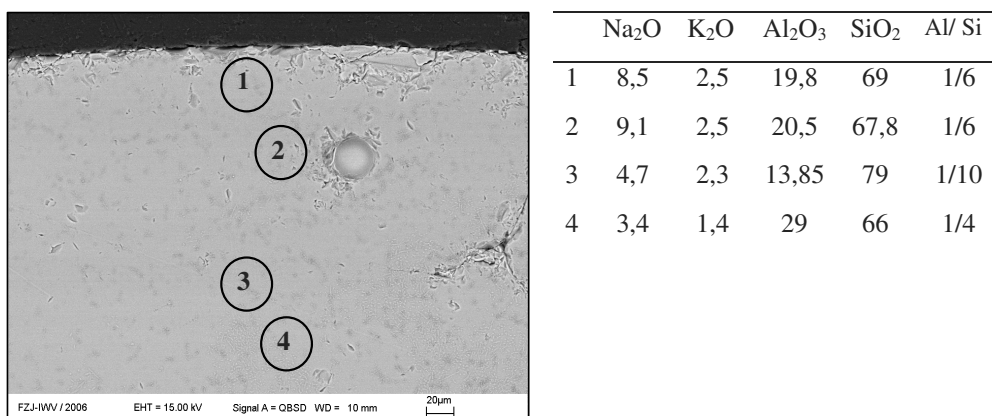


Abbildung 87: REM-Aufnahme und EDX-Analyse des Querschliffes eines mit Natrium und Kalium beladenen „Ton111“-Pellets aus dem Eingangsbereich der Schüttung. (Angaben in Massen-% bzw. Al_2O_3/SiO_2 Mol-Verhältnis).

Abbildung 89 zeigt den Verlauf der NaCl- und KCl-Konzentrationen hinter der „Kao10“-Schüttung in Abhängigkeit von der Zeit. Zum Vergleich wurde die Sorptionskurve für die Natriumsorption (Abbildung 75) mit aufgetragen.

Neben den Messungen zur Untersuchung der gleichzeitigen Alkalisorption wurden auch der Einfluss von Wasser auf die Sorption sowie das Retentionsvermögen des Getters für sorbierte Alkalien untersucht. Diese zusätzlichen Messungen wurden während des Sorptionsversuches in einem mit NaCl und KCl beladenen Gas durchgeführt. Als die niedrigsten Alkalikonzentrationen hinter der „Kao10“-Schüttung erreicht waren, wurde die Wasserzufuhr abgestellt. Zwei Massenspektren des trockenen Heißgases hinter der „Kao10“-Schüttung wurden mit dem HDMS aufgezeichnet. Damit sollte der Einfluss des Wassergehaltes im Gas auf die Alkalisorption ermittelt werden.

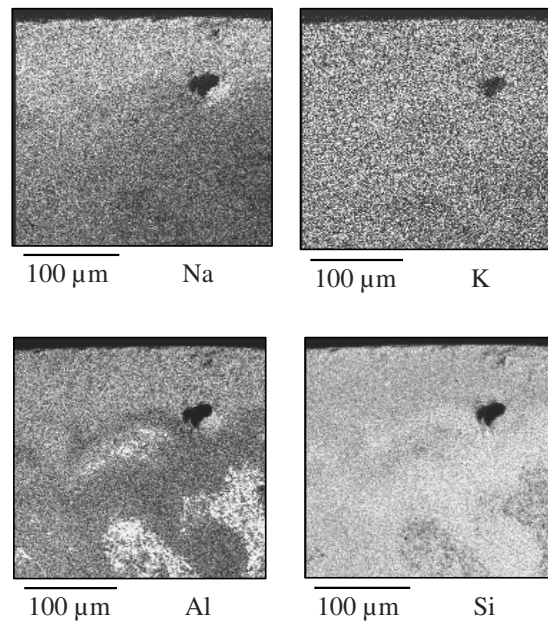


Abbildung 88: Elemente Verteilung im Querschliff eines mit Natrium und Kalium beladenen „Ton111“-Pellets aus dem Eingangsbereich der Schüttung

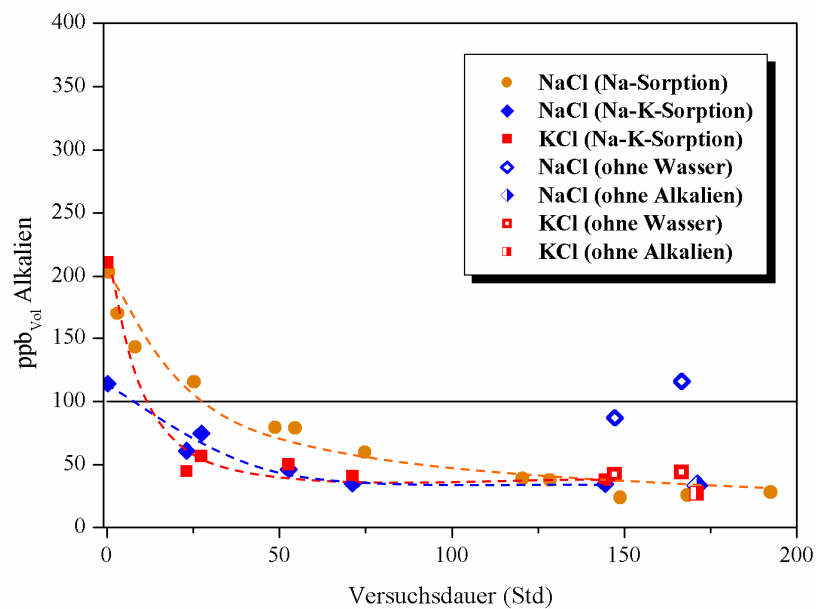


Abbildung 89: NaCl- und KCl-Konzentration hinter der „Kao10“-Schüttung beim Vorhandensein von NaCl und KCl (bzw. nur NaCl) im Heißgas

Um das Retentionsvermögen des Kaolins zu untersuchen wurden die Alkaliquellen aus dem Durchflussofen entfernt. Das befeuchtete alkalifreie Gas (4 l/min He (i.N) + 2 % H₂O) wurde durch die „Kao10“-Schüttung geleitet und das Massenspektrum des Heißgases hinter der Schüttung mit dem HDMS registriert.

Die offenen Punkte in Abbildung 89 zeigen die Alkalikonzentrationen hinter der „Kao10“-Schüttung bei Zuführung von trockenem Trägergas. Die halb gefüllten Punkte zeigen die Alkalikonzentrationen nach der Entfernung der Alkaliquellen aus der Durchflussapparatur. Die „Kao10“-Schüttung reduzierte die NaCl-Konzentration zu Beginn der Sorption von 8 ppm_{Vol} auf 114 ppb_{Vol}. Bereits nach 1 Stunde wurden NaCl-Konzentrationen unterhalb von 100 ppb_{Vol} erreicht. Die niedrigste NaCl-Konzentration (34 ppb_{Vol}) wurde nach 71 Stunden gemessen. Die KCl Konzentration wurde zu Beginn des Versuches von 5 ppm_{Vol} auf 211 ppb_{Vol} reduziert. Nach 23 Stunden Sorptionsdauer nahm der KCl-Gehalt im Heißgas bis auf 44 ppb_{Vol} ab. Die gesamte Alkalikonzentration (NaCl + KCl) hinter der Schüttung wurde nach 50 Stunden auf einem Gesamtwert unterhalb des Schwellenwertes (100 ppb_{Vol}) reduziert. Die gemessenen NaCl-Konzentrationen hinter der „Kao10“-Schüttung waren beim Vorhandensein von NaCl und KCl im Gas leicht geringer als die Konzentrationen des ausschließlich mit NaCl beladen Gases. Im Laufe der Sorption erreichten die NaCl-Konzentrationen in beiden Versuchen in etwa die gleichen Werte.

Bei Erreichen der niedrigsten Alkalikonzentration im Heißgas hinter der „Kao10“-Schüttung (34 ppb_{Vol} NaCl und 38 ppb_{Vol} KCl) wurde die Wasserzufuhr unterbrochen und zwei Massenspektren des trockenen Gases mit dem HDMS aufgenommen. Wie es in Abbildung 89 zu erkennen ist, nahm bei der Sorption mit trockenem Gas die Alkalikonzentration hinter der Schüttung wieder zu. Die NaCl-Konzentration wurde auf 87 ppb_{Vol} und die KCl-Konzentration auf 42 ppb_{Vol} gesteigert. Bei der zweiten Messung (nach 170 Stunden Versuchsdauer) stieg die Natriumchloridkonzentration im Gas weiter bis auf 116 ppb_{Vol}. Die KCl-Konzentration wies relativ konstante Werte auf und stieg lediglich bis auf 44 ppb_{Vol}.

Um ein besseres Verständnis des Sorptionsvorgangs zu bekommen, wurde die Zusammensetzung des trockenen Gases nach der Sorption untersucht. Ein Massenspektrum des trockenen Gases hinter der „Kao10“-Schüttung ist exemplarisch in Abbildung 90 aufgetragen. Die Massen 58 und 60 in der Abbildung sind auf NaCl zurückzuführen. Die Massen 74 und 76 sind direkt dem KCl zuzuordnen. Die Massen 23 und 39 entsprechen den Ionen Na⁺ und K⁺, die durch Fragmentierung von NaCl und KCl entstehen. Das Signal bei Masse 37 wird von Ionen des Chlorisotops ³⁷Cl⁺ verursacht. Die Massen 36 und 38 sind auf HCl zurückzuführen.

Für die Untersuchung des Retentionsvermögens von „Kao10“ wurden HDMS-Messungen ohne Alkaliquellen durchgeführt. Die halbgefüllten Punkte in Abbildung 89 zeigen die Alkalikonzentrationen hinter der „Kao10“-Schüttung nach dem Strömen eines alkalifreien Gases durch die mit Alkalien beladene Schüttung. Alkalikonzentrationen von 33 ppb_{Vol} NaCl und 27 ppb_{Vol} KCl im Gas wurden hinter der Schüttung gemessen. Diese Werte stimmen mit den Alkalikonzentrationen überein, die bei der maximalen Alkalieinbindung gemessen wurden (d.h. 34 ppb_{Vol} NaCl and 38 ppb_{Vol} KCl).

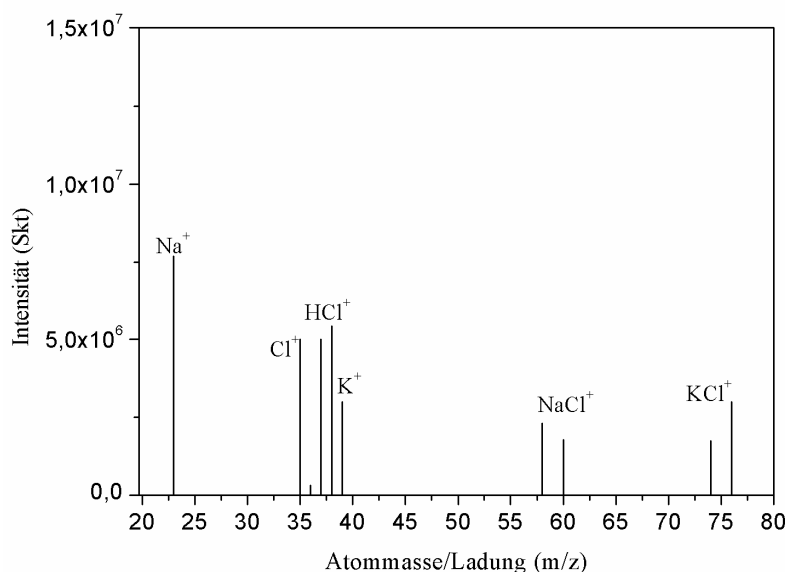


Abbildung 90: Massenspektrum des trockenen Gases bei der simultanen Natrium- und Kaliumsorption

Eisen kann sowohl als Netzwerkwandler (Fe^{3+}) als auch als Netzbildner (Fe^{2+}) auftreten, wodurch der Polymerisationsgrad des aluminosilikatischen Systems beeinflusst werden kann. Über den Einfluss der Wertigkeitsänderung des Eisens auf die Alkalisorption ist aus der Literatur bislang nichts bekannt. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden Sorptionsmessungen bei 1400 °C in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Als Trägergas dienten 4 l/min (i.N) Sauerstoff mit 2 Massen-% Wasser. Unter derartigen Bedingungen liegt Eisenoxid dreiwertig (Fe_2O_3) vor. Als Gettermaterial wurde Bauxit verwendet. Dieser besteht hauptsächlich aus Aluminiumoxid (ca. 77 Massen-%) und enthält hohe Eisenoxidkonzentrationen (ca. 9,5 Massen-%) neben ca. 10 Massen-% SiO_2 (Tabelle 19).

Der Verlauf der simultanen Alkalisorption unter O_2 -Atmosphäre ist in Abbildung 91 wiedergegeben. Dargestellt sind die Alkalikonzentrationen hinter der Bauxit-Schüttung in Abhängigkeit von der Zeit. Zum Vergleich wurden die Natriumkonzentrationen der in He-Atmosphäre durchgeführten Sorptionsmessungen (Abbildung 77) in das Diagramm mit eingezeichnet. Die NaCl-Konzentrationen hinter der Bauxit-Schüttung waren am Anfang der Sorption in Sauerstoff-Atmosphäre niedriger als in Helium (200 ppb_{Vol} NaCl und ca. 110 ppb_{Vol} KCl in O_2 bzw. 570 ppb_{Vol} NaCl in He). Im Laufe des Versuches stiegen die NaCl-Konzentrationen im Heißgas hinter der Bauxitschüttung bei der Sorption in Sauerstoff. Sie waren deutlich höher als die NaCl-Konzentrationen bei der Sorption in Helium. Nach 50 Stunden Versuchsdauer in Sauerstoffatmosphäre erreichten die NaCl-Konzentrationen Werte oberhalb von 500 ppb_{Vol} und die KCl-Konzentrationen Werte oberhalb von 250 ppb_{Vol}. Im

Gegensatz dazu nahmen die NaCl-Konzentrationen bei der Sorption in He-Atmosphäre ab und erreichten Werte unterhalb von 200 ppb_{Vol}.

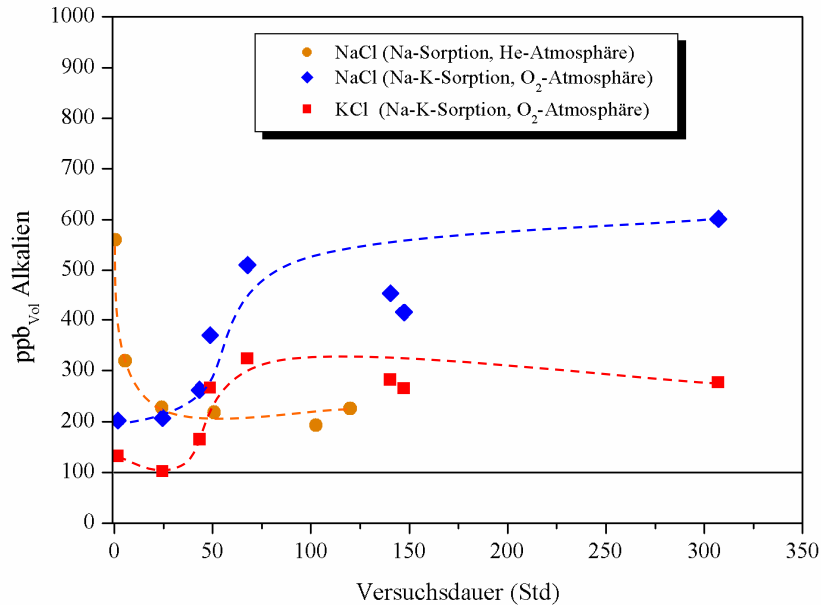


Abbildung 91: NaCl- und KCl-Konzentration hinter der Bauxit-Schüttung in O₂- bzw. He-Atmosphäre bei 1400 °C

Nach dem Sorptionsexperiment wurde das mit Alkalien beladene Gettermaterial mit Hilfe von XRD, ICP-OES und REM analysiert. Im Gegensatz zu den beladenen Schüttungen aus siliziumreichen Sorbentien wiesen die Bauxit-Pellets aus dem Eingangsbereich der Schüttung keine Glasschichten an der Oberfläche auf. Es konnten keine optischen Unterschiede zwischen den Pellets der verschiedenen Schüttungsbereiche aus dem Versuchsausbau festgestellt werden. Die ICP-OES-Analysen zeigen einen Konzentrationsgradienten der Alkalien entlang der „WB“-Schüttung. Laut der chemischen Analyse beträgt die Alkalikonzentration der Schüttungsfraction aus dem Eingangsbereich ca. 0,9 Massen-% Na₂O und ca. 0,6 Massen-% K₂O. Der Rest der Schüttung enthielt Natrium- und Kalium-Konzentrationen mit weniger als 0,5 Massen-%.

Um die Alkalieinbindung in das Bauxit zu verfolgen, wurde die Sorbentfraktion aus dem Eingangsbereich der Schüttung mittels XRD untersucht. Als Hauptphasen wurden Aluminiumoxid in Form von Korund (Al₂O₃), Alumosilikate in Form von Mullit (Al₆Si₂O₁₃) und Eisenoxid in Form von Hämatit (Fe₂O₃) nachgewiesen. Bei der XRD-Analyse des mit Alkalien beladenen Bauxits wurden keine alkalihaltigen kristallinen Phasen gefunden. Darüber hinaus konnten keine Schmelzphasen festgestellt werden. Da der Alkaligehalt in der Schüttung gering war, müsste der Schmelzanteil im Sorbent ebenfalls gering sein. Man kann deshalb davon ausgehen, dass in diesem Fall die Sensibilitätsgrenze des XRD-Geräts

unterschieden wurde und eine Detektion der Glasphasen mit dieser Methode deshalb nicht möglich war.

Abbildung 92a zeigt eine REM-Aufnahme des Querschliffes eines „WB“-Pellets aus dem Ausgangsbereich der Schüttung. Die Elemente-Verteilung in dem Bauxit-Pellet ist in Abbildung 92b wiedergegeben. Das Pellet besteht hauptsächlich aus Aluminium. Die hellen Bereiche in der REM-Aufnahme in Abbildung 92 entsprechen eisenreichen Phasen, die sich über das gesamte Pellet verteilen. Siliziumhaltige Phasen waren nur in kleineren Bereichen des Pellets nachweisbar, wie es in den Element-Verteilungsbildern zu erkennen ist.

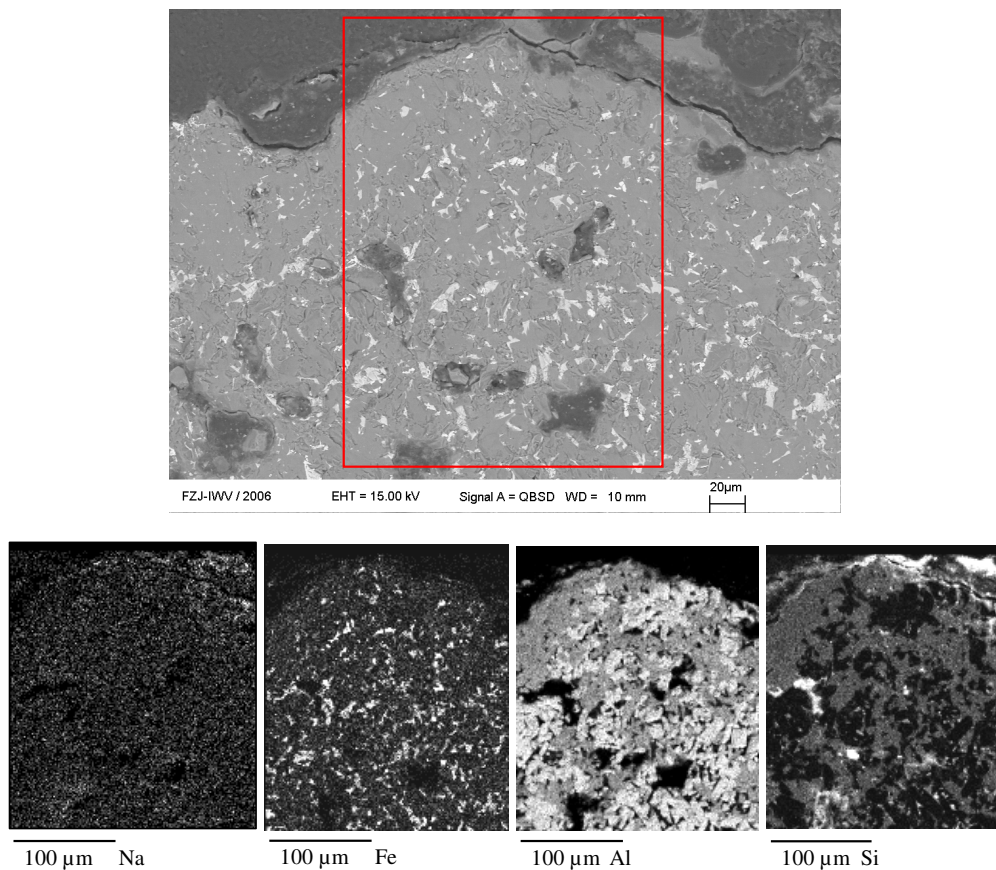


Abbildung 92: Oben: REM-Aufnahme des Querschliffes eines mit Natrium und Kalium beladenen „WB“-Pellets aus dem Ausgangsbereich der Schüttung. Unten: Elementverteilung in dem Pellet.

Natrium konnte nur in den siliziumhaltigen Phasen nachgewiesen werden. Die natriumhaltigen Phasen sind in den hellen Bereichen des Natriumverteilungsbildes zu sehen. Diese Bereiche sind für eine Analyse der Struktur dieser Phasen mittels XRD zu klein. In den

aluminium- und eisenreichen Phasen wurden keine Alkalien nachgewiesen. Kaliumhaltige Phasen konnten in dem Pellet nicht festgestellt werden.

5.2.3.3 Diskussion der Sorptionsexperimente

Der beobachtete Verlauf der Sorptionskurven in den Abbildungen 74 bis 77 lässt sich durch die Art und den Verlauf der Einbindung der Alkalien in alumosilikatische Phasen erklären. Es bilden sich so zunächst lokal alumosilikatische Mischkristalle (z.B. Carneit) oder erste Glasphasen. Diese Natrium enthaltenden Phasen haben einen relativ hohen Natriumgehalt und damit einen hohen Na-Dampfdruck. Demzufolge sind die gemessenen NaCl-Konzentrationen hinter der Schüttung zu Beginn des Sorptionsversuches hoch. Bei Zunahme des Natriumgehalts lösen diese weitere Alumosilikate und bilden so größere alkalihaltige Glas-/Schmelzphasen. Derartige Schmelzen haben geringere Natriumkonzentrationen als die ursprünglichen Phasen und damit einen deutlich niedrigeren Na-Dampfdruck. Im weiteren Verlauf der Sorption konkurrieren zwei Reaktionen. Zum einen erhöht sich der Na-Gehalt in der Glas-/Schmelzphase durch weitere Aufnahme von Natrium in das Sorbent. Zum anderen erniedrigt sich die Na-Konzentration in der Schmelze durch Auflösung weiteren Gettermaterials. Die Geschwindigkeit dieser beiden Reaktionen bestimmt die minimale Na-Konzentration der Glas-/Schmelzphase und damit den niedrigsten Na-Partialdruck bzw. die geringste erreichte NaCl-Konzentration im Gas. Bei den synthetischen Gettern mit 2 - 5 Massen-% MgO, sowie den Rohmaterialien „Kao10“, „RK“, „Kao-SM“, „Ton111“, und „WB8Si“ scheinen sich beide Reaktionen im Gleichgewicht zu befinden, da sich die NaCl-Konzentration im Gas über viele Stunden nicht mehr geändert hat.

Anhand von REM- und EDX-Untersuchungen der mit Alkalien beladenen Sorbentien wurde festgestellt, dass die Sorptionsfähigkeit der Gettermaterialien von ihrer Zusammensetzung stark abhängt. Bei einer Sorptionstemperatur von 1400 °C erfolgt die Alkalieinbindung über die Bildung von Schmelzphasen, wie es in den REM-Aufnahmen von Querschliffen der beladenen Sorbentien zu sehen ist (Abbildungen 80 bis 83). Das sorbierte Natrium ist nur in den Schmelz-/Glasphasen auffindbar. Diese weisen im Wesentlichen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mol-Verhältnisse von 1/3 bis maximal 1/17 auf. In alumosilikatischen Phasen mit einem zu hohen Gehalt an Aluminium- bzw. Siliziumoxid werden kaum Alkalien eingebunden. Diese Ergebnisse stimmen mit den thermodynamischen Untersuchungen von Willenborg [44] überein.

Der Einfluss von Netzwerkwandlern auf die Sorption wurde an synthetischen Sorbentien untersucht. Diese Sorbentien haben ein günstiges Mol-Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ von 1/8, welches das alumosilikatische Netzwerk stabilisiert. Die Sorptionskurven in Abbildung 74 zeigen, dass ein hoher MgO-Gehalt im Getter bereits zu Beginn der Sorption zu geringeren NaCl-Konzentrationen im Gas hinter der Schüttung führt. Auch das Retentionsvermögen der magnesiumhaltigen Sorbentien ist größer und der Alkaligehalt im Gas bleibt über eine längere Zeit unterhalb des Schwellenwerts. Diese Ergebnisse beweisen, dass ein ausreichender Gehalt an Netzwerkwandler im Sorbent die Bildung von Schmelzphasen bereits bei niedrigen Alkaligehalten im Material fördert. Dadurch bleibt die lokale Alkalikonzentration im Sorbent

niedrig und somit können niedrige Alkalikonzentrationen im Gas bereits zu Beginn des Sorptionsvorgangs erreicht werden. Netzwerkwandler bewirken die Abnahme der Viskosität des alumosilikatischen Systems. Dies fördert das Schmelzwachstum während der Alkalisorption und führt zu niedrigen Alkalikonzentrationen in der Schmelze, was wie bereits oben erklärt auch zu niedrigen Alkalikonzentrationen im Gas führt. Die Abnahme der Natriumkonzentration in der Schmelzphase bei zunehmendem Mg-Gehalt ist in den Abbildungen 80 bis 82 zu sehen. Magnesiumhaltige Sorbentien (Abbildung 81 und 82) weisen Schmelzphasen mit geringeren Na-Konzentrationen als Sorbentien ohne Netzwerkwandler (z.B. Al₈Si in Abbildung 80) auf. Dies erklärt die gute Sorptionsfähigkeit der Sorbentien mit ausreichendem Gehalt an Netzwerkwandlern.

Die Sorptionsversuche mit technischen Sorbentien (Abbildungen 75 bis 77) zeigen die guten Sorptionseigenschaften der Rohmaterialien. Die Kaoline „Kao10“, „RK“ und „Kao-SM“, die Tonerde „Ton111“ und das mit Silizium angereicherte Bauxit „WB8Si“ weisen die beste Einbindungsfähigkeit für Natrium auf. Diese Sorbentien reduzieren über mehrere Stunden die NaCl-Konzentration hinter der Schüttung auf weniger als 100 ppb_{vol}. Im Falle von „Kao10“ und „WB8Si“ können sogar Gasreinheiten von ca. 20 ppb_{vol} NaCl erreicht werden. Diese Rohalumosilikate enthalten ausreichende Mengen an Netzwerkwandlern wie Magnesium-, Kalium- und zweiwertiges Eisenoxid (Fe²⁺), die das Aufschmelzen des Getters fördern. Damit wird die Einbindungsfähigkeit des Getters verbessert und eine größere Menge an Alkalien kann eingebunden werden. Demzufolge bleibt die Alkalikonzentration im Gas über eine längere Zeit unterhalb des Schwellenwerts (100 ppb_{vol}). Die Sorbentien weisen auch ein günstiges Al₂O₃/SiO₂ Mol-Verhältnis von 1/8 für „RK“, 1/5 für „Kao10“, 1/3 für „Kao-SM“, 1/6 für „Ton111“ und 1/8 für „WB8Si“ auf. Im Falle des Kaolins „SS“, welches ein zu niedriges Al₂O₃/SiO₂ Mol-Verhältnis von 1/47 aufweist, ist das Einbindungsvermögen sehr schlecht. Der zu hohe Gehalt an Netzbildnern in diesem Material erhöht den Polymerisierungsgrad des Systems und verhindert die Schmelzbildung bei der Natriumsorption.

Aus den Ergebnissen der Sorption kann die Zusammensetzung eines geeigneten Sorbents ermittelt werden. Dieses soll genügend Netzwerkwandler und Netzbildner enthalten. Netzwerkwandler (wie MgO, Na₂O, K₂O usw.) reduzieren den Polymerisationsgrad des alumosilikatischen Systems. Auf diese Weise fördern sie die Bildung einer Schmelze, die eine niedrige lokale Natriumkonzentration im Sorbent und dadurch geringe Natriumkonzentrationen im Gas ermöglichen. Andererseits führt eine starke Depolymerisierung des alumosilikatischen Netzwerkes (d.h. sehr niedrige Viskosität) zu hohen Na₂O-Aktivitäten in der Schmelze. Folglich soll die Einbindungsfähigkeit eines Getters durch die Wirkung von Netzwerkwandlern zunehmen, während die Aufnahmekapazität des Getters abnimmt. Netzbildner wie SiO₂, TiO₂ und Aluminiumoxid (wenn seine Ladung durch ein Kation kompensiert ist) fördern die chemische Einbindung des Natriums in die Sorbentien. Andererseits erhöhen Netzbildner die Viskosität des Systems und damit die lokalen Natriumkonzentrationen. Aus diesem Grund sollen die geeigneten Sorbentien genügend hohe Gehalte an Netzwerkwandlern und Netzbildnern, die sich gegenseitig kompensieren, aufweisen. Eine ausreichende Menge an Netzwerkwandlern soll die Schmelzbildung bereits bei geringen Alkalikonzentrationen im Sorbent fördern. Damit kann die Einbindungsfähigkeit

des Sorbents verbessert werden. Andererseits soll ein ausreichender Netzwerkbildnergehalt im Sorbent das aluminosilikatische Netzwerk stabilisieren. Auf diese Weise wird die starke Depolymerisierung des Systems bei hohen Alkalikonzentrationen im Sorbent verhindert und somit die Aufnahmekapazität des Getters erhöht.

Laut der Charakterisierung der mit Natrium beladenen Schüttungen mittels ICP-OES (Tabelle 20), wurde das Natrium hauptsächlich in der Schüttungsfraction am Gaseinlass eingebunden. Diese Fraction entsprach ca. 20 % der Schüttung und wies Natriumkonzentrationen zwischen 6 - 10 Massen-% Na_2O auf. Die restliche Schüttungsfraction (ca. 80 %) hatte für alle Gettermaterialien Natriumkonzentrationen unterhalb von 0,5 Massen-%. Dies bedeutet, dass die Verweilzeit des Gases von 0,36 s im Getter nicht ausreichend für die Alkalieinbindung ist. Aus diesem Grund sollte eine Verlängerung der Schüttung oder eine Erhöhung der Verweilzeit des Gases zu einer weiteren Erniedrigung der Alkalikonzentration im Gas hinter der Schüttung führen.

Bei sehr kurzen Schüttungen, oder wenn die Eingangsfraktion der Schüttung mit Alkalien gesättigt wird, kann am Ende der Schüttung kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gas und Getter erreicht werden. Unter derartigen Bedingungen wird die Gasreinheit von kinetischen Effekten bestimmt und die Alkalikonzentration im Gas hinter der Schüttung hängt von der Konzentration vor der Schüttung ab. Die Lebensdauer der Schüttungen im Kraftwerk wird gegenüber den Laborversuchen länger sein, da die bei der DKSF gemessenen Alkalikonzentrationen vor der Alkalireinigungseinheit mit Werten von ca. $5 \text{ mg/m}^3 \text{ Na} + \text{K}$ (i.N.) niedriger sind als die in den Experimenten mit $8 \text{ ppm}_{\text{vol}} \text{ NaCl}$ (ca. $8,2 \text{ mg/m}^3 \text{ Na}$, i.N.).

Die Sorptionskurven in Abbildung 84 zeigen die guten Sorptionseigenschaften für KCl von „Al8Si5Mg“. Dieses Sorbent reduzierte die KCl-Konzentration hinter der Schüttung auf weniger als $80 \text{ ppb}_{\text{vol}}$ bereits zu Beginn des Sorptionsvorgangs. Im Gegensatz dazu war die Einbindungsfähigkeit von „Al8Si5Mg“ für Natrium nicht ausreichend. Die NaCl-Konzentration wurde von $8 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ vor der „Al8Si5Mg“-Schüttung auf Werte im ppb-Bereich hinter der Schüttung reduziert. Jedoch Gasreinheiten unterhalb von $100 \text{ ppb}_{\text{vol}} \text{ NaCl}$ konnten mit dem Getter nicht erreicht werden. Dieses Verhalten wurde allerdings auch bei den Versuchen ausschließlich mit NaCl als Alkaliquelle beobachtet.

Zu Beginn des Sorptionsvorgangs scheint die Natriumeinbindung bei der natrium- und kaliumhaltigen Atmosphäre langsamer zu verlaufen als bei der lediglich mit Natrium beladenen Atmosphäre. Die Anfangskonzentrationen von NaCl waren bei Anwesenheit von NaCl und KCl im Gas höher als ohne KCl. Im Laufe der Versuche wird das Natrium etwa gleich schnell eingebunden. Die maximalen Natriumreinheiten im Gas hinter der Schüttung sind in beiden Fällen vergleichbar ($120 \text{ ppm}_{\text{vol}} \text{ NaCl}$ für die simultane Sorption von Na und K und $90 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ für die Natriumsorption, d.h. ohne KCl im Gas).

Die REM- und Element-Mapping Analysen eines mit beiden Alkalien beladenen „Al8Si5Mg“-Pellets in Abbildung 85 zeigen die gleichmäßige Verteilung von Natrium und Kalium im Sorbenten. Auch im Falle der simultanen Alkalisorption wurden die eingebundenen Alkalien nur in der Schmelzphase nachgewiesen. Die alkalihaltigen Schmelzen weisen aufgrund des ausreichend Gehalts an MgO in „Al8Si5Mg“ mittlere Alkalikonzentrationen von ca. 4 Massen-% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) auf. Unter Berücksichtigung des

größeren Molekulargewichts vom Kalium kann festgestellt werden, dass mehr Natrium als Kalium eingebunden wurde (ca. 1 At-% Na + 0,8 At-% K). Das bedeutet, dass die Menge von eingebundenen Alkalien vom Schmelzeanteil im Sorbent und von der Größe der Alkalimoleküle abhängt.

Die Schmelzphasen, die bei der simultanen Alkalisorption nachgewiesen wurden, sind mit denen der reinen Natriumsorption (ohne KCl) in Abbildung 82a vergleichbar. Obwohl die Alkalikonzentration vor der Schüttung bei der simultanen Alkalisorption (13 ppm_{vol} NaCl + KCl) höher lag als bei der reinen Natriumsorption (8 ppm_{vol} NaCl), bildete sich in beiden Fällen eine Schmelze mit mittleren Alkalikonzentrationen (4 Massen-% Na₂O + K₂O bzw. 3,5 – 6 Massen-% Na₂O).

Die Schmelzphasen in „Al8Si5Mg“ wiesen bei der simultanen Alkalisorption deutlich geringere Alkalikonzentrationen (NaCl + KCl) auf als die in den Sorbentien ohne und mit geringen Mengen an MgO bei der reinen Natriumsorption (siehe Abbildungen 80 und 81). Daraus kann gefolgert werden, dass die Alkalikonzentration in der Schmelze zum einen von der Schmelzwachstumsrate, die vom Netzwerkwandlergehalt im Sorbent beeinflusst wird, und zum anderen von der Kinetik der Einbindungsreaktion bestimmt wird.

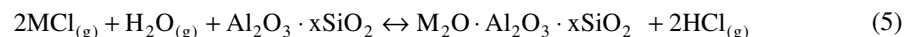
Da die Alkalikonzentration im Gas von der Alkalikonzentration in der Schmelze abhängt, sind die mittleren Alkalikonzentrationen der Schmelze bei der simultanen Natrium- und Kaliumsorption der Grund für die relativ niedrigen NaCl- und KCl-Konzentrationen hinter der „Al8Si5Mg“-Schüttung. Obwohl die vorgegebenen Alkalikonzentrationen im Gas bei der gleichzeitigen Alkalisorption (13 ppm_{vol} NaCl + KCl) höher waren als bei der reinen Na-Sorption (8 ppm_{vol} NaCl), waren die NaCl-Konzentrationen hinter der „Al8Si5Mg“-Schüttung (Abbildung 84) deutlich geringer als hinter den Schüttungen aus Sorbentien ohne und mit geringen Mengen an MgO (d.h. Al8Si, Al8Si2Mg und Al8Si3Mg in Abbildung 74).

Zusammengefasst kann aus den Sorptionsergebnissen für „Al8Si5Mg“ abgeleitet werden, dass die Alkalikonzentration in der Schmelze die Alkalikonzentration im Gas bestimmt. Darüber hinaus kann der Einfluss von Netzwerkwandlern auf die Alkalikonzentration in der Schmelze nachgewiesen werden. Mit diesen Ergebnissen können allerdings keine klaren Aussagen über eine bevorzugte Einbindung von Natrium oder Kalium bei der simultanen Na-K-Sorption gemacht werden.

Im Falle der simultanen Natrium- und Kaliumsorption in „Ton111“ und „Kao10“ (Abbildungen 86 und 89) wurden die einzelnen NaCl- und KCl-Konzentrationen auf weniger als 100 ppb_{vol} reduziert. Mit diesen Sorbentien können die Anforderungen der Turbinenhersteller in Bezug auf die maximalen Alkalikonzentrationen vor der Gasturbine erfüllt werden. Die gesamte Alkalikonzentration im Gas hinter der „Kao10“-Schüttung war nach 50 Stunden Versuchsdauer unterhalb des Schwellenwerts. „Ton111“ reduzierte bereits zu Beginn der Sorption die gesamte Alkalikonzentration auf Werte < 100ppb_{vol}. Dies bedeutet, dass die Alkalieinbindung in „Ton111“ schneller als in „Kao-10“ verläuft. Im Laufe des Sorptionsvorgangs werden die NaCl-Konzentrationen hinter der „Kao10“-Schüttung zu geringeren Werten reduziert als hinter der „Ton111“-Schüttung (auch im Falle der Sorption ohne KCl im Gas). Dies deutet darauf hin, dass „Kao10“ ein höheres

Alkalieinbindungsvermögen als „Ton111“ aufweist. Diese Effekte sind auf den Gehalt und die Art von Netzwerkwandlern im Sorbent zurückzuführen. Das frische „Ton111“ enthält viel Kalium, welches ein starker Netzwerkwandler ist. Aus diesem Grund bilden sich bei der Wärmebehandlung des unbeladenen „Ton111“ Schmelzphasen (Tabelle 19), wodurch die lokalen Konzentrationen der eingebundenen Alkalien im Sorbent niedrig bleiben. Dementsprechend sind die Alkalikonzentrationen hinter der „Ton111“-Schüttung zu Beginn des Sorptionsversuches gering. Im Gegensatz dazu bilden sich in „Kao10“ aufgrund der Zusammensetzung des Materials keine Glasphasen bei der Wärmebehandlung. Dieser Sorbent enthält „schwächere“ Netzwerkwandler wie Magnesium- und zweiwertiges Eisenoxid, die zu einer geringeren Depolymerisation des Systems führen. Somit sind die lokalen Alkalikonzentrationen zu Beginn der Sorption und dementsprechend die Alkalikonzentrationen im Gas, höher als bei der Sorption mit „Ton111“. Andererseits reduziert im Falle von „Ton111“ die durch die Sorption zunehmende Alkalikonzentration im Sorbent weiter den Polymerisationsgrad des Systems und die Alkaliaktivität in der Schmelze steigt an. Demzufolge nimmt der Partialdruck der Alkalien über der Schmelzphase zu, was auch eine Zunahme der Alkalikonzentration in der Gasphase bewirkt. Aus diesem Grund ist das Sorptionsvermögen von „Ton111“ geringer als das von „Kao10“.

Die Mechanismen der Sorption einer gasförmigen Spezies in einem festen Sorbent lassen sich chemischen und physikalischen Vorgängen zuordnen. Bei der Physisorption wird das gesamte Alkalichlorid-Molekül mit Hilfe von Van-der-Waals Kräften an der Oberfläche des Sorbents gebunden. Die Struktur des Alumosilikats bleibt dadurch unverändert [46]. Im Falle der Chemisorption findet in Gegenwart von Wasser eine chemische Reaktion zwischen Alkalien und Alumosilikaten statt, gemäß Gleichung 4 [42, 47, 48, 49, 50].



Hierbei ist M Natrium oder Kalium. Im ersten Schritt werden die Si-O-Si-Bindungen hydrolysiert und unter Freisetzung von HCl wird der Wasserstoff durch Natrium aus NaCl substituiert. Die Natriumkationen belegen die Zwischenstellen des alumosilikatischen Gitters und bewirken dadurch den Ladungsausgleich vom dreiwertigen Aluminium in tetraedrischer Umgebung.

Laut Literaturangaben [18, 19, 20, 43, 45, 48, 49] hängen bei Sorptionstemperaturen unterhalb von 1200 °C die Sorptionsmechanismen (Physi- oder Chemisorption) von der Zusammensetzung des Sorbents ab. Bei siliziumoxidreichen Gettermaterialien werden die Alkalien durch Chemisorption eingebunden. Bei aluminiumoxidreichen Sorbentien findet Physisorption statt. Die Daten aus den Literaturangaben sind jedoch auf die Alkalisorption bei 1400 °C nicht übertragbar. Besonders bei Hochtemperaturanwendungen, wie sie im Fall der DKSF vorkommen, spielen die Mechanismen der Sorption eine wichtige Rolle für die Alkaliretention. Die Alkalieinbindung durch Chemisorption ist bei hohen Temperaturen vorteilhaft, da die Alkalien in das alumosilikatische Netzwerk des Sorbents fest eingebunden werden. Dadurch bilden sich alkalihaltige Phasen und die Alkalikonzentration in der Gasphase entspricht dem Partialdruck der eingebundenen Alkalien über diesen Phasen. Somit bleibt die Alkalikonzentration im Gas gering. Bei der Physisorption dagegen werden bei

hohen Temperaturen die sorbierten Alkalien aufgrund der schwachen Einbindungskräfte zwischen Alkalien und Sorbentien rasch wieder freigesetzt.

Für die Sorptionsuntersuchungen unter DKSF-Bedingungen wurden die mit Alkalien beladenen Gettermaterialien mittels REM- und XRD-Analyse charakterisiert. Anhand der Charakterisierung wurde festgestellt, dass bei den Alumosilikaten mit einem Mol-Verhältnis von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 1$ die Alkalieinbindung über die Bildung einer Schmelzphase stattfindet. Im Gegensatz dazu konnte beim Bauxit, welches ein Mol-Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > 1$ aufweist, keine alkalihaltige Schmelze nachgewiesen werden.

Weitere Analysen zur Untersuchung der Sorptionsmechanismen bei 1400 °C wurden mittels HDMS mit Kaolin „SS“ und Bauxit „WB“ durchgeführt. Der Kaolin „SS“ weist ein Mol-Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ von 1/47 auf. Das Bauxit „WB“ besteht hauptsächlich aus Aluminiumoxid (70 Massen-%). In Abbildung 93 sind die Massenspektren des Gases hinter der „SS“- bzw. der „WB“-Schüttung wiedergegeben. Anhand der Massenspektren kann die Zusammensetzung des Gases hinter den Schüttungen festgestellt werden und dadurch der Einfluss der Zusammensetzung des Getters auf die Sorption. In den Spektren sind die Intensitäten von Ionen und Fragmenten des im Gas hinter den Schüttungen enthaltenen Natriumchlorids dargestellt. Das Ion HCl^+ (Massen 36 und 38) entsteht aus der Ionisierung von HCl . Die Ionen Na^+ (Masse 23) und Cl^+ (Massen 35 und 37) bilden sich durch die Fragmentierung von NaCl^+ und HCl^+ . Die hohen Intensitäten des HCl Signals in beiden Spektren weisen darauf hin, dass kein Chlor bei der Sorption in die Getter eingebunden wurde. Dieses Ergebnis wurde mit Hilfe von ICP-OES Analysen der mit Alkalien beladenen Sorbentien untermauert. Die Zusammensetzungsanalyse der Sorbentien ergab Chlor-Konzentrationen geringer als 0,1 Massen-% und Natrium-Konzentrationen von ca. 1 Massen-%. Dies bedeutet, dass sowohl für das siliziumreiche Kaolin als auch für das aluminiumreiche Bauxit die Alkalisorption gemäß Gleichung 2 statt fand. Das Natrium wurde eingebunden und die Chlor-Atome des Natriumchlorids reagierten mit dem im Gas vorhandenen Wasser zu HCl . Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass bei der Alkalieinbindung bei 1400 °C die Chemisorption unabhängig von der Zusammensetzung des Getters überwiegt.

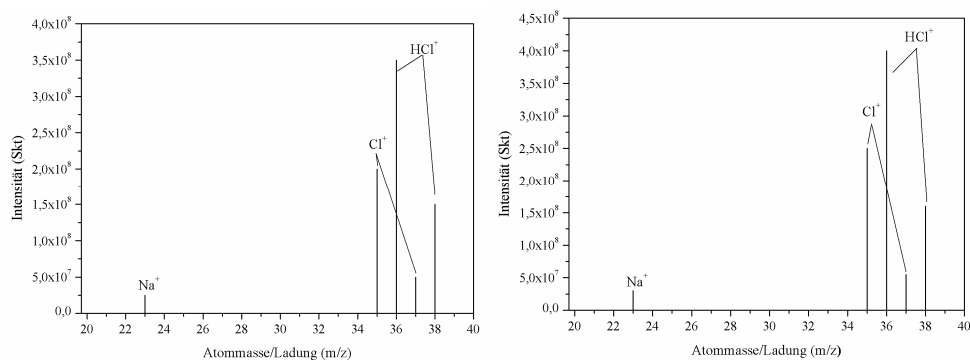


Abbildung 93: Massenspektren des mit Natriumchlorid beladenen Gases, a: hinter einer Schüttung aus Kaolin „SS“, b: hinter einer Schüttung aus dem Bauxit „WB“.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Wasser eine bedeutende Rolle bei der Chemisorption spielt. Zum einen lockert das Wasser das aluminosilikatische Netzwerk auf so dass die Einbindung von großen Kationen (wie Na^+ und K^+) in den Zwischenräumen des Netzwerkes vereinfacht wird [48, 50, 51]. Zum anderen reagiert das Wasser mit dem in den NaCl-Molekülen vorhandenen Chlor zu gasförmigem HCl. Die Einbindungsreaktion der Alkalien in Aluminosilikate findet laut Gleichung 4 in Gegenwart von Wasserdampf statt. Die Autoren berichten über eine Erhöhung der Einbindungsfähigkeit von aluminosilikatischen Sorbentien mit zunehmendem Wassergehalt im Gas. Die Kinetik der Einbindungsreaktion wird für Sorptionstemperaturen unterhalb von 1000 °C durch die Anwesenheit vom Wasserdampf deutlich erhöht. Für die Natriumsorption in Emathlit stellten Bachovchin et al. [51] fest, dass Wasser eine wichtige Rolle in der Bildung einer Na_2SiO_5 -Schmelzschicht an der Oberfläche des Sorbents spielt. Sie fanden heraus, dass die Bildung von Na_2SiO_5 -Schmelzschichten die Alkalieinbindung in Emathlit ermöglicht.

Der Effekt von Wasserdampf auf die Alkalisorption unter DKSF-Bedingungen wurde mit Kaolin „Kao10“ untersucht. Die Alkalikonzentrationen hinter der „Kao10“-Schüttung beim Zuführen von trockenem Gas sind in Abbildung 89 wiedergegeben. Diese Konzentrationen wurden für die simultane Natrium- und Kaliumsorptions nach Erreichen der maximalen Alkaligasreinheiten mit dem HDMS aufgenommen. Die Ergebnisse des Versuchs zeigen den starken Einfluss des Wasserdampfs auf die Natriumsorption. Beim Zuführen von trockenem Gas in den Durchflussreaktor nahm die NaCl-Konzentration um 53 ppb_{Vol} zu. Nach 17 Stunden nahm die NaCl-Konzentration um weiteren 29 ppb_{Vol} zu (auf eine NaCl-Konzentration im Gas hinter der Schüttung von insgesamt 116 ppb_{Vol} nach 170 Stunden des Versuches). Der beobachtete Einfluss des Wassergehaltes auf die Kaliumsorptions war geringer. Bei der Sorption mit trockenem Gas nahm die KCl-Konzentration hinter der „Kao10“-Schüttung lediglich um 6 ppb_{Vol} zu. Das Zuführen von trockenem Gas verschlechterte zwar die Einbindungsfähigkeit des Getters, eine vollständige Hemmung der Sorption wurde allerdings nicht nachgewiesen. Die Alkalikonzentrationen hinter der „Kao10“-Schüttung waren ohne Anwesenheit von Wasserdampf deutlich geringer als die Alkalikonzentrationen vor der Schüttung. Die HDMS-Analyse der Zusammensetzung des mit Alkalien beladenen Gases hinter der Schüttung (Abbildung 90) zeigt den HCl-Gehalt des Gases. Daraus kann man ableiten, dass die Alkalieinbindung von Wasserrückständen im Gas (Luftfeuchtigkeit, Wasserspuren in He usw.) bestimmt wurde. Da aber das Wasser für die simultane Natrium- und Kaliumeinbindung nicht ausreichend war, liefen beide Reaktionen in Konkurrenz zueinander. Der Wassergehalt im Gas hatte einen geringeren Effekt auf die Kaliumsorptions. Im Gegensatz dazu zeigte die Natriumsorption eine starke Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt. Daraus kann man schließen, dass die Einbindung von Kalium bevorzugt wurde. Insgesamt kann festgestellt werden, dass bei nicht ausreichendem Wassergehalt im Gas die Natrium- und Kaliumsorptions konkurrierend verlaufen, wobei die Kaliumsorptions bevorzugt wird. Wenn das Gas genügend Wasserdampf enthält, finden beide Einbindungsreaktionen gleichberechtigt statt.

Das Retentionsvermögen für eingebundene Alkalien ist neben den Einbindungseigenschaften ein wichtiger Hinweis auf die Einsatzfähigkeit eines Materials im späteren Kraftwerksbetrieb. Im Kraftwerksbetrieb ist die Freisetzung der sorbierten Alkalien in das Heißgas unerwünscht. Aus diesem Grund ist die Ermittlung der Rückhaltfähigkeit eines Getters für eingebundene Alkalien ein wichtiger Aspekt in der Untersuchung von geeigneten Gettermaterialien. Anhand der Untersuchungen zur Alkalisorption wurde festgestellt, dass die Alkalien chemisch in einer Schmelze in den alumosilikatischen Sorbentien eingebunden werden. Da über die Chemisorption die Alkalien in den Sorbentien fest gebunden werden, müssen die entsprechenden Sorbentien ein gutes Retentionsvermögen aufweisen. Die Rückhaltfähigkeit der mit Alkalien beladenen Schmelze wurde für „Kao10“ für die simultane Natrium- und Kaliumsorptions untersucht. Die Alkalichloridkonzentrationen im Gas hinter der „Kao10“-Schüttung nach Entfernung der Alkaliquellen aus dem Durchflussofen sind in Abbildung 89 angegeben. Obwohl keine Alkalien im Gas vor der Schüttung vorhanden waren, wurden hinter der Schüttung 33 ppb_{vol} NaCl und 27 ppb_{vol} KCl gemessen. Diese Konzentrationen liegen leicht unterhalb der niedrigsten Alkaligehalte im Gas, die bei der simultanen Alkalisorption gemessen wurden (34 ppb_{vol} NaCl und 38 ppb_{vol} KCl). Dies ist zu erwarten, da wie es in dieser Arbeit nachgewiesen wurde, findet bei hohen Sorptionstemperaturen (z.B. 1400 °C) die Alkalieinbindung über die Bildung einer Schmelze statt. Dementsprechend hängt die Alkalikonzentration im Gas vom Partialdruck der Alkalien über die Schmelzphase, welcher von den Alkaliaktivitäten in der Schmelze bestimmt wird, ab.

5.2.4 Abschätzung des Sorptionsmittelbedarfs

Die Ergebnisse der Alkalisorptionsversuche zeigen, dass mit Hilfe von alumosilikatischen Schüttungen die Alkalikonzentration im Heißgas auf Werte unterhalb von 100 ppb_{vol} (bei Drücken von 1 bar) reduziert werden kann. Auf diese Weise können die Anforderungen der Turbinenhersteller erfüllt werden. Die Alkalikonzentration im Gas hinter der Schüttung hängt von den Alkaliaktivitäten in der bei der Sorption gebildeten Schmelzphase ab. Die Zunahme der Alkaliaktivitäten in der Schmelze, d.h. bei zu hohen Alkalikonzentrationen der Schmelzphase, bewirkt eine Zunahme der Alkalikonzentration im Heißgas. Aus diesem Grund müssen die mit Alkalien gesättigten Sorbentien regelmäßig gegen frisches Gettermaterial ausgetauscht werden. Der Austrag des beladenen Sorbents kann im Falle des so genannten Abtropfgetters schmelzflüssig erfolgen. Durch Einbindung der Alkalien entsteht eine Schmelzphase, deren Viskosität so niedrig ist, dass sie vom Sorbent abtropft. Dadurch bleibt die Alkalikonzentration an der Sorbentoberfläche relativ gering und es können leicht weitere Alkalien eingebunden werden.

Für die Abschätzung des Sorptionsmittelsbedarfs eines DKSF-Kraftwerkes wurden thermodynamische Berechnungen mit der Software FactSage 5.4 durchgeführt. Die Berechnungen wurden für ein 500 MW DKSF-Kraftwerk mit einem Wirkungsgrad von 55 % durchgeführt. Der Brenngasvolumenstrom im Kraftwerk wurde für die Verbrennung einer typischen Steinkohle mit einem Heizwert von 31850 kJ/kg anhand des Reaktormodells in Abbildung 94 berechnet.

Bei einer Luftzahl (λ) von 1,5 in der Brennkammer wurde ein Volumenstrom des Heißgases von $136,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($p = 16 \text{ bar}$, $T = 1600 \text{ °C}$) abgeschätzt. Messungen aus der DKSF-Pilotanlage in Dorsten zufolge betragen die Alkalikonzentrationen im Heißgas vor der Alkalireinigungseinheit ca. 5 Na+K mg/m^3 (i.N). Daraus ergibt sich ein Alkalimassenstrom vor der Alkalireinigungseinheit von ca. 7 Kg/h . Die Sorptionsversuche in dieser Arbeit haben gezeigt, dass die Sorbentien eine Maximalbeladung von 10 Massen-% aufweisen. Folglich wurde ein Sorbentbedarf von ca. 63 Kg/h berechnet. Durch Einsetzen von elektrischen Feldern in der Brennkammer der DKSF-Pilotanlage wurde die Einbindungsfähigkeit der Schlacke für Alkalien erhöht. Daraus folgend konnte der Alkaligehalt im Brenngas auf ca. $0,2 \text{ Na+K mg/m}^3$ (i.N) reduziert werden. Dies ergibt einen Sorbentienverbrauch von $2,5 \text{ Kg/h}$.

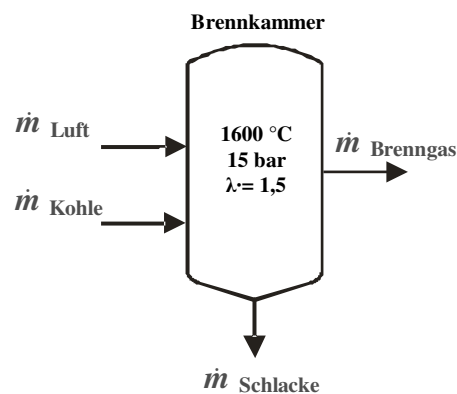


Abbildung 94: Reaktormodell für die Berechnung des Brenngasvolumenstroms bei der Verbrennung einer typischen Steinkohle in einem DKSF-Kraftwerk.

5.2.5 Abschätzung des Risikos für Hochtemperaturkorrosion in der DKSF

Die thermodynamischen Stabilitäten von Sulfaten und anderen Spezies in der Gasturbine einer DKSF-Anlage wurden anhand eines Reaktormodells mit dem Programm FactSage 5.4 und der FACT Datenbank berechnet. Die verwendeten Parameter sind in Abbildung 95 angegeben. Der Taupunkt von Natriumsulfat wurde zum Vergleich auch für eine mit leichtem Heizöl (HEL) (0,2 % Schwefel und 0,5 ppm Natrium) betriebene Gasturbine berechnet. Da es zahlreiche Information über das Risiko von Hochtemperaturkorrosion in derartigen Turbinen gibt, dienen sie als Referenz für die Abschätzung des Risikos für Hochtemperaturkorrosion in DKSF-Gasturbinen. Somit kann das abgeschätzte Korrosionsrisiko mit gut bekannten Korrosionsdaten verglichen werden, obwohl eine Auswertung der exakten Werte mit den zur Verfügung stehenden thermodynamischen Daten nicht möglich ist. Darüber hinaus wurden die ermittelten Taupunkte mit dem Temperatur/Druck Profil einer typischen unter Volllast betriebenen Gasturbine verglichen, um die Betriebsbedingungen zu finden, unter denen Hochtemperaturkorrosion auftritt. Kinetische Aspekte, Teillast-Betrieb, Ein- und Ausschaltvorgänge der Turbine sowie Turbinenteile, die nicht die mittlere Temperatur haben, wurden nicht berücksichtigt.

Für die Abschätzung des Risikos für Hochtemperaturkorrosion wurde ein Drei-Stufen Reaktormodell, bestehend aus „Brennkammer“, „Heißgasreinigung“ und „Gasturbine“ verwendet. Ein Schema des Reaktormodells ist in Abbildung 95 dargestellt.

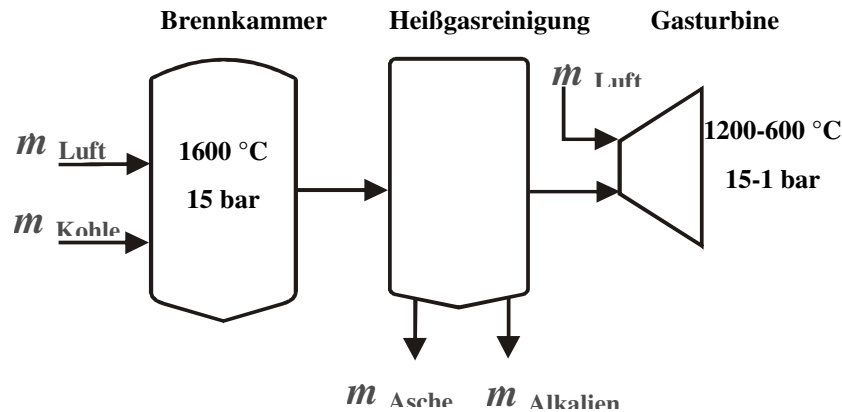


Abbildung 95: Reaktormodell, das für die thermodynamischen Berechnungen zur Hochtemperaturkorrosion verwendet wurde.

Die Stabilität von Sulfaten und anderen Spezies in der Gasturbine wurde für die Verfeuerung einer typischen Steinkohle (79 % C, 5 % H, 2% H₂O, 7 % O₂, 1 % S, 6 % Asche, 0,1 % Cl) mit FactSage berechnet. Das thermodynamische Gleichgewicht wurde für jeden Reaktor auf Grundlage der in Abbildung 95 gezeigten Parameter berechnet.

In den experimentellen Untersuchungen zur Alkalisorption in Alumosilikate wurde die NaCl-Konzentration im Heißgas hinter Sorbentienschüttungen aus „Kao10“ und „WB8Si“ bis auf Werte < 30 ppb_{vol} reduziert, was einem Alkalienpartialdruck von $24 \cdot 10^{-9}$ bar (bei DKSF-Bedingungen von 16 bar) entspricht. Dieser Wert wurde für den Alkalipartialdruck hinter der „Heißgasreinigung“-Stufe angenommen. Die thermodynamischen Stabilitäten der Sulfate ergeben sich aus der Gleichgewichtsberechnung für die Gasturbine.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen sind in Abbildung 96 gezeigt. Die berechneten Taupunkte von Na₂SO₄ in einer DKSF-Turbine liegen ca. 200 °C niedriger (zwischen 650 °C bei 1 bar und 720 °C bei 16 bar) als die in einer mit leichtem Heizöl betriebenen Gasturbine (zwischen 850 °C bei 1 bar und 920 °C bei 16 bar). Der Taupunkt von K₃Na(SO₄)₂, die thermodynamisch stabilste Kaliumsulfatverbindung, liegt ca. 20 °C darunter (zwischen 630 °C bei 1 bar und 700 °C bei 16 bar). Die markierte Fläche entspricht dem Bereich, wo oberhalb der eutektischen Temperatur des Na₂SO₄-NiSO₄ Eutektikums von 671 °C, so wohl NiSO₄ als auch Alkalisulfate stabil sind. In diesem Bereich kann Hochtemperaturkorrosion des Typs II auftreten. Jedoch werden die Turbinenschaufeln oberhalb dieser Temperaturen betrieben. Aus diesem Grund sollte keine Hochtemperaturkorrosion des Typs II auftreten. Da die berechneten Taupunkte der Sulfate deutlich unterhalb der Schmelztemperatur von Na₂SO₄ liegen, sollten in der Regel keine

Sulfate an den Turbinenschaufeln als Schmelze kondensieren. Daher sollte keine Hochtemperaturkorrosion des Typs I auftreten.

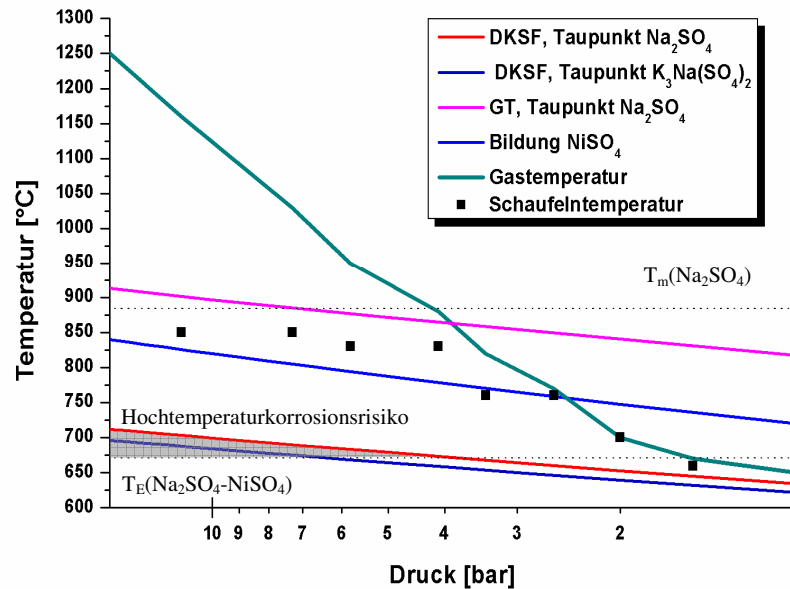


Abbildung 96: Ergebnisse der Abschätzung des Risikos zur Hochtemperaturkorrosion in einer unter DKSF-Bedingungen betriebenen Gasturbine.

6 Alkalieinbindung in elektrischen Feldern

6.1 Untersuchungen an Schlacken

In der Versuchsanlage in Dorsten wurde beobachtet, dass durch Anlegen von elektrischen Feldern an die Schlacke im Flüssigascheabscheider die Alkalikonzentration im Rauchgas deutlich gesenkt werden kann. Laboruntersuchungen von Hübner et al. zeigten auch, dass durch elektrische Felder ($\sim 250 \text{ V/cm}$) die Einbindung von Alkalien in Sorbentien begünstigt wird [52, 53]. Systematische Untersuchungen in Jülich sollten bei der Aufklärung der Mechanismen und der optimalen Ausnutzung des Effekts beitragen.

Es wurde einerseits der Einfluss elektrischer Felder auf die Verteilung der Alkalien in der Schlacke untersucht und andererseits der Einfluss auf die Einbindung gasförmiger Alkaliverbindungen in die Schlacke. Für die Untersuchungen wurde eine synthetische Schlacke (51% SiO_2 , 31.1% Al_2O_3 , 12.5% CaO , 3.9% MgO , 1.5% Na_2O) verwendet. Diese Schlacke wurde in einigen Versuchen mit bis zu 20% K_2O angereichert, um Kristallisation beim Abkühlen zu vermeiden.

Abbildung 97 zeigt den Versuchsaufbau. Der Abstand der beiden Elektroden beträgt 1 cm. Es wurde jeweils ein Schlackepressling ($\varnothing 8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) im elektrischen Feld aufgeschmolzen.

Der Ofen wurde mit 50 ml/min O_2 mit ~5% H_2O durchströmt. In Versuchen zur Alkalieinbindung wurde über ein Pt-Schälchen mit $NaAlO_2$ die Atmosphäre im Ofen mit 0,2 mg/l Na_2O beladen. Wegen des zugegebenen Wassers sollte Natrium hauptsächlich als $NaOH$ in der Gasphase vorliegen. Nach einer Haltezeit von 72 h bei 1400 °C wurde der Tropfen unter Beibehaltung des elektrischen Feldes abgekühlt, um den Zustand "einzufrieren". Die Feldstärke wurde zwischen 0 und ± 100 V/cm variiert. Nach der Auslagerung wurden an Querschliffen mit REM/EDX der Alkaligehalt und die Alkaliverteilung im Tropfen untersucht.

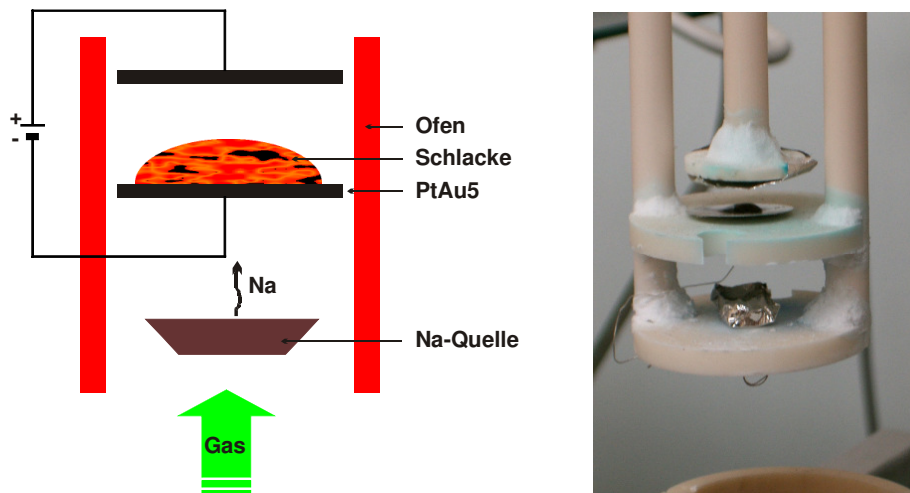


Abbildung 97: Schema und Foto des Versuchsaufbaus für die E-Feld-Messungen

Zuerst wurde der Einfluss elektrischer Felder auf die Verteilung der Alkalien in der Schlacke untersucht. Abbildung 98 zeigt beispielhaft den Querschliff einer Probe, die bei 30 V/cm ausgelagert wurde. Im oberen Teil des Bildes befindet sich die Oberseite des Tropfens, die im Versuch der Anode zugewandt war. Die Unterseite des Tropfens, die mit der Kathode in Kontakt war befindet sich unterhalb des gezeigten Bildausschnitts. Die zugehörigen EDX-Analysen sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Das elektrische Feld hat einen deutlichen Einfluss auf die Verteilung der Alkalien und Erdalkalien. An der Oberseite (Anode) ist die Konzentration von Natrium, Calcium und Magnesium sehr gering, aber die Konzentration von Kalium relativ hoch. Im Inneren des Tropfens, also dem der Kathode zugewandten Teil, ist die Konzentration von Natrium, Calcium und Magnesium deutlich höher und die Konzentration von Kalium niedriger. Da Alkalien und Erdalkalien in der Schlacke als Kationen vorliegen, wird deren Verteilung in der Schlacke durch elektrische Felder beeinflusst. Eine alumosilikatische Schlacke besteht aus einem Netzwerk aus SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraedern. Die resultierende negative Überschussladung des dreiwertigen Aluminiums kann in dieser Koordination entweder durch Alkali- oder Erdalkalikationen ausgeglichen werden. In Abhängigkeit von ihrem Ionenradius und ihrer Elektronegativität zeigen die verschiedenen Kationen eine unterschiedliche

Mobilität in der Schlacke. Da Kalium im Vergleich zu den anderen Kationen in der Schlacke das größte Kation ist und die kleinste Elektronegativität hat, hat es auch die geringste Mobilität. Darum wandern im Versuch Natrium und die Erdalkalien erwartungsgemäß in Richtung Kathode. Kalium hingegen bleibt zurück und kompensiert die Ladung des dreiwertigen Aluminiums in vierfacher Koordination. Dies wird auch durch die EDX-Analysen bestätigt. An Kalium reichen Stellen kommen Kalium und Aluminium im richtigen Molverhältnis von 1:1 vor. Im Kalium armen Bereich wird Aluminium zusätzlich durch Natrium- und Erdalkalikationen neutralisiert. Die Ergebnisse der anderen Experimente mit Feldstärken zwischen -10 und -100 V/cm zeigen ähnliche Ergebnisse. Es konnte aber kein bestimmter Trend oder gar eine optimale Feldstärke identifiziert werden.

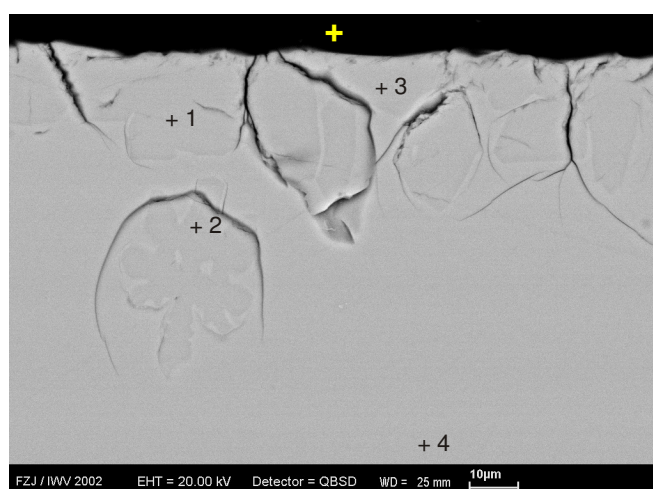


Abbildung 98: REM-Aufnahme des Querschliffs einer mit 20 Gew.% K_2O angereicherten, simulierten Schlacke, 1400 °C, 30 V/cm

Tabelle 22: EDX-Analysen zu Abbildung 98 in Atom%

Punkt	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca
1	60.64	0.14	0.00	9.52	20.23	9.48	0.00
2	61.28	0.14	0.00	9.42	19.90	9.27	0.00
3	60.75	0.19	0.00	9.48	19.90	9.67	0.00
4	61.40	1.23	1.33	10.34	17.38	4.66	3.65

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss elektrischer Felder auf die Einbindung gasförmiger Alkalien in die Schlacke untersucht. Die Ergebnisse der entsprechenden EDX-Analysen an Querschliffen der Proben sind in Tabelle 23 zusammengestellt. Alle Proben, die negativ polarisiert waren (Kathode), haben nach dem Versuch höhere Natrium-

konzentrationen als Proben, die positiv polarisiert wurde (Anode) oder ohne E-Feld ausgelagert wurden. Dabei zeigt die Probe, die mit -100 V/cm am stärksten negativ polarisiert wurde, den geringsten Effekt. Den stärksten Effekt zeigen Proben, die bei -10 V/cm und -50 V/cm ausgelagert wurden. Diese Ergebnisse stimmen gut mit Ergebnissen aus der Versuchsanlage in Dorsten überein, wo auch schwache elektrische Felder vollkommen ausreichen. Im Gegensatz zu den Experimenten ohne Alkaliquelle findet man eine gleichmäßige Verteilung des Natriums (Abbildung 99). Dies zeigt, dass die Einbindungsreaktion schneller als die Diffusion abläuft.

Tabelle 23: Alkaligehalte (EDX-Analysen) in Schlackeproben nach Auslagerung bei 1400 °C in in O₂ / 0.2 mg/l Na₂O im E-Feld

Polarisation und Feldstärke / Vcm ⁻¹	Na / Atom%
+100	1,31 – 2,96
+10	1,46 – 2,20
0	1,47 – 1,66
-10	6,26 – 9,55
-20	3,91 – 4,89
-50	8,65 – 9,41
-100	2,79

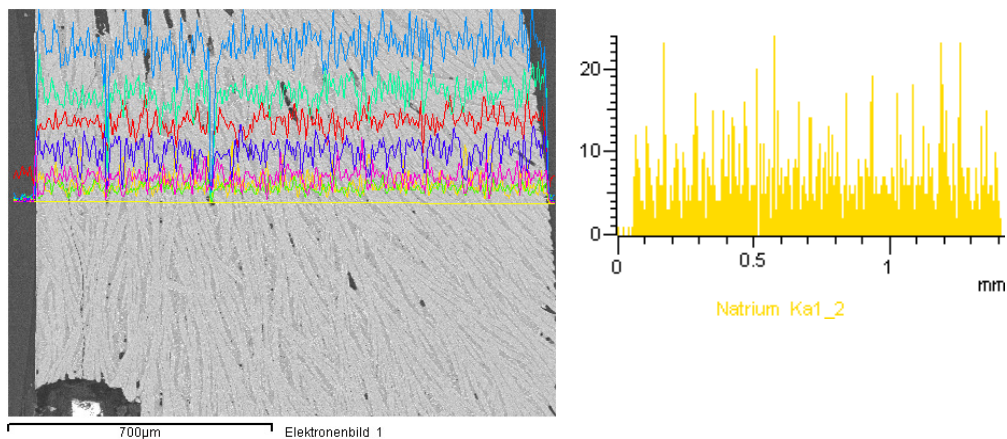


Abbildung 99: REM-Aufnahmen des Querschliffs einer Schlackeprobe nach Auslagerung im E-Feld bei -10 V/cm und Na-Verteilung (EDX-Linescan) in der Probe

Entsprechend der vorliegenden Ergebnisse ist Elektrophorese der Alkalikationen ein wichtiger Grund für die verstärkte Einbindung von Alkalien in flüssige Schlacke in

elektrischen Feldern. In der Versuchsanlage, in der die Kesselwand kathodisch polarisiert wurde, wandern die Alkalien, die in der Schlacke als Kationen vorliegen, durch das angelegte elektrische Feld in Richtung Wand und können so mit der flüssigen Schlacke aus der Brennkammer bzw. dem Flüssigascheabscheider ausgetragen werden. Durch die Wanderung zur Wand verarmt die Oberfläche der flüssigen Schlacke an Alkalien. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Schlacke und Rauchgas stellt sich ein, indem Alkalien aus der Gasphase in die Schlacke eingebunden werden, die wiederum abtransportiert werden. Zusätzlich werden gasförmige Alkaliverbindungen, die durch die hohen Temperaturen ionisiert wurden und deshalb auch als Kationen vorliegen, durch das elektrische Feld schneller zur Wand transportiert. Dies führt zu einer höheren Alkalikonzentration im Gas nahe der Schlacke, was die Alkalieinbindung zusätzlich begünstigt. Der beschriebene Mechanismus ist in Abbildung 100 schematisch dargestellt.

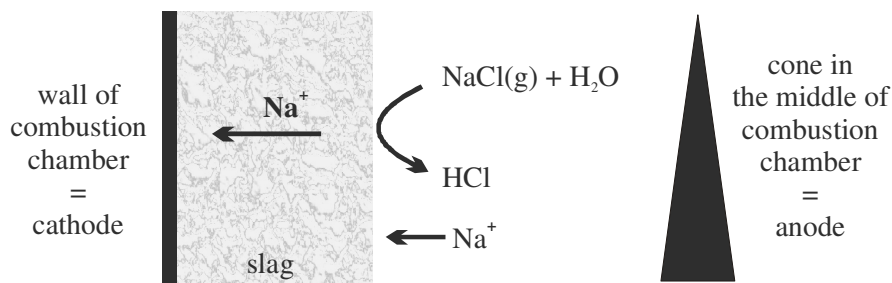


Abbildung 100: Mechanismus der verstärkten Einbindung von Alkalien in flüssige Schlacke durch elektrische Felder

Bei den Versuchen in der Versuchsanlage in Dorsten bewirkten elektrische Felder eine deutliche Reduzierung beider Alkalien, Natrium und Kalium. Die Laborversuche zeigen zusätzlich einen Einfluss auf die Erdalkalien. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich alle basischen Metalloxide ähnlich verhalten und durch elektrische Felder verstärkt in die Schlacke eingebunden werden. Daher sollten elektrische Felder auch die Einbindung von Schwermetallverbindungen begünstigen, da diese einerseits als ein- oder zweiwertige Oxide in die Schlacke eingebunden werden und häufig leicht thermisch ionisierbar sind. Dies wurde aber bisher noch nicht untersucht.

Da schwache elektrische Felder ausreichen, um die Alkalikonzentration im Rauchgas auf Turbinen verträgliche Werte zu senken, ist im Normalbetrieb keine separate Alkalireinigung mittels Sorbentien notwendig, so dass Sorbtionsmaterial und damit Kosten gespart werden können. Eine separate Alkalireinigung mit den in Kapitel 4 untersuchten Sorbentien sollte aber trotzdem vorgesehen werden, um im Falle von Störungen oder Schwankungen als „Polizeireinigungsstufe“ zu dienen

6.2 Untersuchungen an Gläsern

Neben den Untersuchungen an Schlacken wurde weiterhin der Einfluss elektrischer Felder auf die Einbindung von Alkalien aus der Gasphase in Glasphasen anhand von Elektrodenwerkstoffen, die unter DKSF-Bedingungen eine Glasschicht an der Oberfläche bilden, untersucht. Solche Werkstoffe könnten in der Heißgasreinigung einerseits als „Polizei-Getter“ eingesetzt werden, der bei Auftreten erhöhter Alkalikonzentrationen verbraucht wird. Andererseits könnten sie bei ausreichender Wärmeableitung als Grundwerkstoff für die Elektroden in Brennkammer und Flüssigascheabscheider eingesetzt werden. Dies hätte den Vorteil, dass es einen kontinuierlich Übergang vom Glas der Elektrode zur flüssigen Schlacke gäbe, was elektrische Prozesse vereinfacht.

Für die Untersuchungen wurde der in Abbildung 101 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Für die Versuche wurden Al_2O_3 -verstärkte MoSi_2 -Elektroden verwendet, die vom IFAM Dresden zur Verfügung gestellt wurden. Als Gegenelektrode diente ein Platinblech. Der Abstand der beiden Elektroden betrug ca. 1 cm. Die eingesetzten Elektroden wurden ohne Voroxidation im Messstand auf $1400\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der Ofen wurde mit 50 ml/min O_2 durchströmt. Über ein Pt-Schälchen mit NaAlO_2 wurde die Atmosphäre im Ofen mit $0,2\text{ mg/l Na}_2\text{O}$ beladen. Nach einer Haltezeit von 100 h bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ wurde der Aufbau unter Beibehaltung des elektrischen Feldes abgekühlt, um den Zustand "einzufrieren". Die Feldstärke wurde zwischen 0 und $\pm 10\text{ V/cm}$ variiert. Es wurden im Vergleich zu den E-Feld-Messungen an Schlacken niedrigere Spannungen verwendet, weil sich neben den Laborversuchen vor allem in der Dorstener Anlage niedrige Spannungen als besonders effektiv erwiesen haben. Nach der Auslagerung wurden an Querschliffen mit REM/EDX der Alkaligehalt und die Alkaliverteilung in der Glasschicht an der Elektrodenoberfläche untersucht.

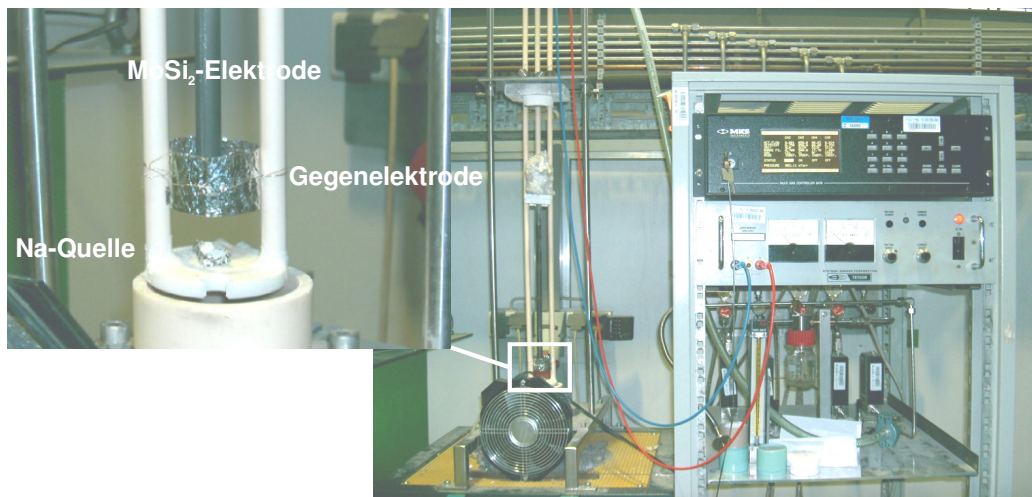


Abbildung 101: Versuchsaufbau für die E-Feld Messungen an glasbildenden Elektrodenwerkstoffen

Abbildung 102 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschliffs einer Probe, die ohne elektrisches Feld und ohne Alkalien in der Gasphase 100 h bei 1400 °C in O₂ ausgelagert wurde, und zum Vergleich eine Probe, die in Na-haltiger Atmosphäre ausgelagert wurde. Ohne Natrium in der Gasphase bildet sich an der Werkstoffoberfläche unter Belägen, die aus der Herstellung stammen, eine ca. 10 – 15 µm dicke Glasschicht. Die Beläge oberhalb dieser Glasschicht bestehen hauptsächlich aus Cr, Ni, Fe und Mn und sind vermutlich Abrieb vom Presswerkzeug. Die Glasschicht besteht aus reinem SiO₂. Sie enthält weder Al aus dem Grundwerkstoff noch Bestandteile des Belags. Unter Einfluss von Natrium in der Gasphase bildet sich eine ca. 200 µm (variiert mit der angelegten Spannung) dicke, dichte Glasschicht aus SiO₂, die neben Na auch ca. 1,5 Atom-% Al aus dem Werkstoff und 3-4 Atom-% Fe und geringe Mengen der anderen Elemente aus dem Belag enthält.

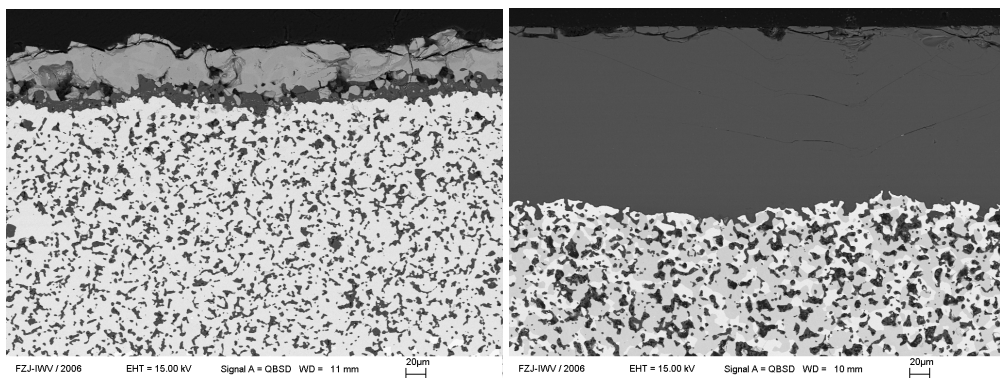


Abbildung 102: REM-Aufnahme des Querschliffs von Al₂O₃-verstärktes MoSi₂
a) 100 h, 1400 °C, O₂; b) 100 h, 1400 °C, O₂, 0,2 mg/l Na₂O, -5 V

In Tabelle 24 sind die Natriumkonzentrationen in der Glasphase an der in Feldrichtung liegenden Außenseite gegenübergestellt. Die Konzentrationsunterschiede sind sehr gering, wobei die Konzentration in den Glasphasen der negativ polarisierten Elektroden etwas höher ist. An der Unterseite der Elektroden, die nicht mehr direkt im Potentialfeld liegt, findet man bei den negativ polarisierten Elektroden minimal geringere Natriumkonzentrationen in der Glasphase und an den positiv polarisierten leicht höhere. Dies entspricht zumindest tendenziell den Erwartungen. Die Effekte sind aber sehr schwach. An der Elektrode, die mit einem Potential von -5 V ausgelagert wurde, hat sich am unteren Ende eine 1,5 mm dicke Schlackeschicht gebildet. Diese enthält durchschnittlich 3,54 Atom-% Natrium und an der Oberfläche bis zu 4,4 Atom-%. Damit ist bei -5 V deutlich am meisten Natrium eingebunden worden. Dies entspricht tendenziell den Beobachtungen in der Dorstener Anlage. Hier wurden auch bei niedrigen negativen Potentialen die besten Effekte beobachtet.

Tabelle 24: Na-Konzentration in der Glasphase auf den MoSi₂-Elektroden

Potential der MoSi ₂ -Elektrode / V	-10	-5	5	10
Na-Gehalt / Atom-%	2,86	2,82 / 3,54	2,12	2,69

7 Werkstoffe für die Feinstpartikelabscheidung

In der Versuchsanlage in Dorsten konnte gezeigt werden, dass sich ein Großteil der Feinstpartikel (<3 µm) durch eine Schüttung aus Durital (15 % Cr₂O₃) und SEPR (Cr₂O₃, Al₂O₃ und ZrO₂ enthaltende, schmelzgegossene Keramik) abscheiden lassen. Da Feinstpartikel zu einem großen Teil elektrisch geladen sind, ist ein elektrischer oder elektrochemischer Mechanismus denkbar. Zur Untersuchung des Mechanismus wurde daher ein Screeningversuch mit unterschiedlichen Keramikkombinationen in der DKSF-Anlage in Dorsten durchgeführt und diese dann im Labor mittels Impedanzspektroskopie untersucht.

Für die Versuche wurden folgende Kombinationen aus unterschiedlich elektrisch (Elektronen bzw. Ionen) leitenden und elektrisch isolierenden Oxiden ausgewählt:

- a) Kombinationen mit Zirkoniumdioxid: ZrO₂ / NiO, ZrO₂ / CeO₂, ZrO₂ / Fe₂O₃, ZrO₂ / TiO₂, ZrO₂ / MgO, ZrO₂ / SnO₂, ZrO₂ / Y₂O₃
- b) Kombinationen mit Titandioxid: TiO₂ / NiO, TiO₂ / CeO₂, TiO₂ / Fe₂O₃, TiO₂ / MgO, TiO₂ / Y₂O₃
- c) Kombinationen mit Eisenoxid: Fe₂O₃ / CeO₂, Fe₂O₃ / MgO, Fe₂O₃ / NiO, Fe₂O₃ / SnO₂, Fe₂O₃ / Y₂O₃
- d) Kombinationen mit SEPR: SEPR / Durital, SEPR / TiO₂
- e) andere: Mikrostrukturiertes NiO/ZrO₂.

Die Proben wurden in einem zweiwöchigen Versuch in der Versuchsanlage in Dorsten eingesetzt. Dazu wurden die Proben am Ende des vorhandenen Feinstabscheiders eingebaut (Abbildung 103), da aus technischen Gründen in diesem Versuch keine andere Position, z.B. vor dem vorhandenen Feinstabscheider, möglich war. Wie Abbildung 104 zeigt, wurden die Röhrchen auf die Schüttung gelegt. Die Zylinder wurden jeweils als ungeordnete Schüttung in Korundrohre (Ø 100 mm) gelegt.

7.1 Ergebnisse des Screening-Versuchs

Die Abbildungen 105 bis 108 zeigen die eingesetzten Keramiken und Keramikkombinationen vor und nach der Auslagerung im Feinstabscheider. Aufgrund der Einbauposition (vergl. Abbildung 103) waren die Keramiken mit einem Rauchgas in Kontakt, das nur noch sehr wenig Feinstpartikel enthält. Das zeigen auch die SEPR- und Durital-Keramik, die zum Vergleich an gleicher Position eingesetzt wurden. Auf diesen Keramiken ist im REM keine Schlacke nachweisbar. Das bedeutet, dass Keramiken/Keramikkombinationen, die an dieser

Stelle noch Feinstpartikel abscheiden entweder besser als die SEPR/Durital-Kombination sind oder nach einem anderen Mechanismus abscheiden.

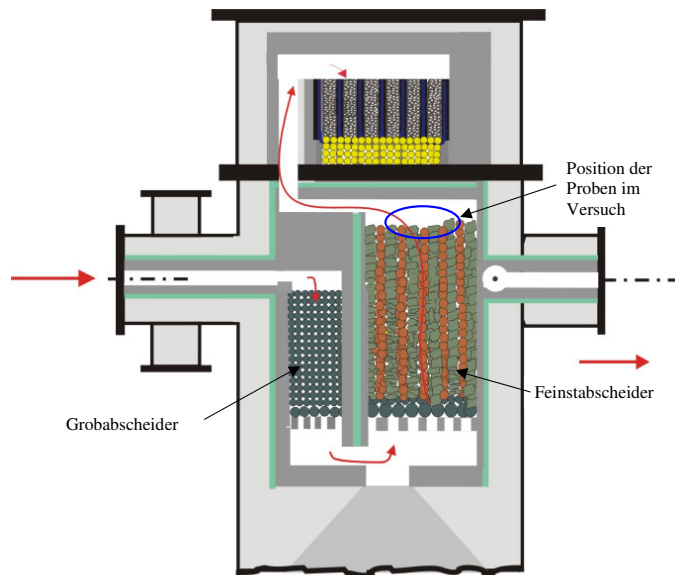


Abbildung 103: Schema des Ascheabscheiders der DKSF



Abbildung 104: Einbausituation der Keramiken für die Feinstabscheidung

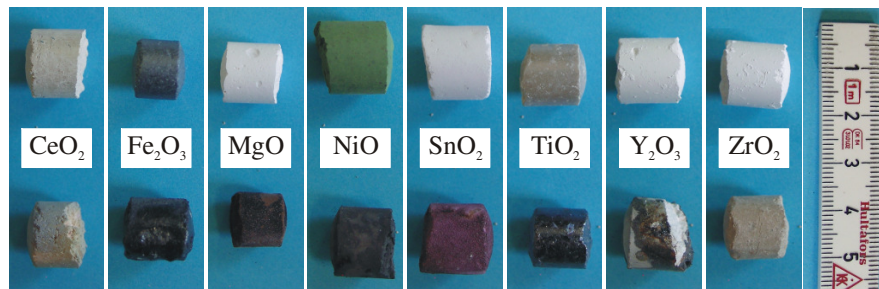


Abbildung 105: Keramiken vor (oben) und nach (unten) der Auslagerung im Feinstabscheider

Auf den Keramiken ist nur vereinzelt abgeschiedene Schlacke zu finden. Aufgrund der sehr geringen Schlackemenge gibt es keine deutlichen Unterschiede zwischen einzelnen Keramiken, Keramiken aus ungeordneten Schüttungen oder versinterten Röhrchen. Nachdem die Herstellung der Röhrchen bereits größere Probleme bereitete als erwartet, zeigten die meisten Röhrchen auch in der Anlage eine nicht ausreichende mechanische Stabilität.

Auf den CeO_2 -Keramiken konnte mit REM/EDX keine Schlacke nachgewiesen werden. In die Keramiken wurde auch Chrom aus der Gasphase eingebunden. Die leichte Verfärbung der Keramiken ist vermutlich auf die Bildung von Fehlstellen zurückzuführen.

Die Fe_2O_3 -Keramiken sind fast komplett mit einer dünnen Schlackeschicht überzogen (Abbildung 109). Die Schlacke besteht aus 68 % SiO_2 , 13 % Al_2O_3 , 7,4 % Fe_2O_3 , 5,9 % CaO , 2,9 % Na_2O und 1,5 % K_2O . Durch das günstige $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis enthält die Schlacke auch größere Mengen Alkalien. In die Keramik selbst wurden ca. 4 Mass.-% Chrom über die Bildung einer $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$ -Mischphase eingebunden.

Bei den MgO -Keramiken bilden sich an der Oberfläche durch Reaktion mit gasförmigen Cr-Spezies MgCr_2O_4 -Spinell-Körner (Abbildung 110). Diese Körner enthalten zusätzlich geringe Mengen Eisen. Der gebildete Spinell haftet nicht fest an der Keramik an. Im Inneren der Keramik sind nur sehr geringe Mengen Chrom nachweisbar, da die Kinetik der Spinellbildung sehr schnell ist und dadurch das Chrom direkt an der Keramikoberfläche abreagiert. Damit wäre MgO ein sehr guter Chromgetter, wenn dieser in einem späteren Anlagenkonzept nötig ist. Schlacke konnte auf den MgO -Keramiken nicht gefunden werden.

Die NiO -Keramiken sind fast komplett mit einer dünnen Schlackeschicht überzogen (Abbildung 111). Die Schlacke besteht aus 55,6 % SiO_2 , 26,8 % Al_2O_3 , 12,4 % CaO , 3,1 % Na_2O , 0,4 % K_2O . Trotz des nicht optimalen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses und der hohen Ca-Konzentration in der Schlacke, hat die Schlacke eine relativ hohe Alkalikonzentration. An der Oberfläche reagiert die Keramik mit der Schlacke zu einer Zwischenschicht aus $\text{Ni(Al,Cr,Fe)}_2\text{O}_4$ -Spinell.

Auf den SnO_2 -Keramiken ist fast keine Schlacke nachweisbar. Die rötliche Verfärbung der Keramik entsteht durch die Einbindung geringer Mengen Chrom aus der Gasphase.

Auf den TiO_2 -Keramiken konnte keine Schlacke gefunden werden. Die Keramiken enthalten nach der Auslagerung an der Oberfläche bis zu 14 Mass.-% Chrom. Im Inneren der Keramik

sind nur geringe Mengen Chrom (ca. 1 %) nachweisbar. Die intensive Schwarzfärbung ist neben der Einbindung von Chrom auch auf die Bildung von Fehlstellen zurückzuführen.



Abbildung 106: Keramiken aus ungeordneten Schüttungen vor (jeweils oben) und nach (jeweils unten) der Auslagerung im Feinstabscheider



Abbildung 107: Keramikkombinationen vor (jeweils oben) und nach (jeweils unten) der Auslagerung im Feinstabscheider



Abbildung 108: Mikrostrukturiertes NiO/ZrO₂ vor (oben) und nach (unten) der Auslagerung im Feinstabscheider

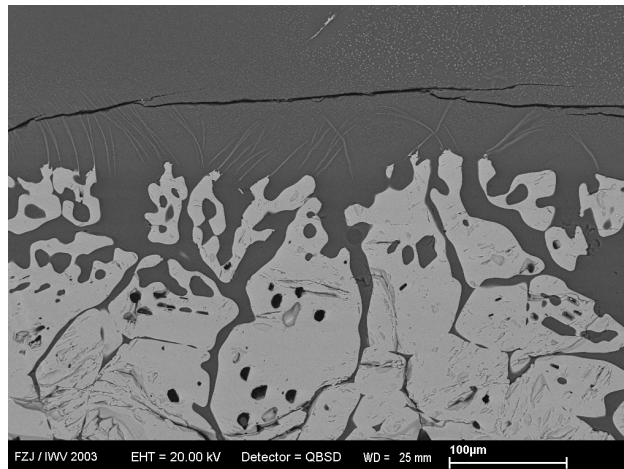


Abbildung 109: REM-Bild (RE) des Querschliffs einer Fe_2O_3 -Keramik nach Auslagerung im Feinstabscheider

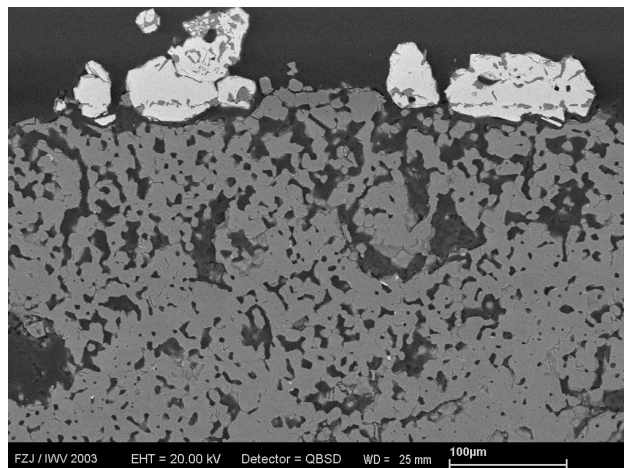


Abbildung 110: REM-Bild (RE) des Querschliffs einer MgO -Keramik nach Auslagerung im Feinstabscheider

Auf den Y_2O_3 -Keramiken findet man teilweise größere Mengen abgeschiedener Schlacke (Abbildung 112). Die Schlacke besteht aus 77,8 % SiO_2 , 14 % Al_2O_3 , 2,2 % CaO , 2,5 % Na_2O , 3,1 % K_2O . Aufgrund des sehr großen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses enthält die Schlacke sehr große Mengen Alkalien. An der Keramikoberfläche bildet sich durch Reaktion mit der hoch siliziumreichen Schlacke eine äußere $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Schicht und eine innere Y_2SiO_5 -Schicht, wie es auch schon aus früheren Korrosionsversuchen zu erwarten war.

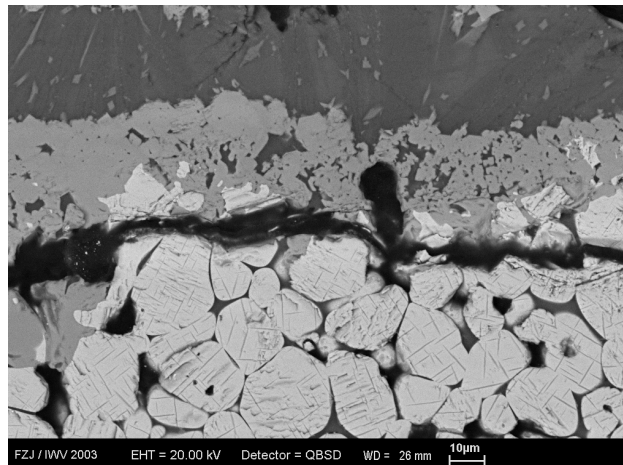


Abbildung 111: REM-Bild (RE) des Querschliffs einer NiO-Keramik nach Auslagerung im Feinstabscheider

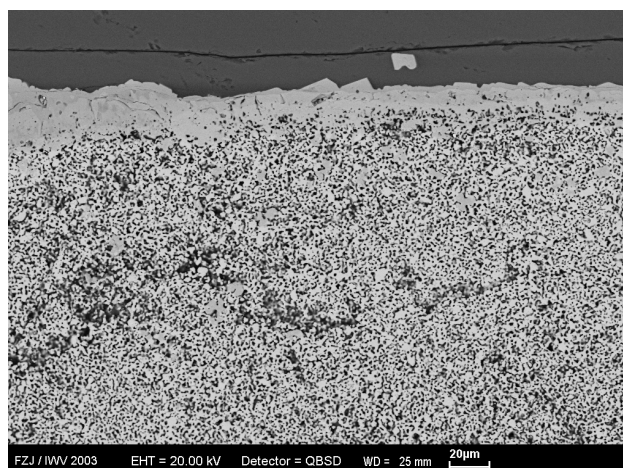


Abbildung 112: REM-Bild (RE) des Querschliffs einer Y_2O_3 -Keramik nach Auslagerung im Feinstabscheider

Bei den ZrO_2 -Keramiken konnte weder die Abscheidung von Schlacke noch die Einbindung von Chrom aus der Gasphase beobachtet werden. Die leichte Verfärbung ist auf die Bildung von O_2 -Fehlstellen zurückzuführen.

Unabhängig von der Art der Herstellung konnte bei den Keramiken mit der Beschichtung aus mikrostrukturiertem NiO/ZrO_2 keine abgeschiedene Schlacke nachgewiesen werden. Mit bis zu 1,5 % Chrom in den NiO-Körnern wurde im Vergleich zum reinen NiO auch sehr wenig Chrom aus der Gasphase eingebunden.

Trotz der sehr geringen Partikelfracht im Rauchgas haben einige Keramiken Schlacke abgeschieden. Die gefundenen Schlackemengen sind aber zu gering, um abschließende Aussagen zur Wirksamkeit dieser Keramiken machen zu können. Vor allem sind die gefundenen Mengen zu gering, um eindeutig Unterschiede zwischen den einzelnen Kombinationen zu identifizieren.

7.2 Ergebnisse der Laborversuche

Im Labor wurden die elektrischen Eigenschaften der Werkstoffe und Werkstoffkombinationen untersucht. Dazu wurden zuerst Pulver der Werkstoffe gemahlen und zu Pillen verpresst. Nach Sintern der Proben bei 1500 °C wurden diese geschliffen und poliert, um eine planare Oberfläche zu erhalten. Die Kontaktierung der Proben erfolgte mit Platindrähten und Platinpaste. Im Ofen wurden die planaren Seiten der Proben aufeinander gedrückt. Abbildung 113 zeigt eine kontaktierte Keramik Kombination nach der Messung. Die Impedanzmessungen wurden bei 1450 °C unter Sauerstoff durchgeführt.

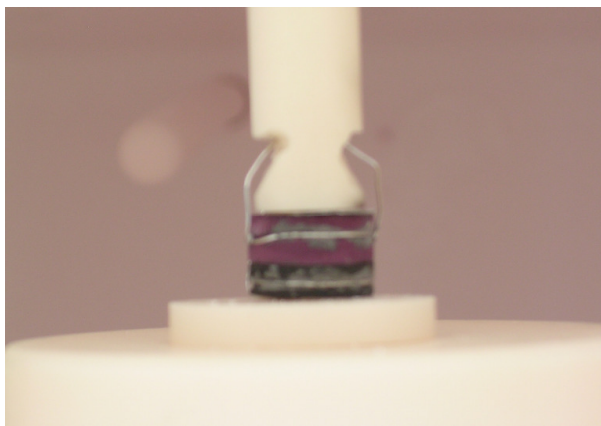


Abbildung 113: Keramikkombinationsprobe für Impedanzmessungen

Eine Theorie zum Mechanismus der Feinstpartikelabscheidung ist, dass sich zwischen den Keramiken ein Potentialfeld aufbaut. In Tabelle 25 sind daher die gemessenen Ruhepotentiale zwischen verschiedenen Keramik Kombination aufgeführt. Die Potentiale liegen im oder unterhalb des mV-Bereichs. Es ist fraglich, ob so geringe Potentiale ausreichen, um die beobachtete Abscheidung zu erklären. Weiterhin zeigen die Keramiken NiO und Fe₂O₃, die Schlacke im Versuch in Dorsten abgeschieden haben, keine signifikanten Unterschiede zu den anderen Keramiken. Alle Keramiken zeigen in Kombination mit MgO, das unter Versuchsbedingungen ein Isolator sein sollte, das größte Potential. Im Versuch in Dorsten wurde aber weder an MgO Schlacke abgeschieden, noch wurde die an anderen Keramiken abgeschiedene Schlackemenge durch die Kombination mit MgO eindeutig positiv oder negativ beeinflusst.

Tabelle 25: Potentialabfall über Keramikkombinationen bei 1400 °C [mV]

	ZrO ₂	CeO ₂	SnO ₂	TiO ₂	MgO	NiO	Fe ₂ O ₃
ZrO ₂	--	0.9-1.26	0.65-0.80	0.9-1.26	8-28	0.11-0.18	0.03-0.14
CeO ₂	0.9-1.26	--	0.6-0.7	0.5-0.6			
SnO ₂	0.65-0.80	0.6-0.7	--		30-54	0.45-0.55	0.02-0.1
TiO ₂	0.9-1.26	0.5-0.6		--	23.0-42	0.4-0.6	1.35-1.42
MgO	8-28		30-54	23.0-42	--	29-55	19-28
NiO	0.11-0.18		0.45-0.55	0.4-0.6	29-55	--	
Fe ₂ O ₃	0.03-0.14		0.02-0.1	1.35-1.42	19-28		--

In Tabelle 26 sind die mittels Impedanzspektrometrie ermittelten elektrischen Eigenschaften der Keramikkombinationen zusammengestellt. Die auswertbaren Kombinationen sind gelb hinterlegt. Nicht hinterlegte Kombinationen können bedeuten, dass die Messung nicht durchführbar war, weil z.B. die Kombination einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Untersuchungstemperatur besitzt, oder nicht auswertbar war, weil entweder die Streuung zu groß war oder messtechnische Probleme bestanden (beispielsweise extrem niedrige Impedanz).

Nach den vorliegenden Messungen sollte die in Dorsten verwendete Kombination aus SEPR und Durital eine Kombination aus Elektronen- und Ionenleiter sein. Dabei zeigt SEPR deutliche Anteile ionischer Leitfähigkeit, die durch Natriumverbindungen in der Gasphase noch verstärkt wird, wie entsprechende Messungen in Na-haltiger Atmosphäre belegen, und Durital vor allem schwache Elektronenleitfähigkeit. Beim Auslagerungsversuch in Dorsten wurde auf den Elektronenleitern Eisenoxid und Nickeloxid Schlacke gefunden. Dabei war aber kein besonderer Einfluss der Kombination mit dem Ionenleiter Zirkoniumoxid zu beobachten, was aber an den extrem geringen Schlackemengen liegen kann.

Aus den Ergebnissen der Impedanzmessungen und Untersuchungen an SEPR/Durital-Keramiken, die in Dorsten im Feinstabscheider eingesetzt waren, wurde ein möglicher Mechanismus für die Abscheidung abgeleitet. Dabei wurde einerseits berücksichtigt, dass die Schlackeabscheidung hauptsächlich am SEPR geschieht. Dieses zeigt deutliche O²⁻-Leitfähigkeit. Wobei die Ionenleitfähigkeit in der Kombination unter Na-Einfluss noch verstärkt wird. Durital bzw. 15CrEC scheidet fast keine Schlacke ab, man findet hier nur vereinzelte Schlackepunkte auf der Oberfläche. In den Impedanzmessungen zeigt diese Keramik sowohl einzeln als auch in Kombination elektronische Leitfähigkeit.

Diese Beobachtungen und Ergebnisse fließen in den Abscheidemechanismus nach Abbildung 114 ein. Die positiv geladenen Schlacketröpfchen werden am SEPR abgeschieden und durch O²⁻-Ionen neutralisiert, so dass weitere Schlacke abgeschieden werden kann. Hier baut sich so die Schlackeschicht auf. Die O²⁻-Ionen entstehen an der Grenzfläche SEPR / Durital aus Sauerstoff aus dem Rauchgas und Elektronen aus dem Durital. Die Elektronen wiederum

kann Durital, das wegen der sehr geringen Schlackeabscheidung eine freie Oberfläche besitzt, aus der Gasphase (es handelt sich um ein Niedertemperaturplasma mit freien Elektronen) eingefangen werden. Demnach sollten auch andere Kombinationen aus unterschiedlich leitenden Keramiken zu einer Abscheidung führen, wobei der Elektronenleiter schlecht von Schlacke benetzt werden sollte, um eine frei Oberfläche zu erhalten, was gerade bei Cr-Keramiken der Fall ist.

Tabelle 26: Auswertbare Oxid-Kombinationen

	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	TiO ₂	NiO	MgO	Fe ₂ O ₃	CeO ₂
CeO ₂	O ²⁻ / e ⁻	n.a.	O ²⁻ / e ⁻	n.a.	n.a.	e ⁻	-
Fe ₂ O ₃	O ²⁻	n.a.	e ⁻	e ⁻	(e ⁻)	-	
MgO	O ²⁻ / (e ⁻)	n.a.	(e ⁻) / O ²⁻	n.a.	-		
NiO	n.a.	n.a.	n.a.	-			
TiO ₂	O ²⁻	O ²⁻ / e ⁻	-				
Y ₂ O ₃	O ²⁻	-					
ZrO ₂	-						

In der Tabelle bedeutet O₂, dass die Grenzfläche überwiegend sauerstoff-diffusionsgesteuert ist. Ein e⁻ steht für elektronischen Übergang. Die Kombination O₂ / e⁻ zeigt einen sauerstoffdominierten Übergang, welcher signifikante Merkmale von e⁻-Leitung aufweist. (e⁻) deutet an, dass elektronische Leitfähigkeit in geringem Masse vorhanden ist, z.B. durch Oberflächenleitfähigkeit.

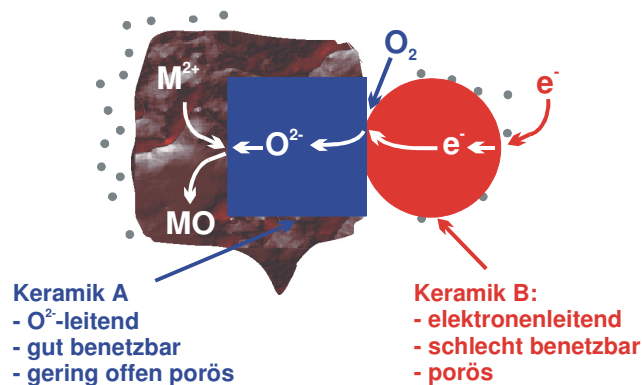


Abbildung 114: Elektrochemisches Modell für die Feinstpartikelabscheidung an Keramikkombinationen

8 Korrosion keramischer Werkstoffe für die Flüssigascheabscheidung

8.1 Untersuchungen an kommerziellen Cr₂O₃-haltigen Keramiken

8.1.1 Korrosionsversuche

Im Bereich der Keramikentwicklung wurden Korrosionsversuche an handelsüblichen Keramiken mit Schlacke durchgeführt. Alle Versuche erfolgten in einem Platintiegel (d=9 mm), wobei die Keramiken mit Schlacke bedeckt bei 1450 °C für 500 bzw. 1000 h in Luft (atmosphärisch) ausgelagert wurden. Tabelle 27 gibt die Zusammensetzung der untersuchten Keramiken an.

Tabelle 27: Zusammensetzung und chemische Bindung des Cr₂O₃ in den untersuchten, kommerziell erhältlichen Keramiken [alle Angaben in Gew.% - ICP-AES - Analyse].

Handelsname	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	andere	Cr ₂ O ₃ -Bindung
CR95	92.5	0.23	0.60	0.08	0.02	3.4 TiO ₂	freies Cr ₂ O ₃
E	72.4	8.52	1.39	6.95	7.49	-	MgCr ₂ O ₄ mit Cr ₂ O ₃
ZC800	68.7	16.0	2.48	0.10	0.09	7.5 ZrO ₂	freies Cr ₂ O ₃
KR 70	30.0	68.0	-	-	-	2.0 TiO ₂	Cr ₂ O ₃ in (Al,Cr) ₂ O ₃
K3	28.1	56.2	2.14	6.26	6.45	0.3 Na ₂ O	MgCr ₂ O ₄
RK30	29.0	59.0	3.0	3.0	-	6.5 ZrO ₂	(Al,Cr) ₂ O ₃
RK15	13.5	80.0	2.0	-	-	2.5 ZrO ₂	(Al,Cr) ₂ O ₃
RK10	9.5	85.0	2.0	0.2	-	3.2 ZrO ₂	(Al,Cr) ₂ O ₃

Bei den Auslagerungsexperimenten in Schlacke unter atmosphärischen Bedingungen mit Luft als Reaktionsgas zeigten reine Cr₂O₃-haltige Keramiken das Korrosionsphänomen „bursting“, welches auf Austauschmechanismen zwischen Fe₃O₄ (aus der Schlacke) und Cr₂O₃ zurückzuführen ist.



Keramiken auf Basis von Cr₂O₃ werden bei Anwesenheit von Fe₃O₄ durch ein extremes Volumenwachstum zerstört. Dieser Zerstörungsmechanismus ist in der Feuerfestindustrie bekannt („Bursting“) und zeichnet sich dadurch aus, dass durch Aufnahme von Eisenkationen durch Substitution des Cr³⁺ durch Feⁿ⁺ sowohl eine Gitteraufweitung des Chromoxids als auch durch stark unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten von Feⁿ⁺ gegenüber Cr³⁺ eine extreme Fehlstellenbildung im Eskalotgitter auftritt. Besonders die Fehlstellenbildung im Kristallgitter führt zu einem Volumenwachstum von maximal 50 vol.% durch Porenbildung im Werkstoff. Die Keramik wird dann durch mechanische Spannungen zerstört.

Dieser Korrosionsmechanismus wird jedoch nur bei atmosphärischen Auslagerungsexperimenten in Luft beobachtet, da unter diesen Bedingungen Fe_3O_4 die stabile Eisenspezies in der Schlacke ist. Im Druckbetrieb führt die deutlich höhere Sauerstoffaktivität in der fließenden Schlacke zur Bildung von Fe_2O_3 , welches gegenüber Cr_2O_3 erheblich weniger korrosiv wirkt als Magnetit.

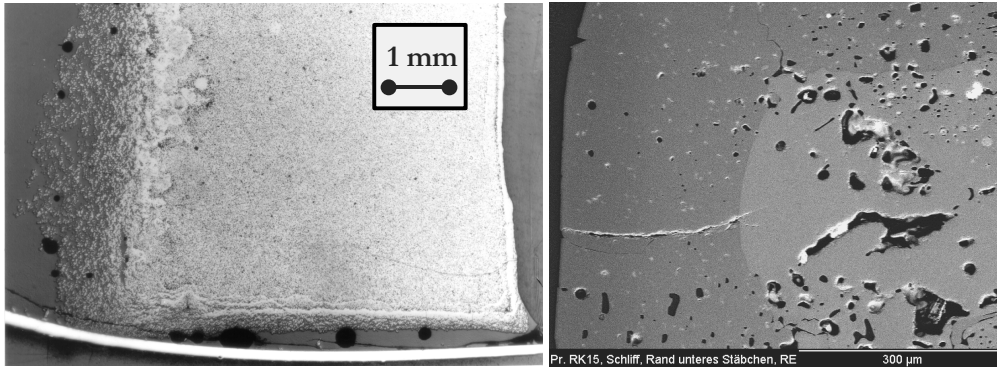


Abbildung 115: Links: Zerstörung des Werkstoffes CR95 durch „bursting“. rechts: Bildung einer schützenden Spinellschicht auf der Keramik K3, die weiteres Eindringen der Schlacke verhindert.

Neben der Zusammensetzung der Keramik spielt die Mikrostruktur des Werkstoffes eine entscheidende Rolle bei der Resistenz des Werkstoffes gegenüber der Schlacke. Diese schon aus der Hochtemperaturkorrosion metallischer Legierungen bekannte Tatsache wurde erstmals auch für keramische Systeme beobachtet. Abbildung 116 zeigt in der Reihenfolge von links nach rechts Querschliffbilder der Proben RK10, RK15 und RK30. Diese Proben bilden eine homologe Reihe, wobei im wesentlichen Al_2O_3 schrittweise durch Cr_2O_3 ersetzt wird (siehe Tabelle 27). Probe RK10 weist einen Cr_2O_3 -Gehalt von 9,5 Mass.-%, RK15 einen Cr_2O_3 -Gehalt von 13,5 Mass.-% und RK30 einen Cr_2O_3 -Gehalt von 29,0 Mass.-% auf. Bemerkenswert ist auch hier, dass offensichtlich ein Zusammenhang zwischen Cr_2O_3 -Gehalt und Korrosionsangriff besteht. Je höher der Cr_2O_3 -Gehalt, desto stärker sind die Proben durch Schlacke angegriffen. Es fällt jedoch auch auf, dass der Korrosionsangriff sehr ungleichmäßig erfolgt. Besonders deutlich wird dieser Sachverhalt an Probe RK30. Die Untersuchung der Probe RK30 zeigt, dass einzelne Bereiche der Probe kaum, andere Bereiche der Keramikprobe jedoch stark von der Schlacke angegriffen werden.

Der Grund für diese Beobachtung ist naheliegend und wird insbesondere durch die obere Reihe in Abbildung 116 verdeutlicht. Im Gegensatz zu RK10 ist die Probe RK30 in ihrer Mikrostruktur nicht sehr homogen aufgebaut und zudem schlecht versintert. Betrachtet man das Ausgangsmaterial RK10, RK15 und RK30 vor den Korrosionsversuchen (Abbildung 116 obere Reihe), so fällt sofort auf, dass die Keramiken mit niedrigen Cr_2O_3 -Gehalten und hohen Al_2O_3 -Gehalten gut, die Keramiken mit den hohen Cr_2O_3 -Gehalten und geringem Al_2O_3 -Gehalten schlecht versintert sind. Probe RK10 weist eine geringe Porosität auf, während die

Probe RK30 im Gegensatz hierzu eine hohe Porosität zeigt. Gleichzeitig weist Probe RK10 einen (von den eingebetteten Al_2O_3 -Körnern abgesehen) relativ homogenen und feinkörnigen Aufbau auf, während die Proben RK15 und RK30 sehr grobkörnig aufgebaut sind. Eine durchgeführte OES-Analyse zeigte, dass in den Proben RK15 und RK30 Al_2O_3 -Körner und Cr_2O_3 -Körner nebeneinander vorliegen und diese beim Sintern der Keramik nur unwesentlich miteinander reagiert haben. Dies bedeutet, dass in den Proben RK15 und RK30 Al_2O_3 und Cr_2O_3 nebeneinander vorliegen und dass kaum $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ -Mischkristallbildung stattgefunden hat. Dies bedeutet auch, dass für die Korrosionsbeständigkeit dieser Keramiken gegenüber Schlacke nicht die Mischung aus Al_2O_3 und Cr_2O_3 entscheidend ist, sondern die Eigenschaften der jeweiligen Komponenten.

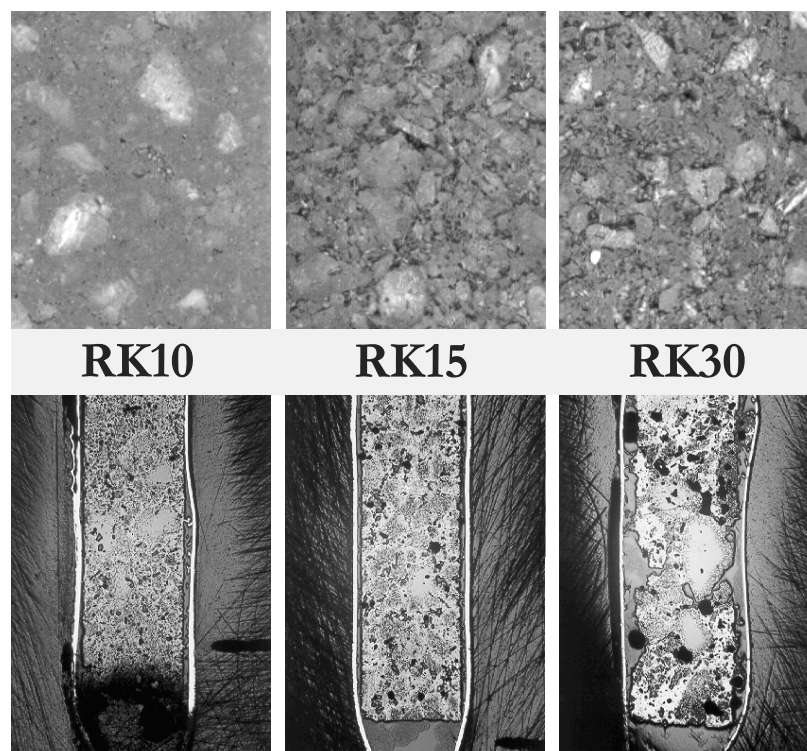


Abbildung 116: Die Keramiken der Reihe RK10 bis RK30: Oben: Mikrostruktur der Keramik vor dem Versuch; unten: Korrosionseinwirkung durch die Kohleschlacke nach 1000 Stunden bei 1450 °C.

8.1.2 Verdampfungsexperimente

Verdampfungsuntersuchungen haben ergänzend gezeigt, dass Cr_2O_3 und $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ ein nahezu ideales Verdampfungsverhalten für Cr-haltige Spezies zeigen, während Keramiken auf Basis von MgCr_2O_4 eine stark reduzierte Cr-Verdampfung aufweisen (Abbildung 117).

MgCr₂O₄-haltige Keramiken zeigen eine Cr-Verdampfung, die etwa um eine Größenordnung geringer ist als bei Cr₂O₃-haltigen Keramiken mit vergleichbarem Cr-Gehalt.

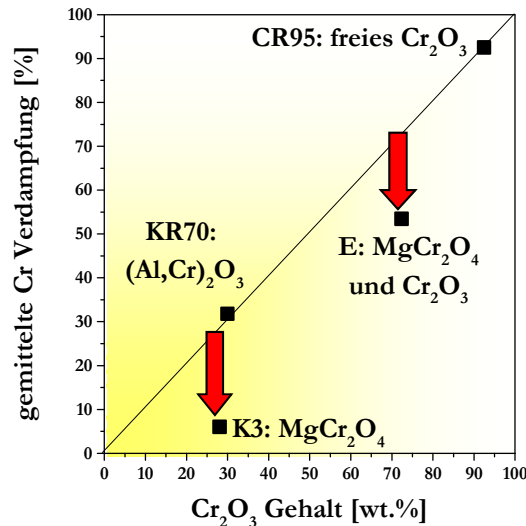


Abbildung 117: Cr-Verdampfung bei technischen Keramiken

Verdampfungsuntersuchungen mit Schlacke und Cr₂O₃ haben gezeigt, dass insbesondere die Alkalien in der Schlacke die Verdampfung von Cr-haltigen Spezies um eine Größenordnung erhöhen, so dass generell auf Cr₂O₃-haltige Keramiken für die Flüssigascheabscheidung verzichtet werden sollte. Der intensivierende Effekt der Alkalien wurde zusätzlich durch thermodynamische Berechnungen bestätigt, aus denen hervorgeht, dass Na₂CrO₄ die Komponente mit dem höchsten Dampfdruck unter DKSF-Bedingungen darstellt.

8.1.3 Thermodynamische Modellrechnungen zum chemischen Transport von Chromoxid aus dem Flüssigascheabscheider

Mit dem Programm ChemSage wurde mit dem Reaktormodell der chemische Transport von Chromoxid aus dem Flüssigascheabscheider in nachgeschaltete Reaktoren modelliert. Für die Berechnungen wurde ein Satz thermochemischer Daten aus der FACT-Datenbank und aus der Beschreibung der chromhaltigen Spezies von Ebbinghaus zusammengestellt. Das Berechnungsschema und die angenommene Temperaturverteilung sind in Abbildung 118 dargestellt.

Der Reaktor 1 stellt die Brennkammer dar. Die Reaktoren 2 und 3 repräsentieren den Grob-schlackeabscheider mit den Cr₂O₃-Kugeln im Reaktor 2. Die Reaktoren 4 und 5 stellen jeweils den Feinstschlackeabscheider und die Alkalireinigung dar. Der Reaktor 6 bezeichnet den Eintritt in die Gasturbine.

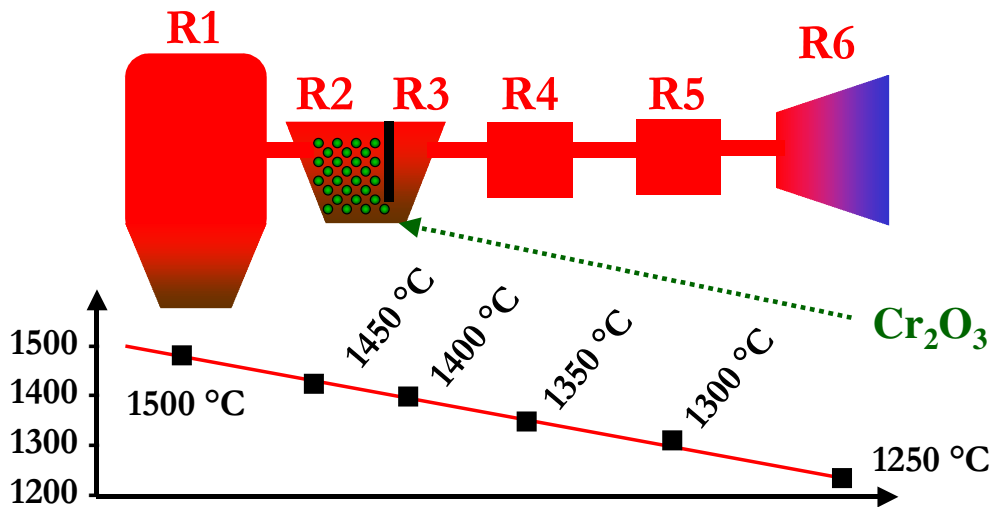


Abbildung 118: Simulationsschema und Temperaturverteilung zwischen den Reaktoren

In der Berechnung werden die Cr_2O_3 -Kugeln als Cr_2O_3 -Zugabe von 1 mol im Reaktor 2 berücksichtigt. Dabei wurde der Einfluß der Zusammensetzung des Rauchgases auf die Verdampfung und weitere Verteilung durch Wiederabscheidung des Chromoxides untersucht.

Die Eingangsmengen von Substanzen werden wie folgt definiert:

1. 10 mol Gas mit der Zusammensetzung $(70 \pm x)\%$ N_2 , 10% CO_2 , 10% O_2 , $x\%$ H_2O (mol %) sowie
2. 10 mol Schlacke mit 51% SiO_2 , 20,3% Al_2O_3 , 16% Fe_2O_3 , 8,4% CaO , 1,2% MgO und 3% Na_2O (mol %).
3. Die Simulationen wurden für drei verschiedene Wasserdampfgehalte im Gas von 0,1; 1 und 10 % durchgeführt.
4. Die Berechnungen erfolgten mit einem konstanten Druck von 16 bar.

Als erste Näherung wurde angenommen, dass die Verweilzeit in allen oben genannten Reaktoren lang genug ist, um das thermodynamische Gleichgewicht im jeweiligen Reaktor zu erreichen. Die Gasphase wird ungehindert durch die Anlage transportiert, die ausgeschiedenen kondensierten Phasen bleiben in den jeweiligen Reaktoren und werden bei den Gleichgewichtsrechnungen in den nachfolgenden Reaktoren nicht mehr berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen (Abbildung 119) zeigen die unterschiedlichen Mengen des wieder abgeschiedenen Chromoxides in den Reaktoren 3, 4 und 5 bei unterschiedlichen Wasserpartialdrücken.

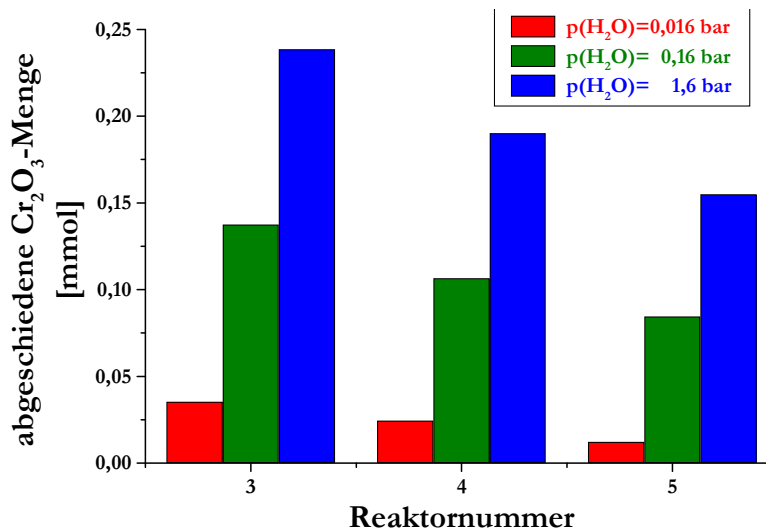


Abbildung 119: Berechnete Cr_2O_3 -Abscheidung bei verschiedenen Wasserpartialdrücken

Die Ergebnisse zeigen, dass der Transport von chromhaltigen Spezies sehr stark vom Wasserpartialdruck in der Anlage abhängig ist. Dies liegt daran, dass $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ die flüchtigste gasförmige Spezies ist und das Wasser in diesem Fall als Transportmittel auftritt. Weitere Abschätzungen mit Hilfe dieser Modellrechnungen belegen, dass bei einer thermischen Leistung von 1 MW die Chromverdampfungsrate aus dem Reaktor 2 etwa 1 kg/h beträgt. Diese Chromverdampfungsrate ist so hoch, dass Keramiken auf Basis von Chromoxid für die Flüssiggasabscheidung ohne spätere "Chromreinigung" nicht geeignet sind.

8.2 Untersuchungen an TiO_2 -beschichteten Keramiken

Aluminiumoxid- und Chromoxidkugeln mit einem Durchmesser von fünf Millimeter wurden von ECN Energy Efficiency (NL) mit einer 400 – 500 nm dicken Schicht aus reinem Titandioxid oder aus chromhaltigem (ca. 1 Gew.%) Titandioxid beschichtet. Diese Kugeln (Tabelle 28) wurden von der DKSF GbR dem IEF-2 für Korrosionsversuche zur Verfügung gestellt.

Jeweils eine Keramikprobe der vier Probensorten wurde bei 1450 °C in ca. 2 ml Schlacke (Zusammensetzung siehe Tabelle 29) 240 h an Luft in Platintiegeln ausgelagert. Nach der Auslagerung wurden die Tiegel mit Probe umgedreht und 96 h auf 1450 °C erhitzt, damit die Schlacke möglichst quantitativ von den Keramikproben ablaufen konnte. Anschließend wurden die Keramiken angesägt und gebrochen. Die Oberflächen und Bruchflächen der Keramiken wurden mit REM/EDX untersucht.

Die Abbildungen 120 bis 123 zeigen die Bruchflächen der Proben, die Abbildungen 124 und 125 beispielhaft die Oberflächen der Proben A1 und B1. Die verschiedenen Beschichtungen auf Basis von TiO_2 sind in der Schlacke nicht beständig. Titandioxid ist in Bestandteilen der Schlacke gut löslich oder bildet mit diesen eutektische Schmelzen unter 1450 °C. Unabhängig

vom Basismaterial unterhalb der Beschichtung sind nach dem Versuch auf keiner der Proben Reste der Beschichtung nachweisbar. Dies verdeutlichen vor allem die EDX-Aufnahmen (Abbildungen 126 und 127) von schlackefreien Körnern an den Probenoberflächen. Bei intakter Beschichtung müßten rasterelektronenmikroskopisch deutliche Mengen Titan mit EDX nachweisbar sein. Dies ist aber bei den Al_2O_3 -Keramiken nicht der Fall. Bei den Cr_2O_3 -Keramiken sind auf den Oberflächenkörnern vergleichbare Titanmengen wie im Inneren der Keramik (vergl. Abbildung 127) nachweisbar. Abbildung 128 zeigt zusätzlich, dass die gesamte Probe mit Schlacke durchdrungen ist. Aufgrund der kurzen Versuchszeit und geringen Schlackemenge zeigen die Proben im Vergleich zu Proben ohne Beschichtung aus Korrosionsversuchen mit Cr_2O_3 -haltigen Keramiken relativ geringe makroskopische Korrosionserscheinungen. Da die Beschichtungen aber unbeständig sind, ist bei gleichen Versuchsbedingungen auch das gleiche Ausmaß des Korrosionsangriffs zu erwarten.

Tabelle 28: Bezeichnung der beschichteten Proben für die Korrosionsversuche

Bezeichnung	Grundwerkstoff	Beschichtung
A	Cr_2O_3	TiO_2
A1	Cr_2O_3	Cr- TiO_2
B	Al_2O_3	TiO_2
B1	Al_2O_3	Cr- TiO_2

Tabelle 29: Zusammensetzung der verwendeten Schlacke in Gew. %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_3
40,9	24,3	11,2	9,7	3,0	1,5	1,7	0,3

Beschichtungen aus TiO_2 und Cr-infiltriertem TiO_2 mit einer Dicke von 400–500 nm haben keine schützende Wirkung, da nach Ende der Versuche weder an Oberflächen noch an Bruchflächen Titan nachweisbar war. Aufgrund der bekannten Unbeständigkeit von TiO_2 gegenüber flüssigen Kohleschlacken ist auch von dickeren Beschichtungen keine schützende Wirkung zu erwarten.

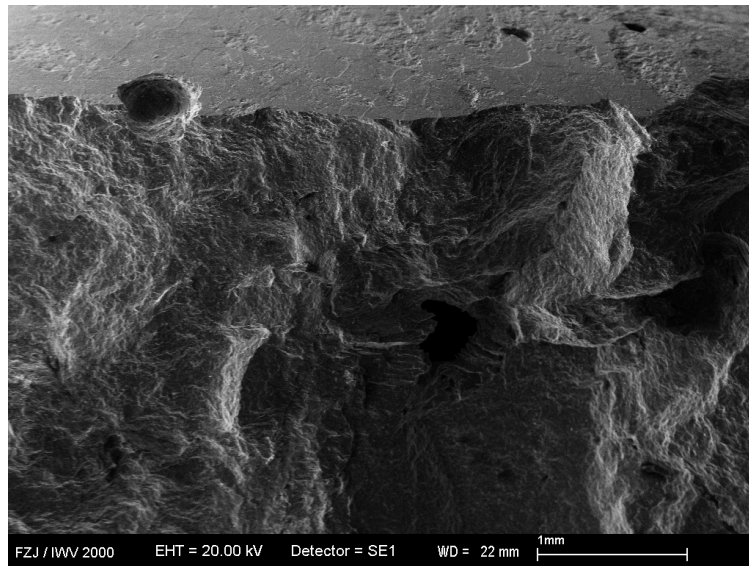


Abbildung 120: Bruchfläche der Probe A (Cr_2O_3 mit TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

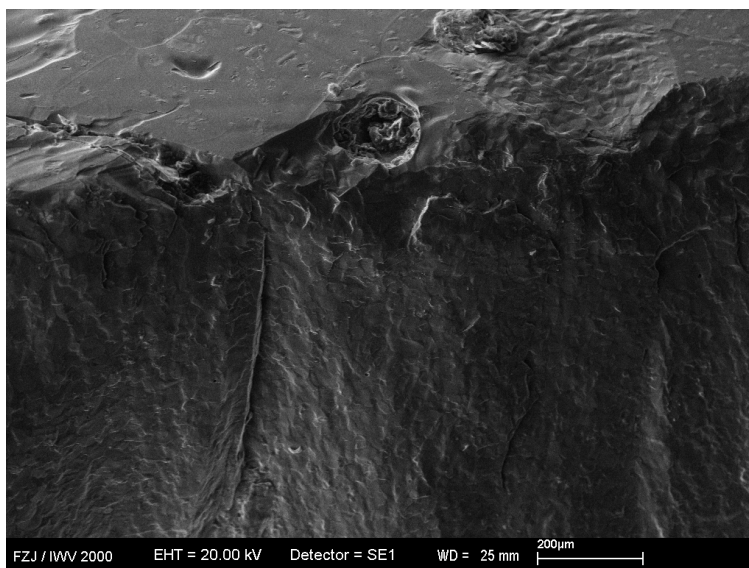


Abbildung 121: Bruchfläche der Probe A1 (Cr_2O_3 mit Cr-TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

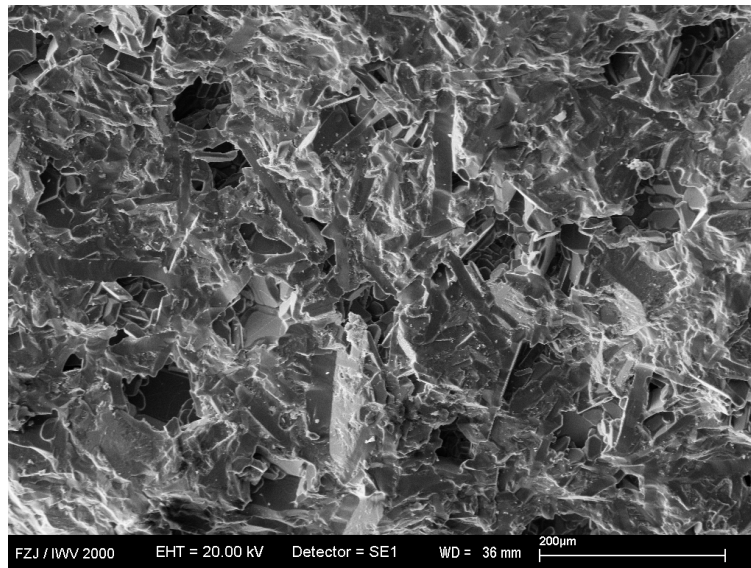


Abbildung 122: Bruchfläche der Probe B (Al_2O_3 mit TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

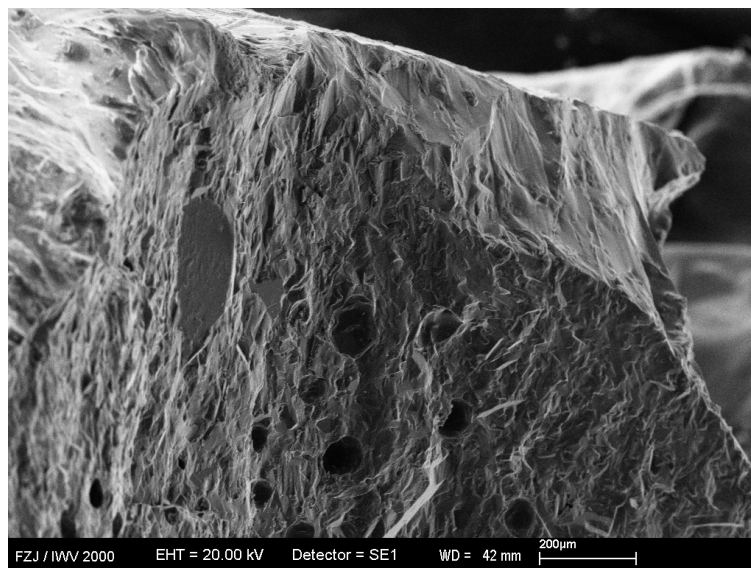


Abbildung 123: Bruchfläche der Probe B1 (Al_2O_3 mit Cr- TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

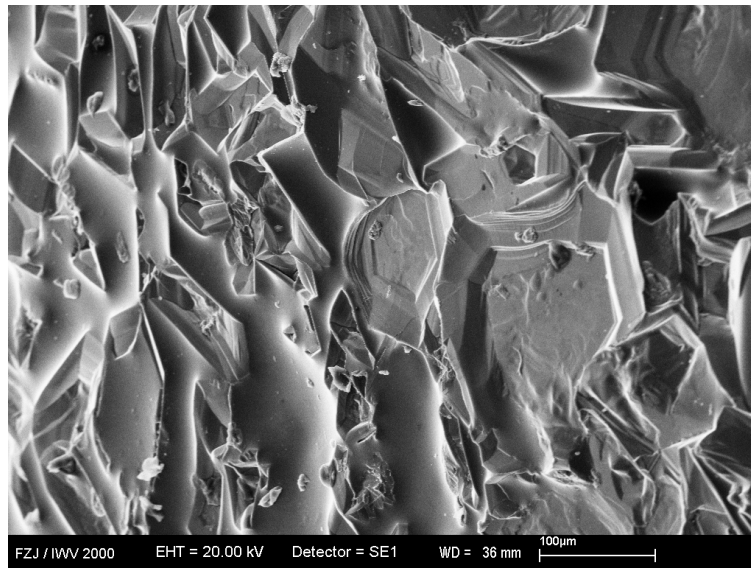


Abbildung 124: Oberfläche der Probe A1 (Cr_2O_3 mit Cr-TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

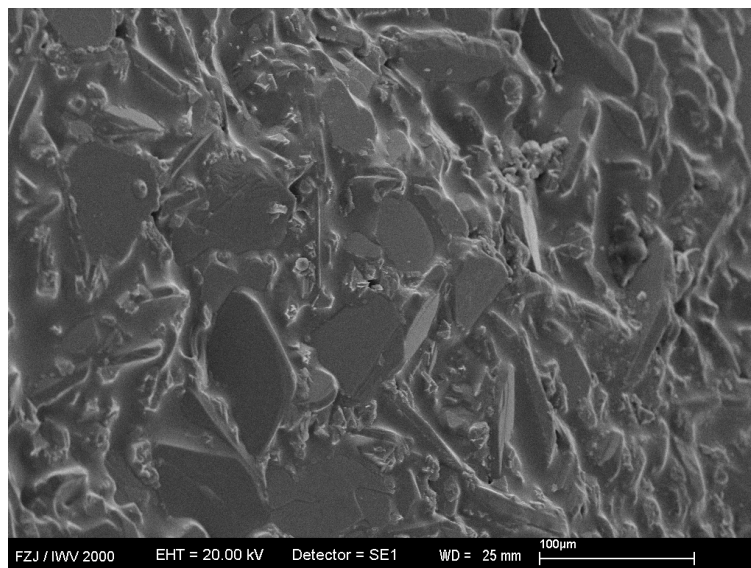


Abbildung 125: Oberfläche der Probe B1 (Al_2O_3 mit Cr-TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

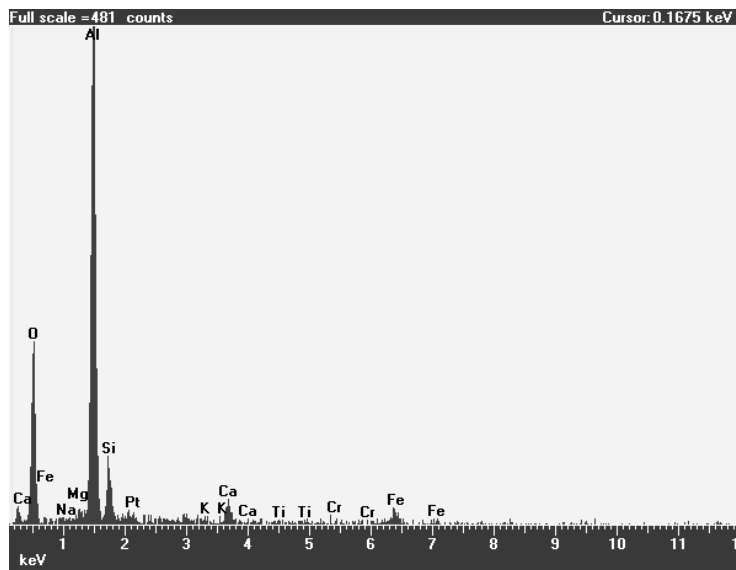


Abbildung 126: EDX-Spektrum von einem Korn auf der Oberfläche der Probe B (Al_2O_3 mit TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

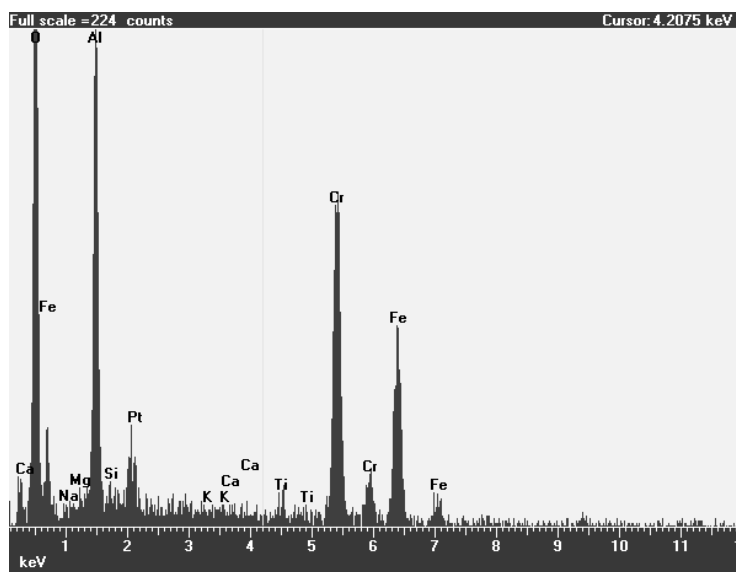


Abbildung 127: EDX-Spektrum von einem Korn auf der Oberfläche der Probe A1 (Cr_2O_3 mit Cr-TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

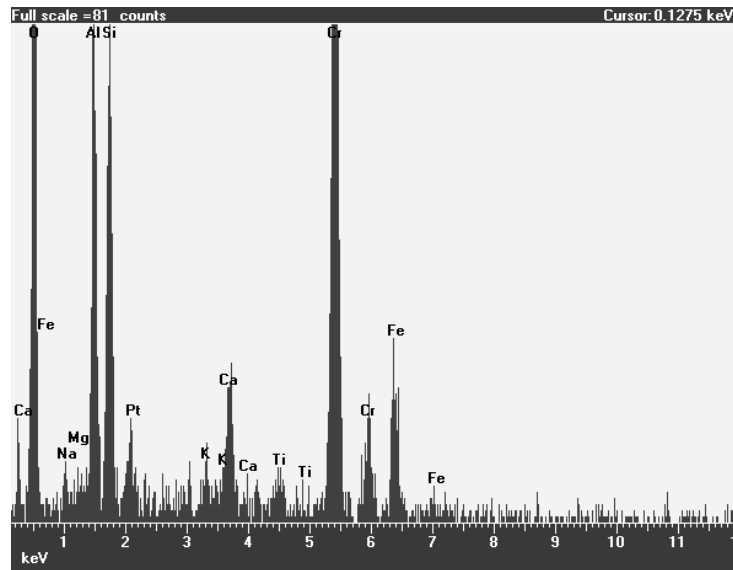


Abbildung 128: EDX-Spektrum der Bruchfläche der Probe A1 (Cr_2O_3 mit Cr-TiO_2) nach 240 h bei 1450 °C in Schlacke an Luft.

8.3 Entwicklung neuer keramischer Werkstoffe

Im Bereich der kommerziell erhältlichen Keramiken zeigen nur Cr_2O_3 -haltige Keramiken eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit. Bei diesen Keramiken stellt aber die Sublimation giftiger Cr(VI) -Verbindungen ein großes Problem dar. Deshalb wurde mit der Synthese und Untersuchung neuer, kommerziell nicht erhältlicher Keramiken begonnen.

8.3.1 Theoretische Ermittlung potentieller Grobabscheider Keramiken

Im Grobabscheider werden die flüssigen Schlacketrophen bei $T > 1400\text{ °C}$ an einer Schüttung aus Keramikugeln abgeschieden. Die Schlacke bildet einen dünnen, flüssigen Film auf der Oberfläche der Keramiken und fließt ab. Dadurch sind die Keramiken ständig einem fließenden Schlackefilm ausgesetzt. Da es innerhalb der Schüttung keinen Temperaturgradienten gibt, kann sich auf den Keramiken keine schützende Glasschicht bilden. Aus diesen Bedingungen im Flüssigascheabscheider ergeben sich folgende Anforderungen an die neu zu entwickelnden Keramiken:

- hohe Korrosionsbeständigkeit in Rauchgas bei $T > 1400\text{ °C}$,
- thermodynamische Stabilität in flüssiger Schlacke,
- keine oder sehr geringe Löslichkeit in der Schlacke,
- keine Bildung von niedrig schmelzenden Eutektika mit Schlackekomponenten,

- geringer Dampfdruck der Keramikkomponenten,
- geringe Porosität, hohe Dichte, hohe Homogenität.

Die verwendeten Cr_2O_3 -haltigen Keramiken erfüllen bis auf den Dampfdruck weitgehend diese Kriterien. Das Phasendiagramm des $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems zeigt bei 1700°C eine Mischungslücke des Cr_2O_3 mit SiO_2 und im gesamten Bereich nur feste Phasen (Abbildung 129). Mit den anderen Hauptkomponenten der Schlacke bildet Cr_2O_3 auch keine niedrig schmelzenden Eutektika. Dieses Phasenverhalten scheint der Hauptgrund für die prinzipielle Korrosionsbeständigkeit Cr_2O_3 -haltiger Keramiken zu sein, wobei Gefügeparameter zu den Unterschieden zwischen verschiedenen Cr_2O_3 -haltigen Keramiken führen.

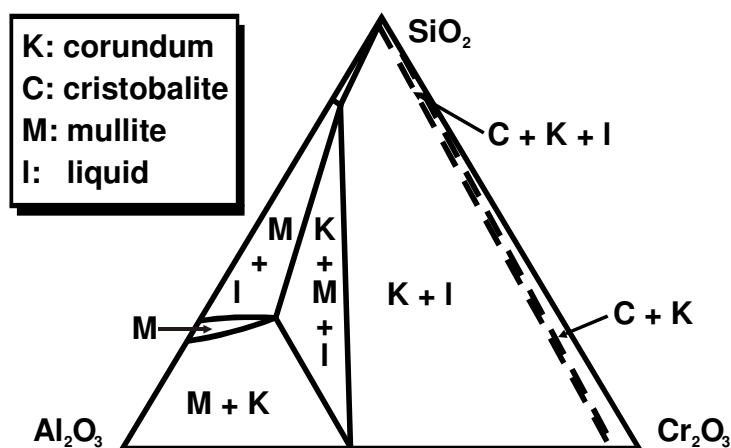


Abbildung 129: Phasendiagramm des $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems bei 1700°C

In einem ersten Schritt wurde nun nach Keramiken gesucht, die ein ähnliches Phasenverhalten wie Cr_2O_3 zeigen. Sollte man Werkstoffe mit ausreichender thermodynamischer Stabilität finden, so sollte dann eine Optimierung des Werkstoffgefüges zu ausreichend korrosionsbeständigen Keramiken führen.

Die Phasendiagramme der IIIB-, IVB- und Seltenerd-silikate mit SiO_2 zeigen alle Mischungslücken der Silikate und Disilikate mit SiO_2 . Abbildung 130 zeigt beispielhaft das Phasendiagramm des $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ -Systems. Die Phasendiagramme der Seltenerd-oxide mit SiO_2 sind prinzipiell gleich. Hier gibt es geringfügige Unterschiede bei den Schmelzpunkten. Abbildung 131 zeigt das Phasendiagramm des $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems bei 1500°C . In einem weiten Bereich ist Zirkon (ZrSiO_4) die stabile Phase. Hafnon (HfSiO_4) verhält sich gleich, wobei die Schmelzpunkte etwas höher liegen als bei Zirkon. Die Eutektika mit den meisten anderen Schlackekomponenten liegen über 1450°C . In früheren Korrosionsuntersuchungen wurde $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ als Korrosionsprodukt von Y_2O_3 -Keramiken gefunden (Abbildung 132). Wenn sich also entsprechende Silikate und Disilikate als Korrosionsprodukt in der Schlacke bilden, dann sollten sie auch selbst als Werkstoff in diesem Korrosionssystem stabil sein.

Bei den Cr_2O_3 -Keramiken erwiesen sich auch Spinell-Keramiken als relativ korrosionsbeständig. NiAl_2O_4 ist eine stabile Phase im $\text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - System (Abbildung 133). Vor allem hat dieser Spinell eine vollständige Mischungslücke mit SiO_2 . Das niedrigste Eutektikum liegt über 1450°C . Deshalb sollte der Spinell neben den Silikaten untersucht werden.

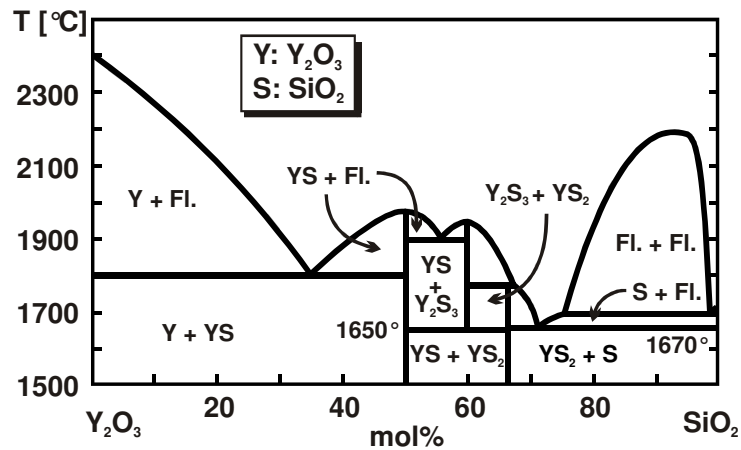


Abbildung 130: Phasendiagramm des $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ - Systems

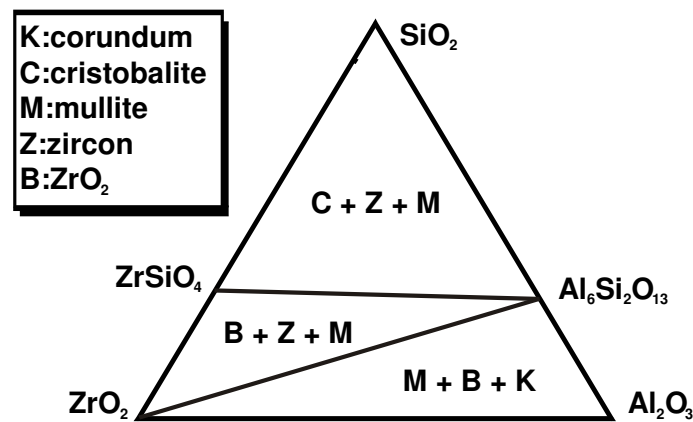


Abbildung 131: Phasendiagramm des $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Systems bei 1500°C

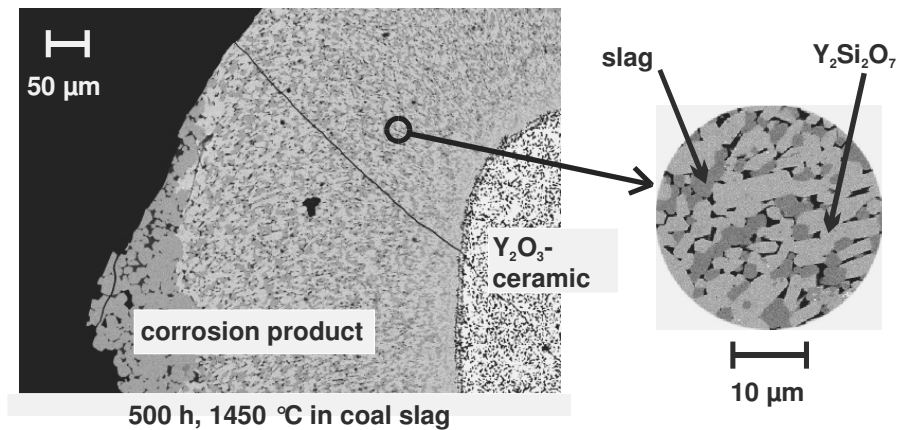


Abbildung 132: $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bildet sich bei der Korrosion von Y_2O_3 -Keramik in Kohleschlacke

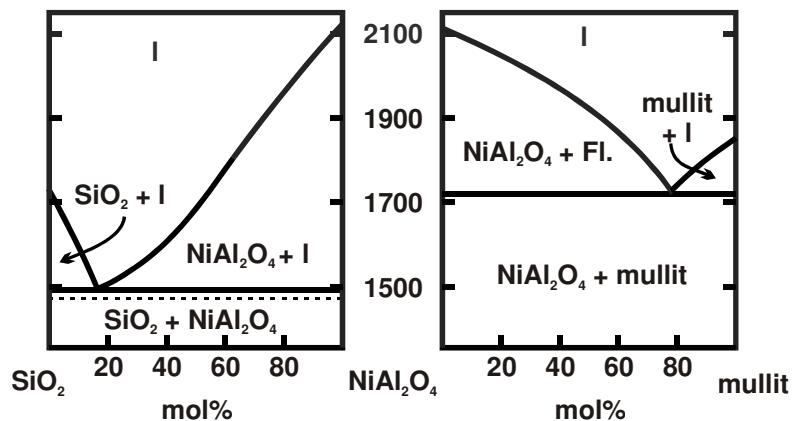


Abbildung 133: Phasendiagramm des $\text{NiO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Systems

8.3.2 Experimentelles

Das Korrosionsverhalten von $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ZrSiO_4 , HfSiO_4 und NiAl_2O_4 in Kohleschlacke wurde untersucht. Zum Vergleich wurde auch das Korrosionsverhalten der in Dorsten verwendeten, Cr_2O_3 -haltigen Keramik SEPR (ICP-OES Analyse: 12,8 % Cr_2O_3 , 75,2 % Al_2O_3 , 4,3 % ZrO_2 , 2,8 % SiO_2 , 2,0 % MgO , 1,3 % TiO_2 , 0,2 % Fe_2O_3) unter gleichen Versuchsbedingungen untersucht. Die nicht kommerziellen Keramiken wurden durch mehrfaches Mahlen und Reaktionssintern der entsprechenden Oxide bei 1400 – 1600 °C hergestellt.

Die Versuche wurden in Pt-Tiegeln durchgeführt, in denen 0,3 g Keramikpulver oder Keramiktabletten ($\varnothing$ 8 x 3 mm) mit 2,1 g Schlacke aus dem Flüssigascheabscheider der Versuchsanlage in Dorsten bedeckt wurden. Abbildung 134 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau. Die verwendete Schlacke besteht nach ICP-OES Analyse aus 36,2

% SiO₂, 27,0 % Al₂O₃, 14,4 % Fe₂O₃, 9,1 % CaO, 2,5 % MgO, 2,1 % Na₂O und 1,2 % K₂O. Die Keramiken wurden in der Schlacke bei 1450 °C in reinem Sauerstoff unter Atmosphärendruck 500 h bei Versuchen mit Pulver und 50 h bei Versuchen mit Presslingen ausgelagert. Reiner Sauerstoff wurde verwendet, damit analog zu den Druckbedingungen in der Versuchsanlage in Dorsten Fe₂O₃ stabil ist. Die Versuche mit Cr₂O₃ Keramiken hatten nämlich gezeigt, dass die Oxidationsstufe des Eisens Einfluss auf das Korrosionsverhalten hat (vergl. Kap. 8.1). Nach Versuchen mit Preßlingen wurden die Pt-Tiegel umgedreht und nochmals für 50 h in Sauerstoff auf 1450 °C erhitzt, damit die Schlacke von den Proben abtropfen konnte.

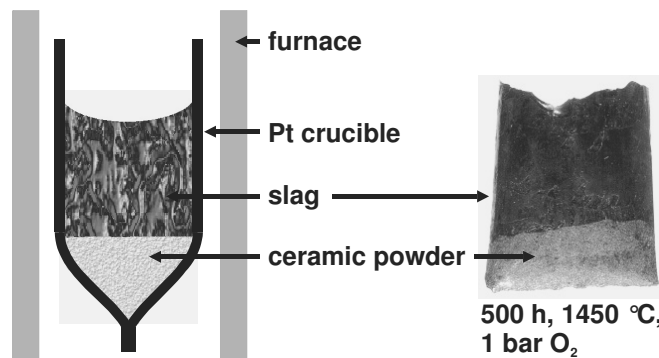


Abbildung 134: Schema des Versuchsaufbaus für die Korrosionsversuche

Die Schlacke wurde nach den Versuchen chemisch (ICP-OES) und röntgenografisch (XRD) untersucht. Das Keramikpulver wurde röntgenografisch (XRD) untersucht, die Presslinge röntgenografisch (XRD) und metallografisch (Schliff, Lichtmikroskopie, REM).

8.3.3 Pulverversuche

Zur Ermittlung der thermodynamischen Eigenschaften der keramischen Werkstoffe wurden Versuche mit Keramikpulvern durchgeführt. Aufgrund der großen Oberfläche des Pulvers und der langen Versuchszeit von 500 h sollte am Versuchsende zumindest annähernd thermodynamisches Gleichgewicht erreicht werden.

Die Pulverversuche bestätigen die aus dem Phasendiagramm abgeleitete Stabilität der (Cr,Al)₂O₃-Korundphase in der Schlacke (Abbildung 135). Der Al-Anteil in der Korundphase wird aber durch die Schlackeeinwirkung erniedrigt, was an der Verschiebung zu größeren Gitterabständen hin sichtbar ist. Weiterhin sinkt der Anteil an ZrO₂ im Vergleich zur Korundphase stark ab. Die chemische Analyse der Schlacke zeigt auch, dass das meiste ZrO₂ in der Schlacke gelöst wird. In der Schlacke findet man bis zu 6 % ZrO₂ aber nur 0,2 % Cr₂O₃ gelöst. Die gute Korrosionsbeständigkeit der SEPR Keramik wird also auch in hohem Maße durch ihr Gefüge und ihre Oberfläche bedingt. Da SEPR durch Schmelzgießen hergestellt wird, hat es eine sehr geringe Porosität.

Abbildungen 136 - 138 zeigen beispielhaft einige Diffraktogramme der Keramikpulver nach 500 h Auslagerung in Schlacke. Tabelle 30 gibt die durch chemische Analyse der Schlacken gefundenen Löslichkeiten der Keramiken in der verwendeten Schlacke an.

Nur NiAl_2O_4 -Spinell bleibt in der Schlacke als Phase stabil. Man findet durch den Austausch geringer Mengen Aluminium gegen Eisen eine geringe Änderung der Gitterabstände. NiO hat eine Löslichkeit von ca. 2 % in der Schlacke. Da NiO giftig ist, könnte diese Löslichkeit im Anlagenbetrieb zu Problemen führen.

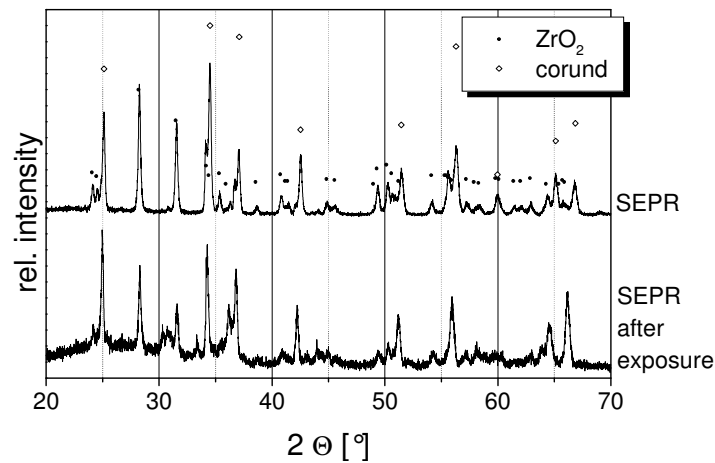


Abbildung 135: Diffraktogramm von SEPR vor und nach der Auslagerung in Schlacke

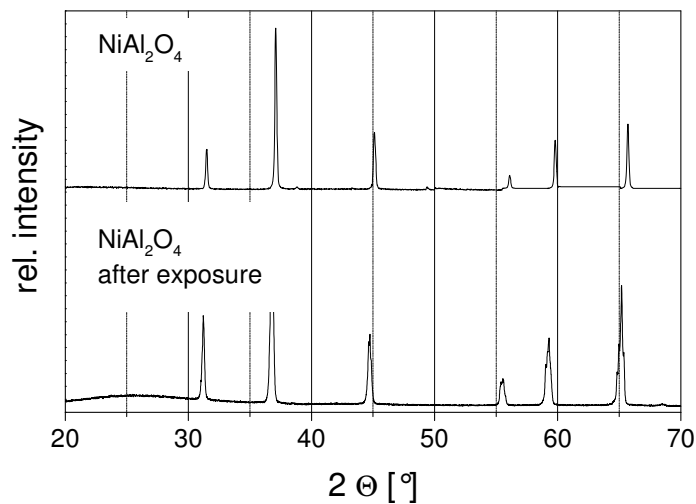


Abbildung 136: Diffraktogramm von NiAl_2O_4 vor und nach der Auslagerung in Schlacke

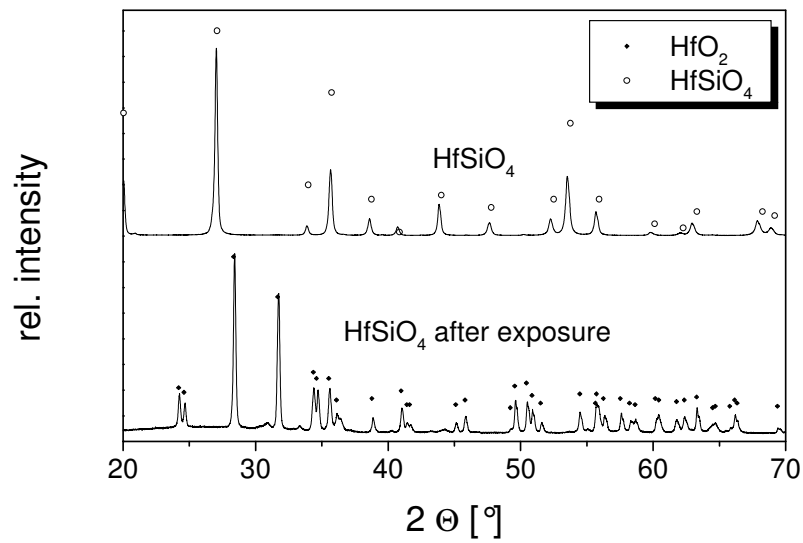


Abbildung 137: Diffraktogramm von Hafnion vor und nach der Auslagerung in Schlacke

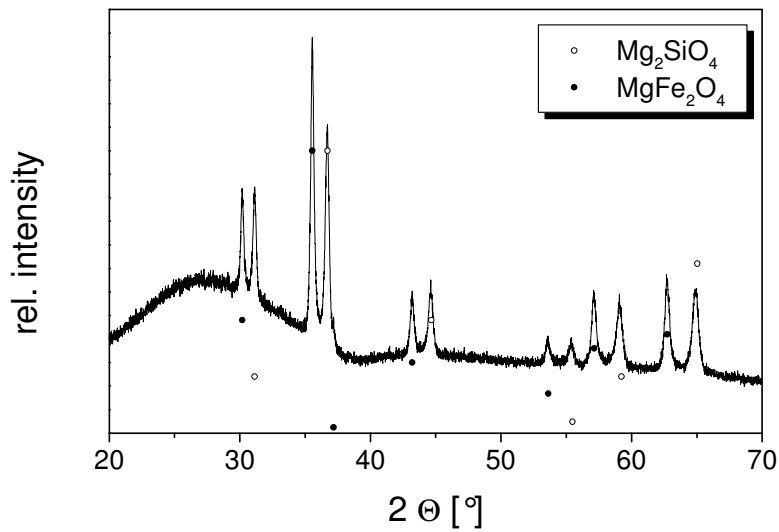


Abbildung 138: Diffraktogramm von Y₂Si₂O₇ nach der Auslagerung in Schlacke

Tabelle 30: Löslichkeit von Keramikkomponenten in Schlacke (Gew.% - gemessen mit ICP-OES)

Yb ₂ O ₃ aus Yb ₂ Si ₂ O ₇	Y ₂ O ₃ aus Y ₂ Si ₂ O ₇	ZrO ₂ aus ZrSiO ₄	NiO aus NiAl ₂ O ₄	HfO ₂ aus HfSiO ₄	Cr ₂ O ₃ aus SEPR
≥ 10	≥ 9	6.2	1.8	0.4	0.2

Zirkon und Hafnium zerfallen in die jeweiligen Oxide. In einem Versuch, bei dem der SiO_2 -Gehalt in der Schlacke auf 40 % erhöht wurde, war Hafnium als Phase stabil. Die Oxide haben Löslichkeiten von 6,2 % im Fall von ZrO_2 und 0,4 % im Fall von HfO_2 . Im Fall von Zirkonium kann das Oxid selbst nicht benutzt werden, da die Phasenumwandlung beim Aufheizen bzw. Abkühlen zu inneren Spannungen und schließlich zum mechanischen Versagen der Keramik führt. Stabilisierte Oxide können auch nicht verwendet werden, weil die Stabilisierungselemente selektiv aus der Keramik gelöst werden.

Nach Auslagerung von Yttrium- und Ytterbiumdisilikat konnten im Diffraktogramm keine Yttrium- bzw. Ytterbium-Phasen gefunden werden. Wie die chemische Analyse zeigt, wurde jeweils das gesamte Keramikpulver in der Schlacke aufgelöst. Die maximale Löslichkeit der Oxide in der Schlacke muß also größer als 9 % im Fall von Y_2O_3 und größer als 10 % im Fall von Yb_2O_3 sein.

Alle getesteten Keramiken haben also höhere Löslichkeiten in der Schlacke als Cr_2O_3 . Aber der größte Massenverlust beim Cr_2O_3 wird nicht durch Auflösen in der Schlacke sondern durch Verdampfen verursacht. In Abbildung 139 wird deshalb der aus thermodynamischen Daten berechnete maximale Verbrauch an Keramikmaterial pro $\text{MWh}_{\text{thermisch}}$ verglichen. Es zeigt sich, daß unter Annahme von thermodynamischem Gleichgewicht der Verbrauch von Cr_2O_3 durch Verdampfung deutlich höher ist als der Verbrauch von ZrO_2 , NiO und HfO_2 durch Auflösen in der Schlacke. Mit Keramiken mit optimiertem Gefüge und optimierter Oberfläche sollte in einer realen Anlage kein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht werden, wie bereits SEPR zeigt. So kann der Verbrauch von Keramikmaterial gesenkt werden bzw. die Korrosionseigenschaften der Keramiken verbessert werden.

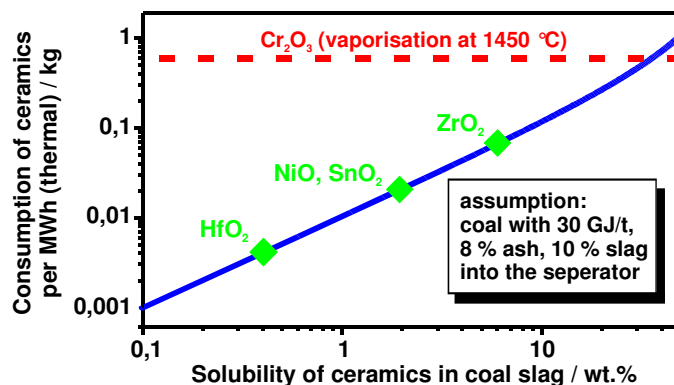


Abbildung 139: Thermodynamisch berechneter Verbrauch von Keramikmaterial im FAA

Aufgrund des im Gegensatz zu Cr_2O_3 -Keramiken relativ geringen Werkstoffverbrauchs bei ZrO_2 - und HfO_2 -Keramiken wurden die Zirkonate und Hafnate der IIA-Elemente Ca, Sr und Ba aus den jeweiligen Oxiden synthetisiert und im Pulversuch in Schlacke ausgelagert. Wie bei den Silikaten zerfielen auch diese Verbindungen in die Oxide. Durch

Röntgenbeugung konnten nach dem Versuch nur noch ZrO_2 bzw. HfO_2 aber keine Verbindungen der IIA-Elemente nachgewiesen werden.

Aus strukturellen Überlegungen wurden zwei weitere Werkstoffe in Pulversversuchen untersucht. Zum einen wurde SnO_2 untersucht, das strukturell HfO_2 und ZrO_2 sehr ähnlich ist. Alle drei Metalle liegen bevorzugt tetraedrisch koordiniert vor, könnten also in einem oxidischen Netzwerk wie SiO_2 als Netzwerkbildner vorliegen. Hafnium und Zirkonium haben in dieser Koordination mit 0,81 bzw. 0,8 Å einen deutlich größeren Ionenradius als Silizium mit 0,41 Å. Bei Einbau als Netzwerkbildner würden diese Metalle also zu einer Aufweitung des Netzwerks führen, was ihren Einbau ins Netzwerk erschwert. Titan hat mit einem Ionenradius von 0,68 Å in tetraedrischer Koordination eine gute Löslichkeit in der Schlacke. Daher sollten die Versuche zeigen, ob Zinn mit einem etwas größeren Ionenradius von 0,71 Å noch eine gute oder bereits eine schlechte Löslichkeit hat. Die Pulversversuche ergaben eine Löslichkeit von 1,78 Massen-% SnO_2 in der Schlacke, also eine relativ geringe Löslichkeit. Wie Abbildung 140 zeigt, ist wie bei Hf und Zr das Dioxid die thermodynamisch stabilste Phase im Kontakt mit der Schlacke. Trotz seiner relativ geringen Löslichkeit ist SnO_2 aber kein optimaler Werkstoff für die Flüssigascheabscheidung der DKSF, da es laut thermodynamischer Rechnung einen ähnlich hohen Dampfdruck wie Cr_2O_3 hat und damit hauptsächlich durch Verdampfen verbraucht wird.

Zum anderen wurde UO_2 untersucht, das wegen seiner Mischungslücke mit SiO_2 als korrosionsbeständig gilt. Für diese Untersuchungen war UO_2 vor allem wegen des mit 0,97 Å sehr großen Ionenradius von U^{4+} sehr interessant. Mit 1,4 Mass.-% Löslichkeit in der Schlacke ist UO_2 zwar im Vergleich zu den meisten anderen bisher untersuchten Werkstoffen schlecht, aber im Vergleich zu HfO_2 (selbst auf molare Löslichkeit bezogen) besser in der Schlacke löslich. Außerdem spricht abgesehen von der Radioaktivität auch der hohe Dampfdruck gegen UO_2 .

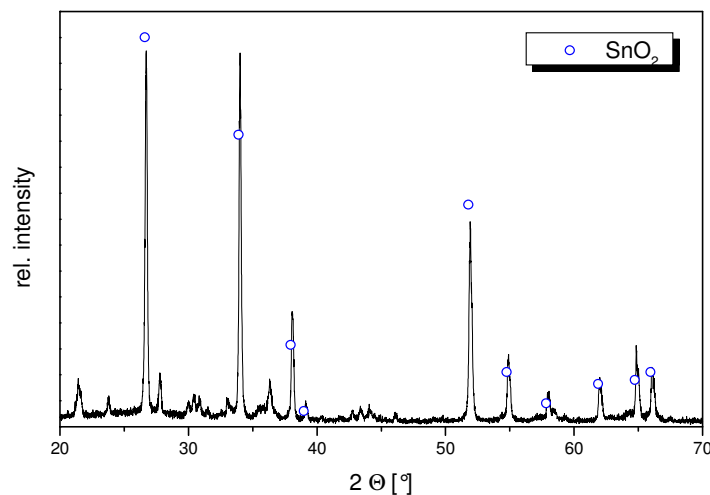


Abbildung 140: Röntgen-Diffraktogramm von SnO_2 nach Auslagerung in Schlacke

8.3.4 Versuche mit Keramikkörpern

8.3.4.1 Korrosionsbeständigkeit von SEPR, NiAl_2O_4 , ZrSiO_4 und HfSiO_4

Aufgrund der Ergebnisse der Pulverversuche wurden uniaxial gepreßte, bei 1600 °C 50 h gesinterte Keramiktableten aus gemörsertem SEPR, NiAl_2O_4 , Zirkon und Hafnon in Schlacke ausgelagert.

Abbildung 141 zeigt die SEPR-Probe nach dem Korrosionsversuch. Die Kontur der Probe ist nicht beschädigt. Die Oberfläche der Probe ist durch den Korrosionsangriff aufgeraut. Am Querschliff (Abbildung 142) sieht man, dass die Probe sehr porös ist. In der ca. 1 mm breiten Eindringzone ist das ZrO_2 komplett von der Schlacke rausgelöst worden (Abbildung 143), was aufgrund der guten Löslichkeit von ZrO_2 in Schlacke auch zu erwarten war. SEPR zeigt damit als uniaxial gepresste Probe schlechtere Korrosionseigenschaften als in Form einer schmelzgegossenen Probe. Das bestätigt den großen Einfluss des Gefüges und der Oberflächenbeschaffenheit der Keramiken auf die Korrosionskinetik. Je stärker die Schlacke am Eindringen in die Keramik gehindert wird, desto geringer ist der Korrosionsangriff. Dabei ist es offensichtlich, dass die Schlacke in eine aus Pulver gepresste Probe mit hoher Porosität wesentlich besser eindringen kann als in eine quasi porenlose, schmelzgegossene Probe.

Die NiAl_2O_4 -Probe war nach dem Versuch komplett mit Schlacke bedeckt, so dass keine Pillenkontur erkennbar war. Am Querschliff (Abbildung 144) sieht man, dass die Probe sehr porös ist. Es gibt keine deutliche Grenze zwischen Probe und Schlacke.

Abbildung 145 zeigt die Hafnon-Probe nach dem Korrosionsversuch. Hier ist wie bei der SEPR-Probe die Kontur erhalten geblieben und die Oberfläche aufgeraut. Die Zirkon-Probe sieht ähnlich aus. Die Kontur ist nach dem Versuch etwas runder, was auf einen stärkeren Korrosionsangriff im Vergleich zum Hafnon hindeutet. Abbildungen 146 und 147 zeigen Querschliffe der beiden Proben. Bei der Zirkon-Probe ist die Probenoberfläche deutlich stärker aufgeraut als bei der Hafnon-Probe. Die Zirkon-Probe hat eine bis zu 2 mm breite,



Abbildung 141: SEPR-Probe mit Schlackeeresten nach der Auslagerung in Schlacke

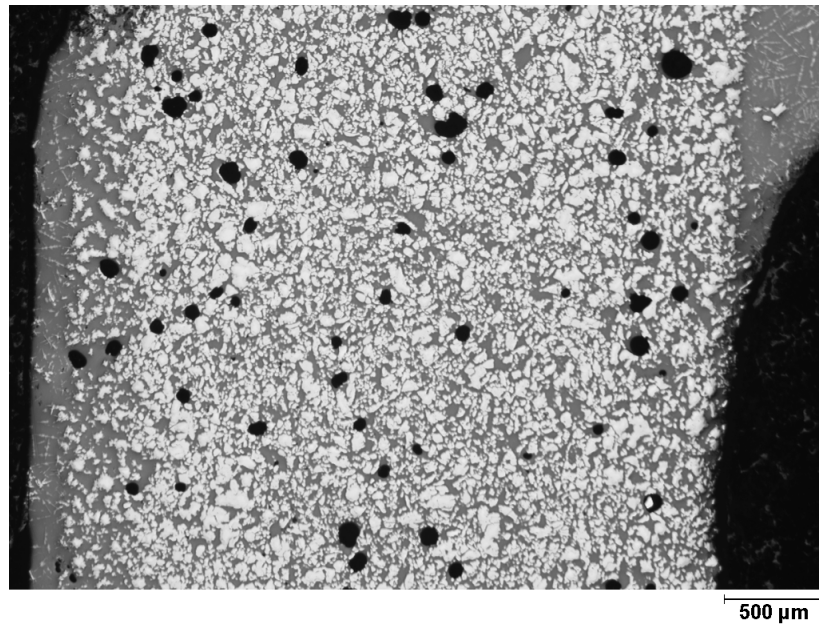


Abbildung 142: Querschliff der SEPR-Probe nach Auslagerung in Schlacke

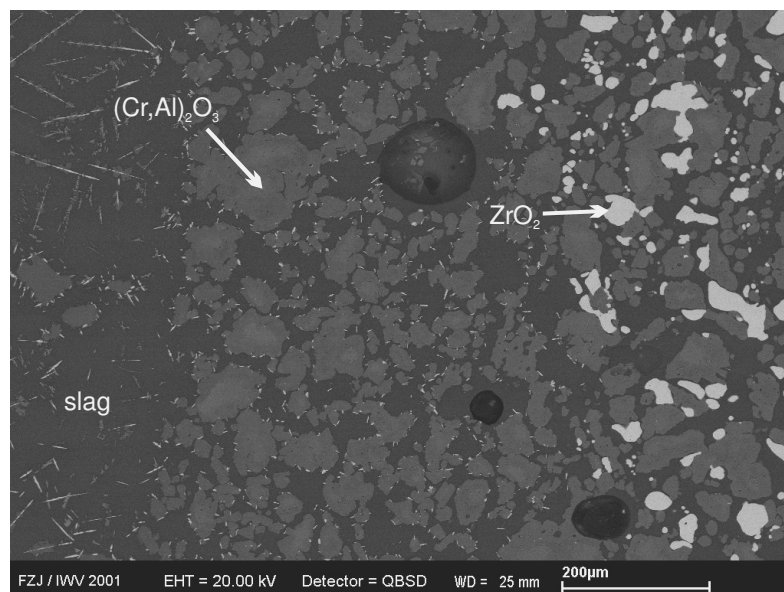


Abbildung 143: REM (RE), Querschliff der SEPR-Probe nach Auslagerung in Schlacke

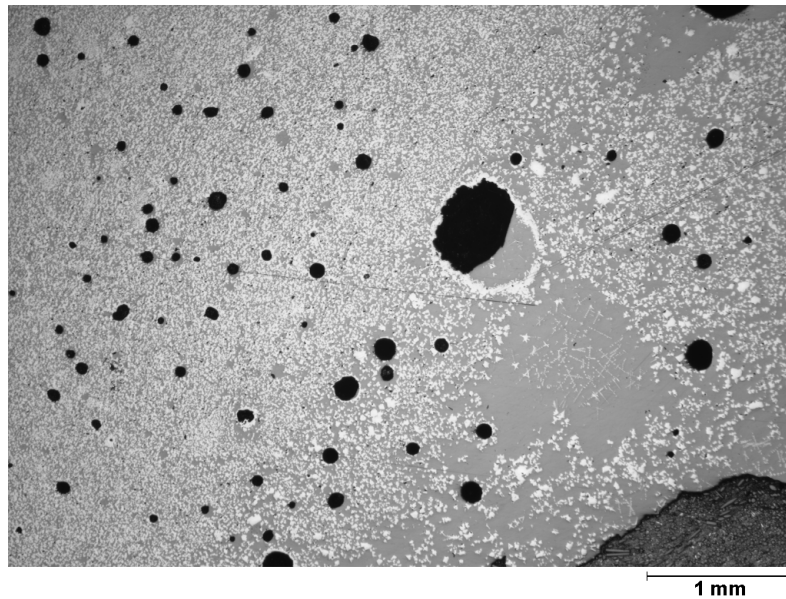


Abbildung 144: Querschliff der NiAl_2O_4 -Probe nach Auslagerung in Schlacke

zweigeteilte Eindringzone. Der äußere Bereich der Eindringzone hat viele große Poren. Die Hafnon-Probe hat eine bis zu 1,5 mm breite Eindringzone mit einigen kleinen Poren. Das Rückstreuungsbild der Hafnon-Probe (Abbildung 148) zeigt, dass in der Eindringzone das Silikat wie im Pulvertest in das Oxid zerfällt, während es im Inneren der Probe stabil bleibt. In größeren Hafnon-Körnern findet man auch noch Reste Hafniumoxid. Durch eine Optimierung des Gefüges und der Oberfläche der Keramik sollte das Eindringen der Schlacke erschwert werden und damit die Korrosionsbeständigkeit der Keramik erhöht werden können.

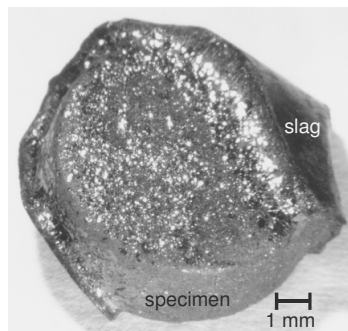


Abbildung 145: Hafnon-Probe nach der Auslagerung in Schlacke

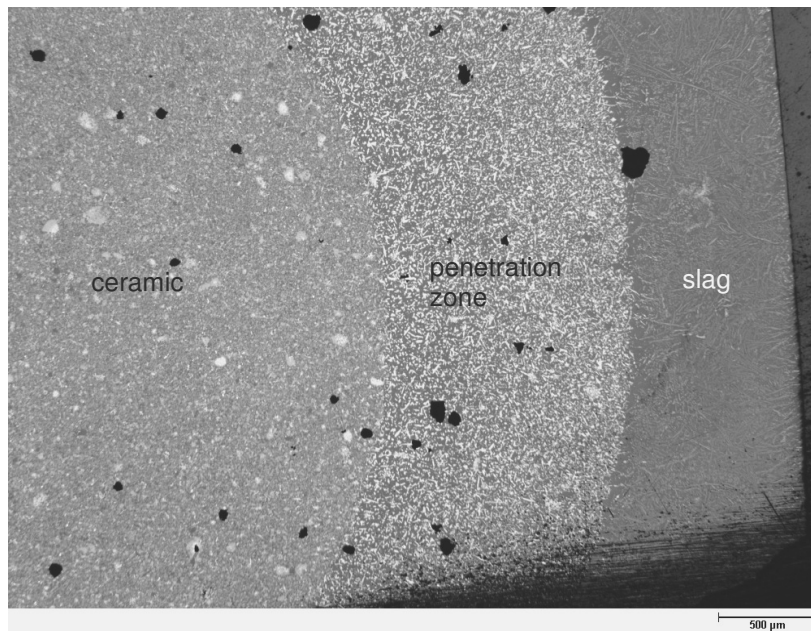


Abbildung 146: Querschliff der Hafnon-Probe nach Auslagerung in Schlacke

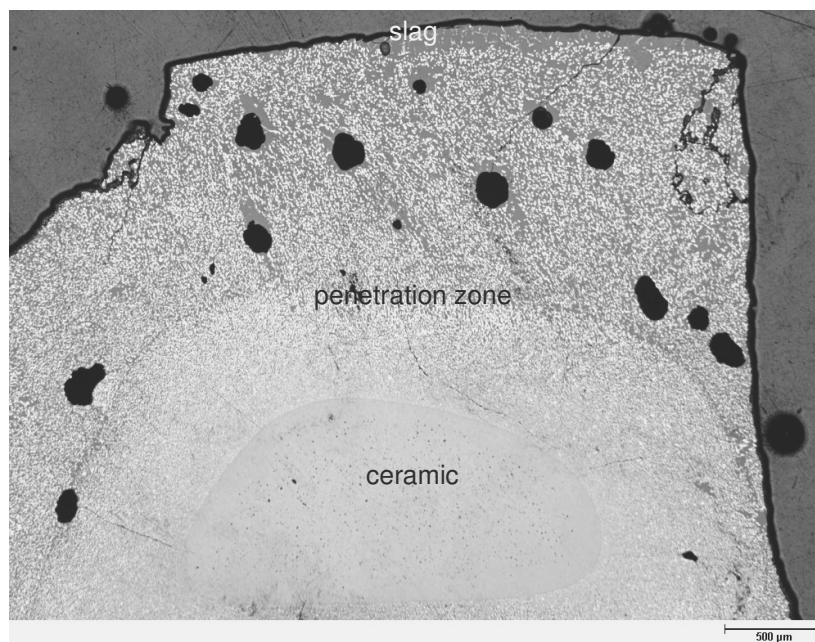


Abbildung 147: Querschliff der Zirkon-Probe nach Auslagerung in Schlacke

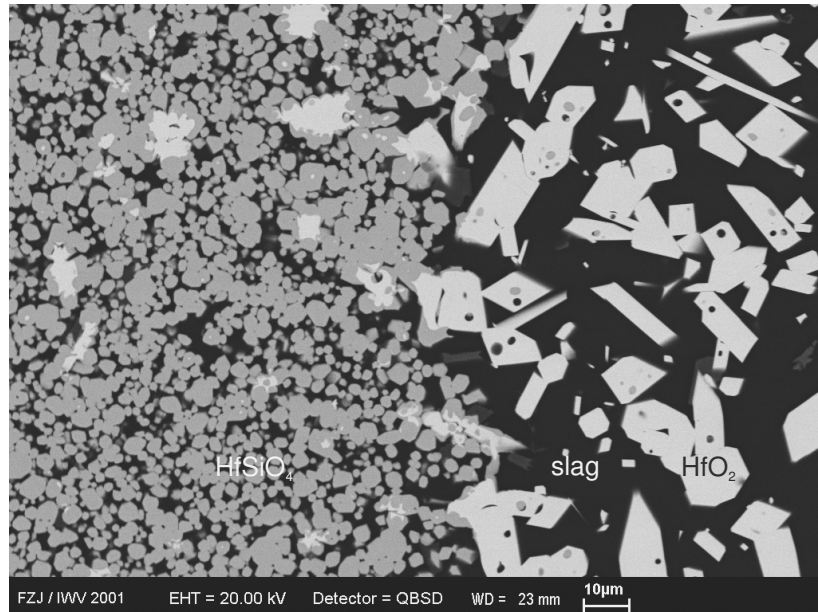


Abbildung 148: REM (RE), Querschliff der Hafnon-Probe nach der Auslagerung in Schlacke

8.3.4.2 Einfluss des Gefüges bei Hafnon-Keramiken

Aus Hafnon wurden Tabletten gepresst, 50 h bei 1700 °C gesintert und in Schlacke ausgelagert. Abbildung 149 zeigt den Querschliff einer Probe nach dem Korrosionsversuch im Vergleich mit der bei 1600 °C gesinterten Hafnontablette. Die 1700 °C Probe weist eine deutlich feinere und homogenere Mikrostruktur auf. Sie hat auch eine höhere Dichte als die 1600 °C Probe. Während die bei 1600 °C gesinterte Tablette eine Dichte von 4,7 g/cm³ hat, was einer relativen Dichte von 68 % entspricht, hat die bei 1700 °C gesinterte Tablette eine Dichte von 5,9 g/cm³, was einer relativen Dichte von 84 % entspricht. Die 1700 °C Probe hat mit ca. 0,5 mm eine wesentlich kleinere Eindringzone als die 1600 °C Probe (ca. 1/3). Selbst unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichten hat sich bei der 1700 °C Probe wesentlich weniger Hafnon als bei der 1600 °C Probe mit der Schlacke zu Hafniumoxid umgesetzt (ca. 2/5). Das bestätigt die Vermutung, dass eine Optimierung des Gefüges zu einem langsameren Eindringen der Schlacke in die Keramik und damit zu einer korrosionsbeständigeren Keramik führt.

8.3.4.3 Untersuchungen an heißgepressten Keramiken

Durch Heißpressen können Keramiken oft mit höherer Dichte hergestellt werden. Deswegen wurden im IEF-1 des FZJ Zirkon- und Hafnontabletten 2 h mit 2,5 MPa bei 1400 – 1600 °C heiß gepresst und anschließend in Schlacke ausgelagert. Abbildung 150 zeigt Querschliffe der Zirkon- und Abbildung 151 die Hafnonproben, soweit sie nach dem Versuch noch als Tablette vorhanden waren, und deren Querschliffe nach den Korrosionsversuchen. Unter den

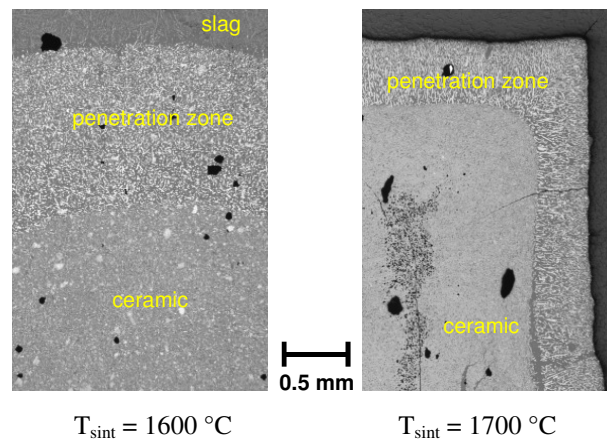
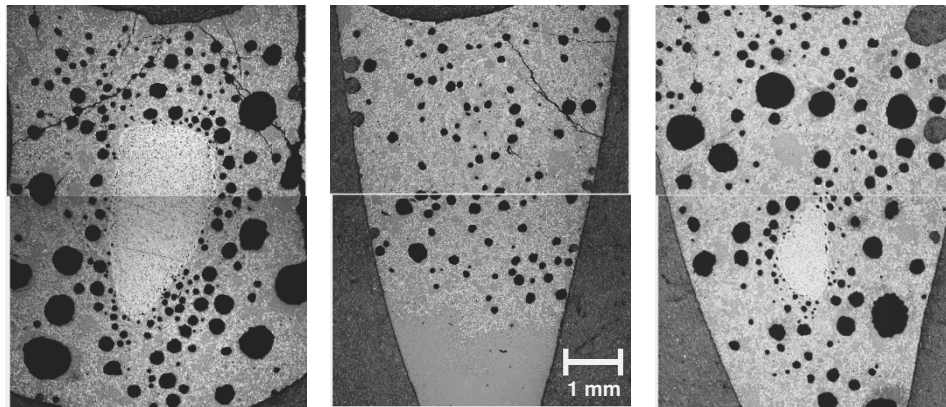


Abbildung 149: Querschliffe von Hafnon-Proben nach Auslagerung in Schlacke

Abbildungen sind jeweils die Sintertemperatur und die erreichte relative Dichte angegeben. Bei beiden Werkstoffen konnte durch Heißpressen eine deutliche Erhöhung der Dichte erreicht werden, die jeweils mit steigender Sintertemperatur ansteigt. Die Versuche zeigen, dass die Dichte allein offensichtlich nicht das entscheidende Kriterium für die Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe ist. Beim Zirkon konnten unabhängig von Sintertemperatur und Dichte nach den Versuchen keine Tabletten mehr gefunden werden. Wie Abbildung 150 zeigt, wurden die Keramiken bis auf kleine Reststücke komplett zerstört. In dem entstandenen "Glaskörper" findet man neben größeren Gasblasen, die aus den Poren der Keramik stammen, fein verteiltes ZrO_2 , da die Löslichkeitsgrenze des ZrO_2 in der Schlacke überschritten ist. Wie Abbildung 151 zeigt, ist wie auch schon bei den kalt gepressten Proben Hafnon deutlich korrosionsstabiler als Zirkon. Die 1400 °C Probe ist zwar komplett mit Schlacke durchdrungen und zu HfO_2 zersetzt, man kann aber noch eindeutig die Grenze zwischen zerstörter Keramik und Schlacke erkennen. Die bei höheren Temperaturen heiß gepressten Tabletten konnten nach dem Versuch wiedergefunden werden. Die Stärke des Korrosionsangriffs der 1500 °C Probe liegt zwischen denen der beiden kalt gepressten und den bei 1600 bzw. 1700 °C gesinterten Proben. Vergleicht man die Mikrostrukturen der Proben, dann liegt diese Probe auch in Bezug auf Korngröße und Homogenität zwischen diesen beiden Proben. Bei der 1600 °C Probe ist durch Risse, die vermutlich bereits bei der Herstellung der Tablette entstanden sind, weil sie alle senkrecht zu Pressrichtung verlaufen, massiv Schlacke eingedrungen. Trotzdem war die Keramik im Versuch formstabil. An größeren Keramikstücken findet man Reaktionszonen von ca. 0,5 mm Dicke. An diesen Stellen ist auch die Mikrostruktur vergleichbar mit der der kalt gepressten 1700 °C Probe. Das bestätigt den großen Einfluss der Mikrostruktur auf die Korrosionsbeständigkeit.

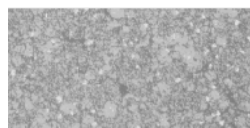
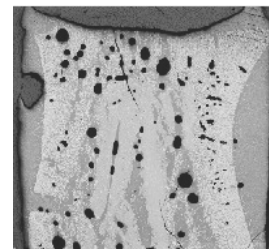
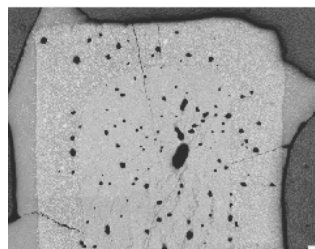
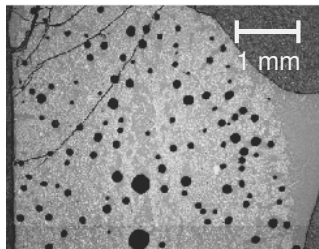
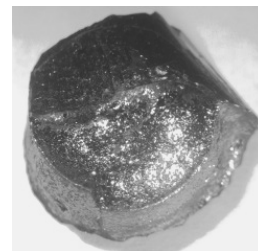
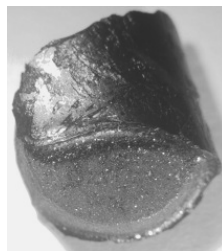


$T_{\text{sint}} = 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho_{\text{rel}} = 90 \%$

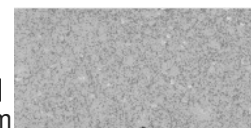
$T_{\text{sint}} = 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho_{\text{rel}} = 93 \%$

$T_{\text{sint}} = 1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho_{\text{rel}} = 94 \%$

Abbildung 150: Querschliffe von heiß gepressten Zirkon-Proben nach Auslagerung in Schlacke



0,1 mm



$T_{\text{sint}} = 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{sint}} = 1500 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{sint}} = 1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$\rho_{\text{rel}} = 72 \%$

$\rho_{\text{rel}} = 91 \%$

$\rho_{\text{rel}} = 95 \%$

Abbildung 151: Querschliffe von heiß gepressten Hafnon-Proben nach Auslagerung in Schlacke

8.3.4.4 Einfluss der Schlackezusammensetzung

Die bisherigen Versuche mit HfSiO_4 -Keramiken haben gezeigt, dass das Silikat in der äußeren Reaktionszone in die Oxide zerfällt. Dies bedeutet, dass die SiO_2 -Aktivität zu gering ist, dass das Silikat thermodynamisch stabil ist. Deshalb wurden Auslagerungsversuche mit einer Modellschlacke, die bis auf einen höheren SiO_2 -Gehalt von 42 % der bisher verwendeten Schlacke entspricht, durchgeführt. Abbildung 152 zeigt zum Vergleich die Querschliffe zweier Presslinge, die unter gleichen Bedingungen hergestellt (uniaxial gepresst und bei 1700 °C gesintert) und 100 h bei 1450 °C in Schlacke ausgelagert wurden. Die Probe, die in der Modellschlacke mit 42 % SiO_2 ausgelagert wurde, hat fast keine Reaktionszone. Bei dieser höheren SiO_2 -Konzentration in der Schlacke ist wie erwartet das Silikat deutlich thermodynamisch stabiler als in der Schlacke mit 36 % SiO_2 . FAA-Schlacken aus der Versuchsanlage in Dorsten enthalten teilweise über 50 % SiO_2 , so dass die HfSiO_4 -Keramiken in diesen Schlacken auf jeden Fall stabil sein sollten.

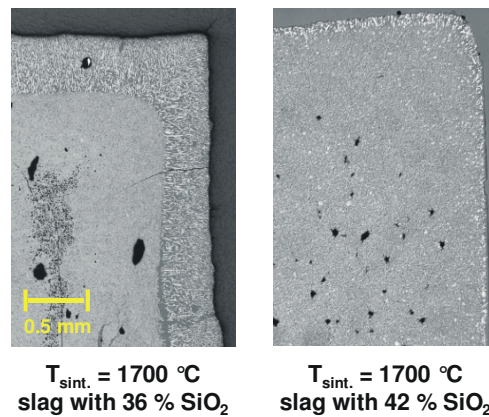


Abbildung 152: Hafnion Proben nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C

8.3.4.5 Untersuchungen an Mikrowellen gesinterten Keramiken

Es wurden weiterhin Mikrowellen gesinterte HfSiO_4 - und HfO_2 -Proben untersucht. Die HfO_2 -Proben wurden von der Universität Bayreuth uniaxial gepresst und 1 h bei 1800 °C im Mikrowellenfeld gesintert. Bei den HfSiO_4 -Proben wurden HfO_2 und SiO_2 im Molverhältnis 1:1 vermörsert, uniaxial gepresst und entweder (Probe 1) direkt 1 h bei 1800 °C im Mikrowellenfeld gesintert oder (Probe 2) zuerst 60 h bei 1650 °C konventionell gesintert und anschließend 1 h bei 1800 °C im Mikrowellenfeld gesintert oder (Probe 3) zweimal 50 h bei 1700 °C konventionell gesintert und schließlich 1 h bei 1800 °C im Mikrowellenfeld gesintert. Abbildung 153 zeigt die Röntgendiffraktogramme der drei HfSiO_4 -Proben. Alle Proben sind nur teilweise zum Silikat reagiert. Erwartungsgemäß ist die Reaktion bei der Probe, die zweimal konventionell gesintert wurde, am weitesten fortgeschritten. Bei der nur Mikrowellen gesinterten Probe ist der Umsatz am geringsten. Alle Proben bestanden also vor der Auslagerung aus einer heterogenen Mischung des Silikats und der Oxide.

Abbildung 154 zeigt die HfSiO_4 -Proben nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C in Schlacke. Alle Proben sind stark angegriffen und mit Schlacke durchtränkt. Dabei ist Probe 1 wegen ihres geringsten Umsatzes zum Silikat und damit geringsten Homogenität deutlich am stärksten angegriffen. Die Reaktionszonen haben bei Probe 1 eine Dicke von bis zu 2 mm und bei Probe 2 und Probe 3 von bis zu 1 mm. Alle Proben enthalten viele große Poren. Damit zeigen diese Proben keine Verbesserung gegenüber früher untersuchten, nur konventionell gesinterten Proben, was aber wahrscheinlich nur auf die unvollständige Reaktion zum Silikat zurückzuführen ist.

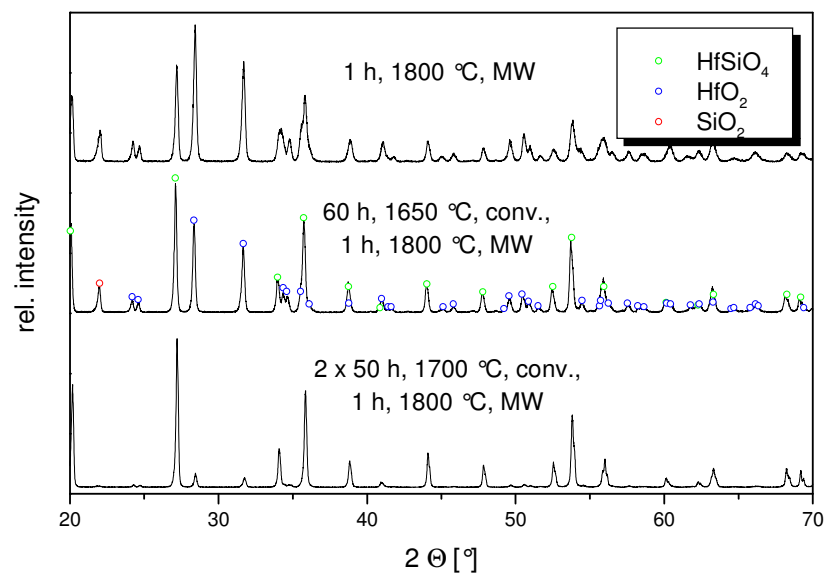


Abbildung 153: Röntgen-Diffraktogramme der Mikrowellen gesinterten HfSiO_4 -Proben

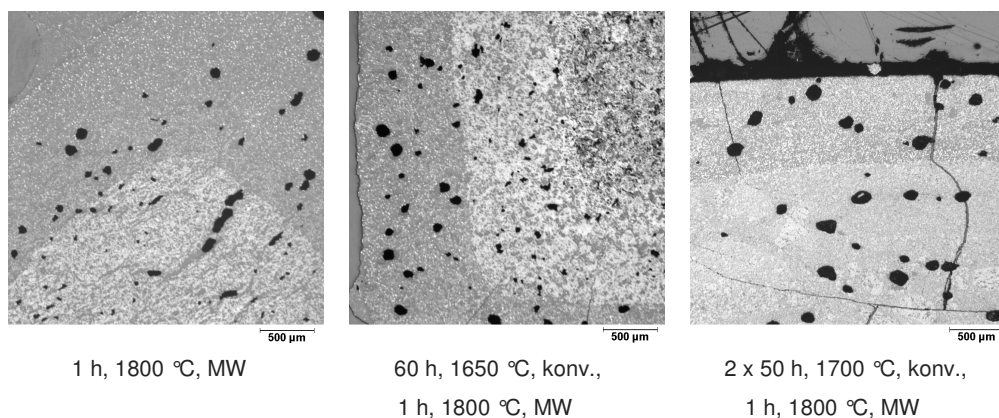
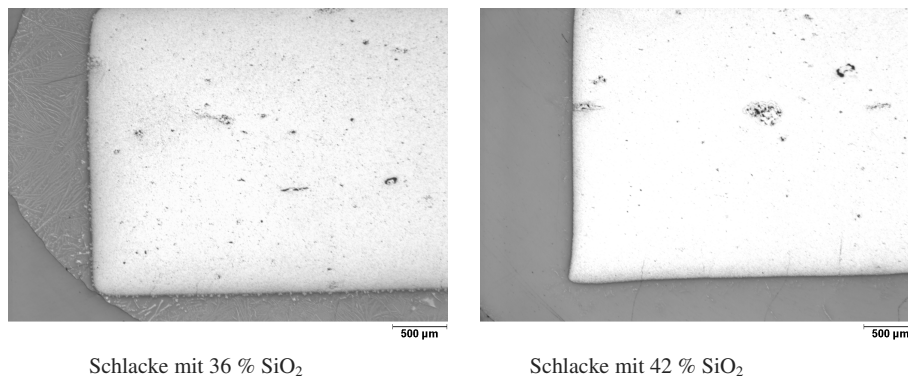


Abbildung 154: HfSiO_4 -Proben nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C

Abbildung 155 zeigt HfO_2 -Proben nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C. Die Proben sind sehr homogen und zeigen unabhängig von der Schlacke, in der sie ausgelagert wurden, fast keinen Korrosionsangriff.



Schlacke mit 36 % SiO_2

Schlacke mit 42 % SiO_2

Abbildung 155: HfO_2 -Proben (1 h, 1800 °C, MW) nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C

8.3.4.6 Untersuchungen an $(\text{Zr,Hf})\text{SiO}_4$ - und $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ -Keramiken

Da Hafnium ein teurer Werkstoff ist, wurden Versuchsreihen mit Mischsilikaten $(\text{Zr,Hf})\text{SiO}_4$ und Mischoxiden $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ durchgeführt. Die Keramiken wurden hergestellt, indem die Oxide gemischt, gemörsert und bis zum vollständigen Umsatz mehrfach 60 h bei 1650 °C gesintert wurden.

Abbildung 156 zeigt die Mischsilikate nach 100 h Auslagerung in Schlacke mit 42 % SiO_2 bei 1450 °C. Mit zunehmendem Hf-Gehalt sinkt die Dicke der Reaktionszone von max. 2 mm auf max. 0,2 mm. Bei der reinen HfSiO_4 -Probe findet man nach Auslagerung unter gleichen Bedingung eine Reaktionszone mit einer Dicke < 0,1 mm (Abbildung 152). Dieser Trend war auch zu erwarten, da ZrSiO_4 in früheren Untersuchungen eine deutlich schlechtere Korrosionsbeständigkeit als HfSiO_4 gezeigt hat. Alle Proben sind stark mit Schlacke durchdrungen und haben große Poren. Die Mikrogefüge der Mischsilikate sind im Vergleich zum reinen Hafnon deutlich heterogener, was ein weiterer wichtiger Grund für die schlechtere Korrosionsbeständigkeit gegenüber Schlacke ist. Die Homogenität des Gefüges nimmt mit steigendem Zr-Gehalt zu, so dass dadurch die zwei Effekte, die großen Einfluss auf die Stabilität der Keramik haben, entgegenlaufen. In der Schlacke mit 36 % SiO_2 zeigten die Mischsilikate eine wesentlich schlechtere Beständigkeit als das reine Hafnon. Da die Silikate in dieser Schlacke weniger beständig sind, wirkt sich hier das starke Eindringen der Schlacke in die Keramik aufgrund des sehr heterogenen und porösen Mikrogefüges deutlich stärker aus.

Abbildung 157 zeigt die Mischoxide nach 100 h Auslagerung in Schlacke mit 42 % SiO_2 bei 1450 °C. Alle Oxide zeigen eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber der Schlacke. Selbst an Rissen, die bei der Herstellung der Presslinge entstanden sind, ist kein verstärkter Korrosionsangriff zu beobachten. In Bezug auf die Homogenität des Gefüges zeigen die Oxide einen ähnlichen Trend wie die Silikate. Die Keramik mit dem höchsten Zr-Gehalt hat das homogenste Mikrogefüge. Die größte Porosität hat die 1:1-Mischung.

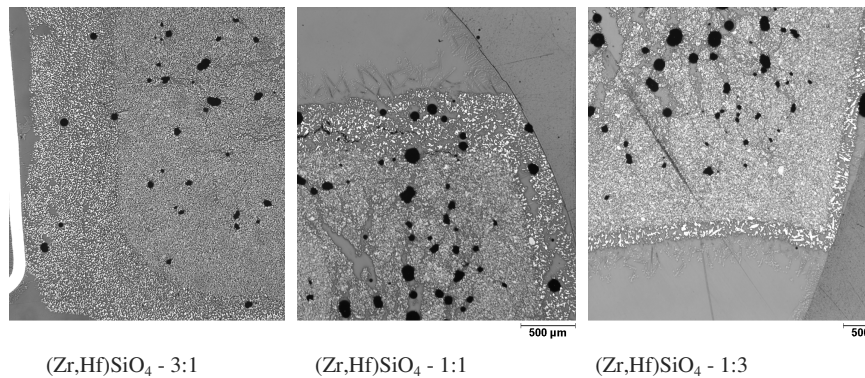


Abbildung 156: (Zr,Hf)SiO₄-Proben nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C

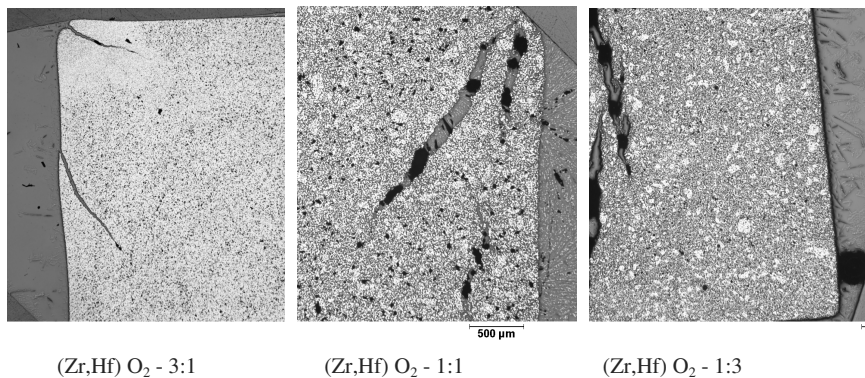


Abbildung 157: (Zr,Hf)O₂-Proben nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C

Wie Abbildung 158 zeigt führt auch eine Probenherstellung durch 2 x 50 h konventionellem Sintern bei 1700 °C und anschließend 1 h Mikrowellensintern bei 1800 °C zu keiner Verbesserung.

Sowohl bei den Mischsilikaten als auch bei den Mischoxiden sollte eine Optimierung des Gefüges wie beim Hafnion zu einer deutlichen Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit führen. Damit wären vor allem die Mischoxide eine potentielle Alternative zu den reinen Hf-Keramiken. Bei den Mischoxiden ist aber noch zu untersuchen, bei welchen Verhältnissen eine ausreichende Temperaturwechselbeständigkeit gegeben ist. Beim ZrO₂ wird z.B. CaO

oder Y_2O_3 zugegeben, um das kubische Gitter zu stabilisieren und damit eine gute Temperaturwechselbeständigkeit zu erreichen. Beim nicht stabilisierten HfO_2 ist über den gesamten für die DKSF relevanten Temperaturbereich das monokline Gitter stabil. Bei den in der DKSF-Anlage vorliegenden Temperaturen könnte es bei den Mischoxiden bei Zr-Gehalten > 50 Mol-% zu Problemen durch Phasenumwandlung kommen, wie man dem Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (Abbildung 159) entnehmen kann. Aus den bisherigen Untersuchungen lassen sich zu diesem Problem noch keine Aussagen treffen, da die beobachteten Risse in den Proben durch die Herstellung, vor allem durch uniaxiales Pressen ohne Binder, entstanden sind.

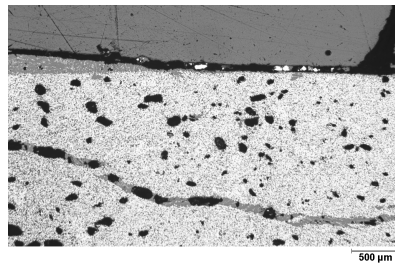


Abbildung 158: Mikrowellen gesintertes $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2\text{-(1:1)}$ nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450°C

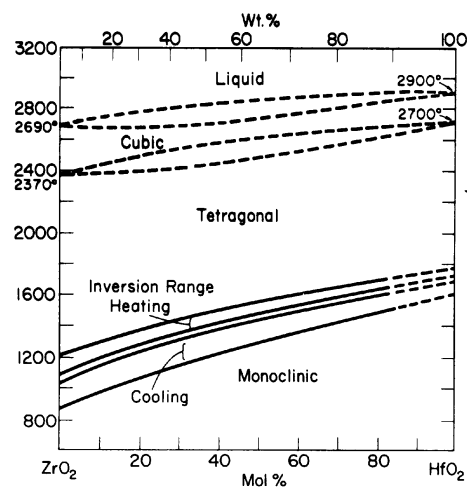


Abbildung 159: Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [54]

8.3.5 Untersuchungen an technisch hergestellten Keramiken

Von der Eggerding Deutschland GmbH wurden im Rahmen eines Unterauftrags nicht kommerziell erhältliche Keramikugeln aus HfSiO_4 , HfO_2 , ZrSiO_4 und NiAl_2O_4 für die Grobflüssiggasabscheidung hergestellt. Ziel war ein technisch hergestellter keramischer

Werkstoff, der sowohl die notwendige Korrosionsbeständigkeit aufweist als sich auch durch hohe chemische Stabilität bei den herrschenden Temperaturen auszeichnet. Durch Korrosionsversuche im Labor und in der Versuchsanlage in Dorsten sollte die Übertragbarkeit der Voruntersuchungen sowohl auf technische Herstellungsprozesse als auch auf die reale Anwendung überprüft werden.

8.3.5.1 Herstellung von dichten Kugeln

Herstellung von Hafniumsilikat

Eine Mischung von HfO_2 und SiO_2 wurde im molaren Verhältnis von 1:1 im Doppelwellenmischer vollkommen homogenisiert. Die Masse wurde zu Zylindern von 15 mm Durchmesser verpresst und anschließend bei 1650 °C reaktionsgesintert. Als Brennhilfsmittel kamen Aluminiumoxiddkassetten mit einer Schüttung aus nicht einwandfrei gepressten Teilen zum Einsatz. Nach dem ersten Brand wurden die gesinterten Zylinder mineralogisch untersucht. Als Ergebnis wurde nur eine partielle Umwandlung der Primärbestandteile zu Hafniumsilikat festgestellt (Abbildung 160).

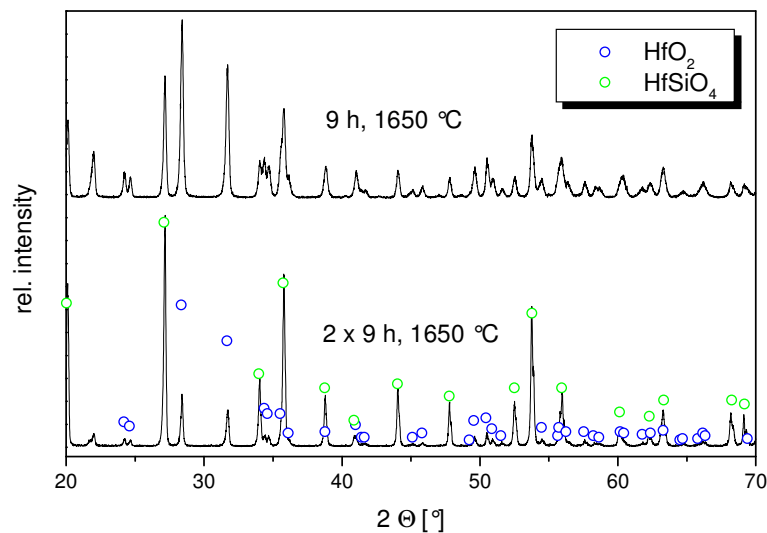


Abbildung 160: Röntgen-Diffraktogramme der reaktionsgesinterten HfSiO_4 -Pulver

Da der angestrebte Brand von 1650 °C über 50 h bei Eggerding nicht realisierbar war, wurde bei einer Haltezeit von 9 h über 1650°C im Gasofen gebrannt. In einer zweiten XRD-Analyse waren immer noch Reste der Primärbestandteile zu finden (Abbildung 160). Daher wurde dieser Brand mit dem Material noch einmal wiederholt.

Anschließend wurden die reaktionsgesinterten Zylinder in einer eigens zu diesem Zweck provisorisch aufgebauten Versuchsmühle aufgemahlen, und erneut im Eirich Mischer R02 zu pressfähigem Granulat verarbeitet.

Herstellung von Nickelaluminat (-spinell)

Entsprechend der Herstellung von Hafniumsilikat wurde Nickelaluminatspinell im molaren Verhältnis der Ausgangsbestandteile NiO und Al₂O₃ von 1:1 gemischt. Wegen der geringeren Feinheit kam bei diesem Mischprozess der Eirich Mischer zum Einsatz. Das Granulat wurde zu Zylindern verpresst und anschließend bei 1400 °C im elektrischen Kammerofen beim FSK in Höhr-Grenzhausen gebrannt. Der Wechsel von Grün- auf intensive Blaufärbung belegt die Bildung des Spinells. Ein erneuter Reaktionsbrand war nicht nötig. Die Zylinder wurden wie oben aufgemahlen und erneut im Eirich Mischer R02 zu pressfähigem Granulat verarbeitet.

Verpressen zu Kugeln

Neben den reaktionsgesinterten Materialien wurden Zirkonsilikat und Hafniumoxid entsprechend den oben beschriebenen Verfahren im Eirich Mischer granuliert.

Zum Pressen wurde eine isostatische Presse mit Matritze zur Herstellung von Kugeln eingesetzt. Die im industriellen Produktionsprozess verwendete Presse verfügt über einen Pressenblock mit 24 Formen für die Herstellung von 20 mm Kugeln. Üblicherweise arbeitet die Presse vollautomatisch. Für die Versuche wurde die Presse jedoch auf Handbetrieb eingestellt, da die aufbereiteten Granulate nicht im Automatikbetrieb zu pressen waren. Dazu wurden die einzelnen Formen von Hand befüllt, bei Maximaldruck verpreßt und anschließend durch Hochfahren des Pressenblocks die gepressten Kugeln entformt. Die optimale Menge je Kugel wurde durch Annäherung in mehreren Pressgängen ermittelt. Die Ergebnisse der einzelnen Rohstoffe befinden sich in Tabelle 31. Die in der Tabelle angegebenen Werte weisen keine hohe Genauigkeit auf, da sowohl bei der Bestimmung des Frischraumgewichtes als auch des Raumgewichtes nach Brand keine genormten Meßverfahren angewandt werden konnten.

Da Eggerding bezüglich Verpressen von Zirkonsilikat zu Kugeln über einige Erfahrung verfügt, können bei diesem Rohstoff Vergleiche mit Standardproduktion gezogen werden. Beim industriellen Verpressen von Zirkonsilikatkugeln im 40 er oder 50 er Format werden üblicherweise Frischraumgewichte erzielt, die nur geringfügig über denen in der Versuchspressung erreichten 2,70 g/cm³. Für die anderen Rohstoffe liegen keine Vergleichswerte vor.

Die Nickelaluminatkugeln zeigten vereinzelt Risse, die nach dem Brand deutlicher hervortraten.

Brand der Kugeln

Gebrannt wurde bei 1650 °C im Gasofen. Als Brennhilfsmittel dienten Aluminiumoxidkassetten. Die Ergebnisse des Brandes finden sich in Tabelle 31. Auffällig sind die extrem hohen Schwindungswerte insbesondere für Hafniumoxid. Hafniumoxid erlangt nach Brand mit über 9,4 g/cm³ annähernd seine theoretisch mögliche Dichte. Auch Zirkonsilikat zeigt nach dem Brand mit 4,2 g/cm³ sehr gute Werte im Vergleich zur Standardproduktion. Mit den

hohen erzielten Dichten wurde ein wesentliches Kriterium des Materials für den Grob-schlackeabscheider erfüllt.

Tabelle 31: Resultate Pressen und Brennen der Kugeln

Material	Einwaage g	FRG g/cm ³	Volumen cm ³	RG n. Brand 1640 °C g/cm ³	Volumen n. Brand 1640 °C cm ³	Volumen Schwindung %
HfO ₂ /SiO ₂	32	4,0	6,4	5,80	4,8	-25
HfO ₂	30	4,3	5,8	9,47	2,9	-50
ZrSiO ₄	17	2,7	6,0	4,20	3,6	-40
NiO/Al ₂ O ₃	20	2,7	7,1	4,05	4,0	-44

8.3.5.2 Ergebnisse der Auslagerungsversuche

Die Keramiken, die Eggerding Deutschland technisch hergestellt wurden, wurden wie unter 8.3.2 beschrieben im Labor und in der Versuchsanlage in Dorsten im Flüssigascheabscheider in einem bzw. mehreren Anlagenbetrieben (ca. 200 bzw. 500 h Kohlebetrieb) ausgelagert. Abbildung 161 zeigt die Proben vor dem Versuch und nach der Auslagerung im Labor und in der Versuchsanlage in Dorsten.

Alle Keramiken zeigen im Anlagenversuch eine deutlich bessere Beständigkeit als früher untersuchte Keramiken, die zum größten Teil nach dem Anlagenbetrieb überhaupt nicht wiedergefunden werden konnten. Die höchste Korrosionsbeständigkeit der neuen Keramiken zeigt dabei HfO₂.

Die HfO₂-Kugeln haben im Ausgangszustand eine Dichte von 98 %, sind homogen und zeigen keine mechanischen Defekte. Nach der Auslagerung in Schlacke im Laborversuch zeigt die Kugel äußerlich bis auf eine leichte bräunliche Verfärbung durch Eisenoxid keine makroskopischen Korrosionsspuren. Die Schlacke ist bis auf geringe Reste an den Berührungspunkten mit der Tiegelwand aus Pt, das von der Schlacke sehr gut benetzt wird, komplett von der Keramikugel abgetropft. Die Keramik weist demnach neben ihrer sehr guten Korrosionsbeständigkeit auch ein schlechtes Benetzungsverhalten bzw. gutes Abtropfverhalten auf. Im ersten Anlagenbetrieb zeigt HfO₂ die gleiche gute Korrosionsbeständigkeit. Auch hier ist die Schlacke fast komplett abgetropft. Die HfO₂-Kugeln zeigen auch nach längerem Anlagenbetrieb eine gute Beständigkeit gegenüber der Schlacke. An allen Proben haftet nach längerem Anlagenbetrieb deutlich mehr Schlacke als nach dem Laborversuch oder dem kürzeren Anlagenbetrieb. Weiterhin beobachtet man an einigen Stellen, an denen die Schlacke komplett abgetropft ist, eine deutliche Aufrauhung der Oberfläche der Kugeln. Weiterhin scheint Schlacke in Risse, die vermutlich mechanisch entstanden sind, eingedrungen zu sein.



Abbildung 161: Technisch hergestellte Keramik-Kugeln vor und nach der Auslagerung in Schlacke im Labor (100 h, 1450 °C) und in der Versuchsanlage in Dorsten (ca. 200 bzw. 500 h Kohlebetrieb)

Beim HfSiO_4 wurde eine relative Dichte von 83 % erreicht. Damit haben die technisch hergestellten Kugeln eine leicht geringere Dichte als die uniaxial gepressten Pillen, die bei 1700 °C gesintert wurden [1]. Außerdem war bei diesen Keramiken im Gegensatz zu den im Labor hergestellten Pillen der Umsatz zum Silikat nicht vollständig, so dass in dieser Keramik eine Mischung aus Silikat und Oxiden vorliegt. Weiterhin weisen die Kugeln äußerliche Defekte auf, an denen die Schlacke in die Kugel eindringen kann. Nach der Auslagerung im Laborversuch zeigt die Kugel einen deutlichen Korrosionsangriff. Durch eingedrungene Schlacke ist die Kugel braun verfärbt. Die Kugel hat Risse. An der Oberfläche haben sich Schichten von mehreren 100 µm gelöst. Weiterhin befinden sich noch relativ große Mengen Schlacke auf der Oberfläche, die nicht abgetropft sind. Im Anlagenbetrieb zeigt HfSiO_4 eine noch schlechtere Korrosionsbeständigkeit. Die Kugeln sind komplett von Schlacke durchdrungen, wie man an durchgebrochenen Kugeln sehen kann. Die Kugeln sind nach der Auslagerung sehr porös und regelrecht aufgequollen. Weiterhin sind sie durch Schlacke verklebt. Damit zeigt diese technisch hergestellte Keramik-Kugel keine ausreichende Beständigkeit für den Einsatz im Flüssigascheabscheider. Bei einer Homogenität des Materials, wie sie teilweise bei den im Labor hergestellten Pillen erreicht wurde, sollte eine deutlich bessere Korrosionsbeständigkeit erreichbar sein. Dies erfordert aber zusätzlichen Aufwand bei der Herstellung und verursacht dadurch weitere Kosten.

Beim ZrSiO_4 wurde mit einer relativen Dichte von ca. 90 % eine deutlich höhere Dichte als im Labor erreicht. Die Kugeln sind sehr homogen und zeigen keine äußerlichen Defekte. Im Gegensatz zu den HfO_2 -Kugeln haben die ZrSiO_4 -Kugeln eine leicht rauere Oberfläche. Nach der Auslagerung im Laborversuch zeigt die Kugel bis auf eine leichte Braunfärbung äußerlich keinen Korrosionsangriff. Das Abtropfverhalten ist gleich dem der HfO_2 -Kugel. Damit zeigt die technische Zirkonkeramik im Gegensatz zu den im Labor hergestellten eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit. Der Anlagenbetrieb bestätigt die relativ gute Korrosionsbeständigkeit der Zirkonkugeln. Die Rauigkeit der Oberfläche hat zugenommen. Teilweise haben sich an der Oberfläche Bläschen gebildet, die anscheinend auch zu Abplatzungen geführt haben. Die Korrosionsbeständigkeit ist im Vergleich zur HfO_2 -Kugel etwas schlechter. Nach 500 h Anlagenbetrieb sind die ZrSiO_4 -Kugeln deutlich kleiner geworden. Die Oberfläche ist glatt und nur gering von Schlacke benetzt. Hier macht sich nun die im Vergleich zu HfO_2 wesentlich höhere Löslichkeit von ZrO_2 deutlich bemerkbar. Dafür ist aber beim HfO_2 der Rohstoffpreis bei gleich großen Kugeln ca. 100mal höher als beim Zirkon. Auch im Vergleich zum derzeit eingesetzten Chromoxid ist Zirkon deutlich billiger und ökologisch unbedenklicher.

Die NiAl_2O_4 -Kugeln haben bereits nach dem Brennen Risse. An diesen Rissen zeigt sich nach der Auslagerung in Schlacke im Laborversuch der stärkste Korrosionsangriff durch eine Abrundung der Rissflanken. In Bereichen der Oberfläche, die vor der Auslagerung intakt waren, ist nach der Auslagerung makroskopisch kein Korrosionsangriff zu erkennen. Die Kugel hat nach der Auslagerung eine dunkel braun-schwarze Farbe. Diese Farbe entsteht, wenn Eisen in das Gitter des NiAl_2O_4 -Spinells eingebaut wird. Der Einbau von Eisen ins Gitter führt aber nicht zur mechanischen Zerstörung der Keramik. Die Benetzbarkeit der Keramik durch Schlacke ist deutlich besser als bei der HfO_2 - und der ZrSiO_4 -Keramik. Die Kugel ist komplett mit einem dünnen Schlackefilm überzogen. Die Kugeln aus dem Anlagenbetrieb zeigen einen deutlich stärkeren Korrosionsangriff. An Rissen sind tiefe Löscher entstanden. An intakten Oberflächen ist die Schlacke bis zu 2 mm tief in die Keramik eingedrungen und hat teilweise zu einem aufquellen dieser äußeren Schicht geführt.

8.4 Untersuchungen an MoSi_2 - HfO_2 -Kompositen

Vom Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Materialforschung in Dresden wurden dem IEF-2 MoSi_2 - HfO_2 -Komposite für Korrosionsversuche zur Verfügung gestellt. Bei diesem Werkstoff handelt es sich um MoSi_2 , das mit HfO_2 verstärkt ist und für Hochtemperaturanwendungen entwickelt wurde.

Aus Versuchen der DKSF GbR ist bekannt, dass nicht optimiertes MoSi_2 resistenter gegenüber Schlacke ist als viele einfache Oxydkeramiken. Unter oxidierenden Bedingungen bildet MoSi_2 eine glasartige Schutzschicht aus SiO_2 . Diese porenfreie Glasschicht verhindert ein Eindringen der Schlacke in den Werkstoff, so dass er langsamer aufgelöst wird. Durch die Verstärkung mit HfO_2 bildet sich an der Oberfläche HfSiO_4 , das in diese Glasschicht eingebaut wird. Bei ausreichender HfO_2 -Dotierung erhält man so im Idealfall eine verglaste und damit porenfreie Hafnonoberfläche auf der Probe.

8.4.1 Herstellung der Proben

Die Probenkörper aus MoSi_2 -15% HfO_2 und Probenriegel aus $\text{MoSi}_2/\text{HfO}_2$ -Verbundwerkstoffen (5 – 50 Vol.-% HfO_2) wurden über einen pulvermetallurgischen Verfahrensweg hergestellt.

Einerseits zeigen vorlegierte MoSi_2 -Pulver eine geringe Sinteraktivität. Andererseits tritt bei Grünkörpern aus Elementpulvermischungen während des Reaktivsinterns ein signifikanter Schwelleffekt auf [55]. Diese Probleme können bei Verwendung des vom IFAM Dresden entwickelten und patentierten pulvermetallurgischen Herstellungsverfahrens, welches auf einem Hochenergiemahlprozess basiert, gelöst werden. Wie schon mit den Untersuchungen zu Patent DE 4418 598 A1 [56] gezeigt wurde, können hochschmelzende Silizide bei relativ geringen Temperaturen bis zum Erreichen einer geschlossenen Porosität gesintert werden, wenn vor der Wärmebehandlung eine hochdispersive, teilreagierte Pulvermischung vorliegt [57]. Die Bildung der Silizidphase kann röntgenographisch verfolgt werden (Abbildung 162).

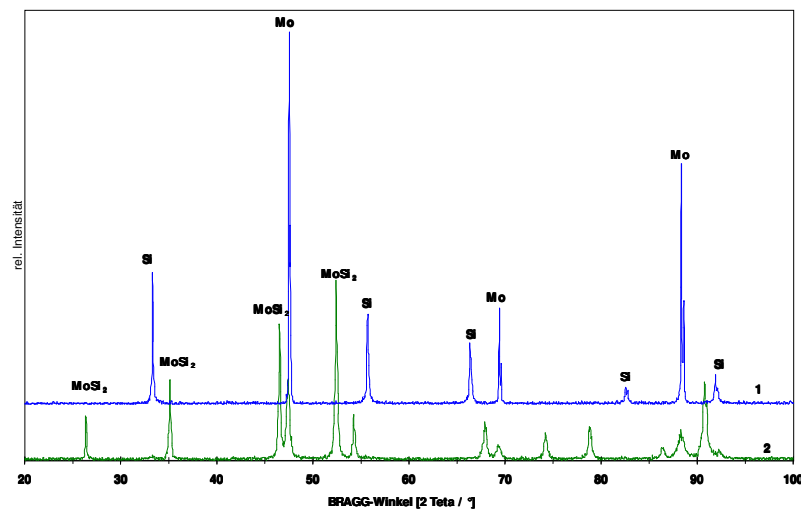


Abbildung 162: Vergleich der Röntgen-Pulveraufnahmen einer ungemahlten (1, blau) und einer hochenergieemahlten Mo + 2 Si Pulvermischung (2, grün). Die wichtigsten Reflexe sind gekennzeichnet.

Wie in Abbildung 162 deutlich zu erkennen ist, wird während des Mahlvorganges die Pulvermischung derart mechanisch aktiviert, dass es im Mahlbehälter zu einer teilweisen Umsetzung (ca. 60 – 80%) des Ausgangsmaterials kommt.

Im Rahmen der Probenherstellung wurden die folgenden Parameter für die Mahlung der Pulvermischungen auf einer Planetenkugelmühle der Firma Fritsch („pulverisette 5“, 250 ml Mahlbehälter aus Chromstahl) festgelegt: Mahldauer für die Mo-2Si Pulvermischung 4h bei 250 U/min; Mahlkörper ZrO_2 -Kugeln; Mahlkugel-Mahlgut-Volumenverhältnis 8:1. Nach diesem Mahlvorgang wurde die benötigte Menge HfO_2 unter gleichzeitiger Zugabe geringer

Mengen Oktan für 20 Minuten mit 130 U/min eingemahlen. Anschließend wurde das Schwindungsverhalten der Pulvermischungen an kleinen zylindrischen Proben unter Ar-Atmosphäre in einem Dilatometer bei Temperaturen bis ca. 1600 °C untersucht. In Abbildung 163 wird das Schwindungsverhalten zweier MoSi₂ / 15 Vol.-% HfO₂- Pulvermischungen dargestellt. Im Diagramm ist deutlich der Schwelleffekt einer gemahlenen aber nicht reagierten Pulvermischung (rote Kurve) zu erkennen. Die ebenfalls in dem Diagramm widergegebene Schwindung einer hochenergiegemahlenen, teilreagierten Pulvermischung (grüne Kurve) führt zum Porenabschluß des Probenmaterials während der drucklosen Sinterung. Diese Schwindung belegt zugleich die hohe Sinteraktivität des Materials.

Zur Bauteilfertigung (Probentiegel und Blindproben) wurden die Pulver zu Scheiben mit 50 mm Durchmesser und einer Höhe von 30 mm heißgepresst (35 MPa, 1550 °C, Ar). Aus diesen Scheiben wurden die Proben in Form von Tiegeln und rechteckigen Blindproben durch Draht- und Senkerodieren herausgearbeitet.

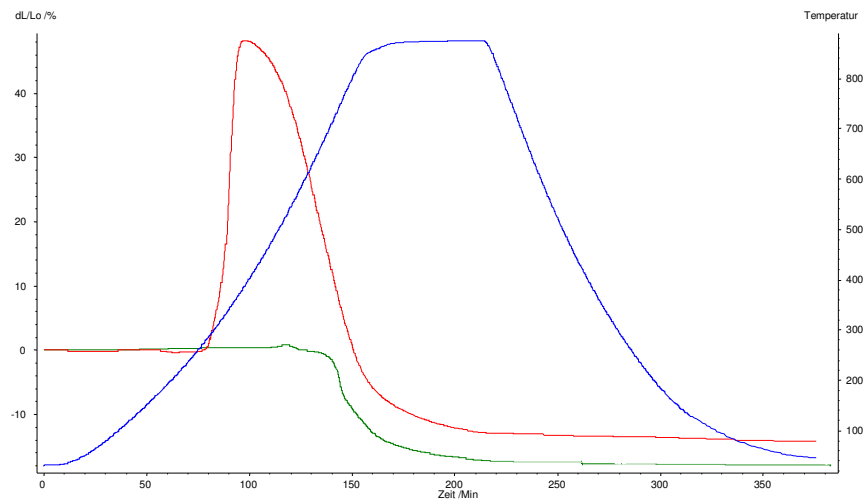


Abbildung 163: Vergleich aktivierter reagierter (grüne Kurve) und nicht reagierter (rote Kurve) Pulvermischungen (MoSi₂ / 15 Vol.-% HfO₂; blaue Kurve: Temperaturverlauf)

8.4.2 Versuche mit MoSi₂-15% HfO₂

Es wurden vier Proben (8 x 8 x 4 ± 0,5 mm) präpariert, bei denen jeweils eine Seite eine Originaloberfläche mit Belägen von der Herstellung, eine Seite eine Bruchfläche und die anderen Seiten Schnittflächen waren. Zwei Proben wurden 50 h bei 1450 °C in O₂ voroxidiert. Es wurde jeweils eine originale und eine voroxidierte Probe entsprechend oben beschriebenen Versuchsbedingungen in Originalschlacke und in Modellschlacke mit 40 % SiO₂ ausgelagert.

Abbildung 164 zeigt das Diffraktogramm der Probenoberfläche im Ausgangszustand. Man findet hauptsächlich die erwarteten Phasen MoSi_2 und HfO_2 aber auch schon geringe Mengen des Oxidationsproduktes HfSiO_4 und des Molybdänsilizides Mo_5Si_3 mit weniger Si als im Molybdändisilizid MoSi_2 .

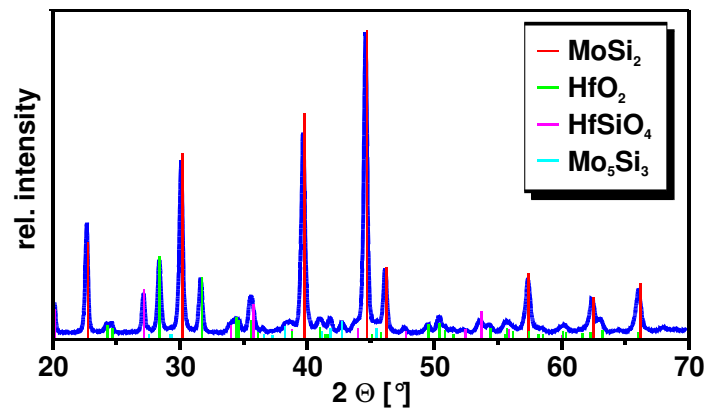


Abbildung 164: Röntgendiffraktogramm der MoSi_2 -15% HfO_2 -Probenoberfläche (Schnittfläche) im Ausgangszustand

Abbildung 165 zeigt REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschliffs einer MoSi_2 -15% HfO_2 -Probe nach 50 h Auslagerung in O_2 bei 1450 °C. Abbildung 166 zeigt das entsprechende Diffraktogramm. Man kann erkennen, daß bei 15 Vol.% HfO_2 die Deckschicht noch hauptsächlich aus SiO_2 besteht. Neben Hafnon wird auch Mo_5Si_3 , das röntgenografisch identifiziert wurde, in die Deckschicht eingebaut.

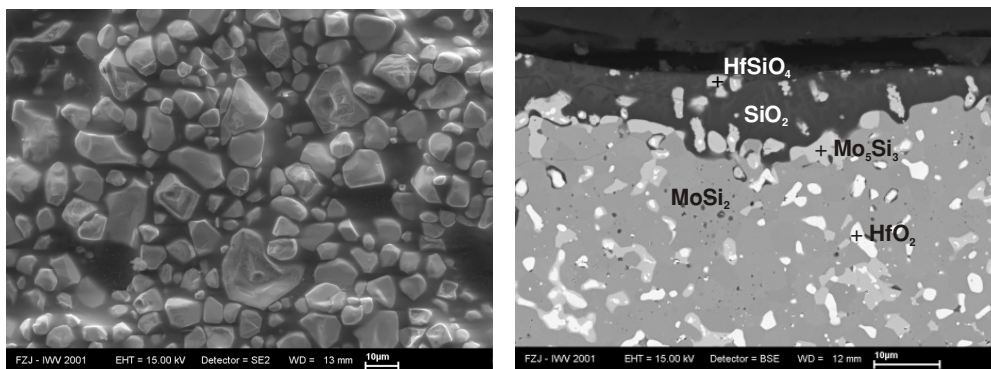


Abbildung 165: REM-Bilder der Oberfläche (SE) und des Querschliffs (RE) einer 50 h bei 1450 °C in O_2 oxidierten MoSi_2 -15% HfO_2 -Probe

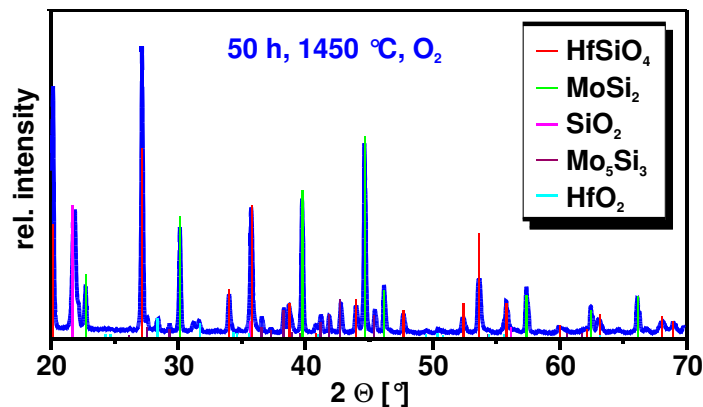


Abbildung 166: Röntgendiffraktogramm der MoSi₂-15%HfO₂-Probenoberfläche (Schnittfläche) nach 50 h, 1450 °C, O₂

Abbildung 167 zeigt die Proben nach dem Korrosionsversuch. Die Probenform ist zwar deutlich erhalten geblieben, aber die Ecken und Kanten der Proben sind stark abgerundet. An einigen Stellen ist die Glasschicht beim entfernen der Platintüte von der Probe abgeplatzt. Im Gegensatz zu Versuchen mit Oxydkeramiken wurde das Platin bei diesen Versuchen porös und brüchig und haftete teilweise sehr fest auf der Probe. Dies ist vermutlich auf die bekannte Neigung von MoSi₂ und Platin zu Kontaktkorrosion zurückzuführen.

Abbildung 168 zeigt die Querschliffe der Proben. Bei allen Proben sind die Kanten stark abgerundet. Bei der Originalprobe in Originalschlacke hat die Korrosionsproduktdeckschicht eine Stärke zwischen 0,4 und 1 mm. Bei allen anderen Proben hat sie eine Stärke ≤ 0,4 mm. Der Ausgangszustand der Probenoberfläche, wie z.B. Bruchfläche oder Oberfläche mit Herstellungsbelag, hat anscheinend keinen entscheidenden Einfluß auf das Korrosionsverhalten.

Abbildung 169 zeigt eine REM-Aufnahme der Korrosionsproduktdeckschicht der Originalprobe aus der Originalschlacke. Auf der Probenoberfläche befindet sich eine 200 – 300 µm dicke Glasschicht mit HfSiO₄- und Mo₅Si₃-Körnern. Die Glasphase besteht aus fast reinem SiO₂. Sie enthält geringe Mengen an gelöstem Al₂O₃ und HfO₂, die aus dem Werkstoff stammen. Schlackekomponenten wie z.B. Mg, Ca, oder Fe konnten in der Glasphase nicht nachgewiesen werden. Es ist also keine Schlacke in den Werkstoff eingedrungen, so dass die Reaktion mit der Schlacke nur an der Oberfläche stattfinden kann. Unter der Glasschicht befindet sich eine ca. 50 µm breite dichte und darunter eine 200 µm breite poröse Schicht aus HfSiO₄ und Mo₅Si₃. Im Gegensatz zu den Hafnon-Proben ist beim MoSi₂-15%Hf das gebildete HfSiO₄ als Phase stabil.

Originalschlacke

Modellschlacke mit 40 % SiO_2



Originalproben



50 h bei 1450 °C in O_2 voroxidierte Proben

Abbildung 167: MoSi_2 -15% HfO_2 -Proben nach der Auslagerung in Schlacke

Originalproben

voroxidierte Proben



Originalschlacke

Modellschlacke

Originalschlacke

Modellschlacke

Abbildung 168: Querschliffe der MoSi_2 -15% HfO_2 -Proben nach der Auslagerung in Schlacke

Abbildung 170 zeigt exemplarisch für die weiteren Proben eine REM Aufnahme der voroxidierten Probe aus der Originalschlacke und Abbildung 171 deren Elementverteilungsbilder für O, Al, Hf, Si und Mo. Es hat sich eine ca. 200 µm dicke Deckschicht gebildet, deren Porosität zur Probe hin zunimmt. Wie das Mapping zeigt, besteht sie wiederum aus HfSiO_4 und Mo_5Si_3 . In der Schlacke findet man fast kein gelöstes MoO_3 . Das entspricht auch dem Ergebnis der chemischen Analyse der Schlacken der Korrosionsversuche, in denen 1 – 2 % MoO_3 mittels ICP-OES gemessen wurde. Weiterhin zeigt das Mapping, dass das Al_2O_3 aus der Probe stammen muss, da es in der Probe und in der Deckschicht gleichmäßig verteilt ist und nicht zur Al_2O_3 -reicheren Schlacke hin zunimmt.

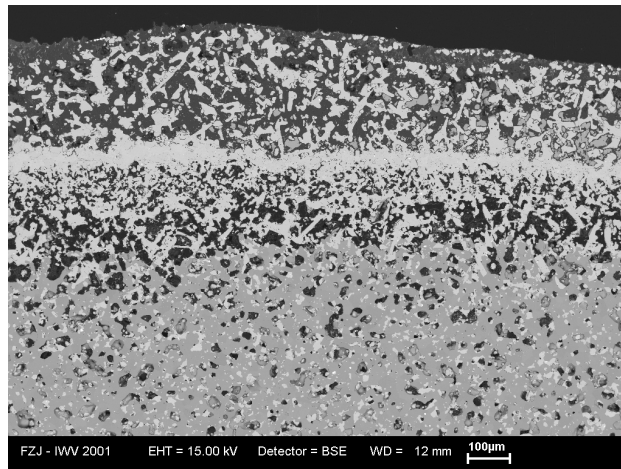


Abbildung 169: REM (RE), Querschliff der original MoSi_2 -15%Hf-Probe nach der Auslagerung in Originalschlacke

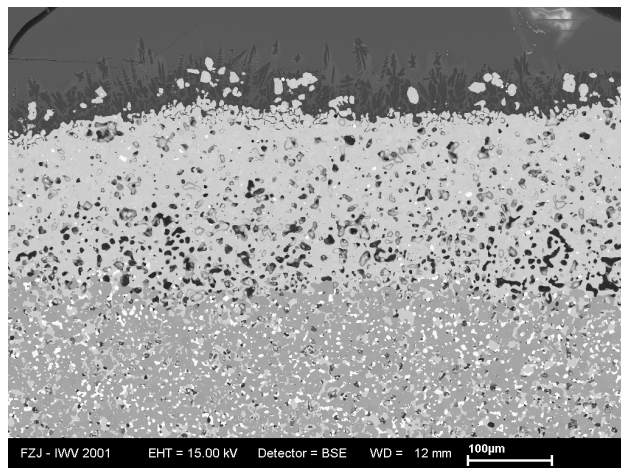


Abbildung 170: REM (RE), Querschliff der voroxidierten MoSi_2 -15%Hf-Probe nach der Auslagerung in Originalschlacke

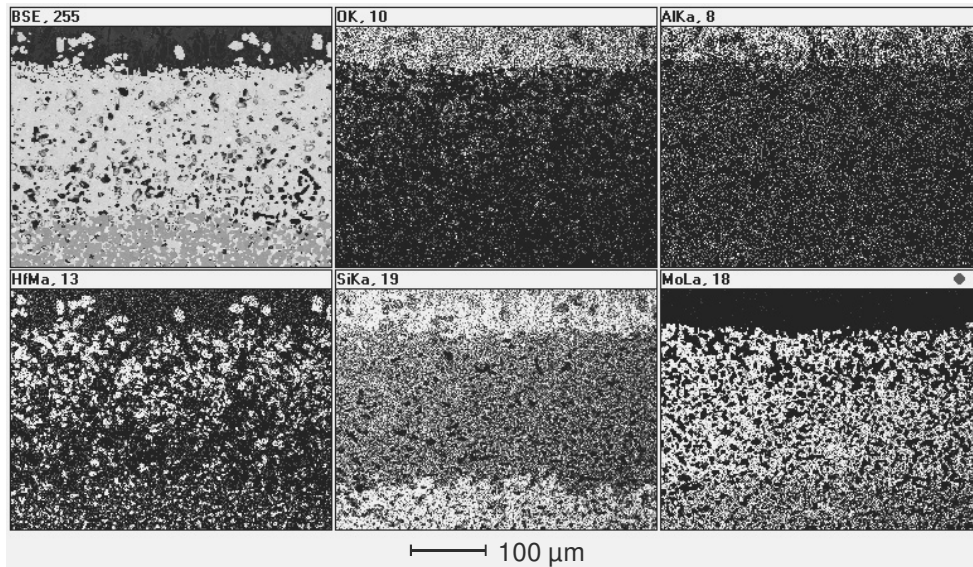


Abbildung 171: REM (RE) und Elementverteilungsbilder, Querschliff der voroxidierten MoSi₂-15%Hf-Probe nach der Auslagerung in Originalschlacke

8.4.3 Untersuchungen zum Einfluß des MoSi₂/HfO₂-Verhältnisses

Für die Auslagerungsversuche wurden Tiegel (Abbildung 172, Bohrung: Ø 10 x 20 mm) aus MoSi₂-xHfO₂ mit x = 5 - 50 % verwendet. Jeweils ein Tiegel jeder Zusammensetzung wurde 50 h an Luft bei 1500 °C voroxidiert. Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden zusätzlich ebene Proben aus denselben Werkstoffen oxidiert. Ein zweiter Tiegel jeder Zusammensetzung wurde im Originalzustand in den Auslagerungsversuchen eingesetzt. Die Tiegel wurden mit 2 g Originalschlacke gefüllt und 100 h bei 1450 °C in O₂ ausgelagert.



Abbildung 172: MoSi₂-xHfO₂-Tiegel nach dem Auslagerungsversuch

Abbildung 173 zeigt Roentgen-Diffraktogramme der Probenoberflächen nach 50 h Voroxidation. Mit steigendem HfO_2 -Gehalt der Probe steigt erwartungsgemäß der HfSiO_4 -Anteil in der Oxidschicht an. Der SiO_2 -Anteil der Oxidschicht nimmt entsprechend ab. Bei hohen HfO_2 -Gehalten in der Probe findet man nach der Oxidation auch steigende Mengen nicht umgesetzten HfO_2 in der Oxidschicht. Die Probe mit 50 % HfO_2 ist während der Oxidation zerfallen. Bei dieser Zusammensetzung kann sich keine geschlossene Glasschicht auf der Oberfläche bilden, die das MoSi_2 vor weiterer Oxidation schützt.

Die Abbildungen 174 bis 176 zeigen Schliffe der Tiegel nach dem Korrosionsversuch. Aufgrund des wesentlich größeren Temperatúrausdehnungskoeffizienten der Composite gegenüber der Schlacke sind alle Tiegel beim Abkühlen gerissen. Da keine Schlacke in die Risse eingedrungen ist (auf den Bildern sieht man in den Rissen Einbettmasse), können die Tiegel erst nach dem Erstarren der Schlacke gerissen sein. Dieses Problem würde in einer Kugelschüttung im Flüssigascheabscheider nicht auftreten, da hier massive Kugeln von Schlacke umgeben sind. Hier würden evtl. beim Abkühlen Schlackereste von den Kugeln abplatzen. Das könnte zu einer Schädigung der schützenden Oxidschicht und damit einem höheren Verschleiß bei Temperaturwechselbelastung führen, was zu untersuchen wäre.

Makroskopisch (Abbildungen 174 und 175) zeigen nur die Tiegel mit 40 % HfO_2 einen deutlichen Korrosionsangriff. Bei allen anderen Proben ist der Innendurchmesser der Tiegel im Rahmen der Genauigkeit der Bohrung unverändert geblieben. Im Probenkörper selbst findet man ab 30 % HfO_2 vereinzelt größere HfO_2 -Körner. Diese zunehmende Inhomogenität der Werkstoffe hat aber offensichtlich keinen Einfluss auf die makroskopischen Korrosionseigenschaften.

Bei allen Proben liegt die Dicke der Korrosionsproduktschicht unter 0,4 mm. Bei höheren HfO_2 -Gehalten in der Probe nimmt die Dichte der gebildeten Korrosionsschicht ab. Bis 15 % HfO_2 bilden sich Korrosionsschichten, die aus einer sehr dichten äußeren Schicht und einer porösen Unterschicht bestehen. Bei 20 und 25 % bilden sich noch größere zusammenhängende dichte Bereiche. Ab 30 % findet man keine zusammenhängenden dichten Bereiche mehr. Unabhängig vom HfO_2 -Gehalt der Probe findet man nur am äußersten Rand der Korrosionsschicht Elemente (vor allem Eisen) aus der Schlacke.

Die Versuche zeigen, dass höhere HfO_2 -Gehalte die Korrosionsbeständigkeit der Composite nicht verbessern. Nur bei HfO_2 -Gehalten bis 15 % bilden sich sehr dichte Hafnon-Schichten. Bei 5 % HfO_2 besteht die poröse Unterschicht aus sehr großen Poren, die beim Auflösen der äußeren dichten Schicht in der Schlacke zu einem verstärkten Schlackeangriff führen sollten. Demnach sollte man von Kompositen mit HfO_2 -Gehalten zwischen 5 und 15 % die größte Standzeit in flüssiger Schlacke erwarten.

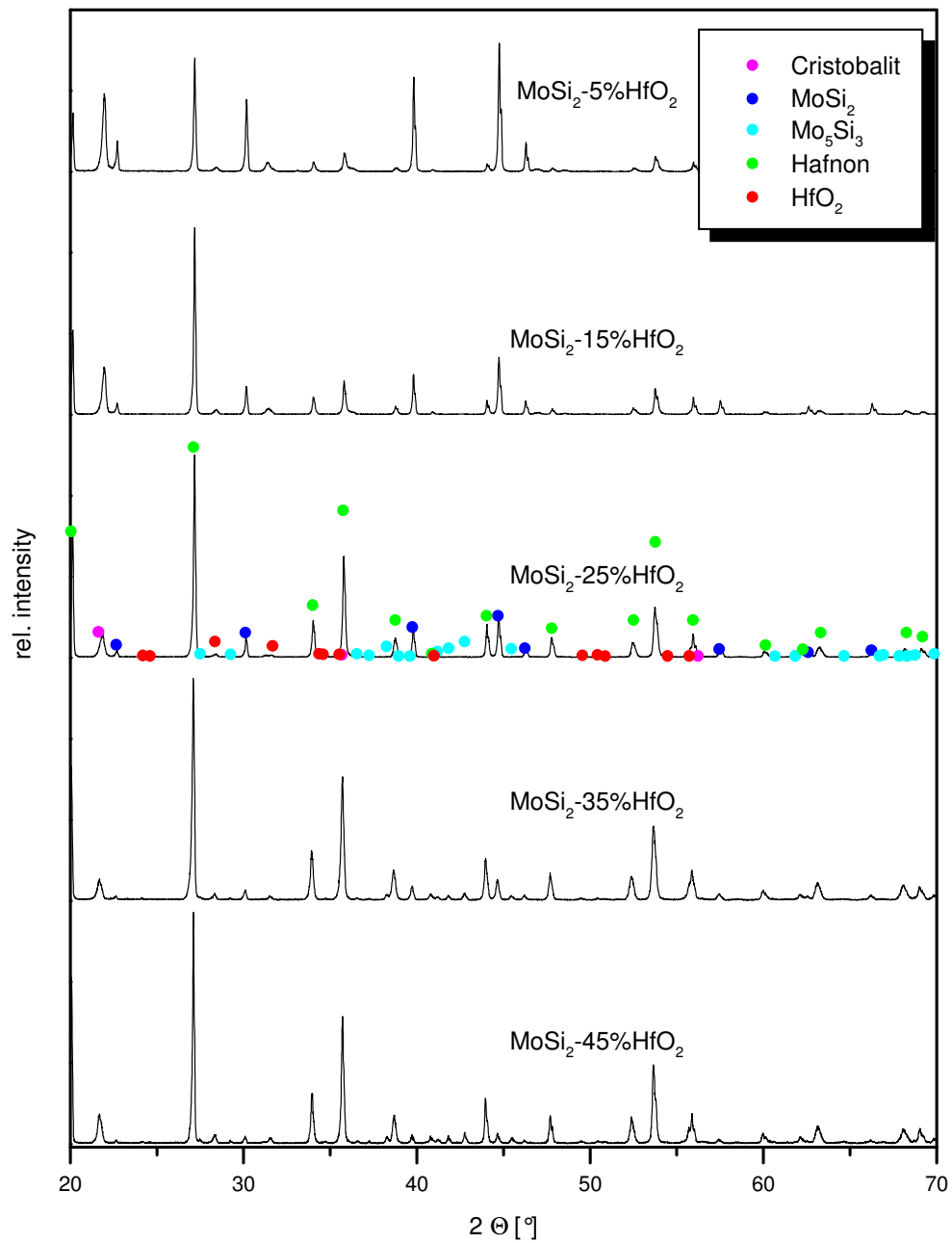
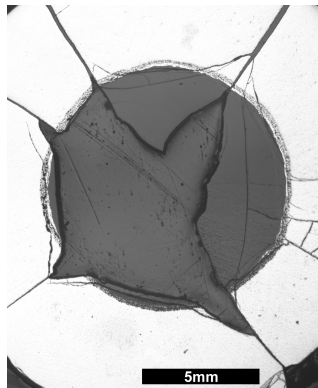
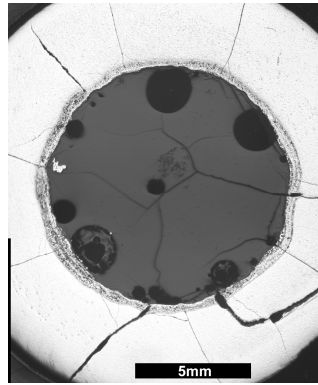


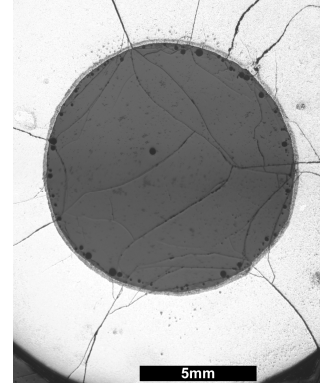
Abbildung 173: Röntgendiffraktogramme der MoSi₂-xHfO₂-Oberflächen nach 50 h, 1500 °C, O₂



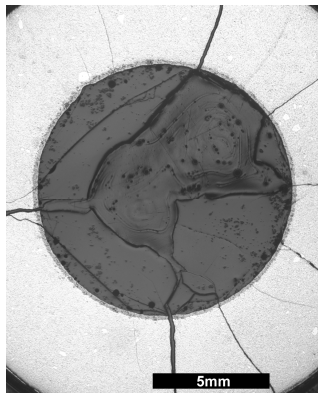
MoSi₂-5%HfO₂



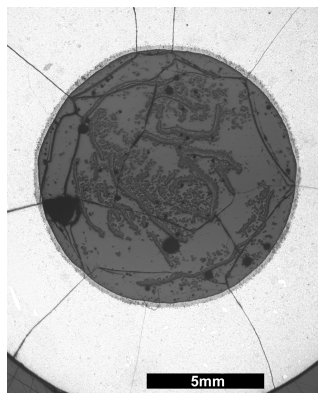
MoSi₂-10%HfO₂



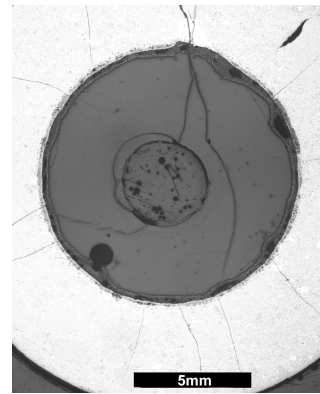
MoSi₂-15%HfO₂



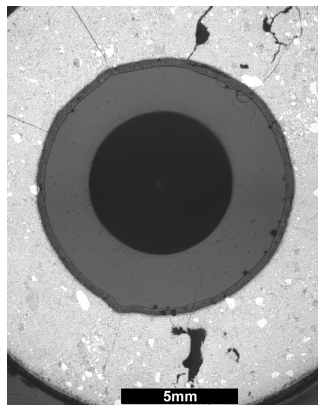
MoSi₂-20%HfO₂



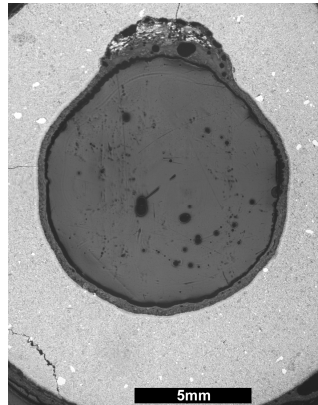
MoSi₂-25%HfO₂



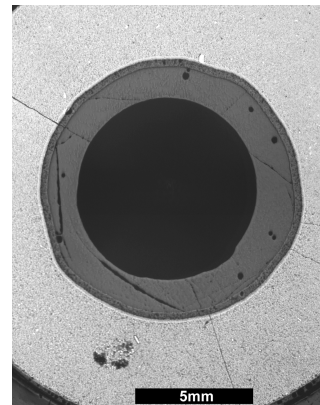
MoSi₂-30%HfO₂



MoSi₂-35%HfO₂

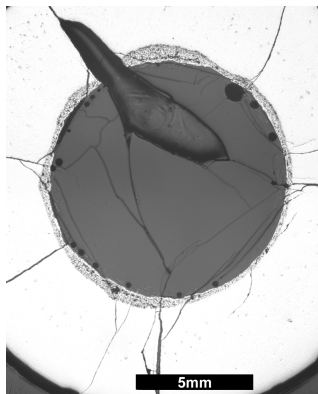


MoSi₂-40%HfO₂

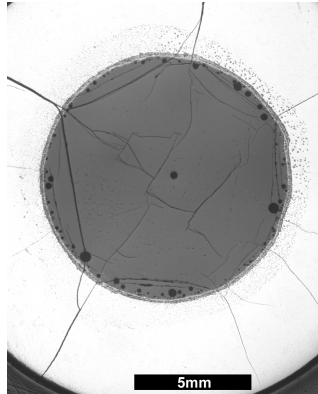


MoSi₂-45%HfO₂

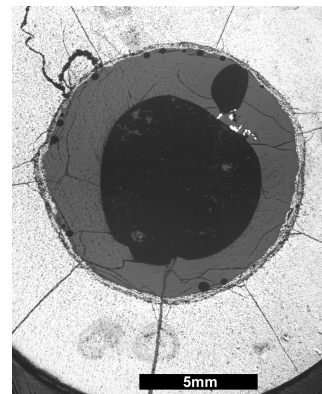
Abbildung 174: Querschliffe der MoSi₂-xHfO₂-Tiegel nach 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C



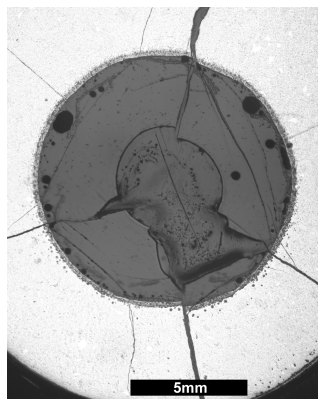
MoSi₂-5%HfO₂



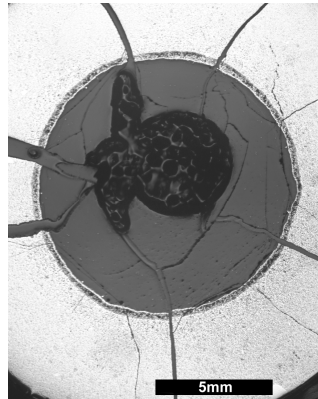
MoSi₂-10%HfO₂



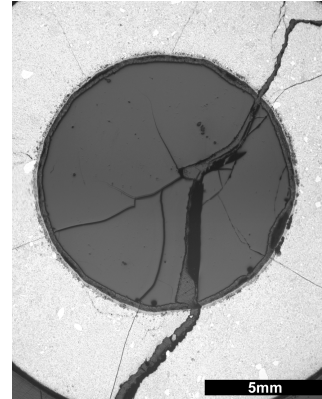
MoSi₂-15%HfO₂



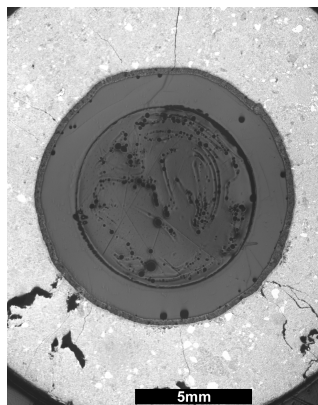
MoSi₂-20%HfO₂



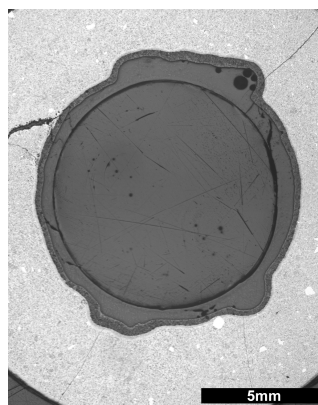
MoSi₂-25%HfO₂



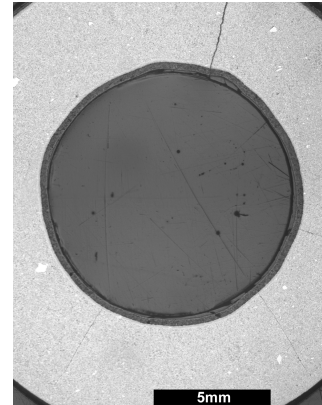
MoSi₂-30%HfO₂



MoSi₂-35%HfO₂



MoSi₂-40%HfO₂



MoSi₂-45%HfO₂

Abbildung 175: Querschliffe der MoSi₂-xHfO₂-Tiegel nach 50 h Voroxidation in O₂ bei 1500 °C und 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C

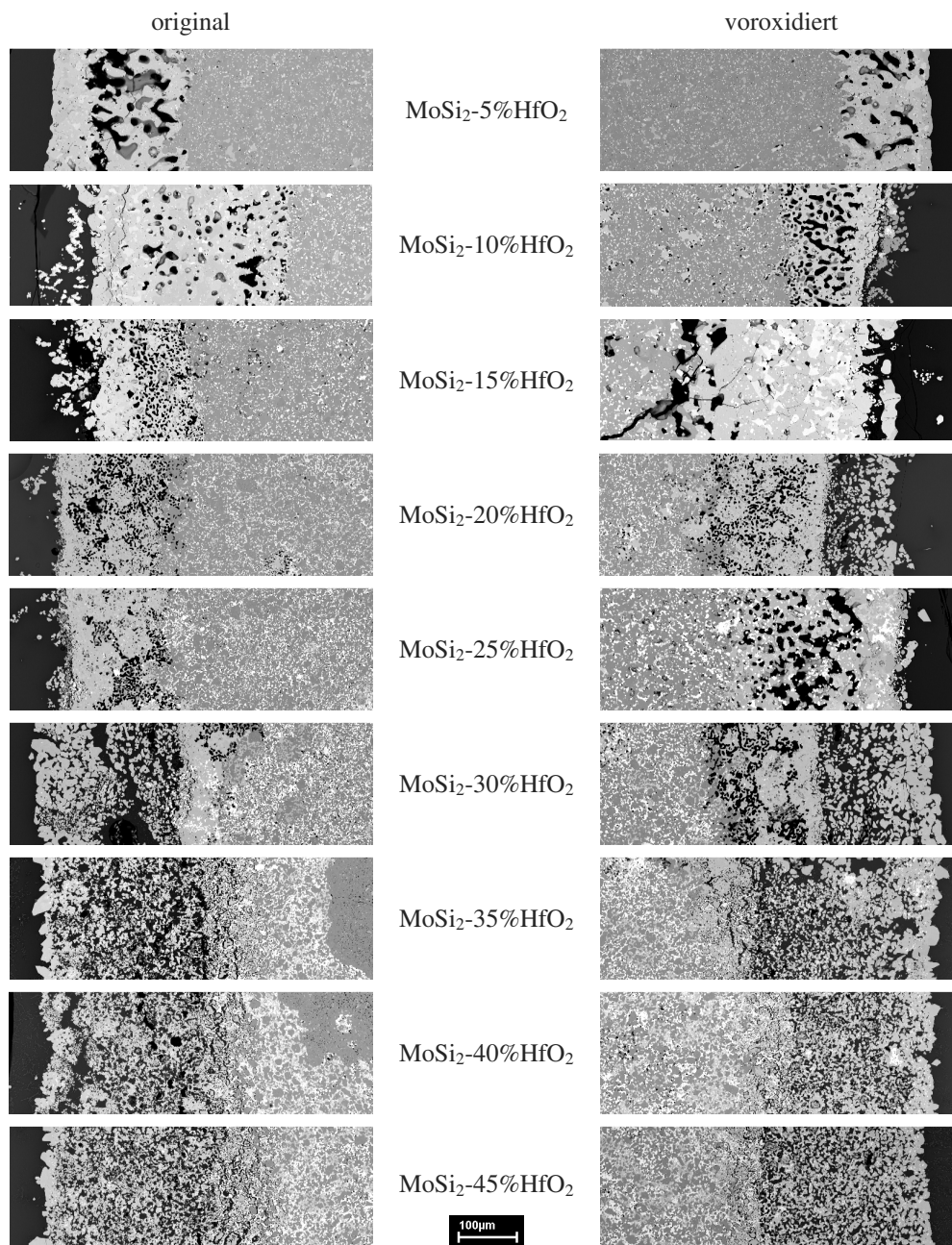


Abbildung 176: REM-Bilder (BSE) der Querschliffe der MoSi₂-xHfO₂-Tiegel nach (50 h Voroxidation in O₂ bei 1500 °C und) 100 h Auslagerung in Schlacke bei 1450 °C

8.4.4 Auslagerung im Flüssigascheabscheider der Versuchsanlage in Dorsten

Weiterhin wurden Zylinder aus MoSi_2 -15% HfO_2 in der Versuchsanlage in Dorsten im Flüssigascheabscheider bei 1450 °C und 116 h Kohlebetrieb für insgesamt 200 h ausgelagert. Abbildung 177 zeigt die Proben vor und nach der Auslagerung und einen Querschliff der ausgelagerten Probe. Wie bereits im Laborversuch beobachtet, bildet sich an der Oberfläche eine HfSiO_4 -haltige Glasschicht, die ein Eindringen der Schlacke in die Probe verhindert, so dass der Korrosionsangriff nur an der Oberfläche stattfinden kann. Im Laborversuch konnte aber wegen der begrenzten Schlackemenge nicht festgestellt werden, dass sich diese Glasschicht sehr schnell in Schlacke auflöst, obwohl das enthaltene Hafnium nur eine relativ geringe Löslichkeit in der Schlacke hat. Dies führt aber dazu, dass die Probe nach der relativ kurzen Versuchszeit fast komplett aufgelöst worden ist. Damit stellt dieser Werkstoff zumindest für die Flüssigascheabscheidung keine Alternative mehr da, die weiterhin untersucht oder optimiert werden sollte.

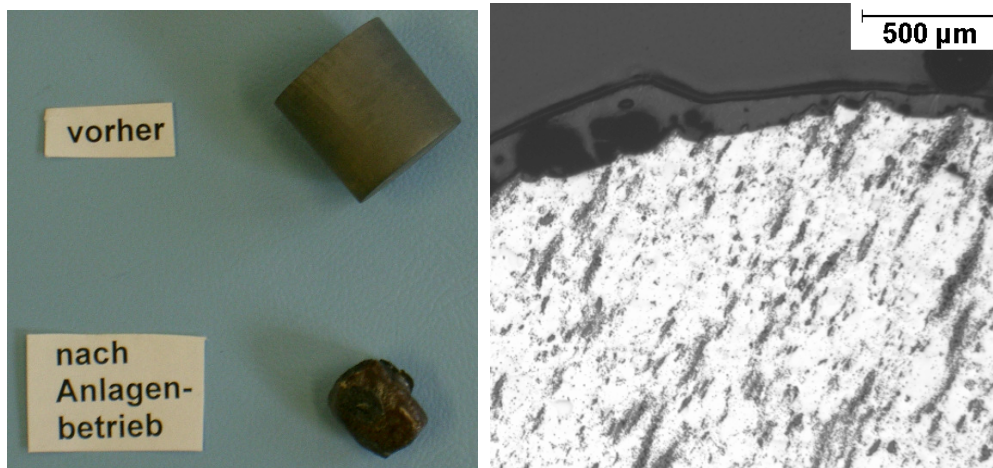


Abbildung 177: MoSi_2 -15% HfO_2 Proben vor und nach der Auslagerung in Dorsten

8.5 Laboruntersuchungen in CO_2 -Atmosphäre

Im Hinblick auf einen DKSF-Prozess mit Sauerstoffverbrennung wurde das Korrosionsverhalten von Flüssigascheabscheiderkeramiken gegenüber Schlacke unter CO_2 -Atmosphäre untersucht. Analog zu den Versuchen unter Sauerstoff (vgl. Kapitel 8.3.2) wurden als erstes Pulverversuche durchgeführt, um die Beständigkeit der Phasen und die Löslichkeit von Komponenten in der Schlacke zu untersuchen. Danach wurden Korrosionsversuche mit Presslingen durchgeführt.

Das Korrosionsverhalten von SEPR, NiAl_2O_4 , HfSiO_4 , ZrSiO_4 , HfO_2 , $(\text{Zr,Hf})\text{O}_{2-1:3}$, $(\text{Zr,Hf})\text{O}_{2-1:1}$ und $(\text{Zr,Hf})\text{O}_{2-3:1}$ wurde untersucht. Die verwendete Schlacke bestand nach ICP-OES Analyse aus 36,2 % SiO_2 , 27,0 % Al_2O_3 , 14,4 % Fe_2O_3 , 9,1 % CaO , 2,5 % MgO , 2,1 % Na_2O und 1,2 % K_2O . Vor den Versuchen wurde die Schlacke gemörsert, unter CO_2

aufgeschmolzen und 48 h bei 1450 °C unter CO₂ ausgelagert, um sie mit CO₂ zu sättigen. Die Keramiken wurden in der Schlacke bei 1450 °C in CO₂ unter Atmosphärendruck 500 h bei Versuchen mit Pulver und 50 h bei Versuchen mit Presslingen ausgelagert.

8.5.1 Pulverversuche

Die Ergebnisse der Pulverversuche entsprechen weitestgehend den Ergebnissen der Pulverversuche unter O₂-Atmosphäre (vgl. Kapitel 8.3).

Die Löslichkeit von Keramikkomponenten stimmt gut überein. Für HfO₂ wurde eine Löslichkeit von 0,4 – 0,5 Mass.% gefunden, unter O₂ waren es 0,4 Mass.%. NiO hat unter CO₂-Atmosphäre mit 1,8 Mass.% dieselbe Löslichkeit wie unter O₂-Atmosphäre. Im Fall von SEPR war nach dem Versuch keine Unterscheidung von Pulver und Schlacke möglich, so dass die Löslichkeit nicht bestimmt werden konnte. Die Versuche zeigen, dass die Gasatmosphäre höchstens einen sehr geringen Einfluss auf die Löslichkeit hat.

Die Röntgenanalysen der Pulver zeigen, dass wie in den Versuchen unter O₂-Atmosphäre HfO₂ und NiAl₂O₄ als Phase stabil sind. Beim NiAl₂O₄ ergeben sich die gleichen Verschiebungen durch Einbau von Eisen ins Gitter wie unter O₂. HfSiO₄ ist unter CO₂-Atmosphäre stabiler als unter O₂-Atmosphäre. Wie man in Abbildung 178 erkennt, ist nach der Auslagerung immer noch das Silikat die Hauptphase. Unter O₂ war es hingegen komplett in die Oxide zerfallen. Damit sollte die Beständigkeit von Presslingen unter CO₂ etwas besser werden. Weiterhin zeigt das Diffraktogramm, dass aus der Schlacke Phasen mit zweiwertigem Eisen auskristallisieren, was aufgrund des O₂-Partialdrucks auch sein soll. Im Fall von O₂ lag Eisen immer dreiwertig vor. Das zeigt, dass sich die Basizität der Schlacke unter CO₂-Atmosphäre erhöht, was einen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit der Keramiken haben sollte.

8.5.2 Versuche mit Keramikkörpern

Auch bei den Versuchen mit Keramikkörpern entsprechen die Ergebnisse der Korrosionsversuche unter CO₂-Atmosphäre weitestgehend denen der Versuche unter Sauerstoff. Abbildung 179 zeigt die Presslinge nach dem Korrosionsversuch. SEPR, HfO₂, HfSiO₄, (Zr,Hf)O₂-1:1 und (Zr,Hf)O₂-1:3 zeigen eine relativ gute Korrosionsbeständigkeit. Die Konturen bleiben erhalten und die Oberflächen sind leicht aufgeraut. ZrSiO₄ und (Zr,Hf)O₂-3:1 sind stark angegriffen und beim NiAl₂O₄ ist nach dem Versuch der Übergang Schlacke zu Pressling nicht eindeutig zu erkennen. Kleine Unterschiede zeigen sich an Querschliffen von HfSiO₄. Hier bestätigt sich die aus den Pulverversuchen vermutete, bessere Korrosionsbeständigkeit. Die Reaktionszone hat unter CO₂ eine Dicke von ca. 0,9 mm, während sie unter O₂ eine Dicke von bis zu 1,5 mm hat. Dies ist auf die größere thermodynamische Stabilität von HfSiO₄ zurückzuführen. Bei den anderen Keramiken wurden keine Unterschiede an den Querschliffen beobachtet.

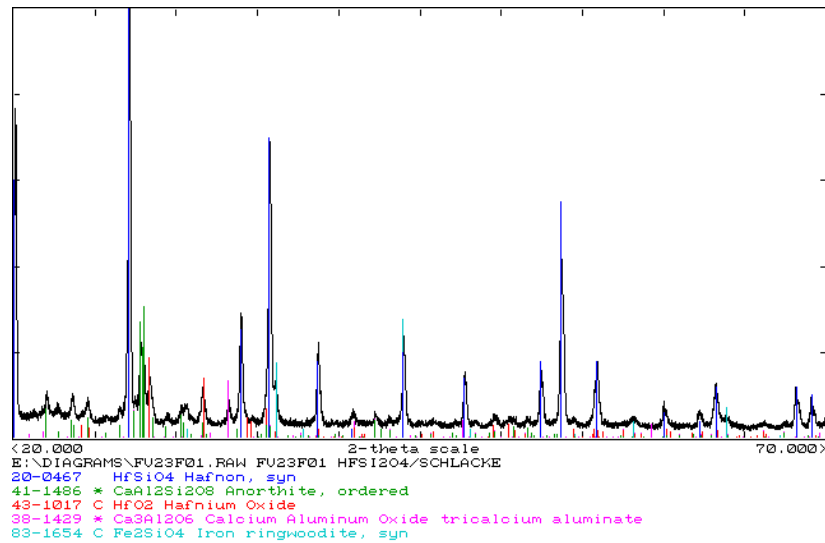


Abbildung 178: XRD von Hafnion nach der Auslagerung in Schlacke unter CO_2

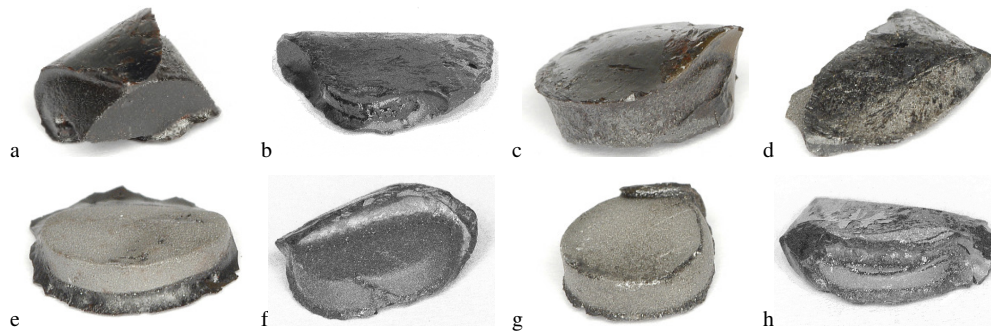


Abbildung 179: Proben mit Schlackeresten nach der Auslagerung in Schlacke unter CO_2 . a) SEPR, b) NiAl_2O_4 , c) HfSiO_4 , d) ZrSiO_4 , e) HfO_2 , f) $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ -1:3, g) $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ -1:1, h) $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ -3:1

8.6 Benetzung von FAA-Keramiken durch Schlacke

8.6.1 Experimentelles

Funktionskeramiken für den Flüssigascheabscheider müssen einerseits korrosionsbeständig sein und andererseits gut Schlacke abscheiden können. Für das Abscheidevermögen ist neben dem Aufbau des Abscheiders vor allem die Benetzbarkeit der Keramiken durch die Schlacke verantwortlich. Deshalb sollte bei der Entwicklung neuer Keramiken, sowohl für den Grob- als auch für den Feinstpartikelabscheider, auch die Benetzbarkeit berücksichtigt und gemessen werden. Die zu messenden Parameter sind hier der Kontaktwinkel zwischen Keramik und Schlacketropfen und die Oberflächenspannung der Schlacke. Aus diesen beiden

Größen können weitere Größen wie z.B. Benetzungsspannung und Spreitungsdruck berechnet werden.

Im Rahmen des Projektes wurde daher ein Erhitzungsmikroskop aufgebaut, mit dem das Asche-Schmelzverhalten und die Benetzung von Keramiken durch Schlacke studiert werden kann. Abbildung 180 zeigt den schematischen Aufbau des Meßstandes. In eine optische Bank mit CCD-Kamera zur Bilderfassung und angeschlossenem Computer zur Bildauswertung ist ein Ofen eingebaut. Der Ofen besteht im unteren Teil aus einer Vorheizkammer ($T \leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit achtfach Probenwechsler und im oberen Teil auf Höhe der optischen Achse aus einem Röhrenofen ($T \leq 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Der Ofen ist in der optischen Bank verfahrbar. Der Röhrenofen kann mit beliebigen Gasen beschickt werden.

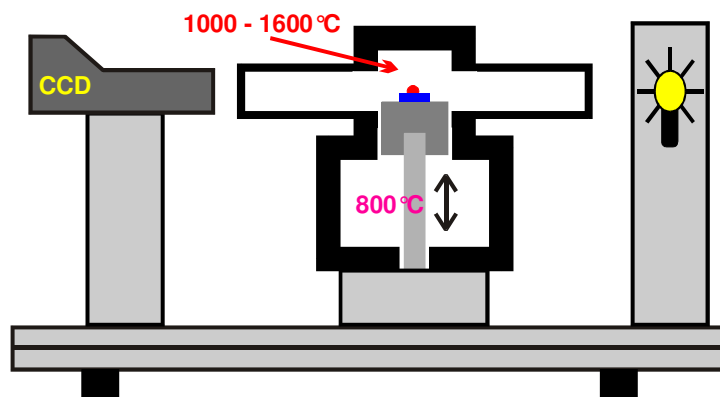


Abbildung 180: Schematischer Aufbau des Hochtemperatur-Randwinkelmeßstandes

Bei den Versuchen wird ein gepresster Quader aus Schlacke, der auf einem Platin-, Platin/Gold- oder Keramik-Plättchen liegt, in die optische Achse gebracht. Beim Hochheizen kann das Asche-Schmelzverhalten nach DIN 51730 (Abbildung 181) bestimmt werden. Nach dem Aufschmelzen der Schlacke kann anschließend der Kontaktwinkel zwischen Schlacketropfen und Untergrund und die Oberflächenspannung (Grenzflächenspannung zwischen Schlacketropfen und Gasphase) mit Hilfe der Computer gestützten Bildauswertung nach der Sessile-Drop-Methode gemessen werden (Abbildungen 182 und 183).

Aus Kontaktwinkel und Oberflächenspannung können schließlich folgende Größen berechnet werden:

Benetzungsspannung: $\sigma_B = \sigma_{FG} - \sigma_{FFI} = \sigma_{FIG} \cdot \cos \Theta$

Adhäsion F/FI: $\sigma_{Ad(F/FI)} = \sigma_{FIG} \cdot (1 + \cos \Theta)$

Spreitungsdruck: $\sigma_{Sp} = \sigma_{FIG} \cdot (\cos \Theta - 1)$

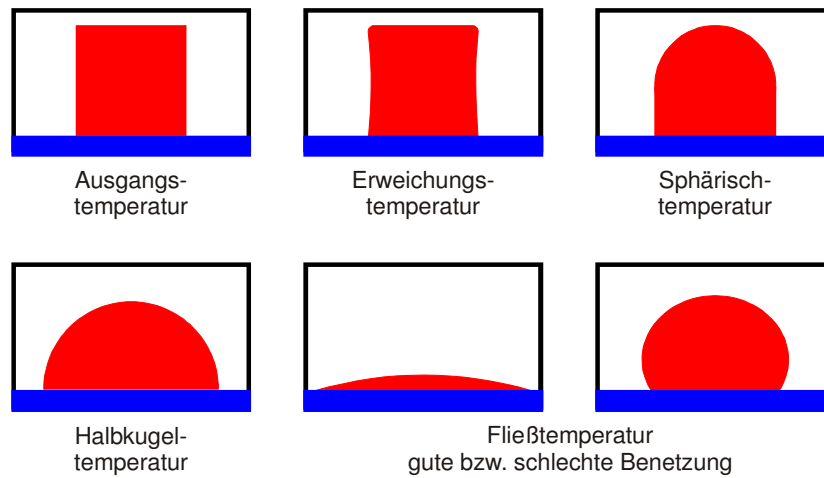


Abbildung 181: Asche-Schmelzverhalten nach DIN 51730

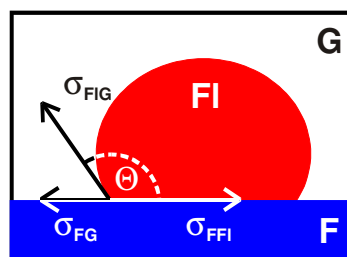


Abbildung 182: Kontaktwinkel und Oberflächenspannung nach der Sessile-Drop-Methode

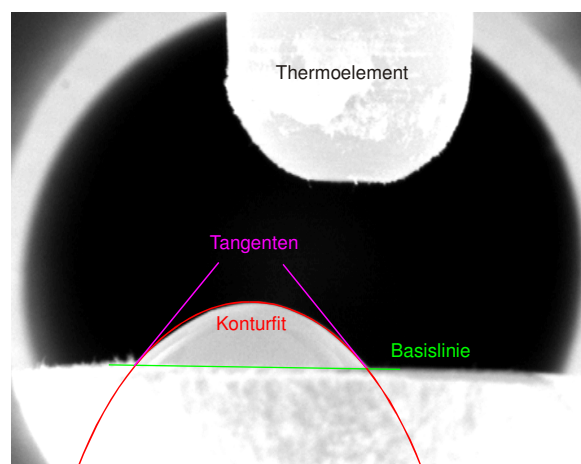


Abbildung 183: Bild der CCD-Kamera eines flüssigen Schlacketropfens mit Hilfslinien zur Bestimmung des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung

8.6.2 Ergebnisse

Mit dem Hochtemperatur-Randwinkelmeßstand wurde das Benetzungsverhalten von Flüssig-
ascheabscheider-Keramiken untersucht. Auf einer 2 - 5 mm dicken Keramikscheibe wurde
jeweils mittig eine Schlacketablette ($\varnothing$ 5 x 4 mm) gelegt. Es wurde dieselbe Schlacke (36 %
 SiO_2) wie bei den Korrosionsversuchen verwendet. Dieser Aufbau wurde im kalten Ofen des
Meßstands in der Mitte des mit der Kamera erfassten Bereichs positioniert. In reiner O_2 -
Atmosphäre wurden die Proben dann stufenweise hochgeheizt.

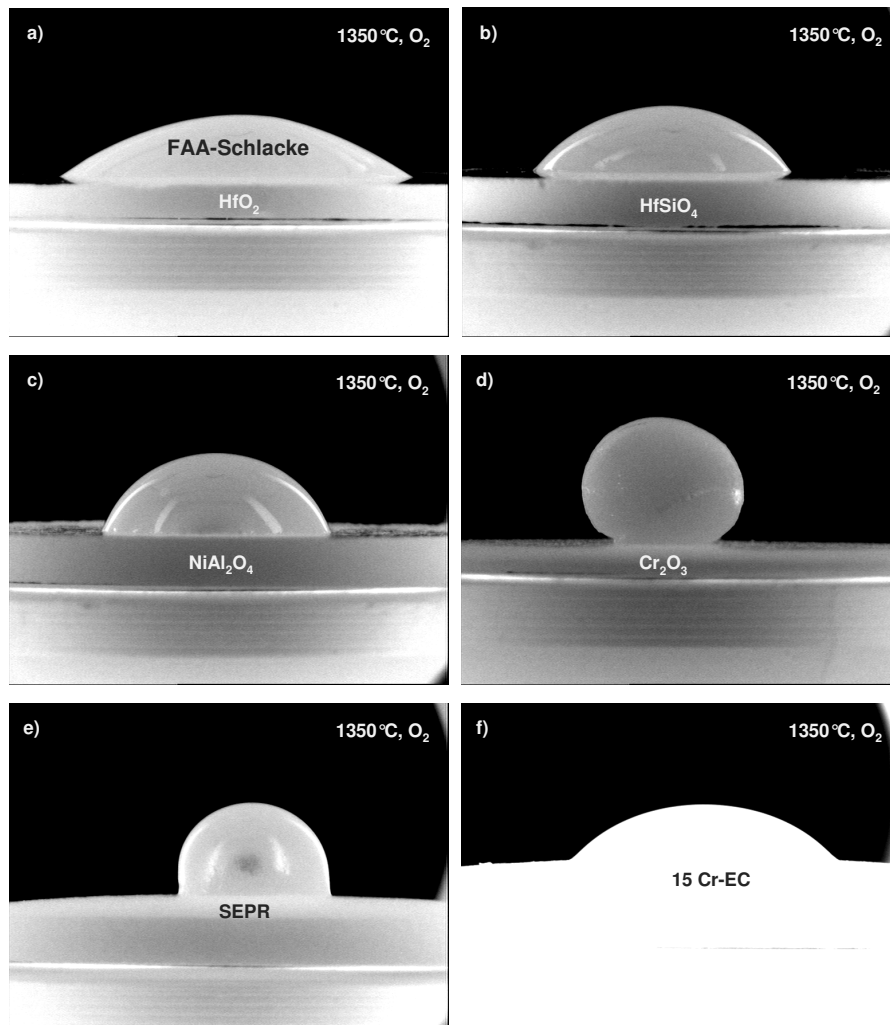


Abbildung 184: Schlacke auf FAA-Keramikoberflächen

Abbildung 184 zeigt einige Keramiken mit aufgeschmolzener Schlacke in Sauerstoff bei
1350 °C. Bei dieser Temperatur zeigen die Werkstoffe noch deutliche Unterschiede in der

Benetzbarkeit. Die Benetzbarkeit der Keramikoberflächen nimmt in der Reihenfolge $\text{HfO}_2 > \text{HfSiO}_4 > \text{NiAl}_2\text{O}_4 > \text{Cr}_2\text{O}_3$ ab. Die Versuche bestätigen die Vermutung, dass Cr_2O_3 schlecht benetzt wird. Dies trifft vor allem für reines Cr_2O_3 zu. Die Benetzbarkeit der technischen Keramiken ist deutlich besser. Ab ca. 1400 °C sind alle untersuchten Werkstoffe sehr gut benetzbar. Selbst bei Keramiken aus reinem Cr_2O_3 spreitet die Schlacke über die gesamte Oberfläche. Weiterhin kann man beobachten, dass ab dieser Temperatur die Schlacke in die Werkstoffe eindringt. Das bedeutet, dass unter DKSF-Bedingungen mit Temperaturen > 1400 °C im Flüssigascheabscheider alle Keramiken sehr gut benetzt werden. Demnach wird die relativ gute Korrosionsbeständigkeit der Cr_2O_3 -Keramiken nicht durch eine schlechte Benetzbarkeit verursacht sondern durch die chemische Beständigkeit des Cr_2O_3 gegenüber silikatischen Schmelzen. Die Untersuchungen zeigen weiter, dass das Benetzungsverhalten generell bei den untersuchten Keramiken keinen primären Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit hat. Die Reihenfolge der Benetzbarkeit der neuen Keramiken HfO_2 , HfSiO_4 und NiAl_2O_4 ist genau entgegengesetzt zu der Reihenfolge der Korrosionsbeständigkeit. Außerdem unterscheidet sich die Reihenfolge der Benetzbarkeit der im Labor uniaxial gepressten Pillen von der der technisch hergestellten Keramikugeln.

9 Modellrechnungen zur DKSF unter Oxyfuelbedingungen (POxycoal)

Durch thermodynamische Modellrechnungen mit der Software FactSage wurde das Verhalten der Gaschemie für einen DKSF-Prozess unter Oxyfuelbedingungen untersucht. Eine veränderte Gaschemie kann zu einem erhöhten Risiko der Hochtemperaturkorrosion führen. Hierbei galt der Schwefelaufkonzentrierung im rezyklierten Rauchgas besondere Aufmerksamkeit.

In Ergänzung zum Reaktormodell für den herkömmlichen DKSF-Prozess (vgl. Abbildung 95) wird angenommen, dass die Rückführung des Rauchgases schon im relativ hohen Temperaturbereich und somit vor der Rauchgasentschwefelung erfolgt, um den Energieverlust und damit eine Reduzierung des Wirkungsgrades möglichst gering zu halten. Weitere Bedingungen des Modells sind:

- eine Alkalienreinigung bis auf 2 ppb_{vol} Na-Spezies und 2 ppb_{vol} K-Spezies vor der Rauchgasrückführung,
- die Unterbindung der Schwefelsäure-Kondensation im rezirkulierten Gasstrom,
- (über)stöchiometrische Verbrennungsbedingungen (Luftzahl $\lambda \geq 1$),
- ein Rauchgas/Sauerstoff -Verhältnis von 4 : 1.

Der POxycoal-Prozess wird im Rechenmodell in zwei Gleichgewichtsrechnungen zerlegt (Abbildung 185). Im ersten Reaktor wird das Brennkammerende simuliert. Die Randbedingungen dieser Gleichgewichtsrechnung sind 1500 °C, 15 bar Druck und eine Luftzahl λ , die so groß gewählt wird, dass mindestens alle Bestandteile der Kohle oxidiert werden können (leicht überstöchiometrische Verbrennungsbedingungen). Im Brenngas beträgt das Verhältnis

Rauchgas (bzw. CO_2 im ersten Rechenschritt) zu Sauerstoff 4 : 1 (80 : 20). Dies ist vergleichbar mit dem Verhältnis Stickstoff zu Sauerstoff in normaler Luft. Aus dem in dieser Gleichgewichtsrechnung entstehenden Stoffstrom wird der Ascheanteil entfernt, sowie der Gehalt an Alkalien im verbleibenden Gasstrom auf 2 ppb_{vol} an natriumhaltigen Spezies und 2 ppb_{vol} an kaliumhaltigen Spezies reduziert, um eine Aschefiltration und eine Alkalienreinigung des Gasstroms zu simulieren. Um die Kondensation von flüssiger Schwefelsäure und damit deren Abscheidung aus dem System mit der Aschefiltration zu unterbinden, wird diese Phase als metastabil deklariert. Im zweiten Gleichgewichtsreaktor werden die Bedingungen des Gas-/Dampfturbinendes dargestellt. Es herrschen 200 °C bei einem Druck von 1 bar. In diesen Reaktor wird der gereinigte Gasstrom geführt. Zur Simulation des im realen Prozess benötigten Kühlgasstroms wird zusätzlich noch rückgeführtes Rauchgas eingeleitet. In der Startrechnung wird reines CO_2 verwendet. Die Menge des Kühlgases beträgt etwa ein Drittel des Gesamtvolumens des Gasstroms aus dem Brennkammerende. Der aus diesem Reaktor resultierende Gasstrom wird zurückgeführt und für den nächsten Schritt in die Brennkammer geleitet. Die sich bildende Asche wird dabei entfernt. Unter erneuter Zugabe von Kohle und Sauerstoff zu diesem Rauchgasstrom in der Brennkammer werden die beiden Gleichgewichtsrechnungen wiederholt ausgeführt. So wird der Kreisprozess der Rauchgasrückführung einer Oxycoal-Verbrennung nachgebildet. In Nebenrechnungen werden die Bildungstemperaturen der drei wichtigsten Alkalisulfate (Na_2SO_4 , K_2SO_4 und $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) bei vier verschiedenen Drücken (15, 10, 5 und 1 bar) ermittelt. In den Teilrechnungen werden die Randbedingungen des Gasturbinenreaktors jeweils entsprechend angepasst und die Stabilität der Sulfate betrachtet (Abbildung 185).

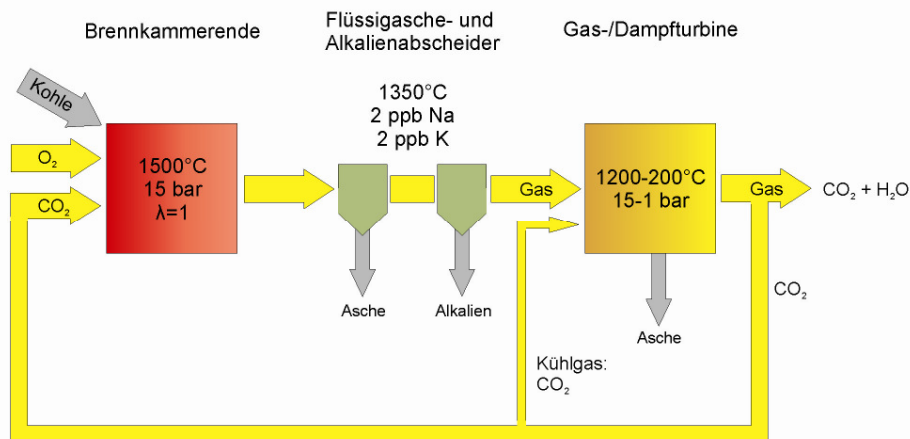


Abbildung 185: Rechenmodell zum POxycoal-Prozess mit FactSage.

Als Datengrundlage für die Brennstoffzusammensetzung diente die chemische Analyse der Steinkohle STN-1 (vgl. Tabelle 2). Um die Veränderung der Gaszusammensetzung im Laufe

der Betriebszeit zu beschreiben, wurde der gesamte Prozess mit der Rauchgasrückführung fünfmal durchlaufen. Da die Rauchgasrückführung vor der Entschwefelung angesetzt wurde, kommt es bereits nach wenigen Durchläufen zu einer Anreicherung des Schwefels im Rauchgas.

Wie in Abbildung 186 erkennbar, sind am Brennkammerende noch etwa 5 % Sauerstoff im Gas enthalten, was durch die überstöchiometrischen Verbrennungsbedingungen bedingt wird. Dieser Sauerstoffüberschuss führt bei mehreren Prozessdurchläufen zu einer Anreicherung desselben. Ebenso wird das Rauchgas an Wasserdampf angereichert. Er macht nach fünf Rauchgasrezirkulationen schon etwa 10 % des Gasstroms aus.

Die bedeutendsten Gaskomponenten für die hier verfolgten Betrachtungen sind SO_2 und SO_3 , da sie die Stabilität von Sulfaten steuern. Durch die Rauchgasrezirkulation werden auch schwefelhaltige Gaskomponenten schrittweise angereichert, da der Schwefel nicht komplett durch die Abscheidung von Aschekomponenten verbraucht wird. Der relativ schnelle Anstieg der SO_2 - und SO_3 -Partialdrücke führen zu einem höheren Potential zur Sulfatbildung in der Asche. Abbildung 187 macht deutlich, dass sich mit zunehmendem Schwefelgehalt im Gasstrom auch die Kondensationstemperaturen von Alkalisulfaten erhöhen, und folglich ihre Bildung früher im Prozess einsetzt. Um lange Betriebszeiten eines solchen Kraftwerkprozesses zu simulieren, wurden die SO_2 - und SO_3 -Partialdrücke um jeweils zwei Zehnerpotenzen erhöht, und die beiden Gleichgewichtsreaktionen erneut berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen bestätigen den Mechanismus (Abbildung 187). Zusätzlich wird die Stabilität von Alkalisulfaten noch vom Druck beeinflusst. Bei höheren Drücken liegen ihre Kondensationstemperaturen höher als bei niedrigeren Drücken. Die durchgeführten Rechnungen zeigen, dass Kaliumsulfat (K_2SO_4) im POxycoal-Prozess nicht ausfällt. Die beiden Natrium enthaltenden Phasen Na_2SO_4 und $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ dominieren das Sulfatsystem. Kalium ist in geringeren Mengen als Natrium in der Kohle enthalten und wird vermutlich leichter in silikatische Aschephase eingebunden.

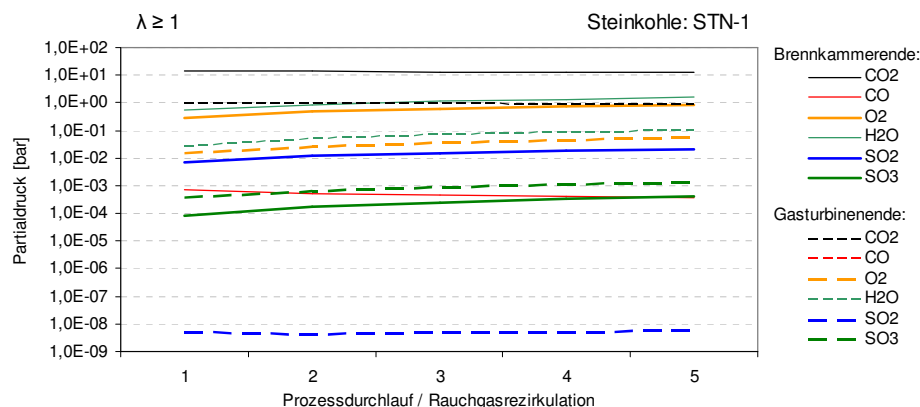


Abbildung 186: Partialdrücke einiger wichtiger Gaskomponenten im POxycoal-Prozess

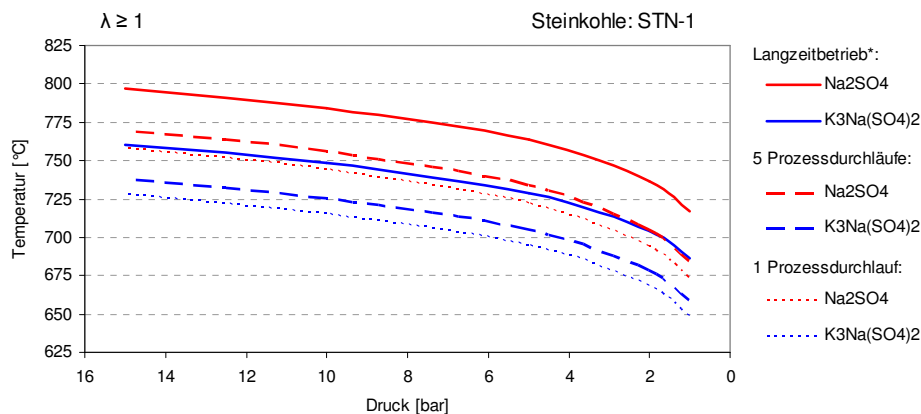


Abbildung 187: Kondensationstemperaturen von Alkalisulfaten im POxycoal-Prozess, * = nach fünf Prozessdurchläufen und Erhöhung der SO₂- und SO₃-Partialdrücke um zwei Zehnerpotenzen zur Simulation langer Betriebszeiten

Zur Abschätzung des potentiellen Risikos der Alkalisulfatbildung in einem zukünftigen Kraftwerk mit POxycoal-Prozess, wurden die gewonnenen Daten mit Druck- und Temperaturbedingungen von realen Gasturbinenschaufeln verglichen (Abbildung 188). Die beiden roten Kurven in Abbildung 188 zeigen die Ergebnisse der unter POxycoal-Bedingungen berechneten Kondensationstemperaturen von Natriumsulfat. Die Kondensationstemperaturen von K₃Na(SO₄)₂ liegen im Schnitt etwa 40 °C niedriger als die von Na₂SO₄. Aufgrund der Erhöhung des Schwefels im Rauchgas liegen die Kondensationstemperaturen von Natriumsulfat wesentlich höher als bei der herkömmlichen DKSF-Technik. Unterhalb von 3,5 bar und etwa 770 °C liegen die Kondensationstemperaturen über der Oberflächentemperatur der Schaufeln einer typischen Kraftwerksturbine (schwarze Punkte), bzw. über der Gastemperatur eines herkömmlichen DKSF-Kraftwerks. Wird das Eutektikum von Na₂SO₄ und NiSO₄ (untere grau-gestrichelte Linie) berücksichtigt, so wird deutlich, dass im POxycoal-Prozess bei Temperaturen unterhalb von etwa 800 °C und Drücken unter 3,5 bar die Bedingungen des Risikobereichs der Hochtemperaturkorrosion gegeben sind. Die Bildung eutektischer Schmelzen aus Nickel- und Natriumsulfat ist in diesem Bereich möglich und kann zu erheblichen Korrosionsproblemen an Nickelbasis-Werkstoffen eines POxycoal-Kraftwerks führen.

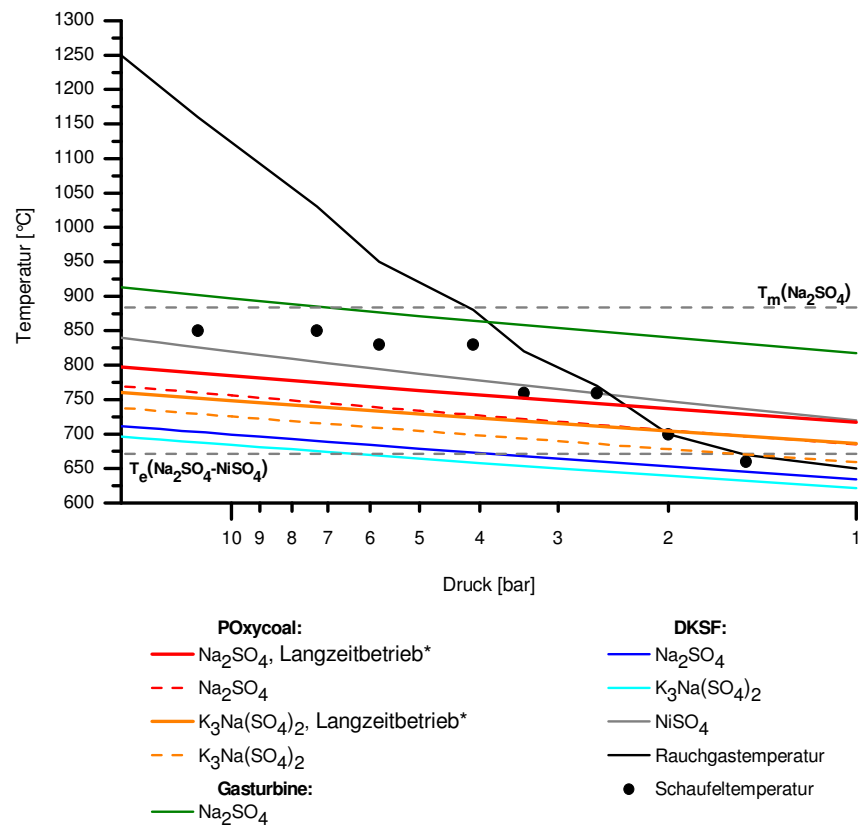


Abbildung 188: Kondensationstemperaturen von Alkalisulfaten in einem POxycoal-Prozess zur Risikoabschätzung für das Auftreten von Hochtemperaturkorrosion. Die Kondensationstemperaturen im POxycoal-Prozess wurden nach fünf Prozessdurchläufen des Rechenmodells ermittelt. *= Für die Simulation eines Langzeitbetriebs wurden die SO_2 - und SO_3 -Partialdrücke um zwei Zehnerpotenzen erhöht.

10 Zusammenfassung

Kraftwerke mit Kohlefeuerung werden in Deutschland auch in Zukunft einen wesentlichen Beitrag zur Energieversorgung liefern müssen. Nachteilig ist die Emission von CO_2 , die als wichtigste Ursache für den Treibhauseffekt angesehen wird. Ein wichtiger Weg zur Reduzierung der CO_2 -Emission besteht in der Erhöhung des Wirkungsgrades, z.B. durch Einsatz von Kombikraftwerken. Für eine weitere Reduzierung der CO_2 -Emissionen muss das CO_2 aus dem Rauchgas abgetrennt werden.

Die Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) ist ein Kohle basierter GuD-Prozess mit über 50 % Wirkungsgrad, bei dem das Rauchgas nach seiner Reinigung unmittelbar auf eine Gasturbine geleitet wird. Hierzu muß das Gas eine Reinheit haben, die den Anforderungen der Gasturbinenhersteller entspricht.

Zwei Forschungsvorhaben des IEF-2 beschäftigten sich mit thermochemischen Aspekten der Druckkohlenstaubfeuerung. Ziel der Untersuchungen war es, durch grundlegende Experimente und thermochemische Modellrechnungen wesentliche Beiträge zur technischen Realisierbarkeit der Druckkohlenstaubfeuerung zu leisten. Die Arbeiten konzentrierten sich auf die Analyse der Heißgaszusammensetzung mit der Hochdruck-Massenspektrometrie, die Entwicklung von Werkstoffen und Verfahren zur Alkalirückhaltung, die Entwicklung von Werkstoffen und Verfahren zur Feinstpartikelabscheidung und Untersuchungen zur Korrosion keramischer Werkstoffe durch Schlacken. Neben den Arbeiten zur „konventionellen“ DKSF-Technologie wurden auch thermochemische Aspekte einer DKSF mit Sauerstoffverbrennung (POxycoal) untersucht.

Die Freisetzung und Heißgaschemie von Schadstoffen bei der Verbrennung verschiedener Stein und Braunkohlen wurde bei Temperaturen zwischen 800 und 1200 °C mittels Hochdruckmassenspektrometrie (HDMS) untersucht. Besonderes Augenmerk bei den Messungen lag auf der Freisetzung gasförmiger Alkaliverbindungen, da diese beim DKSF-Prozess Korrosion an der Gasturbinenbeschaukelung auslösen können.

Die Untersuchungen an den Braunkohlen zeigten, dass die Freisetzung von NaCl und SO_2 bei einer Temperatur von 1200 °C in zwei Schritten abläuft, sowohl während der Pyrolyse als auch während des Koksabbrands. Dagegen erfolgt sie bei 800 °C in nur einem Schritt. Grund für das Fehlen eines SO_2 -Peaks während des Koksabbrands ist, dass die Festkörperreaktion zwischen Alkali- und Erdalkalisulfaten mit SiO_2 bei der niedrigeren Temperatur von 800 °C nicht stattfindet. NaCl wird ebenfalls nur während der Pyrolysephase freigesetzt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei der niedrigen Temperatur von 800 °C nur das schwach gebundene, organisch assoziierte Natrium freigesetzt wird, während bei 1200 °C auch das stärker gebundene Natrium freigesetzt wird.

Der große Einfluss des Chlorgehalts auf die Emission von NaCl kann sehr gut am Verhalten der beiden Kohlen HKN-SA und HKN-SR abgelesen werden. Diese haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Größere Unterschiede gibt es nur im Schwefel- und Chlorgehalt. Beide Kohlen haben einen Natriumgehalt von 0,220 Massen %. Jedoch enthält HKN-SR 2,5 mal

soviel Chlor wie HKN-SA. Dies erklärt die um einen Faktor von zwei höhere NaCl-Emission von HKN-SR im Vergleich zu HKN-SA.

Die Experimente mit den Steinkohlen belegen ebenfalls, dass der Chlorgehalt der Kohlen einen viel größeren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung hat als der Natriumgehalt. Desweiteren zeigen die Steinkohlen, v. a. bei einer Temperatur von 1200 °C, ein höheres Einbindungsvermögen für Alkalien und Erdalkalien als die Braunkohlen. Dies liegt im Wesentlichen an ihrem höheren Gehalt an Aluminium und Silizium.

Um die Bindungsart der Elemente in den Kohlen zu bestimmen und um die Zusammensetzung der Kohlen zu variieren, wurden Elutionsversuche an vier ausgewählten Kohlen durchgeführt. Dabei wurden die Kohlen nacheinander mit Ammoniumacetatlösung, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure in einem Gefäß gerührt. Mit den so erhaltenen Kohlen wurden anschließend Freisetzungsmessungen durchgeführt. Bei diesen Versuchen zeigte sich das komplexe Zusammenwirken von Alkali-, Chlor-, Silizium- und Aluminiumgehalt deutlich.

Die Auswirkung des Gesamtdrucks auf die Alkalikonzentration im Gas wurde in einem Druckofen bei Absolutdrücken von 1, 3 und 9 bar untersucht. Dabei zeigte sich ein deutlicher Rückgang der Alkalikonzentration mit steigendem Druck. Die NaCl-Freisetzung der Steinkohle ST-D-5 nimmt z.B. bei einer Druckerhöhung von 1 auf 9 bar um den Faktor 3 ab.

Die bei der Verbrennung von Kohle bei Temperaturen von etwa 1500 °C in der Brennkammer anfallenden schmelzflüssigen Schlacken gehören zu einem alumosilikatischen System (SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - CaO - MgO - Na_2O - K_2O) mit inhärent hohem Sorptionsvermögen für Alkalien. Mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie (KEMS) wurden die thermodynamischen Eigenschaften der Alkalispezies in einer Brennkammerschlacke im Temperaturintervall von 1250 bis 1450 °C bestimmt. Weiterhin wurde untersucht, wie sich das Sorptionsvermögen durch die Zugabe polymerisierender Zusätze (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) steigern lässt. Die Ergebnisse dieser Messreihen für Schlacken mit Zusätzen von 5 und 10 Massen-% bestätigen, dass Schlacken ein hohes Sorptionsvermögen besitzen. Durch Zugabe von TiO_2 und vor allem SiO_2 konnten die Alkalipartialdrücke über den Schlacken, bzw. die Alkalioxidaktivitäten in den Schlacken, deutlich erniedrigt werden. Die erzielte Erniedrigung war kleiner als eine Größenordnung. Das ist für eine erfolgreiche Alkalireinigung nicht ausreichend. Der Einsatz größerer Mengen der Additive SiO_2 und TiO_2 (> 10 Massen-%) verbietet sich, da eine weitere Erhöhung der Viskosität den Schlackeabfluss gefährdet. Der Einfluss des Al_2O_3 beschränkte sich auf das durch die Bildung einer idealen Lösung zu erwartende Mass.

Es hat sich gezeigt, dass strukturelle Überlegungen wie die Steigerung der Polymerisation durch netzwerkbildende Additive, eine Erklärung der experimentellen Ergebnisse ermöglichen. Dies wurde anhand eines vereinfachten Schlackesystems (SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O) überprüft. Dabei wurde festgestellt, dass sich die Na_2O -Aktivität direkt mit dem Verhältnis aus bindenden zu nicht bindenden Sauerstoffen (Maß für die Vernetzung der Schlacke) korrelieren lässt.

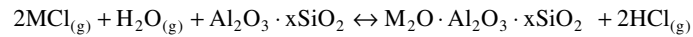
Modellrechnungen und KEMS-Untersuchungen an alumosilikatischen Sorbentien deuten an, dass für Na_2O -Konzentrationen von etwa 5 % ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1/8 ein guter Wert ist. Bei Na_2O -Konzentrationen von einem Prozent und weniger werden die Proben im Temperaturbereich bis 1450 °C nicht vollständig aufgeschmolzen. Das hat einen negativen Effekt auf die Na_2O -Aktivität, da flüssige Phasen niedrigere Alkaliaktivitäten zeigen. Daher wurden die Systeme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ untersucht, um zu sehen, in wie weit CaO und MgO die Schmelzpunkte beeinflussen und wie sich der Einsatz dieser Netzwerkwandler auf die Na_2O -Aktivitäten auswirkt. Dazu wurden Proben mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 1/8 mit unterschiedlichen Anteilen Na_2O und CaO oder MgO hergestellt. Die Ergebnisse der Differentialthermoanalyse zeigen, dass CaO einen deutlich höheren Einfluss auf den Schmelzpunkt eines alumosilikatischen Systems hat als MgO. Dies lässt sich über den Parameter der Feldstärke einer Komponente erklären. Danach hat Calcium aufgrund seiner geringeren Feldstärke im Vergleich mit Magnesium ein höheres Potential innerhalb eines alumosilikatischen Systems als Netzwerkwandler zu agieren. Aufgrund der geringeren Polymerisation sind im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ die Na_2O -Aktivitäten verglichen mit dem System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ höher. In beiden Systemen liegen die Na_2O -Aktivitäten höher als im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Im System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$ liegen die Na_2O -Aktivitäten dennoch in einem Bereich der den Einsatz von MgO zur Schmelzpunktniedrigung zulässt. Messungen in den Systemen $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ und $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ deuten darauf hin, dass sich Kalium innerhalb der hier vorgestellten Systeme ähnlich verhält wie Natrium.

Mittels HDMS wurde das Alkalisorptionsverhalten von verschiedenen alumosilikatischen Gettermaterialien bei 1400 °C untersucht. Es zeigte sich, dass Alumosilikate mit einer günstigen Zusammensetzung für die Alkalisorption bei Betriebstemperaturen von 1400 °C geeignet sind. Mit synthetischen Sorbentien wie „Al8Si5Mg“ und technischen Sorbentien wie die Kaoline „RK“, „KaoSM“ und „Kao10“, Tonerde „Ton111“ sowie mit Siliziumdioxid angereicherter Bauxit „WB8Si“ kann die Alkalikonzentration im Heißgas auf Werte deutlich unterhalb von 100 ppb_{Vol} (bei 1 bar) reduziert werden. Diese Werte erfüllen die Anforderungen der Turbinenhersteller.

Mit Getterschüttungen aus dem synthetischen Sorbent „Al8Si5Mg“ wurde die NaCl-Konzentration eines mit 8 ppm_{Vol} NaCl beladenen Heißgases auf 62 ppb_{Vol} reduziert. Mit Schüttungen aus der Tonerde „Ton111“ konnten Gasreinheiten von ca. 50 ppb_{Vol} erreicht werden. Der Kaolin „Kao10“ und das mit Silizium angereicherte Bauxit „WB8Si“ reduzierten die NaCl-Konzentration im Heißgas bis auf 20 ppb_{Vol}. Ein mit 13 ppm_{Vol} NaCl + KCl beladenes Heißgas wurde mit Hilfe einer „Kao10“-Schüttung bis auf eine Restalkalikonzentration von 78 ppb_{Vol} (34 ppb_{Vol} NaCl + 44 ppb_{Vol} KCl) gereinigt. Mit einer Schüttung aus „Ton111“ wurde die Alkalikonzentration bis auf 100 ppb_{Vol} (70 ppb_{Vol} NaCl + 30 ppb_{Vol} KCl) reduziert.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Alkalieinbindung in Alumosilikate bei einer Temperatur von 1400 °C im Wesentlichen über die Bildung alkalihaltiger Schmelzen erfolgt. Aufgrund der hohen Sorptionstemperatur und der Zusammensetzung der Sorbentien ist eine Physisorption

ausgeschlossen. Die Alkalieinbindung findet im Wesentlichen durch Chemisorption statt. Zunächst findet eine Reaktion zwischen den Alkalien und den Alumosilikaten gemäß folgender Reaktionsgleichung statt.



Hierbei ist M Natrium oder Kalium. Dabei bilden sich lokal alumosilikatische Mischkristalle (z.B. Carnegeit) oder erste Glasphasen. Derartige Phasen weisen relativ hohe Natriumkonzentrationen und damit verbunden hohe Partialdampfdrücke auf. Aufgrund dessen sind die Alkalikonzentrationen im Gas hinter den Sorptionsschüttungen zu Beginn der Alkalieinbindung höher. Bei Zunahme des Alkaligehalts wachsen die Schmelzphasen durch Auflösung der Alumosilikate, wodurch die Alkalikonzentration in den Schmelzphasen bzw. die Partialdrücke der Alkalien gegenüber den ursprünglichen Phasen abnimmt. Bei alumosilikatischen Sorbentien mit einer günstigen Zusammensetzung (d.h. einem ausreichenden Gehalt an Netzworbbildner und Netzworwkandler) findet die Schmelzbildung bereits in einem sehr frühen Stadium der Sorption statt. Das Sorptionsvermögen derartiger Sorbentien ist deutlich höher.

Mittels thermodynamischer Rechnungen wurde der Sorptionsmittelbedarf für ein 500 MW DKSF-Kraftwerk mit einem Wirkungsgrad von 55 % ermittelt. Dafür wurde eine Beladung der Sorbentien mit 10 Massen-% Alkalien angenommen. Dieser Wert entspricht der Maximalbeladung der Sorbentien bei den Sorptionsexperimenten. Für eine Alkalikonzentration im Heißgas vor der Heißgasreinigung von 5 Na + K mg/m³ (i.N) wurde ein Sorbentbedarf von ca. 63 kg/Std berechnet. Im Falle einer Alkalikonzentration im Heißgas von 0,2 Na + K mg/m³ (i.N), wie sie bei Einsatz elektrischer Felder in der Brennkammer der Pilotanlage Dorsten gemessen wurden, wurde ein Sorbentbedarf von ca. 2,5 kg/Std ermittelt.

Anhand der Ergebnisse der Sorptionsversuche wurde das Risiko für Hochtemperaturkorrosion in einer unter DKSF-Bedingungen betriebenen Gasturbine abgeschätzt. Die Berechnungen wurden für die Verbrennung einer typischen Steinkohle durchgeführt. Für den Alkalipartialdruck vor dem Turbineneintritt wurden 24•10⁻⁹ bar (bei DKSF-Bedingungen von 16 bar) angenommen. Dieser Wert entspricht einem Alkaligehalt in der Gasphase von 30 ppb_{Vol} bei einem Druck von 1 bar. Für diese Randbedingungen wurde die Stabilität der Sulfate berechnet. Dabei wurde festgestellt, dass keine Sulfate an den Turbinenschaufeln als Schmelze kondensieren. Aufgrund dessen sollte keine Hochtemperaturkorrosion des Typs I auftreten. Darüber hinaus werden die Turbinenschaufeln in der Regel oberhalb des Bereiches betrieben, wo oberhalb von 671 °C (eutektische Temperatur des Na₂SO₄-NiSO₄ Eutektikums) sowohl NiSO₄ als auch Alkalisulfate stabil sind. Aus diesem Grund sollte auch keine Hochtemperaturkorrosion des Typs II auftreten.

Der Einfluss elektrischer Felder auf die Einbindung von Alkalien in flüssige Schlacke wurde bei 1400 °C untersucht. Versuche in der DKSF-Anlage in Dorsten zeigten, dass schwache elektrische Felder (10 V) am Brennkammerende mit der Brennkammerwand als Kathode zu einer deutlichen Reduktion der Alkalien in der Gasphase führen. Die Alkalien werden mit der ohnehin im Prozess vorhandenen Schlacke aus dem Prozess ausgeschleust. Die

Laboruntersuchungen zeigen, dass der Mechanismus eine Elektrophorese von Alkalikationen ist. Durch das elektrische Feld wandern Alkalikationen in der Schlacke zur Wand. Dadurch verarmt die Oberfläche der Schlacke an Alkalien, so dass zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts weitere Alkalien in die Schlacke eingebunden werden können. Zusätzlich werden Alkalikationen in der Gasphase durch das elektrische Feld zur Wand transportiert, so dass ihre Konzentration in Nähe der Schlacke erhöht ist, was die Einbindung zusätzlich begünstigt.

Die Funktionskeramiken für die Flüssigasabscheidung (FAA) müssen einerseits korrosionsbeständig sein und andererseits gut die Schlacke abscheiden können. Im Bereich der kommerziell erhältlichen Keramiken zeigten bisher nur Cr_2O_3 -haltige Keramiken eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit. Cr_2O_3 -Keramiken sind korrosionsbeständig, weil Cr_2O_3 eine Mischungslücke mit SiO_2 , der Hauptkomponente der Schlacke, hat, sich mit anderen Schlackekomponenten hoch schmelzende, thermodynamisch stabile Verbindungen bilden und Cr_2O_3 eine sehr geringe Löslichkeit in Silikatschmelzen hat. Bei Cr_2O_3 -Keramiken stellt aber die Sublimation toxischer Cr(VI) -Verbindungen ein großes Problem dar, so dass alternative Werkstoffe entwickelt werden mussten.

Die Phasendiagramme von HfO_2 und ZrO_2 mit SiO_2 zeigen auch eine Mischungslücke zwischen den entsprechenden Silikaten und SiO_2 . XRD-Analysen an Keramikpulvern, die unter O_2 in Kontakt mit flüssiger Schlacke bei 1450°C ausgelagert wurden, zeigen, dass die Silikate in Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt der Schlacke in die Oxide zerfallen. Hafnium hat mit 0,4% aber eine sehr geringe Löslichkeit in der Schlacke. Theoretisch ist in einer DKSF-Anlage der Verbrauch an HfO_2 durch Auflösen in der Schlacke deshalb geringer als der Verbrauch an Cr_2O_3 durch Verdampfen. Presslinge aus Zirkon und Hafnon zeigen in Laborversuchen eine relativ gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Schlacke. Die Zersetzung findet nur in einer schmalen äußeren Penetrationszone auf. Deshalb hat die Dichte der Keramiken in den Laborversuchen auch einen großen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit. Weiterhin zeigt auch NiAl_2O_4 eine relativ gute Phasenstabilität gegenüber Schlacke.

Für den Einsatz in der DKSF-Anlage in Dorsten wurden daher Kugeln aus HfSiO_4 , HfO_2 , ZrSiO_4 und NiAl_2O_4 technisch hergestellt. Die Keramiken wurden einerseits im Labor in FAA-Schlacke bei 1450°C in reinem Sauerstoff unter Atmosphärendruck 100 h ausgelagert und andererseits in mehreren Anlagenbetrieb im FAA in Dorsten eingesetzt. Bei diesen Versuchen zeigten vor allem HfO_2 und ZrSiO_2 , die beide phasenrein und mit relativen Dichten $>90\%$ hergestellt werden konnten, sehr gute Korrosionsbeständigkeit.

HfO_2 -verstärktes MoSi_2 bildet zwar unter DKSF-Bedingungen an der Oberfläche dichte HfSiO_2 -Schichten aus, ist aber gegenüber flüssiger Schlacke wesentlich weniger Beständig als die untersuchten Hf-basierten Vollkeramiken.

Weitere Laborversuche wurden unter CO_2 -Atmosphäre durchgeführt, um die Korrosionsbeständigkeit der Hf- und Zr-Keramiken unter Oxycoal-Bedingungen zu untersuchen. Hier zeigten die Keramiken die gleiche Phasenstabilität, Löslichkeit in der

Schlacke und Beständigkeit gegenüber der Schlacke wie in den Versuchen unter O₂-Atmosphäre.

Durch thermodynamische Modellrechnungen wurde das Verhalten der Gaschemie für einen DKSF-Prozess unter Oxyfuelbedingungen untersucht. Es zeigte sich, dass die Rezirkulation des Rauchgases vor allem zu einer Aufkonzentrierung von SO₂/SO₃ im Rauchgas führt. Deshalb liegen die berechneten Kondensationstemperaturen von Natriumsulfat wesentlich höher als bei der herkömmlichen DKSF-Technik. Im POxycoal-Prozess sind bei Temperaturen unterhalb von etwa 800 °C und Drücken unter 3,5 bar die Bedingungen des Risikobereichs der Hochtemperaturkorrosion gegeben. Die Bildung eutektischer Schmelzen aus Nickel- und Natriumsulfat ist in diesem Bereich möglich und kann zu erheblichen Korrosionsproblemen an Nickelbasis-Werkstoffen eines POxycoal-Kraftwerks führen.

11 Danksagung

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Forschungsvorhaben wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie unter den Förderkennzeichen 0326844E und 0326885 gefördert. Neben den Abschlussberichten der genannten Forschungsvorhaben [58, 59] liegen diesem zusammenfassenden Bericht die Dissertationen von Willenborg [60], Oleschko [61], Escobar [62] und Weber [63] zugrunde.

12 Literatur

- [1] M.Förster, F. Neumann, D. Pavone, R. Telöken, Flue Gas Cleanup at Temperatures about 1400 °C for a Coal Fired Combined Cycle Power Plant: State and Perspectives in the Pressurized Pulverized Coal Combustion (PPCC) Project, 8th International Conference on Energy for a Clean Environment, Lisbon, Portugal, 2005.
- [2] K. Hannes, F. Neumann, W. Thielen, M. Pracht, Kohlenstaub-Druckverbrennung, *VGB PowerTech*, **77** (1997) 393-400.
- [3] M. Förster, K. Hannes, R. Telöken, Combined Cycle Power Plant with Pressurized Pulverized Coal Combustion (PPCC): State of Development and Perspectives, *VGB PowerTech*, **81** (2001) 30-35.
- [4] H. Spliethoff, C. Bauer, T. Reichert, K. Hein, Untersuchungen zum Abbrandverhalten und zur Alkalifreisetzung an einem Druckflugstromreaktor, Erstes Statusseminar "Druckflam", Essen, 1998.
- [5] C.R. Steffin, W. Wanzl, K.H. van Heek, Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohle unter Druck, Erstes Statusseminar "Druckflam", Essen, 1998.
- [6] European Commission, EUR 15200 - Studies on the release of volatile mineral matter species during the high temperature, rapid heating of pulverized fuel under conditions relevant to low NO_x burners, British Coal Corporation, Technical coal research series, 1996, ISBN 92-823-0904-5.
- [7] F.T. Greene, J.E. O'Donnell, Investigation of Mechanisms of Ash Deposit Formation from Low-Rank Coal Combustion, Final Report of DOE Contract No. DE-AC21-81FC10287, Midwest Research Institute, Kansas City, USA, 1987.
- [8] A. Witthohn, L. Oeltjen, K. Hilpert, Massenspektrometrische Untersuchungen und thermochemische Modellrechnungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Kohleumwandlung, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3366, Jülich, 1997.
- [9] J.W. Hastie, E.R. Plante, D.W. Bonnell in "Metal Bonding and Interactions in High Temperature Systems with Emphasis on Alkali Metals", Eds.: J.L. Gole, W.C. Stwalley, ACS Symposium Series 179, 543-600 (1982).
- [10] G.N. Krishnan, B.J. Wood, R.D. Brittain, K.H. Lau: "Vaporisation of Alkali and Trace Metal Impurities in Coal Gasification and Combustion Systems", in: E. Schmidt, P. Gäng, T. Pilz, A. Dittler: "High Temperature Gas Cleaning", 651, Karlsruhe (1996).
- [11] A. Witthohn: "Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Kohleverbrennung", in Hannes, K. (Hrsg.): Erstes Statusseminar Druckflam, Tagungsband, 75-84 Essen (1998).
- [12] R. Gwosdek: "Minderung des Alkaligehaltes von Rauchgasen bei Temperaturen über 1000 °C", Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 15, 131, Düsseldorf (1994).
- [13] S. Pintsch, H.W. Gudenau: "Alkalienheißgasreinigung beim GuD-Prozeß", Teil 1, VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 71, , 42-47, (1991).
- [14] S. Pintsch, H.W. Gudenau: "Alkalienheißgasreinigung beim GuD-Prozeß", Teil 2, VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 71, 222-228 (1991).

- [15] S. Pintsch, H.W. Gudenau: "Alkalienheißgasreinigung beim GuD-Prozeß", Teil 3, VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 71, 469-474 (1991).
- [16] J. McLaughlin, The removal of volatile alkali salt vapours from hot coal-derived gases, Ph.D.-Thesis, University of Surrey, Guildford, England (1990).
- [17] J. McLaughlin, R. Schulz, R. Clift: "Reaction of Getter Minerals with Alkali Salt Vapors", in R. Clift, J.P.K. Seville: "Gas Cleaning at High Temperatures", 556, London (1993).
- [18] M. Uberoi, W.A. Punjak, F. Shadman, The kinetics and mechanism of alkali removal from flue gases by solid sorbents, *Prog. Energy Combust. Sc.* 16 (1990) 205-211.
- [19] W.A. Punjak F. Schadman, Aluminosilicate sorbents for control of alkali vapors during coal combustion and gasification, *Energy Fuels* 2 (1988) 702-708.
- [20] W.A. Punjak M. Uberoi, F. Shadman, High-temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents, *AIChE Journal* 35 [7] (1989) 1186-1194.
- [21] S.H.D. Lee, I. Johnson, Removal of gaseous alkali metal compounds from hot flue gas by particulate sorbents, *Engineering Power* 102 (1980) 397-402.
- [22] I. Johnson, S.H.D. Lee: "Alkali-Metal-Vapor Removal from Pressurized Fluidized-Bed Combustor Flue Gas", Annual Report 1980-1981, Argonne National Laboratory, ANL/FE-81-59, (1981).
- [23] L.A. Scandrett: "The Removal of Alkali Compounds from Gases at High Temperature", PhD-Thesis, University of Cambridge (1983).
- [24] L. Oeltjen: "Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften von Kohleschlacken mittels Modellrechnungen", Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3688 (1999).
- [25] A. Munan: "Equilibrium Reactions with a Bearing on Refractory Corrosion in Slagging Coal Gasifier", in A. Munir, D. Cubicciotti (Edit.), Proceedings of the Symposium of High Temperature Materials Chemistry II, Princeton, NJ, 1993.
- [26] J. Rawers, J. Kwong, J. Bennett: "Characterization of Coal-Gasifier Slag-Refractory Interactions", Mater. High Temp., 16 [4] 219-22, 1999.
- [27] P. Biedenkopf, T. Karwath, D. Kobertz, M. Rane, E. Wessel, K. Hilpert, L. Singheiser, Vaporization and Corrosion of Refractories in the Presence of Pressurized Pulverized Coal Combustion Slag, J. Am. Ceram. Soc., 84 [7] (2001) 1445 - 52.
- [28] F.E. Huggins, N. Shah, G.P. Huffman, A. Kolker, S.Crowley, C.A. Palmer, R.B. Finkelman, Mode of occurrence of chromium in four US coals, *Fuel Proc. Tec.* 63 (2000), 79-92.
- [29] A. Kolker, F.E. Huggins, C.A. Palmer, N. Shah, S.S.Crowley, G.P. Huffman, R.B. Finkelman, Mode of occurrence of arsenic in four US coals, *Fuel Proc. Tec.* 63 (2000) 167-178.
- [30] U. Gottwald, P. Monkhouse, N. Wulgaris, B. Bonn, In-situ study of the effect of operating conditions and additives on alkali emissions in fluidised bed combustion, *Fuel Proc. Tec.* 75 (2002) 215-226.
- [31] T. Reichelt, Freisetzung gasförmiger Alkaliverbindungen bei atmosphärischer und druckaufgeladener Verbrennung, Fortschritt-Berichte VDI, Düsseldorf 2001, Reihe 3, Verfahrenstechnik.
- [32] U. Gottwald, P. Monkhouse, B.Bonn, Dependence of alkali emissions in PFB combustion on coal composition, *Fuel* 80 (2001) 1893-1899.

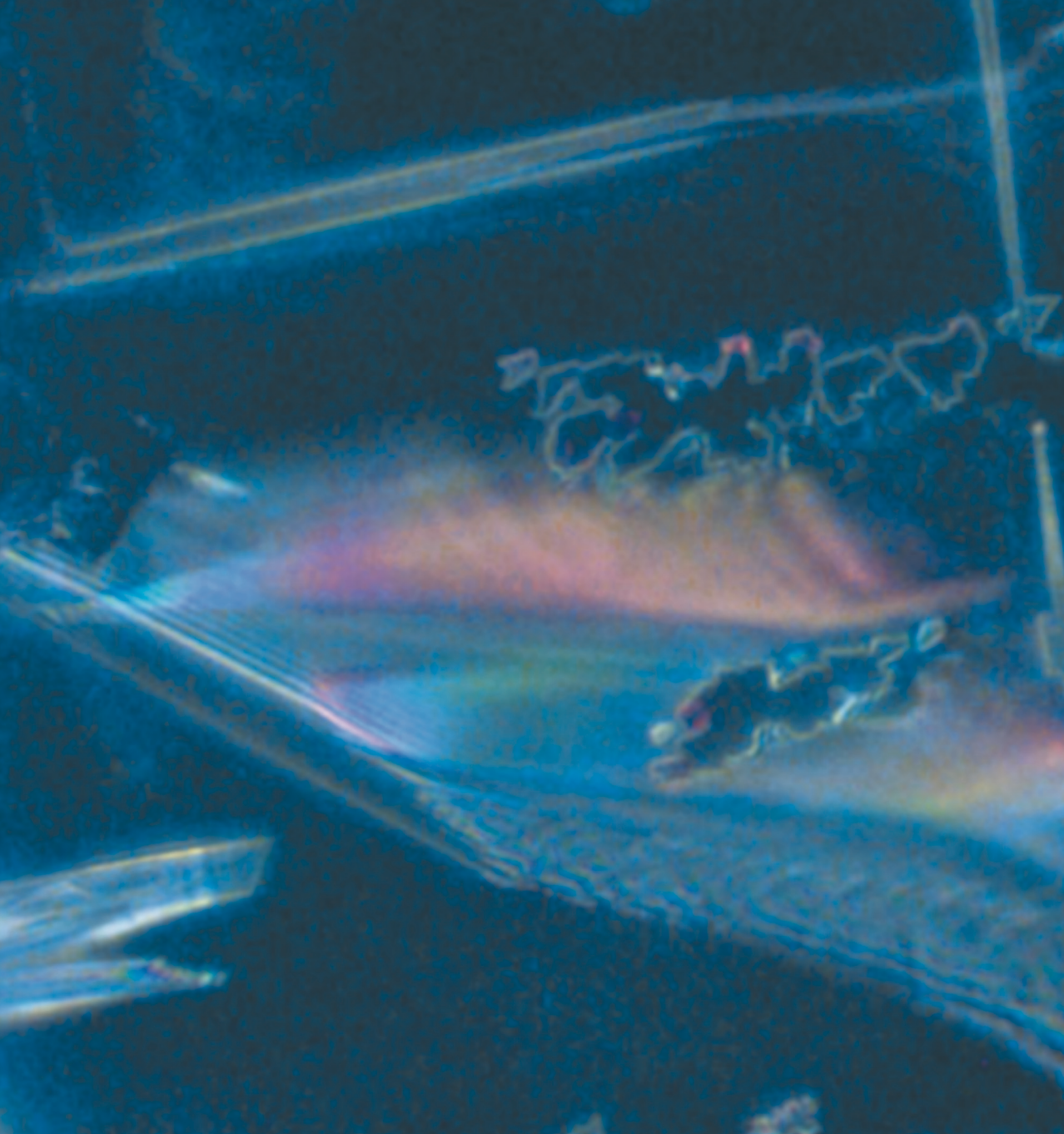
- [33] K.L. Bell, H.B. Gilbody, J.G. Hughes, A.E. Klingston, F.J. Smith: "Recommended Data on the Electron Impact Ionization of Light Atoms and Ions", J. Phys. Ref. Data 12, 891 (1988).
- [34] J.B. Mann: "Ionization Cross Section of the Elements Calculated from Mean-Square Radii of Atomic Orbitals", J. Chem. Phys. 46, 1646-1651 (1967).
- [35] E.D. Lacey: "Configurational change in silicates with particular reference to network structure", Acta Crystallographica, 18, 141-150 (1968).
- [36] J.F. Stebbins, Z. Xu: "NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass", Nature, Vol. 390, 60-62 (1997).
- [37] B.O. Mysen, F.J. Ryerson, D. Virgo: "The influence of TiO₂ on the structure and derivative properties of silicate melts", American Mineralogist, 65, 1150-1165 (1980).
- [38] F. Farges, G.E. Brown, J. Rehr: "Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: 1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 60, No.16, 3023-3038 (1996).
- [39] F. Farges, G.E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, J. Rehr: "Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: 2. Glasses at ambient temperature and pressure", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 60, No.16, 3039-3053 (1996).
- [40] F. Farges, G.E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, J. Rehr: "Coordination chemistry of Ti (IV) in silicate glasses and melts: 3. Glasses and melts from ambient to high temperatures", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 60, No.16, 3055-3065 (1996).
- [41] "Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems", Plate 4, published by the American Ceramic Society and the Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation (1960).
- [42] K. Wolf, Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallen bei der reduzierenden Druckwirbelschichterbrennung, Dissertation, RWTH-Aachen (2003).
- [43] L.K. Luthra, H.O. LeBlanc, Adsorption of NaCl and KCl on Al₂O₃ at 800-900 °C, *Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) 1896-1901.
- [44] W. Willenborg, Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-Druckfeuerung. Dissertation, RWTH-Aachen (2003).
- [45] S.H.D. Lee, W.M. Swift, I. Johnson, Regeneration of activated bauxite used as a granular sorbent for removing gaseous alkali metal compounds from hot flue gas. Gas Turbine Division of ASME. New Orleans, LA, March 10-13 (1980).
- [46] B. Dou, W. Shen, J. Gao, X. Sha, Adsorption of Alkali Metal Vapor from High-Temperature Coal-Derived Gas by Solid Sorbents, *Fuel Proc. Tec.* 82 (2003) 51-60.
- [47] C.S. Steffin, Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohlen unter Druck. Dissertation Universität-Gesamthochschule Essen, (1998).
- [48] S.Q. Turn, C.M. Kinoshita, D.M. Ishimura, J. Zhou, T.T. Hiraki, S.M. Masutani, A review of sorbent materials for fixed bed alkali getter systems in biomass gasifier combined cycle power generation applications, *Journal of the Institute of Energy* 71 (1998) 163-177.
- [49] K.Q. Tran, K. Iisa, B. Steenari, O. Lindqvist, A kinetic study of gaseous alkali capture by kaolin in the fixed bed reactor equipped with an alkali detector, *Fuel*. 84 (2005) 169-175.

- [50] L.A. Scandrett R. Clift, The thermodynamics of alkali removal from coal-derived gases. *J. Inst. Energy*. 57 [433] (1984) 391-397.
- [51] D.M. Bachovchin M.A. Alvin, E.A. Dezubay, R. Mulik, A study of high temperature removal of alkali in a pressurized gasification system. Report No. DOE/MC/20050-2226. Westinghouse Electric Corporation. Research and Development Center (1986).
- [52] K. Hübner, K. Görner, Untersuchungen zur Hochtemperaturabscheidung von Alkalikomponenten in elektrischen Feldern, in *Tagungsband Erstes Statusseminar "Druckflam"*, Essen, Germany (1998) 124-128.
- [53] K. Hübner, J. Miao, K. Görner, Untersuchungen zur Alkalisorption mit Unterstützung elektrischer Felder bei extremen Temperaturen oberhalb von 1300 K, in *VDI-Berichte 1750*, 21. Deutscher Flammentag, Cottbus (2003).
- [54] R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, N.M. Tallan, *J.Am.Ceram.Soc.*, 51 [1] 23-27 (1968).
- [55] Abschlußbericht zum BMBF-Projekt 03N 2015C11.
- [56] R. Scholl, B. Kieback: Patent DE 44 18 598 A1.
- [57] T. Schubert, A. Böhm, B. Kieback, V. Güther, R. Scholl, Sintern von Verbundwerkstoffen mit intermetallischer Matrix, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 33, 200-203 (2002).
- [58] M. Müller, B. Abbas, C. Fricke, A. Prikhodovsky, W. Willenborg, K. J. Wolf, A. Zuev, K. Hilpert und L. Singheiser, Grundlegende Untersuchungen zur Alkalirückhaltung sowie zur Korrosionsbeständigkeit und Verdampfung keramischer Materialien der Druckkohlenstaubfeuerungsanlage in Dorsten, Abschlussbericht zum BMWi-Projekt FKZ 0326844E, Jülich, 2003.
- [59] M. Müller, I. Escobar, M. Florjan, A. Löhken, H. Oleschko, M. Rys, J. Wackerl, A. Waindisch, C. Weber, K.J. Wolf, E. Yazhenskikh, A. Zuev und L. Singheiser, Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung, Heißgaschemie und Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe in fortschrittlichen Kombiprozessen auf Kohlebasis, Abschlussbericht zum BMWi-Projekt FKZ 0326885, Jülich, 2008.
- [60] W. Willenborg, Untersuchungen zur Alkalireinigung von Heißgasen für Anlagen mit Kohlenstaub-Druckfeuerung, Dissertation, RWTH-Aachen, 2003.
- [61] H. Oleschko, Freisetzung von Alkalien und halogeniden bei der Kohleverbrennung, Dissertation, RWTH-Aachen, 2007.
- [62] I. Escaobar, Einbindung von Alkalimetallen bei der Druckkohlenstaubfeuerung, Dissertation, RWTH-Aachen, 2007.
- [63] C. Weber, Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen, Dissertation, RWTH-Aachen, 2008.

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 Jüngerer 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. **Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen**
von D. Klemp, B. Mittermaier (2008), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-546-3
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



Band | Volume 25
ISBN 978-3-89336-552-4