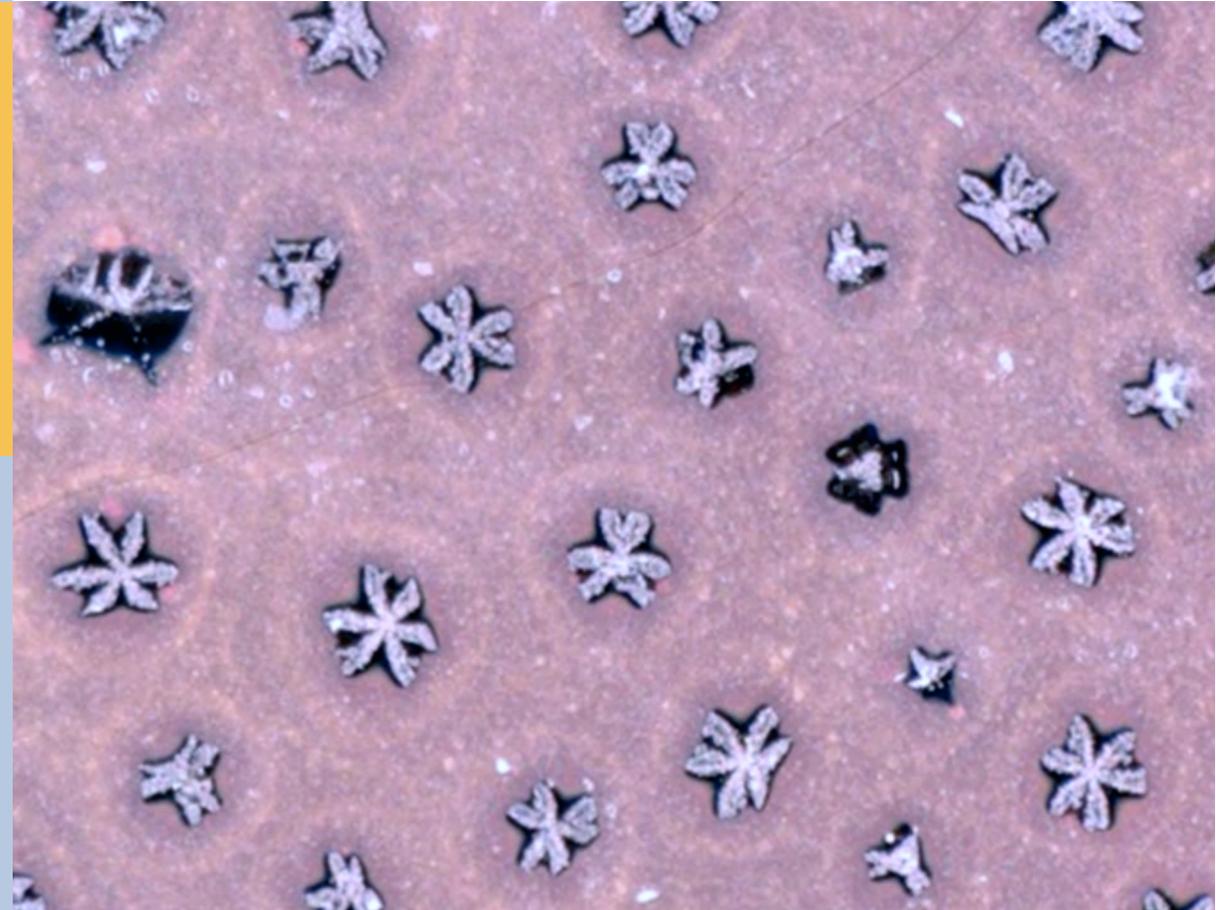


Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen

Sören Seebold



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Werkstoffstruktur und -eigenschaften (IEK-2)

Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen

Sören Seebold

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

Band / Volume 393

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-268-9

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
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 393

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-268-9

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

*"If I have seen further it is by standing
on y^e shoulders of Giants."*

*Isaac Newton, Brief an Robert Hooke,
5. Februar 1675*

Kurzfassung

Viele technische Prozesse der Energietechnik und der Metallurgie benötigen ein grundlegendes Verständnis des Fließverhaltens von Schlacken. Dabei ist insbesondere der Betrieb eines Flugstromvergasers herausfordernd, da die Schlacke kontinuierlich entsteht und entnommen werden muss. Die Schlacke besteht aus anorganischem Material, vor allem Oxiden. Die teilweise Kristallisation der oxidischen Schmelze beeinflusst das Fließverhalten bedingt durch die dispergierten kristallinen Ausscheidungen maßgeblich.

In dieser Arbeit wurden der Mechanismus und die Auswirkung der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen untersucht. Dafür wurden isotherme Viskositätsmessungen an Schlacken von fossilen und biogenen Brennstoffaschen durchgeführt, um den Einfluss von Zeit und Temperatur auf die rheologische Entwicklung zu beobachten. Durch Nutzung eines Hochtemperaturviskosimeters konnte die Kristallisation in drei Bereiche separiert werden: Die Inkubationszeit, in dem die Schmelze einem Arrhenius-Fluid entspricht, den Bereich der Kristallisation mit ansteigender Viskosität und abschließend das rheologische Gleichgewicht, in dem die Viskosität zeitinvariabel ist. Der Anstieg der Viskosität bedingt durch die Kristallisation wurde durch einen Wechsel von newtonschem zu nichtnewtonschem Fließverhalten begleitet. Scherverdünnendes Fließverhalten indiziert die Anwesenheit von Ausscheidungen. Die entsprechenden Kristalle wurden durch REM-Untersuchungen charakterisiert. Die isothermen Viskositätsverläufe wurden genutzt um Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubilder zu erstellen. Entsprechend der klassischen Kristallisationstheorie führt eine Erhöhung des Grades der Unterkühlung zu einer Reduktion der Inkubations- als auch Kristallisationszeit. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Viskositätsänderung als morphologische Information genutzt werden kann um kinetische Parameter zu beschreiben.

Die experimentellen Beobachtungen hinsichtlich des Einflusses der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen wurden auf ein empirisches Modell übertragen. Das Modell berücksichtigt sowohl den physikalischen Einfluss der Kristalle als auch die chemische Änderung der Restschmelze bedingt durch die Kristallisation auf die Viskosität. Der Übergang vom metastabilen Zustand zum Gleichgewichtszustand wurde durch eine kinetische Theorie beschrieben. Die Ergebnisse der Modellierung entsprechen den experimentellen Beobachtungen.

Abstract

Numerous technical applications in the energy and metallurgical industries demand a fundamental knowledge of the flow of slags. In particular, the operation of an entrained flow gasifier is challenging as the slag has to be reliably discharged. The slag consists of unburned inorganic matter, usually oxides. Crystallization in this oxide melt influences the flow behavior of the slag because of the occurring precipitates.

In this study the mechanisms and impact of crystallization on the flow of oxide slags were investigated. For this purpose, isothermal viscosity measurements were conducted on fossil and renewable solid fuel slags in order to examine the rheological evolution over time caused by the crystallization. It has been demonstrated that the evolution of viscosity of a sub-liquidus melt depends strongly on time, as well as on temperature and composition. Using a rotational high-temperature viscometer, it was found that the crystallization during flow could be separated into three time regimes: a lag-time, in which the undercooled melt behaved as an Arrhenius-liquid; the kinetic-driven crystallization accompanied by an increase of the viscosity; and, finally, the rheological equilibrium that is represented by a constant viscosity. Furthermore, an increase of viscosity caused by crystallization was accompanied by a shift from Newtonian to non-Newtonian flow; here, shear thinning flow indicated the existence of precipitates. SEM was used to examine the crystalline precipitates. The evolution of flow was used to create time-temperature-transformation diagrams. It was observed that an increase of the degree of supercooling decreases the incubation as well as the crystallization period. The crystallization of the oxide melt follows the classical theory of crystallization. Moreover, it was shown that the change of viscosity might be used as morphological information to describe kinetic parameters.

The conclusions from the experimental results regarding the influence of crystallization on the flow of oxide melts were transferred to an empirical model. The model considers the physical influence of the crystals and the chemical change of the bulk composition caused by the crystallization. Therefore, the concept of the resulting relative viscosity was introduced, in order to describe the physical and chemical effects of crystallization. The evolution of viscosity from the metastable to the equilibrium state was described by a kinetic theory. The results of the model correlate well with the experimental observations.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Vergasungstechnologie	4
2.1 Systematisierung von Festbrennstoffen	4
2.2 Thermochemische Konversion von Festbrennstoffen	8
2.3 Aschen und Schlacke im Vergasungsprozess	13
2.4 Schlackefluss in der Flugstromvergasung	16
3. Fließverhalten von Teilschmelzen	21
3.1 Viskosität	21
3.1.1 Fließverhalten oxidischer Schmelzen	25
3.1.2 Fließverhalten von Teilschmelzen	30
3.2 Kristallisation und Glaszustand	38
3.2.1 Kinetik und Thermodynamik der Kristallisation	42
3.2.2 Beschreibung der Kristallisation	47
4. Methodik	49
4.1 Hochtemperaturviskosimeter	49
4.1.1 Rotationsviskosimetrie für Hochtemperaturmessungen	50
4.1.2 Experimenteller Aufbau des Hochtemperaturviskosimeters	54
4.1.3 Kalibrierung des Hochtemperaturviskosimeters und Validierung	57
4.1.4 Durchführung der Messungen	61
4.2 Erhitzungsmikroskopie	64
4.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung	65
4.2.2 Auswertung der Messungen	67
4.3 Grundlage und Theorie der Thermoanalytik	69
4.3.1 Differenzthermoanalyse	70
4.3.2 Dynamische Differenzkalorimeter	71
4.4 Analytische Methoden	72
4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie	72
4.4.2 Probennahme und Auswertung	73
4.5 Untersuchte Systeme	74

5. Experimentelle Ergebnisse	76
5.1 Kinetik der Kristallisation	77
5.1.1 Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur	79
5.1.2 Thermoanalytische Untersuchungen	81
5.1.3 Isotherme Evolution der Viskosität	83
5.1.4 Identifikation der kristallinen Phase	86
5.1.5 Darstellung der Phasenumwandlung	89
5.1.6 Einfluss der Scherrate auf die Kristallisation	91
5.1.7 Beschreibung der Kristallisation	93
5.2 Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten	96
5.2.1 Stufenweise Viskositätsmessung	97
5.2.2 Isotherme Viskositätsmessung	98
5.2.3 Konzept der relativen Viskosität	99
5.2.4 Einfluss der kristallinen Phase auf die relative Viskosität	101
5.2.5 Änderung des Fließverhaltens durch kristalline Phasen	102
5.2.6 Einfluss der chemischen Änderung auf die Viskosität der Restschmelze	105
5.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse	109
5.3.1 Kristallisationsverhalten der oxidischen Schmelzen	109
5.3.2 Einfluss der kristallinen Phase auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen	116
6. Ansatz zur Modellierung von Teilschmelzen	120
6.1 Viskositätsmodell oxidischer Schmelzen	123
6.2 Beschreibung des Partikeleinflusses auf die Viskosität	126
6.3 Beschreibung der Kristallisation	130
6.4 Beschreibung der Dichte	131
7. Ergebnisse der Modellierung	134
7.1 Einfluss der Kristallisation auf die Viskosität der Restschmelze	135
7.2 Betrachtung der Viskosität von Teilschmelzen im Gleichgewicht	137
7.3 Kinetischer Einfluss auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen	141
7.4 Diskussion des Modellansatzes	146
8. Zusammenfassung und Ausblick	147
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	151
Literaturverzeichnis	155

1. Einleitung

Das wachsende globale Verlangen nach Energie zwingt die Gesellschaft zu einem Umdenken hinsichtlich der Nutzung der limitierten fossilen Energieträger. Darüber hinaus hat die Emission von Kohlenstoffdioxid aus Feuerungsprozessen der Energieerzeugung einen unabsehbaren Effekt auf das globale Klima (Abbildung 1.1). Die Nutzung von regenerativen Energieträgern wird somit weltweit und insbesondere in Deutschland forciert. National hat die Energiewende eine Veränderung der Energiewirtschaft herbeigeführt. An das zukünftige Kraftwerk werden hohe Ansprüche gestellt. Dieses soll Energielücken bedingt durch das Ausbleiben von Sonnen- und Windenergie flexibel füllen und gleichzeitig mit hoher Effizienz Energie produzieren, damit der Ausstoß von Kohlenstoffdioxid reduziert wird.

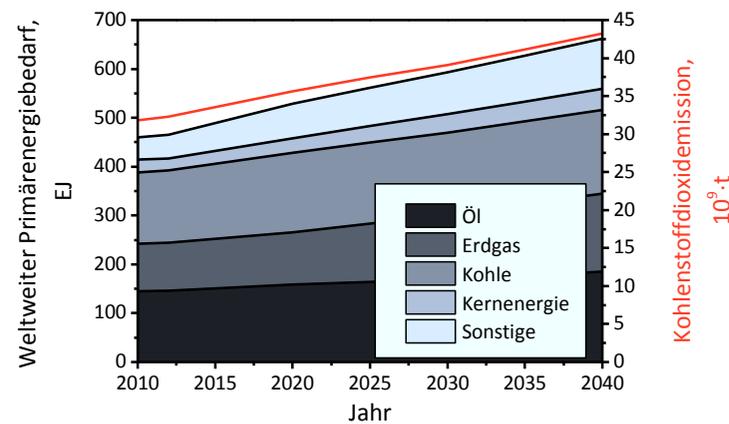


Abbildung 1.1: Historischer und prognostizierter weltweiter Primärenergiebedarf und die damit gekoppelte Emission von Kohlenstoffdioxid [1].

Die Vergasungstechnologie erfüllt die aufkommenden Anforderungen sowohl hinsichtlich einer hohen Flexibilität als auch der Effizienz. Durch die thermische Konversion bei hohen Temperaturen bis zu 1600 °C [2] von hoch- als auch niederenergetischen Brennstoffen wird ein Synthesegas erzeugt. Dieses wasserstoff- und kohlenstoffmonoxidreiche Gasmisch kann in weiteren angeschlossenen Prozessschritten als Grundlage für chemische Produkte oder als Edukt für die Herstellung von Treibstoffsubstituten dienen [3]. Jedoch ist ebenfalls die energetische Nutzung durch Kopplung mit einem klassischen Gas-und-Dampf-kreislauf zur Erzeugung elektrischer Energie denkbar. Durch dieses Konzept wird

der Brennstoff mit einem hohen Wirkungsgrad in Nutzenergie umgewandelt. Darüber hinaus kann das entstehende Kohlenstoffdioxid abgetrennt werden. Dies führt zu einer Reduktion des emittierten Klimagases.

Das nutzbare Edukt der Vergasung ist das Synthesegas, jedoch bleibt auch der thermisch unverwertbare Anteil des Brennstoffs zurück. Die nichtbrennbaren und nichtflüchtigen Bestandteile werden als Asche bezeichnet. Der Prozess der Vergasung bedarf eines grundlegenden Verständnisses der thermophysikalischen und -chemischen Eigenschaften der Asche. Das Schmelz-, Fließ- und Haftverhalten sind für den Betrieb eines Vergasers kritische Parameter. In Festbett- und Wirbelschichtvergasern bildet die Schmelztemperatur der anorganischen Komponenten des Brennstoffs das Prozesslimit. Hingegen schmelzen bei der Flugstromvergasung aufgrund der hohen Prozesstemperaturen von bis zu 1600 °C die anorganischen Bestandteile des Brennstoffs auf, diese bilden eine Schlackeschicht auf der Reaktorinnenwand. Diese Schicht fließt als natürliche Strömung in Richtung des Reaktorbodens. Das Fließen dieser Schlacke muss stets gewährleistet werden, um den kontinuierlichen Vergasungsprozess zu ermöglichen. Wächst die Schlackeschicht aufgrund zu geringer Strömungsgeschwindigkeit auf, wird der Schlackeabfluss des Flugstromvergasers unweigerlich blockiert. Für den Betrieb von Flugstromvergasern ist der Fluss der Schlacke damit der kritische Prozessparameter.

Als Kenngröße für die Beschreibung des Fließverhaltens der Schlacke wird die Viskosität genutzt. Diese ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluides. Die Viskosität sollte sich für den Betrieb in einem optimalen Viskositätsbereich bewegen [3]. Wird dieser überschritten, läuft die Schlacke nicht ab, bei Unterschreitung wird der Abtrag der keramischen Auskleidung der Reaktorwand aufgrund der erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten zunehmen. Die Viskosität der Schmelze ist dabei eine komplexe Funktion der oxidischen Zusammensetzung und der Temperatur [4]. Die Funktion einzelner Oxide in der Schmelze ist hinreichend erforscht und kann durch die Netzwerktheorie [5] anschaulich beschrieben werden. Die Netzwerktheorie ermöglicht die Beschreibung des Schmelzverhaltens [6-8], der Viskosität [9, 10], der Oberflächenspannung [11] und der Dichte [12-14]. Das grundlegende Verhalten der Asche beziehungsweise der Schlacke kann damit prognostiziert werden.

Jedoch kommt es durch Unterschreiten einer spezifischen Temperatur zu einem abrupten Anstieg der Viskosität. Dieser Anstieg ist durch die Ausscheidung kristalliner Phasen in der Schlacke bedingt. Die Schmelze ist dann nicht mehr vollständig geschmolzen, sie liegt als Dispersion vor. Diese Dispersion besteht aus

einer kontinuierlichen oxidischen Restschmelze und den dispergierten Kristallen. Während durch umfangreiche empirische Beobachtungen ein detailliertes Wissen über das Fließverhalten der Vollschmelze besteht, ist der Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten der oxidischen Schmelze nur unzulänglich erforscht. Die Beschreibung der Viskosität der Teilschmelze ist durch das mangelnde Verständnis der Mechanismen nicht möglich.

Diese Arbeit gliedert sich somit in zwei Teile:

- Durch experimentelle Untersuchungen wird zunächst ein grundlegendes Verständnis für den Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten der oxidischen Schmelze geschaffen.
- Die Ergebnisse werden auf ein Modell übertragen. Das Modell ermöglicht auf Basis thermodynamischer Modellierung die Beschreibung und Diskussion der empirischen Resultate.

In dieser Arbeit wird das grundlegende Kristallisationsverhalten der oxidischen Schlacke untersucht und der Einfluss der kristallinen Ausscheidungen dargestellt.

2. Grundlagen der Vergasungstechnologie

Die thermische Konversion von Brennstoffen durch Vergasung zur Erzeugung eines Synthesegases erfordert ein grundlegendes Verständnis über die Eigenschaften der eingesetzten Brennstoffe, der Vergasungsreaktionen als auch der technischen Umsetzung. Im Folgenden wird dieses Wissen vermittelt.

2.1 Systematisierung von Festbrennstoffen

Nutzenergie wird in der Weise gewonnen, dass fossile oder mineralische Bodenschätze gefördert und die in ihnen gespeicherte Energie nutzbar gemacht wird oder indem auf die Erde einfallende Energieströme verfügbar gemacht werden [15]. Es wird dabei zwischen biogenen und fossilen Energieträgern unterschieden. Fossile und mineralische Energieträger speichern chemische oder nukleare Energie in hochkonzentrierter Form und können nach Bedarf gefördert und verwendet werden. Restriktiv sind dabei lediglich ökonomische, ökologische und technische Aspekte, sodass eine Unterteilung in Ressourcen und Reserven erfolgt. Regenerative Energieströme sind hingegen frei von anthropogenen Einflüssen. Die Nutzung der Erdwärme, der Sonnenenergie und der Gravitation ist in menschlichen Zeitmaßstäben als unerschöpflich und somit regenerativ zu bezeichnen.

Allgemein werden in der Natur vorkommende Energiearten Primärenergieträger genannt. Dies sind, neben den fossilen Energieträgern Kohle, Erdgas und Erdöl, ebensolche regenerativer Art, wie etwa Biomasse. Primäre Energieträger werden durch technische Prozesse in anwendungsreife Sekundärenergieträger und dann nach Bedarf in Nutzenergie umgewandelt [15]. Für die thermische Konversion zur Erzeugung elektrischer und thermischer Energie werden insbesondere feste Primärenergieträger genutzt, dies gilt für die Verstromung in einem Kraftwerk als auch für die Vergasung zur Erzeugung von Chemikalien oder Treibstoffen.

Auch wenn der Anteil biogener Festbrennstoff an der Erzeugung elektrischer Energie gering ist, sind diese im Fokus aktueller Entwicklungen. Dies begründet sich in der Kohlenstoffdioxidbilanz als auch in dem biogenen Charakter der Biomasse. Die Varianz von Biomassen ist immens. Neben der Art der Biomasse, beeinflusst ebenfalls die Herkunft, das Alter oder auch der Wachstumsprozess die chemische Zusammensetzung [16]. Es hat sich bewährt, Biomassen nach deren Ursprung einzuteilen, dabei wird zwischen holzartigen, landwirtschaftlichen,

aquatischen, sowie tierischen und menschlichen Biomassen beziehungsweise Reststoffen unterschieden [17]. Dies ermöglicht eine grundlegende Systematisierung.

Auf der anderen Seite ist die Verstromung von Kohle aufgrund der Verfügbarkeit, des geringen Preises und der etablierten Technik von großer Wichtigkeit für die weltweite Energieerzeugung [15]. Kohle ist ein organisches Mineral, das durch Karbonisierung von pflanzlicher Biomasse entsteht. Der Prozess der Inkohlung besteht aus der biochemischen und geochemischen Zersetzung von Biomasse unter Sauerstoffentzug als auch Hitze und Druck, bedingt durch eine wachsende Sedimentschicht. Kohlen enthalten unterschiedliche Verhältnisse anorganischer und organischer Verbindungen. Die Inhomogenität begründet sich in der Diversität der ursprünglichen Biomasse, als auch durch die Inkohlung und die Intrusion durch Grundwasser, Seewasser sowie mineralische Verunreinigungen [18]. Die Klassifizierung der Kohle geschieht anhand des Fortschritts der Inkohlung. Unterschieden wird dabei von der Braunkohle bis zum Anthrazit.

Tabelle 2.1: Zusammenhang der Analysen basierend auf den Bestandteilen von Brennstoffen (in Anlehnung an [3]).

Brennstoff		Mineralien		Gesamtfeuchte	
Kohlenstoff	Organik	Anorganik	Asche	Eigenfeuchte	Oberflächenfeuchte
	Flüchtige				
Wasser- und aschefrei (waf) →					
Wasserfrei (wf) →					
Analysenfeucht (an) →					
Im Anlieferungszustand (Roh) →					

Die Eigenschaften des Brennstoffs bestimmen maßgeblich seine Verwendung in thermischen oder thermochemischen Konversionsverfahren. Tabelle 2.1 zeigt die Aufteilung der Bestandteile eines Brennstoffs. Brennstoffe bestehen aus Kohlenstoff der elementar aber auch organisch gebunden vorliegen kann. Wasser ist als Eigenfeuchte oder Oberflächenfeuchte im Brennstoff enthalten. Mineralische Bestandteile stellen die dritte Kategorie dar. In Kohlen liegen diese hauptsächlich in anorganisch-mineralisch gebundener Form vor. Am häufigsten sind dabei Silikate, Oxide, Karbonate, Sulfide, Sulfate und Phosphate vorhanden [19]. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Stabilität wird zwischen flüchtigen und aschebildenden Mineralien unterschieden.

Tabelle 2.2: Eigenschaften natürlicher fester Brennstoffe [20].

		Holz (lftr.)	Torf (lftr.)	Braunkohle	Steinkohle
Heizwert	MJ·kg ⁻¹	15,2	13,4	16,8	31
Flüchtige	Gew. waf-%	>70	60-70	48-55	3-10
Wasser	Gew. Roh-%	12-25	25-40	20-30	2-10
Asche	Gew. Roh-%	0,2-0,8	1-3	7-18	3-9
Kohlenstoff	Gew. waf-%	50	59	74	93
Wasserstoff	Gew. waf-%	6	6	5,5	3
Sauerstoff	Gew. waf-%	44	33	17,5	2
Stickstoff	Gew. waf-%	—	1,5	1,5	1
Schwefel	Gew. waf-%	—	0,5	1,5	1

Der Wert eines Brennstoffs hinsichtlich seiner Verwendung hängt im Wesentlichen von der bei seiner Verbrennung freigesetzten Wärme ab [15]. Die freigesetzte Wärmeenergie wird durch den Heiz- bzw. Brennwert charakterisiert. Die Inkohlung zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften natürlicher Brennstoffe. In Tabelle 2.2 sind die Eigenschaften für Holz, Torf, Braunkohle und einer Anthrazit Steinkohle aufgezeigt. Es ist zu erkennen, dass der Heizwert mit zunehmender Inkohlung steigt, somit ebenfalls seine Güte. Darüber hinaus ist eine Abnahme der flüchtigen Bestandteile zu erkennen.

Für die technische Nutzung fester Brennstoffe treten insbesondere die Rückstände der thermischen- oder thermochemischen Konversion in den Vordergrund. Dabei ist der Gehalt an Asche ein Maß für die im Brennstoff enthaltenen anorganischen, nichtbrennbaren Komponenten. Diese liegen im Brennstoff als kristalline, teilkristalline oder amorphe Phasen vor. Die Kenntnisse der Aschezusammensetzung und des Ascheschmelzverhaltens sind wichtig für die Beurteilung der Gefahr von Verschlackung und Staubablagerung beim Betrieb einer Feuerungsanlage [15]. Das Schmelzverhalten der Asche wird maßgeblich durch die Zusammensetzung der oxidischen Komponenten geprägt.

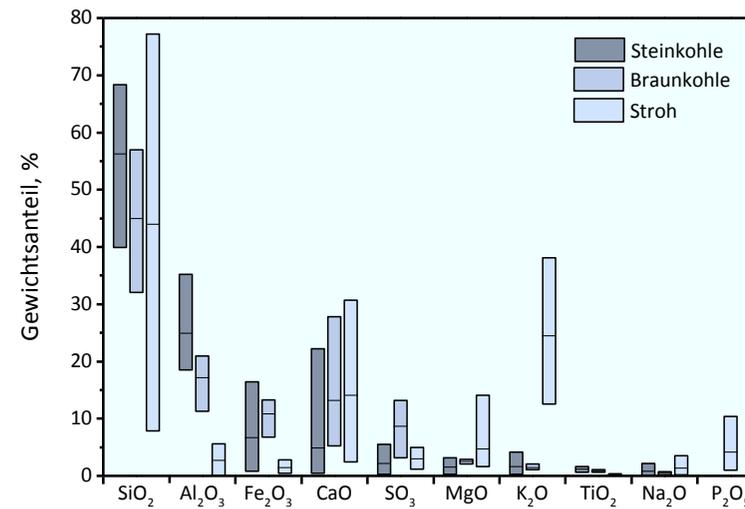


Abbildung 2.1: Maximale, minimale und mittlere oxidische Zusammensetzung ausgewählter Steinkohle-, Braunkohle- sowie Strohaschen (Daten nach [21-23]).

Der Anteil der Asche und dessen Zusammensetzung sind kritische Parameter eines Brennstoffs hinsichtlich der Prozesstemperaturen und des Lastwechselverhaltens. Verschlackung, Verschmutzung und Korrosion werden durch die Eigenschaften der Asche initiiert und drastisch beeinflusst. Dabei entscheidet nicht die Quantität des Brennstoffs sondern vielmehr die Qualität der Ascheigenschaften über auftretende Probleme, das gilt insbesondere für Vergasungsprozesse [3].

Die Inhomogenität der Brennstoffe setzt sich ebenfalls bei der Zusammensetzung der Asche fester Brennstoffe fort. In Abbildung 2.1 wird die minimale, maximale sowie durchschnittliche oxidische Zusammensetzung von 13 Steinkohlen, 5 Braunkohlen sowie 8 Strohsorten dargestellt. Asche besteht vor allem aus Oxiden und Karbonaten diverser Metalle, wie Siliziumoxid (SiO₂), Aluminiumoxid (Al₂O₃), Calciumoxid (CaO), Eisenoxid (in Abhängigkeit der Oxidationsstufe als Fe₂O₃, Fe₃O₄ und FeO), Magnesiumoxid (MgO) usw.. Die Oxide werden meist auf den höchsten Oxidationszustand bezogen, dies stellt lediglich eine Vereinfachung dar.

Es zeigt sich wiederum ein deutlicher Einfluss des Inkohlungsprozesses auf die Zusammensetzung der Asche. Dies ist auf die Bildung von Mineralien zurückzuführen, welche durch die Entstehungsgeschichte, Umgebung und

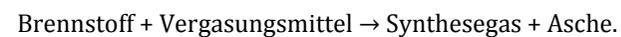
Hydrologie beeinflusst werden [24]. Durch die Zersetzung des biologischen Ausgangsstoffs ändert sich die tendenzielle Zusammensetzung der Asche. Die Verbrennungsrückstände von Biomassen weisen einen erheblich höheren Anteil an dem Alkalioxid K_2O und dem Erdalkalioxid CaO auf. K_2O ist in den fossilen Brennstoffen nur begrenzt zu finden. Den Hauptanteil der Asche fossiler fester Brennstoffe macht SiO_2 und Al_2O_3 aus.

Durch Überschreiten der Erweichungstemperatur der Asche geht diese in einen hochviskosen teigigen Zustand über. Dieses entspricht nach Nomenklatur dem Übergang der Asche zur Schlacke. Die Transformation zur Schlacke wird wiederum maßgeblich durch die Zusammensetzung beeinflusst. In Abhängigkeit von der oxidischen Zusammensetzung variiert die Erweichungstemperatur für Kohleaschen in der Regel von 1200 °C bis zu mehr als 1500 °C [25]. Für Biomassen variiert die Übergangstemperatur stärker [26, 27]. Aufgrund des hohen Anteils salzartiger Mineralien (Carbonate, Phosphate, Chloride etc.) sind jedoch Erweichungstemperaturen von weniger als 800 °C möglich [2, 23].

2.2 Thermochemische Konversion von Festbrennstoffen

Aschen entstehen bei der thermischen Zersetzung von Brennstoffen, also der Transformation von Primärenergieträgern in Nutz- oder Sekundärenergie. Neben der Verbrennung zur Erzeugung elektrischer Energie in einem klassischen Kraftwerksprozess ist die Vergasung von Brennstoffen zur Erzeugung eines gasförmigen Produktgases als Grundlage für chemische Produkte, Treibstoffe oder der Verbrennung in einem Gas-und-Dampf-Kombikraftwerk von Interesse. Das Produktgas wird Synthesegas oder Syngas genannt. Es besteht hauptsächlich aus den Gasen: Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Methan (CH_4) [2].

Der Prozess der Vergasung beschreibt eine thermochemische Umwandlung eines festen oder flüssigen Brennstoffs durch unterstöchiometrische Zugabe eines Vergasungsmittels in ein brennbares Gas. Formal gilt für die Umwandlung:



Dabei findet bei hohen Prozesstemperaturen eine Reaktion des Ausgangsstoffs mit den gasförmigen Vergasungsmitteln, wie etwa Luft bzw. Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlenstoffdioxid statt, der Vergleich zur Verbrennung und Pyrolyse wird in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tabelle 2.3: Verfahren zur thermischen Konversion von Brennstoffen (nach [28]).

Verfahren	Luftverhältnis, λ	Prozesstemperatur	Hauptprodukt
Verbrennung	$\lambda > 1$	800 °C – 1300 °C	Heißes Rauchgas
Vergasung	$0,2 < \lambda < 1$	700 °C – 1600 °C	Heizwertreiches Produktgas
Pyrolyse	$\lambda < 0,2$	400 °C – 700 °C	Heizwertreiches Pyrolyseöl

In angegliederten Prozessen, die von der eigentlichen Vergasung unabhängig sind, ist eine weitere stoffliche oder energetische Nutzung des Synthesegases angestrebt. Die Nutzungspfade sind dabei ebenso vielfältig wie die einsetzbaren Brennstoffe. So kann das Synthesegas in einem Gas- und Dampfkreislauf integriert und zur Erzeugung elektrischer Energie thermisch verwertet werden, dieser Prozess wird Kombiprozess mit integrierter Vergasung oder kurz IGCC (engl.: Integrated Gasification Combined Cycle) genannt. Die Integration der Vergasung in den Prozess erhöht zunächst den Wirkungsgrad des Gesamtprozesses durch die Erhöhung der Gastemperatur [15], darüber hinaus ist ebenfalls eine Abtrennung und anschließende Speicherung des Kohlenstoffdioxids möglich. Hierfür ist eine Gasseparation des Sauerstoffs bereits vor und die Abtrennung von Kohlenstoffdioxid nach der eigentlichen Vergasung nötig, dies führt zu einer Reduktion des Gesamtwirkungsgrads des IGCC-Prozesses [29-31]. Derzeit werden weniger als 10 % des weltweit produzierten Synthesegases für die Stromerzeugung verwandt [3]. Überwiegend wird das Gas für die Herstellung von gasförmigen und flüssigen Treibstoffen (wie beispielsweise Stadtgas, Erdgassubstitut, Benzin oder Diesel), sowie für Chemikalien genutzt. Als Chemikalien sind insbesondere Ammoniak, Methanol und Wasserstoff zu nennen. Die Hälfte des weltweit erzeugten Synthesegases wird für die Herstellung von Chemikalien verwandt [3].

Der Prozess der Vergasung kann in Teilschritte gegliedert werden. Beginnend mit dem Aufheizen und Trocknen des Brennstoffs, der anschließenden Pyrolyse sowie der eigentlichen Vergasung. In Abhängigkeit vom Prozessdruck beginnt die Trocknung durch Verdampfung des im Brennstoff enthaltenen Wassers bei Temperaturen über 100 °C. Die Pyrolyse wiederum findet in einem Temperaturbereich zwischen 300 °C und 600 °C statt. Während der Pyrolyse werden die organischen Bestandteile des Brennstoffs thermisch zersetzt [32-34]. Wird der Brennstoff weiter erhitzt, so geht die Pyrolyse in die Vergasung über. Bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten finden Pyrolyse und Vergasung des Brennstoffs zeitgleich statt [34]. Die Vergasung unterscheidet sich durch zwei Reaktionstypen.

Zunächst die heterogenen Reaktionen, bei denen das primäre Vergasungsmittel, jedoch auch die Produktgase mit dem verbleibenden Feststoff reagieren. Des Weiteren die homogenen Reaktionen in der Gasphase. Die Reaktionsprodukte reagieren untereinander, aber auch mit dem Vergasungsmittel. Die Zusammensetzung der Produktionsgase wird durch das Zusammenspiel dieser Reaktionen bestimmt [34]. Die Abnahme der Brennstoffmasse mit der Temperatur bedingt durch Trocknung, Pyrolyse und Vergasung ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

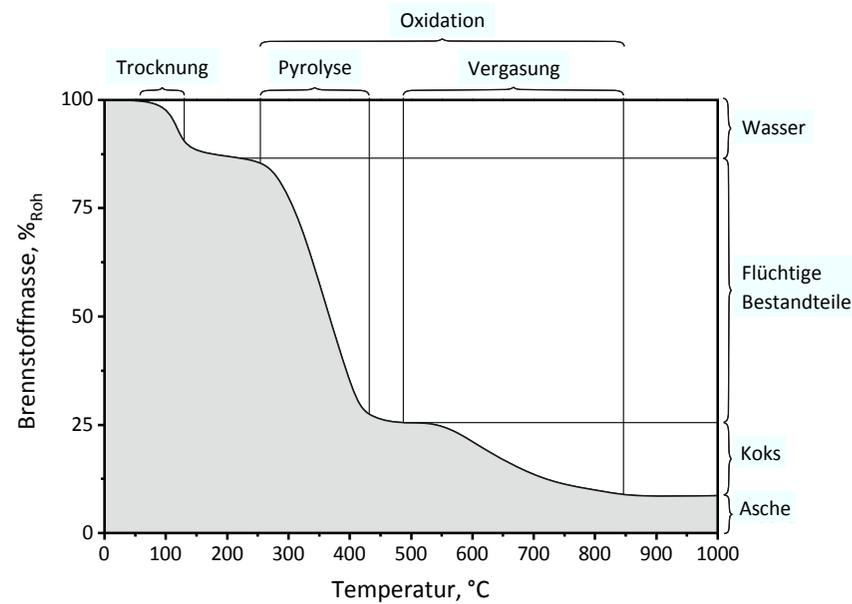
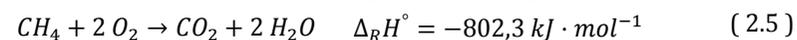
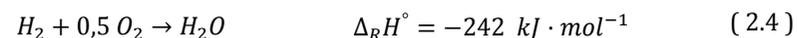
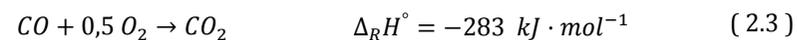
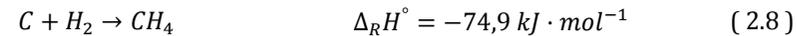
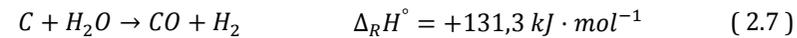
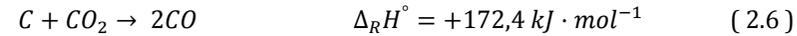


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Gewichtsentwicklung eines Brennstoffs während der Vergasung.

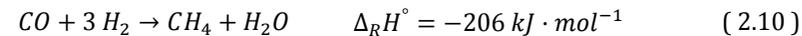
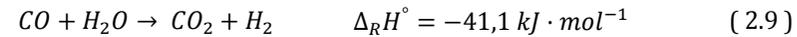
Bei der Pyrolyse des Brennstoffs entstehen eine Vielzahl chemischer Produkte, darunter Teere, gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe, wie etwa Methan, sowie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff oder auch Wasser. Diese gasförmigen und flüssigen Pyrolyseprodukte sowie der verbleibende Koks des Brennstoffs reagieren mit der oxidierenden Umgebung. Im Gegensatz zur Verbrennung wird dabei keine stöchiometrische Umsetzung des Brennstoffes angestrebt. Daher bleibt die meiste Energie chemisch gebunden in der Gasphase.



Bei allothermer Prozessführung wird bei der Umwandlung des festen Kohlenstoffs zu Kohlenstoffmonoxid lediglich 28% des Heizwertes als thermische Energie durch die exotherme Reaktion freigesetzt (Gleichungen (2.1) und (2.2)). Diese Energie wird zum Aufheizen, Trocknen und zur Pyrolyse des Brennstoffs benötigt. Weitere thermische Energie wird durch die teilweise oder vollständige Verbrennung generiert (Gleichungen (2.1) bis (2.5)). Darüber hinaus sind die endotherme Boudouard-Reaktion (2.6) und die heterogene Wassergas-Reaktion (2.7) und die Methanisierung (2.8) zu nennen.



Dem Vergasungsmittel wird häufig Wasser zugesetzt, dieses kann sowohl der Einstellung der Prozesstemperatur als auch als Transportmedium für den Brennstoff dienen. Durch die Zugabe von Wasser werden die thermodynamischen Grundgleichungen um die Wassergas-Shift-Reaktion (2.9) und die homogene Methanisierung (2.10) erweitert.



Die Reaktionen (2.2), (2.6), (2.7) und (2.8) beschreiben die vier Arten durch die ein kohlenstoffhaltiger oder kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoff vergast werden kann. Die Reaktion (2.2) und (2.6) ist von Interesse bei der Produktion von Kohlenstoffmonoxid aus Kohlenstoff durch Zugabe eines Gasgemisches aus Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Zur Beschreibung der Hydrierung wird insbesondere die Reaktion (2.8) benötigt. Die Thermodynamik der Vergasung wird jedoch vor allem durch die teilweise Verbrennung und die Wassergas-Reaktion dominiert, diese entsprechen den Reaktionen (2.2) und (2.7). Die thermodynamische Betrachtung der aufgezeigten Reaktionen stellt dabei nur einen idealen Zustand dar, vielmehr ist davon auszugehen, dass der Prozess durch kinetische Einflüsse nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt.

Tabelle 2.4: Rohgaszusammensetzung und Heizwert bei Vergasung von Biomasse mit Luft bzw. Wasserdampf und Sauerstoff als Vergasungsmittel [10-13].

Gas (Vol.-%)	Luft	Wasserdampf / Sauerstoff
H ₂	6-22	26-55
CO	9-21	20-47
CO ₂	11-19	9-30
CH ₄	1-7	4-25
N ₂	40-60	0-3
H _i (MJ·m _n ⁻³)	3-6,5	12-17

Das Produktgas besteht hauptsächlich aus den brennbaren Gasen Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und Methan, sowie den nichtbrennbaren Gasen Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf und Stickstoff. Tabelle 2.4 gewährt einen Überblick über typische Rohgaszusammensetzungen bei der Vergasung von Biomasse mit verschiedenen Vergasungsmitteln.

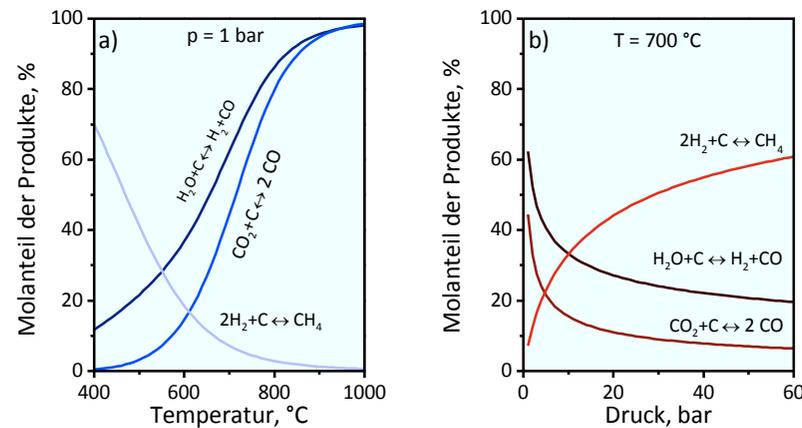


Abbildung 2.3: Einfluss von a) Temperatur und b) Druck auf die Zusammensetzung des Synthesegases. Berechnet im thermodynamischen Gleichgewicht (Berechnet mit FactSage [35] unter Nutzung der Datenbank FactPS).

Durch Änderung der Prozesstemperaturen und des Vergasungsmittels kann das Synthesegas eingestellt werden. Höhere Temperaturen bevorzugen endotherme Reaktionen und hohe Drücke verschieben das Gleichgewicht in die Richtung der kondensierten Phasen, dargestellt in Abbildung 2.3. Als Folge wird für methanreiche Produkte eine hohe Konzentration von Methan im Synthesegas

durch hohe Drücke und vergleichsweise niedrige Temperaturen eingestellt. Für eine Vielzahl von Prozessen werden hingegen hohe Temperaturen genutzt um einen möglichst hohen Umsatz zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff des Ausgangsstoffs zu erreichen, da dies insbesondere für weitere Synthesewege, wie der Fischer-Tropsch-Synthese, von Vorteil ist. Jedoch benötigen die hohen Prozesstemperaturen eine kritische Betrachtung der Hochtemperaturtransformationen der Aschen. Die Berücksichtigung des Einflusses der Asche und Schlacke auf den Gesamtprozess findet sich insbesondere in der Prozessführung und dem Prozessdesign wieder.

2.3 Aschen und Schlacke im Vergasungsprozess

Der Reaktortyp und die Prozessbedingungen prägen die Vergasung maßgeblich. Daher ist es nicht verwunderlich, dass eine große Anzahl an Vergasungsreaktoren kommerziell erhältlich ist oder sich aktuell in Entwicklung befindet [3]. Dies ist insbesondere auch auf die hohe Flexibilität des Prozesses hinsichtlich des Brennstoffs und des produzierten Synthesegases zurückzuführen. Für die Charakterisierung des Vergaserreaktors haben sich diverse Unterscheidungskriterien etabliert, so werden die Prozesse anhand des Stofftransports innerhalb des Reaktors, der genutzten Brennstoffe, der Vergasungsmedien, der zugeführten Wärme und etwa der Asche bzw. Schlacke kategorisiert [9, 15].

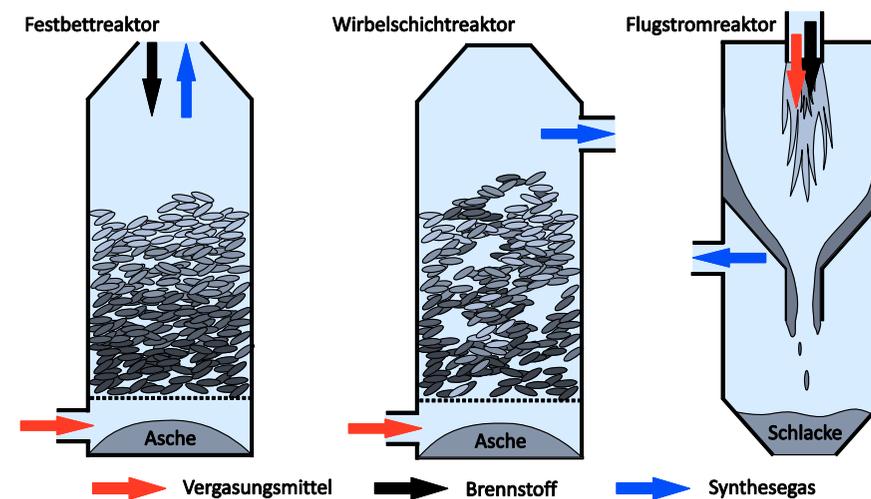


Abbildung 2.4: Prinzipskizze eines Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromvergasers.

Der Stofftransport ist das gängigste Unterscheidungskriterium für Vergasungsreaktoren. Bei der Durchströmung von Feststoffhaufenwerken durch Gase bilden sich verschiedene Zustände mit sehr unterschiedlicher Porosität aus. Diese lassen sich vereinfacht in Festschicht, Wirbelschicht und Flugstrom unterscheiden. In jedem dieser, durch eine bestimmte Wahl von Feststoffgröße und Gasgeschwindigkeit gekennzeichneten, Zustände lässt sich die Vergasungsreaktion durchführen. Die entsprechenden Reaktortypen werden Fest-, Wirbelschicht- und Flugstromreaktor genannt [34], die Reaktortypen sind schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt.

Bei der Durchströmung eines Gases mit niedriger Geschwindigkeit durch ein Feststoffhaufenwerk reichen die erzeugten Auftriebskräfte des strömenden Gases nicht aus, um eine Bewegung der Brennstoffpartikel zu erzwingen. Das Vergasungsmittel durchströmt den Brennstoff. Entgegen der geläufigen Bezeichnung wird kontinuierlich Brennstoff in den Reaktor eingebracht, es handelt sich daher um eine Wanderschicht. Doch aufgrund der geringen Wanderungsgeschwindigkeit und der damit verbundenen niedrigen Rückvermischung wird dieser üblicherweise als Festbettreaktor bezeichnet. Der Festbettreaktor wird meist im Gegenstrom betrieben, der Brennstoff wird von oben in den Reaktor eingebracht, das Vergasungsmittel durch den Boden des Reaktors. Durch diese Prozessführung bilden sich eine Pyrolyse-, Vergasungs- und Verbrennungszone aus. Die verbleibende Asche fällt durch einen Rost und wird dort entnommen. Die Prozesstemperaturen liegen um 800 °C [34]. Durch die Prozessführung wird eine hohe thermische Effizienz erreicht, welche wiederum gemeinsam mit der hohen Verweilzeit zu einem hohen Kohlenstoffumsatz führt. Insbesondere die niedrigen Temperaturen führen jedoch zur Bildung von Teeren, Ölen, Phenolen und Ammoniak. Diese Nebenprodukte der Vergasung erfordern eine aufwendige Gasreinigung.

Wird die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase erhöht, steigt der Druckverlust überproportional an. Am Lockerungspunkt der Schüttung entsprechen die Auftriebskräfte den Abtriebskräften der Brennstoffpartikel. Es entsteht eine wirbelnde Schicht mit hoher Durchmischung der Brennstoffpartikel. Dieser Zustand ähnelt aerodynamisch einer Flüssigkeit. Die Durchmischung im Wirbelschichtreaktor führt dazu, dass sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Temperatur der Partikel nahezu einheitlich ist. Dies führt zu einer konstanten Qualität des Synthesegases. Die Temperatur des Reaktors wird durch das Aufschmelzen der Asche limitiert, dies kann zu Problemen bei reaktionsträgen Brennstoffen mit niedrigschmelzenden Aschen führen. Grundsätzlich sind höhere

Temperaturen erreichbar als im Festbettreaktor, der Anteil von Teeren und Phenolen im Synthesegas wird dadurch reduziert.

Bei weiterer Steigung der Gasgeschwindigkeit wird ein Zustand erreicht, bei dem die Auftriebskräfte die Abtriebskräfte übertreffen. Der Feststoff wird dann durch den Gasstrom mitgerissen. Dieser Umstand wird bei der Flugstromvergasung genutzt. Das Vergasungsmittel wird an der Brennerdüse gemeinsam mit dem Brennstoff bei hoher Gasgeschwindigkeit zerstäubt. Dadurch ergeben sich kurze Verweilzeiten in dem Reaktor. Um einen akzeptablen Umsatz des Kohlenstoffs zu erreichen, werden hohe Temperaturen bis zu 1600 °C benötigt. Der Anteil von Methan im Synthesegas wird folglich minimiert, für weitere Produktionsschritte hat dies große Vorteile. Ebenfalls wird der Anteil von Phenolen und Teeren im Synthesegas verringert. Als Folge der harschen Prozessbedingungen schmilzt die Asche auf und bildet einen mehrere Millimeter starken [36] Schlackefilm auf der Oberfläche der Reaktorwand. Der Betrieb des Flugstromreaktors unterscheidet sich daher von dem des Festbett- oder Wirbelschichtreaktors. Die Schlacke wird durch eingespritztes Wasser abgeschreckt, nachdem sie von der Reaktorwand abgetropft ist. Die erstarrte Schlacke fällt dann in ein Wasserbad am Boden des Reaktors und wird von dort entnommen.

Das Schmelzverhalten der Asche ist ein signifikanter und limitierender Prozessparameter für alle Vergasertypen. Die Ablagerung von Asche tritt in allen gasseitigen Komponenten auf, dieser Effekt wird durch Anschmelzen und Agglomerieren der Asche hervorgerufen [37]. Die Ascheablagerungen verschlechtern die Wärmeübertragung [38, 39] und verstärken die Korrosion [2]. Es sind jedoch auch bewegliche Teile innerhalb des Reaktors bedroht, etwa die Verschlüsse der Aschetrichter. Während in der Wirbelschicht- und Festbettvergasung die Asche meist als Feststoff in dem Prozess anfällt, wird in der Flugstromvergasung der Schmelzpunkt der Asche aufgrund der hohen Flammentemperatur von mehr als 2000 °C und der Reaktortemperatur von bis zu 1600 °C überschritten [2]. Die resultierenden Probleme mit der Asche und Schlacke des Brennstoffs in den Vergasungsprozessen unterscheiden sich daher maßgeblich voneinander. Bei der Flugstromvergasung wird neben dem Schmelzverhalten der Aschen, das Fließverhalten der Schlacken zu einem kritischen Parameter.

2.4 Schlackefluss in der Flugstromvergasung

Für alle Vergasungsprozesse sind Erweichungs- und Schmelzverhalten der Asche wichtige Prozessparameter. Für Wirbelschicht- und Festbettvergaser stellen diese in der Regel das obere Prozesslimit hinsichtlich der Reaktortemperatur dar. Im Falle der Flugstromvergasung hingegen ist ein ständiger Fluss der Schlacke sicherzustellen. Die Methoden zur Bestimmung der spezifischen Temperaturen des Ascheschmelzverhaltens sind normiert und beispielsweise in ASTM D 1857 „Fusibility of Coal and Coke Ash“ [40] oder DIN 51730 „Prüfung fester Brennstoffe Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens“ [41] zu finden. Dabei werden charakteristische Temperaturen, die in Verbindung zu dem Schmelzverhalten stehen, bestimmt. Üblicherweise werden die Erweichungs-, Sphärisch-, Halbkugel- und Fließtemperatur festgestellt und diese als Temperaturgrenzen für den Betrieb des Vergasers definiert. Der Betrieb in einem Bereich zwischen der Erweichungs- und Fließtemperatur kann zu starken Ablagerungen und Agglomerationen der klebrigen Asche führen [42], der Betrieb von Wirbelschicht- und Festbettvergäsern kann dann nicht dauerhaft aufrechterhalten werden. Das Schmelzverhalten wird durch die Zusammensetzung der Asche geprägt, durch Zugabe von Flussmitteln [43] oder durch Mischen von Brennstoffen [26, 44] kann das Schmelzverhalten eingestellt werden.

Für die Flugstromvergasung ist das Fließverhalten der Schlacke ein weiteres Kriterium für den Betrieb. Die Viskosität sollte unter 25 Pa·s (250 Poise) [2] liegen, um einen Abfluss der Schlacke zu gewährleisten. Die Temperatur, die zum Erreichen der Viskosität eingestellt werden muss, wird in der Literatur häufig als T_{250} bezeichnet [45]. Ist die Viskosität der Schlacke zu gering, können die dispergierten Tropfen nur noch schwer von dem Gasstrom abgetrennt werden. Des Weiteren führt eine geringe Viskosität zu einer erhöhten Fließgeschwindigkeit der Schlacke, der Verschleiß der inneren Auskleidung des Reaktors wird dadurch verstärkt. Darüber hinaus kann es bei geringer Viskosität zu einem Abriss des Schlackefilms kommen. Die keramische Auskleidung des Vergasers kann dann durch die aggressive Atmosphäre korrodiert werden [46]. Daraus ergibt sich eine untere Schwelle von 2 Pa·s [47] bis 10 Pa·s [48] für die Viskosität der Schlacke.

Die Viskosität der oxidischen Schmelze wird durch die Temperatur und die Zusammensetzung beeinflusst. Während die Viskosität der Schmelze stets mit sinkender Temperatur exponentiell ansteigt, ist der Zusammenhang zwischen oxidischer Zusammensetzung und der Viskosität deutlich komplexer. Grundsätzlich wird von der Modellannahme ausgegangen, dass die Schmelze aus

einem Netzwerk aus SiO_2 -Tetraedern aufgebaut ist [5]. Das polymerisierte Silikat-Netzwerk führt zu einer hohen Viskosität und wird durch andere Oxide beeinflusst. Die Oxide werden hinsichtlich ihrer Funktion in der Schmelze als Netzwerkwandler, Netzwerkformer oder Amphoter kategorisiert [4]. Während Wandler das polymerisierte SiO_2 -Netzwerk auflösen und damit die Viskosität verringern, können Former in das Netzwerk eingebaut werden und erhöhen damit den Grad der Polymerisation. Die Rolle der Oxide für die Viskosität wurde umfangreich experimentell untersucht, eine umfassende Zusammenfassung ist bei Vargas et al. [4] zu finden. Der Einfluss der Oxide auf die Viskosität kann durch eine Reihe an empirischen und theoretischen Modellen beschrieben werden. Moderne thermodynamische Modellierung erlaubt die Beschreibung der inneren Struktur der oxidischen Schmelze. Die Viskosität kann damit in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur mit guter Genauigkeit im Vergleich zu experimentellen Daten beschrieben werden [9, 10].

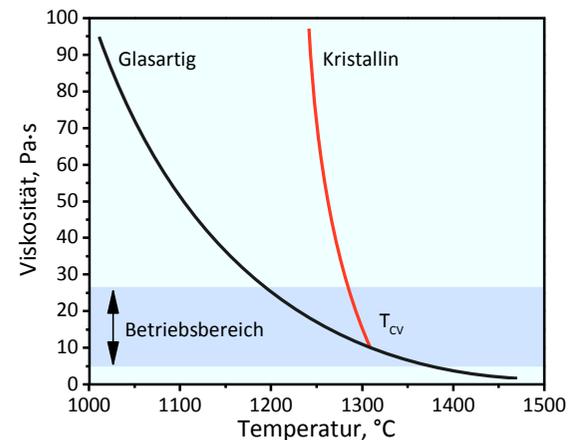


Abbildung 2.5: Hypothetischer Viskositätsverlauf einer kristallinen und glasartigen oxidischen Schmelze.

Viele Schlacken weichen während des Abkühlens von dem prognostizierbaren exponentiellen Viskositätsanstieg ab und zeigen einen abrupten Anstieg der Viskosität. Die Temperatur des plötzlichen Viskositätsanstiegs wird als Temperatur kritischer Viskosität T_{cv} (engl.: "Temperature of critical viscosity") bezeichnet. Ein Viskositätsverlauf einer glasartigen und kristallinen Schlacke ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Der abrupte Anstieg wird durch die einsetzende Kristallisation der oxidischen Schmelze herbeigeführt [49-52]. In der Praxis wird daher zwischen kurzen (kristallinen) und langen (glasartigen) Schlacken unterschieden [53]. Während der Einfluss der Zusammensetzung auf die

Viskosität glasartiger Schlacken hinreichend erforscht und prognostizierbar ist, gilt das nicht für den Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten der Schlacken. Durch numerische Simulationen des Schlackeflusses in Flugstromvergäsern wurde gezeigt, dass die Temperatur kritischer Viskosität einen erheblichen Einfluss auf die Fließgeschwindigkeit der Schlacke hat, folglich auf die Schichtdicke der Schlacke und letztendlich auf die Betriebstemperatur des Vergasers [54-56]. Die Vorstellung der fließenden Schlackeschicht im Flugstromvergaser (Abbildung 2.6) ist vereinfacht und beruht auf der Annahme, dass mit Überschreiten der Temperatur kritischer Viskosität der Fluss der Schmelze zum Erliegen kommt.

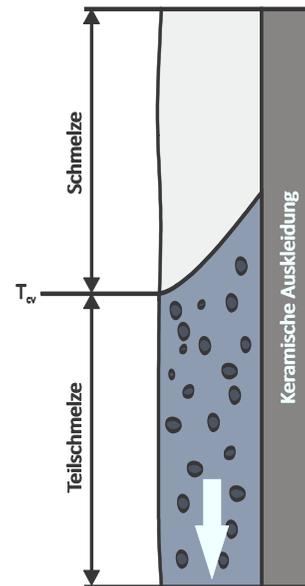


Abbildung 2.6: Modellvorstellung der Wand eines Flugstromvergasers mit Übergang einer Schmelze zu einer Teilschmelze bei Unterschreiten der Temperatur kritischer Viskosität (T_{cv}).

Durch experimentelle Beobachtungen wird auf das Fließverhalten der Schlacke im Flugstromvergaser geschlossen. Die Schlacke wird dafür unter Laborbedingungen in Hochtemperaturviskosimetern rheometrisch untersucht. Der Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gilt als grundsätzlicher Indikator für das Fließverhalten und die einsetzende Kristallisation. Es gibt eine große Anzahl an Studien über den Einfluss der Zusammensetzung auf die Temperatur kritischer Viskosität [53, 57-61]. Beispielsweise wurde gezeigt, dass der Anteil an CaO in der Schmelze die Temperatur kritischer Viskosität beeinflusst [61]. Anhand der empirischen Beobachtungen wurde versucht, einen grundsätzlichen

Zusammenhang zwischen der Temperatur kritischer Viskosität und der Zusammensetzung der oxidischen Schmelze beziehungsweise dem Schmelzverhalten herzustellen. Diese Beobachtungen wurden aufgegriffen, um empirische Modelle zu entwickeln. Da die Kristallisation stets unterhalb der Liquidustemperatur stattfindet, nutzen viele dieser empirischen Modelle die charakteristischen Temperaturen des Ascheschmelzverhaltens, um die Temperatur kritischer Viskosität zu beschreiben. Bekannt sind insbesondere die Modelle von Sage und McIlroy [62]:

$$T_{cv} = T_h + 111, \quad (2.11)$$

oder Corey [52]:

$$T_{cv} = T_s. \quad (2.12)$$

Dabei beschreibt T_h die Sphärischtemperatur und T_s die Erweichungstemperatur. Ein vergleichbares Modell wurde ebenfalls von Song [63] veröffentlicht, hierbei wird die Temperatur kritischer Viskosität in Abhängigkeit von der Liquidustemperatur T_{liq} beschrieben:

$$T_{cv} = 300 + 0,768 \cdot T_{liq}. \quad (2.13)$$

Durch die Entwicklung moderner thermodynamischer Software wie FactSage [35] und der Entwicklung thermodynamischer Datenbanken für oxidische Systeme, wie die FZJ/GTT- [6-8] oder die FToxid-Datenbank, ergeben sich weitreichende Möglichkeiten. Die thermodynamische Modellierung ermöglicht die Beschreibung des Abkühlverhaltens einer spezifischen oxidischen Zusammensetzung mit abnehmender Temperatur. Der Vergleich der thermodynamischen Modellierung mit Hochtemperaturviskositätsmessungen sowie analytischen Untersuchungen abgeschreckter Proben zeigt jedoch eine eingeschränkte Übereinstimmung, so entstehen nicht alle Phasen die durch die thermodynamische Modellierung beschrieben werden [57, 58]. Aus den Abweichungen wird grundsätzlich geschlossen, dass die Schmelze nicht im Gleichgewicht erstarrt.

Die thermodynamische Modellierung erlaubt jedoch einen grundlegenden Vergleich mit experimentellen Messungen und auch eine Prognose des Fließverhaltens. Dafür wird der Einfluss der Kristalle auf das Fließverhalten der Schlacke durch simple Modelle in Abhängigkeit von Volumenanteil der dispergierten Phasen beschrieben. Der Anteil der dispergierten Phasen wird dafür

in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur durch die thermodynamische Modellierung berechnet [57, 58]. Der steigende Volumenanteil führt dabei zu einer Zunahme der Viskosität. Dieser prinzipielle Zusammenhang wurde durch experimentelle Ergebnisse bestätigt [58]. Jedoch ist ebenfalls ein Wechsel des Fließverhaltens von idealviskosem newtonschen zu nichtnewtonschen Fließverhalten beobachtet worden [60, 64]. Dabei führt die Zunahme des dispergierten Volumenanteils der kristallinen Phase zu einer ansteigenden Wechselwirkung. Diese äußert sich in einer Abweichung vom idealen Fließverhalten. Neben den physikalischen Interaktionen führt die Ausscheidung der Kristalle jedoch auch zu einer Veränderung der Viskosität der kontinuierlichen Phase aufgrund von An- und Abreicherung spezifischer Oxide in der Schmelze und der damit verbundenen Änderung der Zusammensetzung [58, 65].

Eine kritische Betrachtung der Literatur weist darauf hin, dass der Zusammenhang zwischen Schmelzverhalten und der Temperatur kritischer Viskosität das wirkliche Fließverhalten zu stark vereinfacht. Es ist bekannt, dass oxidische Systeme als Mustersysteme für die Beschreibung von Kristallisationsmechanismen gelten, da diese sowohl glasartig als auch kristallin erstarren können [66]. Thermoanalytische Messungen sowie optische Messungen mit der Hitzdrahtmethode weisen auf die Wichtigkeit des Einfluss der Kinetik auf das Kristallisationsverhalten der oxidischen Schmelzen hin [67, 68]. Viskositätsmessungen von Kong et al. [69] zeigen, dass die Temperatur kritischer Viskosität linear von der Kühlrate abhängig ist. Die Zunahme der Kühlrate führt dabei zu einer Verringerung der Temperatur kritischer Viskosität, bis der charakteristische Viskositätsanstieg ausbleibt. Song et al. [60] sowie Kim et al. [70] beschreiben eine Evolution der rheologischen Eigenschaften. Die Viskosität zeigt bedingt durch die Kristallisation eine Zeitabhängigkeit. Dies wurde ebenfalls bei vergleichbaren magmatischen Systemen beobachtet und durch Kristallisationsmechanismen erklärt [71, 72].

Zusammenfassend ist wenig über den komplexen Einfluss dispergierter kristalliner Phasen auf die Viskosität der Schmelze bekannt. Der Einfluss der chemischen Änderung bedingt durch die Kristallisation ist beispielsweise nur qualitativ beschrieben. Oftmals begrenzt sich die Beschreibung der Kristallisation auf die Analyse der Temperatur kritischer Viskosität. Die Zusammenhänge zwischen der Kristallisationskinetik und der Änderung der Viskosität aufgrund der Ausscheidung der kristallinen Phase sind unbekannt und werden in Modellen zur Beschreibung des Einflusses der kristallinen Phase auf die Viskosität nicht berücksichtigt.

3. Fließverhalten von Teilschmelzen

Die Kristallisation als auch das Fließverhalten der oxidischen, teilkristallinen Schmelzen verlangen ein Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen. Die Teilschmelze besteht aus einer kontinuierlichen Phase und der dispergierten kristallinen Phase. Das Fließverhalten der Teilschmelze wird daher durch die oxidische Zusammensetzung und den physikalischen Einfluss der dispergierten Partikel geprägt. Es wurde dargestellt, dass ebenfalls ein kinetischer Einfluss auf das Fließverhalten der Schmelze zu erwarten ist. Daher wird ebenfalls ein grundlegender Einblick in die Kristallisationsmechanismen gegeben.

3.1 Viskosität

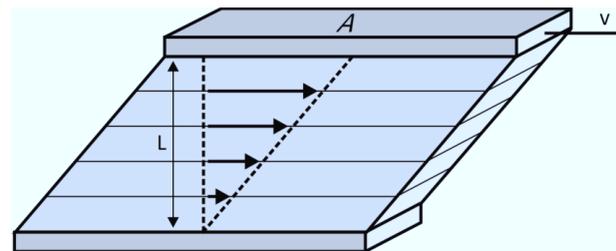


Abbildung 3.1: Darstellung des laminaren Geschwindigkeitsprofils eines Fluides während der Scherung.

Zunächst ist eine Definition des Fließverhaltens nötig. Die Viskosität η ist ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluides und als solches ein Teilgebiet der Rheologie, der Lehre vom Verformen und Fließen von Materie. Die Rheologie bewegt sich dabei zwischen zwei idealen Grenzfällen, dem Fließen idealviskoser Fluide und der Deformation idealplastischer Festkörper. Im einfachsten idealelastischen Fall besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Spannung σ und der Deformation ε , die Proportionalitätskonstante entspricht dabei dem Elastizitätsmodul E . Der Prozess ist reversibel. Liegt keine Spannung an, kehrt der Körper in seinen Ausgangszustand zurück. Das rheologische Verhalten eines idealelastischen Körpers wird durch das hookesche Gesetz beschrieben [73]:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon. \quad (3.1)$$

Bei Fluiden führt eine externe Spannung zu einer kontinuierlichen Verformung, diese kehren somit nicht in ihren Ausgangszustand zurück. Die rheologischen

Parameter können anhand des Zwei-Platten-Modells definiert werden, dargestellt in Abbildung 3.1. Dabei werden zwei Platten gegeneinander bewegt und die resultierende Geschwindigkeit v gemessen. Das Fluid zwischen den Platten wird dadurch laminar geschert. Für die Scherung gilt die Voraussetzung, dass Wandhaftung des Fluides vorliegt. Die Schubspannung entspricht dem Quotienten der wirkenden Kraft zur Scherfläche A . Die Scherrate $\dot{\gamma}$ ist als der Quotient zwischen dem Geschwindigkeitsgefälle v über die Länge l definiert [73]. Ein Fluid mit idealviskosem Fließverhalten kann analog zum hookeschen Gesetz durch das newtonsche Gesetz beschrieben werden:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (3.2)$$

Die Schubspannung σ ist der Scherrate $\dot{\gamma}$ proportional, die beschreibende Konstante ist die dynamische Viskosität η [74], welche im Folgenden als Viskosität bezeichnet wird. Die Viskosität stellt im Sinne von Newton einen linearen Faktor dar, steigt die Scherrate, so steigt ebenfalls linear die Schubspannung. Für die Viskosität η gilt somit:

$$\eta = \frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\gamma}} = konst. \quad (3.3)$$

Die Viskosität stellt einen inneren Widerstand eines Fluides gegen dessen Fließen dar, der intermolekulare Aufbau des Fluides prägt diesen Widerstand maßgeblich. Der Unterschied der Viskosität von Fluiden kann mehrere Größenordnungen betragen. Unter normalen Bedingungen beträgt die Viskosität für Luft beispielsweise 10^{-5} Pa·s, für Wasser 10^{-3} Pa·s, für Polymere 10^3 Pa·s und für geschmolzenes Glas bis zu 10^{12} Pa·s [75].

Darüber hinaus beeinflussen Druck und Temperatur die Viskosität. Die Viskosität nimmt bei linearer Temperaturabnahme exponentiell zu. Der Einfluss der Temperatur kann mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes [76] beschrieben werden, der sich vereinfacht durch die experimentell bestimmbaren Parameter A , B sowie die absolute Temperatur T darstellen lässt:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T}. \quad (3.4)$$

Der Arrhenius-Ansatz ist jedoch nicht uneingeschränkt gültig. Insbesondere bei einem hohen Grad an Unterkühlung ist eine Abweichung von der Beschreibung des Arrhenius-Ansatzes zu beobachten, die Viskosität ist hier deutlich höher als

erwartet [77]. Dies trifft insbesondere für die Viskosität von Schmelzen nahe dem Glasübergang zu. Vogel [78], Fulcher [79] sowie Tammann und Hesse [80] entwickelten zeitgleich ein Modell, das diesen Umstand berücksichtigt. Das Vogel-Fulcher-Tammann-Modell (VFM-Modell) stellt sich wie folgt dar:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - C} \quad (3.5)$$

Neben den empirischen Parametern A und B wird der Parameter C eingeführt, um das Fließverhalten unterkühlter Schmelzen zu beschreiben.

Mit steigendem Druck nimmt die Viskosität zu. Der Einfluss des Drucks wird aufgrund der Inkompressibilität von Flüssigkeiten jedoch häufig vernachlässigt [75]. Der Einfluss des Drucks auf die Viskosität wird nicht weiter berücksichtigt.

Zahlreiche Fluide zeigen Abweichungen vom newtonschen Fließverhalten. Die Viskosität ist bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung abhängig von der Scherrate oder der Beanspruchungsdauer. Derartiges Fließverhalten wird als nichtnewtonsch bezeichnet, es weicht somit vom newtonschen beziehungsweise idealen Fließverhalten ab. Das Fluid zeigt dann ein Fließverhalten, das sich zwischen idealelastischer und idealplastischer Verformung befindet.

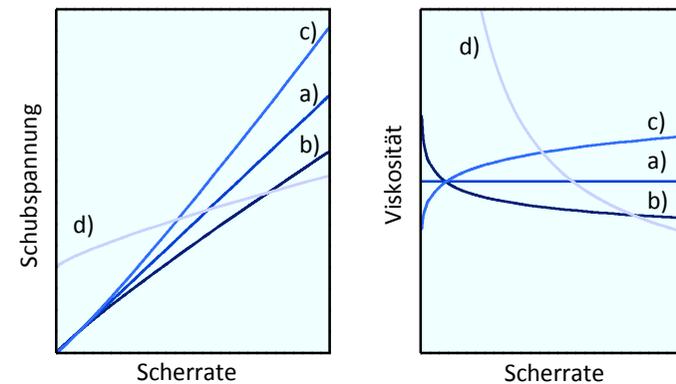


Abbildung 3.2: Fließverhalten eines **a)** newtonschen, **b)** pseudoplastischen, **c)** dilatanten und **d)** Bingham-plastischen Fluides.

Nichtnewtonsches Fließverhalten führt zu einer Reihe unterschiedlicher Fließphänomene. Eine geeignete Möglichkeit, die Fließeigenschaft eines Fluides

zusammenzufassen, ist das Auftragen der Schubspannung oder der Viskosität gegen die Scherrate, schematisch dargestellt in Abbildung 3.2. Die Viskosität ist bei nichtnewtonschen Flüssigkeiten keine Konstante, daher wird eine Funktion der Form $\eta(\dot{\gamma})$ zur Beschreibung der Viskosität benötigt. Da die Viskosität eine Funktion der Scherrate darstellt, wird diese für nichtnewtonsche Fluide oft Scheinviskosität genannt η_{app} [75]. Die Abbildung der Schubspannung gegen die Scherrate wird üblicherweise als Rheogramm bezeichnet. Die Gruppe der nichtnewtonschen Flüssigkeiten wird nach dem auftretenden Fließverhalten kategorisiert [81]:

- In pseudoplastischen oder scherverdünnenden Flüssigkeiten nimmt mit steigender Schergeschwindigkeit infolge von Ausrichtung, Verformung oder Änderung der dispergierten Materie die Schubspannung nur unterproportional zu bzw. die Viskosität ab, daher wird diese Gruppe auch als scherverdünnend bezeichnet. Im Bereich sehr niedriger ($\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$) und sehr hoher ($\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty}$) Scherraten kann newtonsches Fließverhalten beobachtet werden. Zu der Gruppe der pseudoplastischen Fluide gehören viele kolloide Dispersionen, zu denen Emulsionen und Suspensionen zählen. [82]
- Mit zunehmender Scherrate nimmt die Viskosität mancher Dispersionen zu, dieses Fließverhalten wird dilatantes oder scherverdickendes Fließverhalten genannt. Dieses Fließverhalten ist typisch für hochkonzentrierte Dispersionen. Bei niedrigen Scherraten können Partikel übereinander gleiten, mit zunehmender Scherrate verkanten diese jedoch, das zunehmende freie Volumen kann nicht durch das Fluid gefüllt werden und die Viskosität nimmt folglich zu. [82]
- Einige kolloide Systeme beginnen erst bei Überwindung einer spezifischen Spannung zu fließen, diese wird Fließspannung σ_0 genannt. Diese Systeme werden Bingham-Fluide genannt. Intermolekulare oder interpartikuläre Netzwerke verursachen das feststoffähnliche Fließverhalten. Das Netzwerk muss zunächst aufgebrochen werden, bevor das Fließen beginnt [82]. Das einsetzende Fließen kann sowohl idealviskos als auch scherverdünnend sein.

Neben den aufgezeigten Fließverhalten wird die Viskosität auch durch die Zeit beeinflusst. Dabei soll insbesondere die Thixotropie genannt werden, bei der bei konstanter Scherrate die Viskosität über die Zeit abnimmt.

3.1.1 Fließverhalten oxidischer Schmelzen

Die rheologischen Eigenschaften oxidischer Schmelzen sind für viele industrielle und wissenschaftliche Bereiche von großem Interesse. Das gilt insbesondere für die Glasherstellung, metallurgische Prozesse und für magmatische Systeme der Geologie. In allen diesen Schmelzen ist der Anteil von SiO_2 meist dominant, sodass auch von silikatischen Schmelzen gesprochen wird. Temperatur, Druck und die Zusammensetzung der Schmelze beeinflussen die Viskosität [4]. Die Viskosität folgt über einen weiten Temperaturbereich dem exponentiellen Verlauf der Arrhenius-Gleichung. In technischen Anwendungen ist der Einfluss des Drucks auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen vernachlässigbar. Die Zusammensetzung hat jedoch einen komplexen Einfluss auf die Viskosität und auf andere thermophysikalische Eigenschaften der Schmelze.

Durch Untersuchungen wurde 1932 von Zachariasen [5] der Grundstein für die moderne Betrachtung von silikatischen Schmelzen gelegt, danach bauen sich silikatische Schmelzen aus einem zufällig angeordneten dreidimensionalen Netzwerk auf. In dem Netzwerk wird jedes Siliziumatom von vier Sauerstoffatomen umgeben, diese bilden eine tetraedrische Struktur [83, 84]. In den Schmelzen sind die nächsten Nachbarn kristallähnlich angeordnet, jedoch gilt diese Ordnung nur für den Nahbereich.

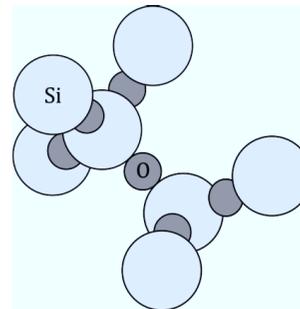


Abbildung 3.3: Polymerisierte Silikat-Tetraeder (In Anlehnung an [4]).

Der Grundbaustein für die oxidischen Schmelzen ist das Si-O_4 Tetraeder. Das zentral angeordnete Si^{4+} -Ion wird durch vier O^{2-} -Ionen umgeben, schematisch dargestellt in Abbildung 3.3. In reinem SiO_2 ist jedes O^{2-} mit zwei Si^{4+} verbunden, dieses ergibt den Grundbaustein der dreidimensionalen Netzwerkstruktur [85, 86]. Die Silikate können sich zu komplexeren Strukturen verbinden, so bilden diese Ringsilikate, Kettensilikate, Schichtensilikate und Gerüstsilikate [87]. Dabei werden die verbindenden Sauerstoffatome als Brückensauerstoff bezeichnet. Die polymerisierte Struktur beeinflusst die makroskopischen Eigenschaften, so ist

reines SiO_2 als Feststoff härter als andere Feststoffe und als Flüssigkeit deutlich zähfließender als andere Flüssigkeiten [88]. Die Funktion von SiO_2 in oxidischen Schmelzen kann als netzwerkbildend beschrieben werden. Neben SiO_2 wirkt beispielsweise Germaniumoxid (GeO_2) ebenfalls als Netzwurkbildner. Bedingt durch die Polymerisation kann ebenfalls das Fließverhalten beeinflusst werden, so konnte für silikatische Schmelzen aufgrund der ausgeprägten Polymerisation des Silikats pseudoplastisches Fließverhalten nachgewiesen werden [89].

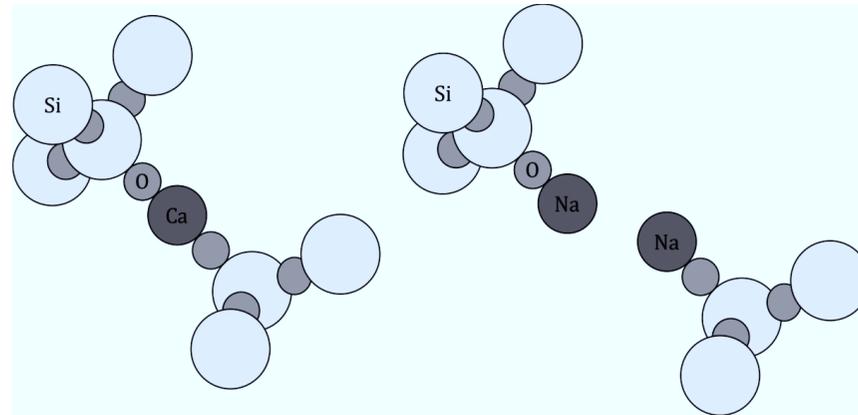


Abbildung 3.4: Schematischer Einfluss von Alkalien und Erdalkalien auf das silikatische Netzwerk (In Anlehnung an [4]).

Freiräume in dem Netzwerk bieten Platz für interstitielle Atome. Werden die Oxide der Alkali- (beispielsweise Na_2O oder K_2O) oder Erdalkalimetalle (beispielsweise CaO oder MgO) in Lösung mit reinem SiO_2 gebracht, reduziert sich der Grad der Polymerisation, daher werden diese Netzwurkwandler genannt. Bedingt durch die unterschiedliche Valenz zwischen Erdalkalien und Alkalimetallen unterscheidet sich der Effekt auf das Netzwerk. Je Alkali- beziehungsweise Erdalkalioxid wird eine kovalente Bindung aufgebrochen. Der Effekt von Erdalkalimetallen auf die Viskosität silikatischer Schmelzen ist dadurch ausgeprägter als der von Alkalien. Der Effekt auf das silikatische Netzwerk ist in Abbildung 3.4 schematisiert.

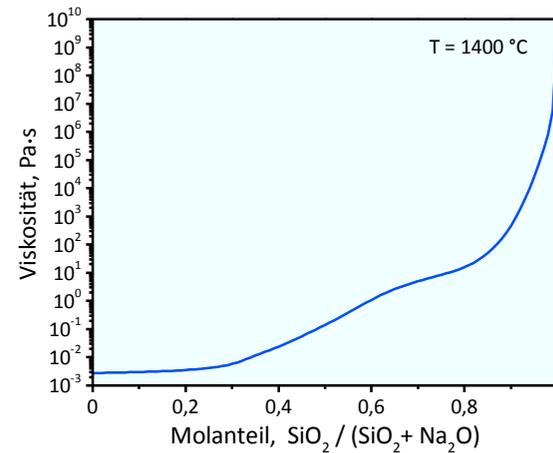


Abbildung 3.5: Einfluss des molaren Anteils SiO₂ auf die Viskosität des binären Systems Na₂O-SiO₂ (berechnet nach [9, 10]).

Exemplarisch wird der Einfluss von Na₂O auf die Viskosität einer SiO₂-Schmelze in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Viskosität wird durch die Zugabe von SiO₂ und die damit verknüpfte Polymerisation erhöht. Insbesondere für SiO₂-Anteile von mehr als 90 mol.-% ist ein starker Anstieg zu erkennen. Nur durch Variation der chemischen Zusammensetzung der Schmelze ändert sich die Viskosität von 10⁻² Pa·s bis 10⁹ Pa·s. Dies ist durch die Ausbildung komplexer SiO₂-Ringstrukturen zu erklären [90]. Die Stärke des Einflusses auf das silikatische Netzwerk ist von der Größe der Alkalikationen geprägt. Je kleiner der Radius des monovalenten Kations ist (dies entspricht einer höheren Feldstärke), desto stärker ist die Anziehungskraft auf den Sauerstoff. Bei hohen Temperaturen und damit niedrigen Viskosität überwiegt der Einfluss der Mobilität des Kations, daher gilt: $\eta(\text{K}) > \eta(\text{Na}) > \eta(\text{Li})$ [4]. Bei den Erdalkalien zeigt CaO den größten Einfluss auf die Viskosität, gefolgt von SrO, BaO und MgO [4, 91].

Die dritte Gruppe neben den Netzwerkwandlern und Netzwerkformern ist die Gruppe der Amphoterer. Entsprechend dem Namen können diese sowohl als Netzwerkwandler als auch -former agieren. Ein wichtiger Vertreter dieser Gruppe ist Al₂O₃. Die Zugabe von Al₂O₃ in ein reines SiO₂-Netzwerk führt zu einer Schwächung der Struktur und zu einer messbaren Reduktion der Viskosität. Bei einer Konzentration von 10 Gew.-% Al₂O₃ wird die Viskosität im Vergleich zu reinem SiO₂ um etwa 3 Größenordnungen reduziert [92].

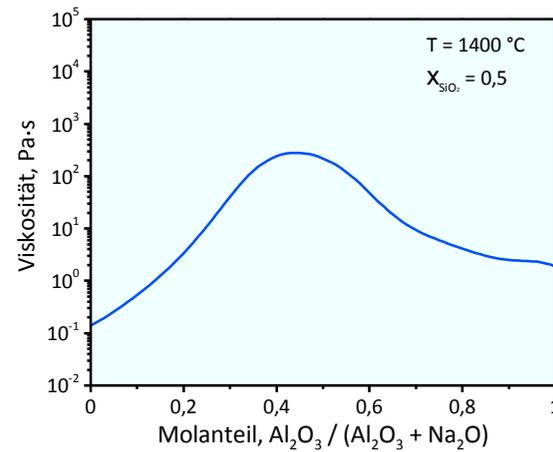


Abbildung 3.6: Auswirkung des Molanteils von Al₂O₃ und Na₂O auf die Viskosität einer silikatischen Schmelze (berechnet nach [9, 10]).

Wird Al₂O₃ jedoch in eine erdalkali- bzw. alkalihaltige silikatische Schmelze hinzugegeben, so erhöht sich die Viskosität unter der Voraussetzung, dass ein Überschuss der Alkalien bzw. Erdalkalien gegenüber Al₂O₃ vorliegt. Das dreiwertige Al₂O₃ nimmt den nicht-Brückensauerstoff des Netzwerkwandlers auf und kompensiert damit die Ladung. Damit kann Al₂O₃ als Netzwerkbildner fungieren und in das SiO₂-Netzwerk eingebunden werden. Ist der Ladungsausgleich aufgrund eines Mangels an Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetallen nicht möglich, wird die Viskosität wiederum reduziert. Abbildung 3.6 veranschaulicht die Wirkung von Al₂O₃ als Netzwerkwandler und Netzwerkformer auf ein silikatisches Netzwerk in Anwesenheit von Na₂O.

Eisen ist ebenfalls in den meisten Schlacken fossiler Brennstoffe zu finden. Es ist entgegen den vorherigen Oxiden jedoch gesondert zu betrachten. Eisen liegt sowohl als Netzwerkwandler (FeO) als auch als Amphoter (Fe₂O₃) in oxidischen Schmelzen vor [93, 94]. Bei stark reduzierenden Bedingungen kann sogar elementares Eisen (Fe) entstehen. Das Verhältnis zwischen beiden Oxidationsstufen des Eisens wird durch den Sauerstoffpartialdruck und auch die Temperatur bestimmt. Der Einfluss des Eisens auf die Viskosität der Schlacke ist daher komplex. Als Netzwerkwandler wird die Viskosität dabei in Abwesenheit von Amphoteren reduziert. Als Amphoter ist jedoch eine Erhöhung der Viskosität möglich, auch wenn der Effekt im Vergleich zu der Polymerisation des SiO₂-Tetraeders geringer ausfällt. Die Komplexität wird dadurch erweitert, dass

Fe₂O₃ und FeO gleichzeitig in der Schlacke vorhanden sind. Dadurch kann es zu einer Selbstkompensation mit entsprechendem Anstieg der Viskosität kommen.

Der Grad der Polymerisation der oxidischen Schmelze wird häufig durch empirische Korrelationen abgeschätzt. Diese beruhen auf dem Verhältnis von Netzwerkwandlern zu Netzwerkformern. Die dabei berechnete Kenngröße wird als Basizität B bezeichnet, dies entspricht dem Säure-Base-Verhältnis. Es wird somit das Verhältnis von Nichtbrückensauerstoff zu Brückensauerstoff in der Schmelze beschrieben. In der einfachsten Form wird dabei der Massenanteil ω_i von CaO zu SiO₂ verglichen in der Form [95]:

$$B = \frac{\omega_{CaO}}{\omega_{SiO_2}}. \quad (3.6)$$

Eigenschaften der oxidischen Schmelze werden durch die Basizität beeinflusst. Schlacken mit hoher Basizität neigen zur Kristallbildung, hingegen weist eine geringe Basizität auf ein glasartiges Fließverhalten hin [96]. Jedoch wird bei der Betrachtung von CaO und SiO₂ die Zusammensetzung der Schmelze zu stark vereinfacht, sodass komplexere Beschreibungen der Basizität entwickelt wurden. Nowok et al. [97] kategorisieren die Oxide in der Schmelze hinsichtlich ihres potentiellen Verhaltens in Netzwerkwandler und Netzwerkformer:

$$B = \frac{\chi_{CaO} + \chi_{MgO} + \chi_{Na_2O} + \chi_{K_2O} + \chi_{FeO}}{\chi_{SiO_2} + \chi_{Al_2O_3} + \chi_{TiO_2} + \chi_{Fe_2O_3}}. \quad (3.7)$$

Der amphotere Charakter von Al₂O₃ als auch Fe₂O₃ wird durch die Beschreibung der Basizität nach Nowok et al. nicht berücksichtigt. Senior und Srinivasachar [98] definieren den Zusammenhang zwischen Zusammensetzung der Schmelze und der Basizität unter Berücksichtigung der dualen Funktion der Amphoteren. Die Zusammensetzung wird als Stoffmengenanteil χ_i ausgedrückt, in der Form:

$$B = \frac{\chi_{CaO} + \chi_{MgO} + \chi_{Na_2O} + \chi_{K_2O} + \chi_{FeO} - (\chi_{Al_2O_3} + \chi_{Fe_2O_3})}{\chi_{SiO_2} + \chi_{TiO_2} + 2 \cdot (\chi_{Fe_2O_3} + \chi_{Al_2O_3})}. \quad (3.8)$$

Die Basizität wird häufig genutzt, um die Eigenschaften oxidischer Schmelzen zu beschreiben. Jedoch sind die Interaktionen der Oxide zu komplex, als dass eine Beschreibung durch einen simplen empirischen Ansatz möglich wäre.

3.1.2 Fließverhalten von Teilschmelzen

Die Ausscheidung von Kristallen in der Schmelze führt zu einer Beeinflussung der Viskosität und des Fließverhaltens. Neben der komplexen Abhängigkeit der Viskosität von der Zusammensetzung auf atomarer Ebene ist der Einfluss des dispergierten Feststoffs für das Verständnis des Fließverhaltens von Teilschmelzen grundlegend. Führt die Polymerisation von SiO₂-Tetraedern zu einer Erhöhung der Viskosität, also des Fließwiderstands der oxidischen Schmelze, so führen dispergierte Phasen ebenfalls zu einer Erhöhung der Viskosität der kontinuierlichen Phase. Der erhöhte Fließwiderstand wird zum einen durch die zusätzliche Phasengrenzfläche zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase erzeugt, zum anderen steht für das eigentliche Fließen schlicht weniger Fluidvolumen zur Verfügung [99]. Die dispergierte Phase kann einen gasförmigen, flüssigen oder festen Aggregatzustand aufweisen. Begrifflich wird dabei zwischen Emulsionen und Suspensionen unterschieden. Emulsionen beschreiben flüssig in gasförmig Mischungen und Suspensionen fest in flüssig beziehungsweise gasförmig in flüssig Mischungen. Um eine Vergleichbarkeit des Einflusses der dispergierten Phase unabhängig von der Viskosität zu erreichen, wird die Scheinviskosität normalisiert durch die Viskosität der kontinuierlichen Phase η_0 und als relative Viskosität η_r definiert:

$$\eta_r = \frac{\eta_{app}}{\eta_0}. \quad (3.9)$$

Die Rheologie der Partikelsuspension ist eine komplexe Funktion ihrer physikalischen Eigenschaften und von Prozessen, die im Maßstab der dispergierten Partikel geschehen. Die wichtigsten Faktoren sind der Volumenanteil der dispergierten Phase im Verhältnis zum Gesamtvolumen, die Form der Partikel, Interaktionen zwischen den Partikeln, die räumliche Anordnung der Partikel und die Natur des Fließfeldes [99]. Darüber hinaus sind der Einfluss der Größen- und Formverteilung der Partikel als wichtige Parameter zu nennen [100]. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen wurden an Modellsystemen durchgeführt, um die Anzahl der Einflussgrößen zu reduzieren, insbesondere unter Variation des Volumenanteils und der Partikelform. Der Einfluss monodisperser sphärischer Kugeln auf die Viskosität und das Fließverhalten des Trägerfluides wurde explizit untersucht und bildet die Grundlage für die physikalische Beschreibung von Suspensionen.

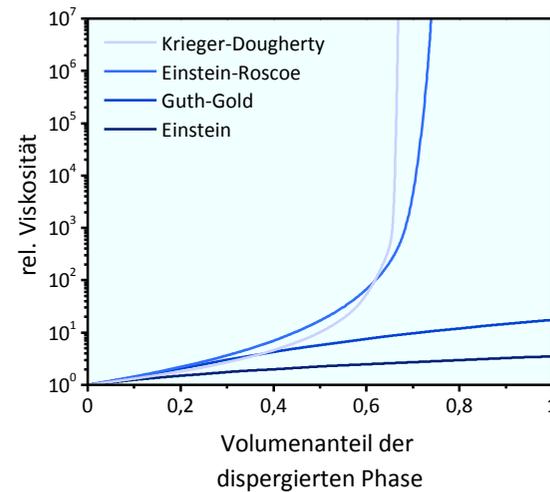


Abbildung 3.7: Vergleich des Einstein- ($B = 2,5$) [101, 102], Guth-Gold- [103], Einstein-Roscoe- ($B = 1,35$) [104] und des Krieger-Dougherty-Modells ($\phi_m = 0,67; B = 2,5$) [105].

Die große Anzahl an mathematischen Modellen spiegelt die Komplexität des Fließverhaltens von Suspensionen wider. Rutgers [106] fasst beinahe 100 Modelle zusammen, die zur Beschreibung der Viskosität von Suspensionen in unterschiedlichen wissenschaftlichen und industriellen Bereichen genutzt werden. Um den Einfluss von Kristallen auf das Fließverhalten der oxidischen Schlacke zu begründen, ist ein Verständnis grundlegender theoretischer und semiempirischer Modelle notwendig. Die meisten Modelle beschreiben den Einfluss des Volumenanteils ϕ der dispergierten Phase auf die relative Viskosität in der Form: $\eta_r(\phi)$. Die Grundlage stellt dabei ein von Einstein [101, 102] publiziertes Modell dar, in diesem gilt für die relative Viskosität als Funktion des Volumenanteils:

$$\eta_r = 1 + B \cdot \phi. \quad (3.10)$$

Einstein beschreibt mit diesem theoretischen Modell das Fließen einer kontinuierlichen Phase um ein isoliertes sphärisches Partikel, der Parameter B repräsentiert den Einstein-Parameter. In dieser Gleichung wird ein proportionaler Zusammenhang zwischen der relativen Viskosität und dem Volumenanteil beschrieben, dargestellt in Abbildung 3.7. Nach der Theorie von Einstein gilt für einen sphärischen Partikel $B = 2,5$, experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass der Faktor mit der Form des Partikels variiert ($1,5 \leq B < 2,5$) [107]. Die Einstein-Gleichung ist limitiert und nur für stark verdünnte Dispersionen gültig ($\phi < 0,02$) [106, 108].

Wird der Volumenanteil der dispergierten Phase erhöht, ist eine nichtlineare Zunahme der relativen Viskosität bei gleichzeitigem newtonschen Fließverhalten zu beobachten [99]. Um die Viskosität in diesem Bereich zu beschreiben, wurden beispielsweise die semiempirischen Modelle von Guth und Gold [103]

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot \phi + 14,1 \cdot \phi^2, \quad (3.11)$$

Vand [109]

$$\eta_r = (1 - \phi - 1,2 \cdot \phi^2)^{2,5} \quad (3.12)$$

oder Ford [110]

$$\eta_r = 1 - 2,5 \cdot \phi + 11 \cdot \phi^5 - 11,5 \cdot \phi^7 \quad (3.13)$$

entwickelt. Diese Modelle sind von ihrer mathematischen Natur meist Taylorreihen, hergeleitet aus der Einstein-Gleichung, mit der generellen Form [106]:

$$\eta_r = 1 + k \cdot \phi + A_1 \cdot \phi^2 + A_2 \cdot \phi^3 \dots \quad (3.14)$$

A_i sind dabei empirische Parameter. Die Ungenauigkeit dieser Funktionen nimmt mit steigendem Volumenanteil zu. Dieses liegt in der unzulänglichen physikalischen Beschreibung der Partikelinteraktionen begründet. Während die Modelle für höhere Volumenanteile gegen einen finiten Grenzwert streben, ist in Messungen zu erkennen, dass die Viskosität bei einem kritischen Volumenanteil gegen unendlich strebt. Modelle wie das Einstein-Roscoe-Modell wurden zur Beschreibung dieses Effekts entwickelt. B ist hierbei ein empirisch anzupassender Parameter [104]:

$$\eta_r = (1 - B \cdot \phi)^{-2,5}. \quad (3.15)$$

Der kritische Volumenanteil bei dem die Viskosität stark ansteigt, wird maximale Packungsdichte ϕ_m genannt. Überschreitet der Volumenanteil der dispergierten Phase die maximale Packungsdichte, berühren sich die Partikel und das Fließen der kontinuierlichen Phase wird verhindert, die Viskosität strebt daher gegen unendlich. Die maximale Packungsdichte bei Anordnung sphärischer Partikel gleicher Größe beträgt theoretisch bei kubisch flächenzentrierter Anordnung $\phi_m = 0,74$, bei zufälliger Anordnung monodisperser Kugeln reduziert sich dieser

theoretische Wert ($\phi_m \approx 0,64$) [111]. Die Partikelform, Größenverteilung und die Scherströmung haben ebenfalls Einfluss auf die maximale Packungsdichte. In Tabelle 3.1 ist zu erkennen, dass nichtsphärische Partikel geringere Packungsdichten als ideale sphärische Partikel erreichen. Häufig wird der Quotient der langen Seite zur kurzen Seite eines Partikels verwendet, um diesen zu charakterisieren. Dieser Quotient wird im Folgenden als Sphärizität r_p bezeichnet.

Tabelle 3.1: Maximale Packungsdichte verschiedener sphärischer und nichtsphärischer Partikel [75].

Partikel		Sphärizität r_p	ϕ_{max}
Kugeln (< 1 μm)		1	0,71
Kugeln (> 1 μm)		1	0,61
Fasern		7	0,37
		14	0,26
		21	0,23
Plättchen		2,3	0,27
		4	0,38

Analytische Lösungen für die Berechnung der maximalen Packungsdichte für polydisperse Systeme in Abhängigkeit von der Sphärizität oder der Größenverteilung der Partikel sind aufgrund der Komplexität unbekannt [112], diese ist nur durch numerische Methoden anzunähern [111, 113, 114]. Die Beschreibung bidisperser Partikelhäufung ist unter Einschränkungen durch Modelle [115] möglich, der Einfluss der Sphärizität auf die Verteilung monodisperser Partikel kann ebenfalls abgeschätzt werden [99, 116]. Das Konzept der maximalen Packungsdichte wird bei der Beschreibung der relativen Viskosität aufgegriffen. So nutzen Krieger und Dougherty [105] die maximale Packungsdichte ϕ_m zur Beschreibung der relativen Viskosität:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-B \cdot \phi_m} \quad (3.16)$$

Der Vergleich der vorgestellten Modelle in Abbildung 3.7 zeigt deutlich die Unterschiede auf. Alle Modellparameter beziehen sich dabei auf ideale sphärische Partikel. Die verglichenen Modelle von Einstein, Guth und Gold, Roscoe und Krieger sowie Dougherty verlaufen bei geringem Volumenanteil kongruent. Dies

ist auf die geringe Interaktion der dispergierten Partikeln zurückzuführen, bei höherem Volumenanteil wird die Interaktion für die Beschreibung relevant und es sind deutliche Unterschiede der Modelle zu erkennen.

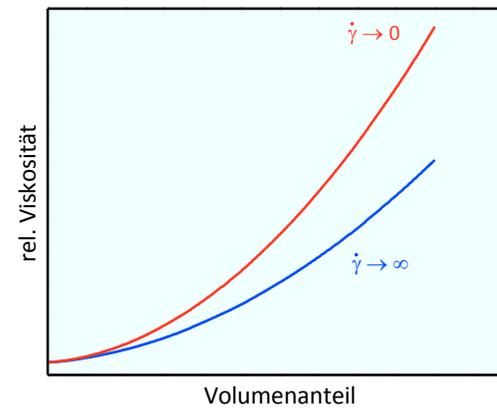


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Verlaufs der relativen Viskosität in Abhängigkeit von dem Volumenanteil, bei geringer ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$) und hoher Scherrate ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$).

Mit zunehmender Interaktion der dispergierten Phase ist auch ein zunehmendes scherverdünnendes Fließverhalten in Dispersionen zu beobachten. Die Viskosität weist dann eine Abhängigkeit von der Scherrate auf, dargestellt in Abbildung 3.8. Mit den vorgestellten Modellen der Form $\eta_r(\phi)$ kann der Einfluss der Scherrate nur für eine spezifische Scherrate abgebildet werden. Wird die Schubspannung dieser Fluide gegen die Scherrate doppeltlogarithmisch aufgetragen, so zeigt sich ein über große Bereiche linearer Verlauf. Diese Linearität kann über den Ansatz von Ostwald-de Waele [117] mit zwei Konstanten beschrieben werden. Dabei ist die Konstante K der Konsistenzfaktor und der Exponent n der Fließindex [74]. Für das Modell von Ostwald-de Waele, das auch Potenzgesetz genannt wird, gilt:

$$\eta_r = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (3.17)$$

Die Viskosität wird somit als Funktion der Scherrate $\eta_r(\dot{\gamma})$ beschrieben. Die Parameter geben Auskunft über das Fließverhalten. Nimmt der Fließindex den Wert $n = 1$ an, so geht das Modell von Ostwald-de Waele in das Gesetz von Newton über, der Konsistenzfaktor entspricht dann der Viskosität. Für $n < 1$ ist das Fluid pseudoplastisch, für $n > 1$ hingegen dilatant.

Der Nachteil dieses Modells ist, dass es für scherverdünnende Fluide $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) = \infty$ und $\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty} \eta(\dot{\gamma}) = 0$ beschreibt. Es ist offensichtlich, dass dies

nicht der physikalischen Natur von Flüssigkeiten entspricht. Die charakteristischen newtonschen Plateaus bei kleinen und großen Scherraten können mit diesem Ansatz daher nicht beschrieben werden. Die Viskosität wird bei großer Scherrate unterschätzt, hingegen bei geringer Scherrate überschätzt.

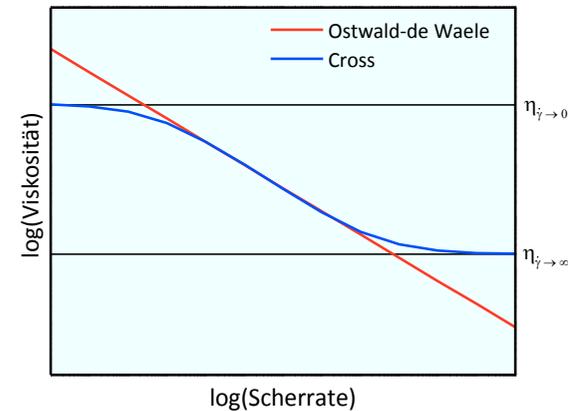


Abbildung 3.9: Vergleich zwischen dem Ansatz von Ostwald-de Waele und dem Modell von Cross zur Beschreibung des Einflusses der Scherrate auf die Viskosität.

Der tatsächliche Verlauf der Viskosität gegen die Scherrate kann durch die Modelle von Carreau [118] oder Cross [119] beschrieben werden, der Unterschied zwischen dem Modell von Cross und dem von Ostwald-de Waele wird in Abbildung 3.9 dargestellt. Das Cross-Modell wird um zwei experimentelle Konstanten erweitert, die Viskosität $\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$ bei gegen Null strebender Scherrate und die Viskosität $\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty}$ bei gegen Unendlichkeit strebender Scherrate:

$$\frac{\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} - \eta_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty}}{\eta - \eta_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty}} = (K \cdot \dot{\gamma})^n. \quad (3.18)$$

K ist in der Gleichung von Cross ein konstanter Parameter, gleiches gilt auch für n .

Für hochkonzentrierte Suspensionen nahe der maximalen Packungsdichte wird eine zusätzliche Fließspannung σ_0 beobachtet. Das Fluid beginnt in diesem Fall erst zu fließen, wenn diese Fließspannung überschritten wird, andernfalls verhält sich das Fluid wie ein Feststoff. Herschel und Bulkley [120] haben diese Tatsache erkannt und das Modell von Ostwald-de Waele um die Fließspannung σ_0 erweitert:

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n. \quad (3.19)$$

Die Modelle der Literatur zeigen, dass der Einfluss auf die Viskosität durch eine dispergierte Phase komplex ist. Alle Modelle sind für ideale sphärische oder monodisperse Modellsysteme validiert. Auch wenn der Volumenanteil der wichtigste Parameter ist, entstehen Abweichungen von der idealen Vorstellung durch reale Partikelsysteme. Insbesondere die Sphärizität, die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung sind kritische Parameter bei der Betrachtung realer Suspensionen. Jedoch weisen die Modelle bereits darauf hin, dass eine Unterteilung zwischen verdünnten und konzentrierten Suspension nötig ist.

Die theoretischen Hintergründe und Ergebnisse experimenteller Untersuchungen können wie folgt zusammengefasst werden. Ohne Partikel ist die Flüssigkeit newtonsch (Abbildung 3.10 a)). Bei sehr geringen Volumenanteilen (Abbildung 3.10 b)) der dispergierten Partikel sind diese räumlich separiert und die Interaktionen zwischen ihnen sind vernachlässigbar. In diesem Regime wird die Viskosität durch die zusätzliche Arbeit, die beim Umfließen des Partikels entsteht, erhöht. Das Fließverhalten ist newtonsch ($n = 1$, $\sigma_0 = 0$ und somit ist $K = \eta$).

Erhöht sich der Volumenanteil (Abbildung 3.10 c)) ist das Fließverhalten wie zuvor newtonsch, doch die Zunahme der Viskosität ist nichtlinear. Die Partikel sind einander nah genug um sich hydrodynamisch zu beeinflussen, diese formen rotierende Cluster. Dies führt zu einer zusätzlichen Beeinflussung des Fließfeldes der Strömung. Bei einer mittleren (Abbildung 3.10 d)) Partikelkonzentration wird scherverdünnendes Fließverhalten ($n < 1$) beobachtet. Der Abstand einzelner Partikel ist ausreichend, sodass sich ein Flüssigkeitsfilm zwischen sich annähernden Partikeln ausbilden kann. Auf diesem Flüssigkeitsfilm gleiten die Partikel übereinander. Scherverdünnendes Verhalten wird durch höhere Seitenverhältnisse der Partikel begünstigt. Dies ist mit der maximalen Packungsdichte zu erklären. Weichen Partikel von dem idealen sphärischen Partikel ab, so benötigen diese bei der Rotation im Fließfeld mehr Raum. Dadurch sind Kontakte zwischen den Partikeln bei nicht runden Körpern wahrscheinlicher und finden bereits bei geringen Volumenkonzentrationen statt.

Bei höheren Volumenkonzentrationen (Abbildung 3.10 e)) wird eine anfängliche Fließspannung beobachtet ($\sigma_0 > 0$). Diese wird durch die Bildung von interkolloiden Netzwerken der sich berührenden Partikel begründet. Die Größe der Fließspannung ist eine Funktion der Partikelgröße und des Reibungskoeffizienten zwischen den Partikeln. Das Netzwerk nimmt anliegende Spannungen elastisch auf, bis die Fließspannung erreicht wird. Das Partikelnetzwerk wird dann aufgebrochen und die Suspension fließt, es wird meist scherverdünnendes Fließen ($n < 1$) beobachtet. [112]

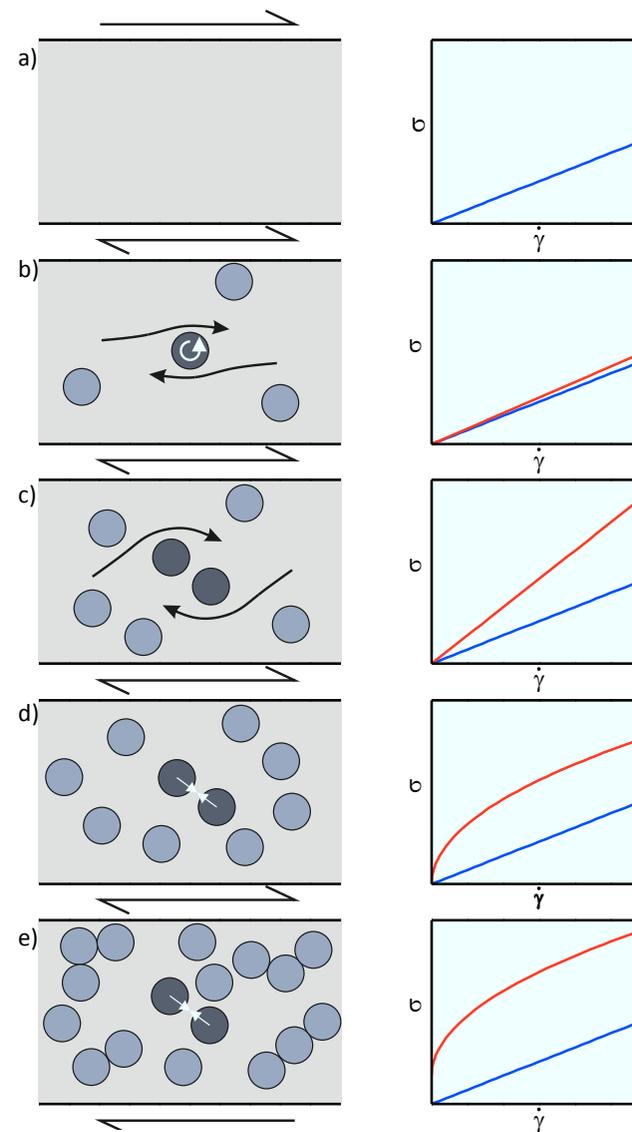


Abbildung 3.10: Wechsel der rheologischen Eigenschaften von Suspensionen mit steigendem Volumenanteil der dispergierten Phase (in Anlehnung an [99]).

3.2 Kristallisation und Glaszustand

Durch die Kristallisation findet ein Übergang von einer Schmelze zum Feststoff statt. Grundsätzlich findet diese Umwandlung für Reinstoffe am Schmelzpunkt beziehungsweise der Schmelztemperatur T_m statt. Für ein einkomponentiges System koexistieren Flüssigkeit und kristalline Phase nur an diesem Punkt im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Schmelztemperatur ist sowohl für die Erstarrung beim Abkühlen als auch das Schmelzen beim Aufheizen zutreffend. In mehrkomponentigen Systemen können kristalline Phasen über einen weiten Temperaturbereich unterhalb von T_m stabil sein. Die Liquidustemperatur T_{liq} beschreibt die maximale Temperatur bei der kristalline Phasen und die Flüssigkeit gleichzeitig im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen können. Analog beschreibt die Solidustemperatur T_{sol} die minimale Temperatur bei der beide Aggregatzustände noch im thermodynamischen Gleichgewicht gemeinsam vorliegen können. Beim Abkühlen beginnt der Erstarrungsprozess von mehrkomponentigen Fluiden an der Liquidustemperatur und endet an der Solidustemperatur. In Abbildung 3.11 ist die Abkühlung eines hypothetischen binären Systems A-B dargestellt.

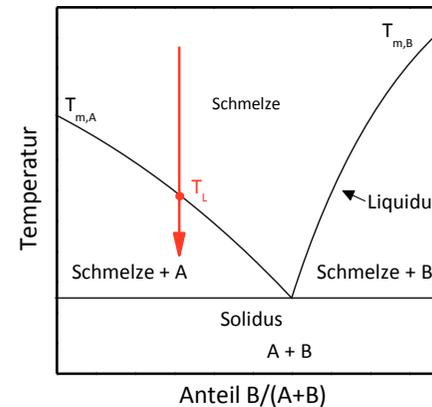


Abbildung 3.11: Hypothetisches Phasendiagramm des binären Systems A-B.

Der Umwandlungsprozess wird durch Erstarren oder Kristallisation beschrieben. Da der Begriff Erstarren ebenfalls bei der Beschreibung der Umwandlung der Flüssigkeit zu einem Glas Verwendung findet, ist der Begriff Kristallisation besser geeignet, um den Übergang einer Flüssigkeit zum Feststoff im thermodynamischen Gleichgewicht zu beschreiben. Beim Abkühlen ist eine Verschiebung der

Kristallisationstemperatur zu niedrigeren Temperaturen zu beobachten, die Kristallisationstemperatur weicht dann von der Liquidustemperatur ab. Wird die Flüssigkeit unter die Schmelz- oder Liquidustemperatur ohne Kristallisation gekühlt, so befindet sich diese in einem thermodynamisch metastabilen Zustand. Dieser Zustand wird durch den Begriff der Unterkühlung beschrieben. Für viele Substanzen muss eine mehr oder weniger ausgeprägte Unterkühlung erreicht werden, bevor die Kristallisation einsetzt. Die Unterkühlung kann als Temperaturdifferenz $\Delta T = T_L - T$ dargestellt werden, die maximale Unterkühlung ΔT_{max} entspricht damit:

$$\Delta T_{max} = T_L - T_{min}. \quad (3.20)$$

T_{min} beschreibt die niedrigste Temperatur, die ohne eine beobachtbare Kristallisation erreicht werden kann. Die mögliche maximale Unterkühlung variiert stark in Abhängigkeit der untersuchten Substanz. Für Platin konnte beispielsweise eine Unterkühlung von 370 K [121], für Eisen 150 K [122] und für Wasser 4,4 K [66] unter normalen Versuchsbedingungen nachgewiesen werden. Durch empirische Untersuchungen [123, 124] konnte von verschiedenen Stoffklassen ein Zusammenhang zwischen der nötigen Unterkühlung und dem Schmelzpunkt abgeleitet werden. Dieser Zusammenhang findet unter anderem Gültigkeit bei Reinstoffen, Metallen, und auch bei glasformenden Flüssigkeiten, danach gilt:

$$\frac{T_{min}}{T_m} \approx 0,8 - 0,9. \quad (3.21)$$

Für die meisten Schmelzen führt eine Unterkühlung unterhalb von T_{min} zu einer spontanen Kristallisation. Das Unterkühlen der Schmelze und die mögliche Glasbildung werden durch externe Faktoren beeinflusst. Ein hoher Grad an Unterkühlung kann erzielt werden, wenn unlösliche Fremdstoffe, die als Kristallisationskeime dienen, entfernt werden, mechanische äußere Einflüsse ausgeschlossen werden und die Schmelze im hohen Maße dispergiert wird [125, 126].

Bei vielen Stoffen kommt es aufgrund eines dramatischen Anstiegs der Viskosität mit abnehmender Temperatur zu einer Behinderung der Kristallisation. Diese Schmelzen zeigen unter normalen Abkühlbedingungen keine Kristallisation. Bei Unterkühlung weisen diese glasartige Eigenschaften auf, bei Unterschreitung einer Übergangstemperatur kommt es zum Übergang der hochviskosen Flüssigkeit zu einem amorphen Feststoff. Diese Übergangstemperatur wird nach einem Vorschlag von Tammann [127] Glaskristallisationstemperatur oder Glaseinfriertemperatur T_g

bezeichnet. Dieser Prozess ist im Gegensatz zur Kristallisation nicht mit freier werdender latenter Energie und folglich nicht mit einem diskontinuierlichen Wechsel der Struktur, der Entropie und Enthalpie des Systems verbunden [66]. Im Gegensatz zu der Schmelztemperatur, der Liquidustemperatur oder der Solidustemperatur handelt es sich bei der Glasübergangstemperatur um keine exakt definierte charakteristische Temperatur einer Schmelze, sondern um einen Temperaturbereich, der beispielweise durch die Kühlrate beeinflusst wird. Für eine Abschätzung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zum Schmelzpunkt hat sich ein simpler empirischer Zusammenhang bewährt, danach gilt [128, 129]:

$$\frac{T_g}{T_m} \approx \frac{2}{3} \quad (3.22)$$

Tammann bezeichnet Gläser als „unterkühlte erstarrte Schmelzen“ [127]. Die thermodynamische Beschreibung der erstarrten Schmelzen ist schwierig. Der Glasübergang kann durch klassische thermodynamische Theoreme nicht beschrieben werden, da der Glasübergang nicht der Klassifikation von Ehrenfest folgt, der Übergang nicht bei fest definierten externen thermodynamischen Parametern (Druck und Temperatur) stattfindet und das dritte Gesetz der Thermodynamik und dessen Konsequenzen nicht auf den glasartigen Zustand übertragen werden können [66]. Generell kann die Gibbs-Energie G eines Systems in Abhängigkeit von seiner Phasenkoordination als mechanisches Analogon verstanden werden, dargestellt in Abbildung 3.12 [130].

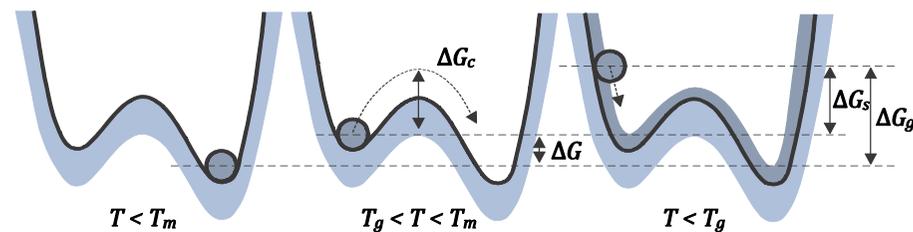


Abbildung 3.12: Mechanisches Analogon für die Interpretation des stabilen kristallinen-, des metastabilen- und des glasartigen Zustands (nach [130]).

Die Abbildung illustriert den Unterschied zwischen dem kristallinen Zustand, thermodynamisch stabil bei $T < T_m$, dem korrespondierenden metastabilen

Zustand bei $T_g < T < T_m$ und dem Glaszustand bei $T < T_g$. Der kristalline Zustand kann als absolutes Minimum hinsichtlich der Gibbs-Energie eines thermodynamischen Systems betrachtet werden, die unterkühlte Schmelze ist ein lokales Minimum. Für beide Zustände ist das System im thermodynamischen Gleichgewicht, es ist also keine Änderung der thermodynamischen Eigenschaften mit fortschreitender Zeit zu erwarten. Der metastabile Zustand ist stabil gegenüber kleineren Fluktuationen, jedoch führen ausreichend große Fluktuationen zu einem Übergang zum thermodynamisch bevorzugten kristallinen Zustand. Der Zustand des lokalen Minimums kann in den thermodynamisch präferierten Zustand überführt werden, dafür muss eine Barriere überwunden werden, diese entspricht ΔG_c . Diese Transformation kann durch zufällige Fluktuationen im System ausgelöst werden. Der Glaszustand ist nach dieser Vorstellung als Punkt zu verstehen der an der Wand des Potentialverlaufs „klebt“ [130].

3.2.1 Kinetik und Thermodynamik der Kristallisation

Die Kristallisation einer Flüssigkeit oder eines amorphen Feststoffs ist ein komplexer Prozess, in dem simultan Keimbildung und Keimwachstum involviert sind [127, 131]. Durch Fluktuationen der metastabilen unterkühlten Schmelze kommt es zur Bildung von Kristallkeimen, falls diese Keime zu einem stabilen Cluster heranwachsen, kann dieser weiterwachsen und bildet einen Kristall. Keimbildung und Keimwachstum werden daher separat betrachtet.

Es sind zwei Mechanismen der Keimbildung bekannt, so kann die Keimbildung ohne Fremdstoffeinfluss stattfinden, welche als homogene Keimbildung bezeichnet wird. Im zweiten Fall löst eine Phasengrenzfläche zu einem Fremdkörper die Keimbildung aus, entsprechend wird hier von einer heterogenen Keimbildung gesprochen.

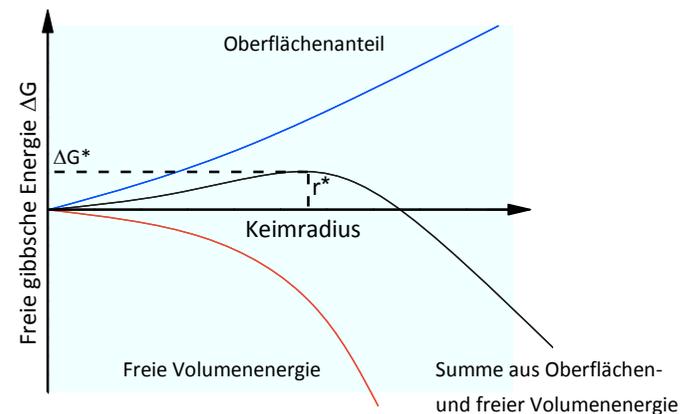


Abbildung 3.13: Freie Gibbs-Energie als Funktion des Keimradius (nach [132]).

Heterogene Keimbildung wird durch eine Verringerung der energetischen Barriere zur Formation einer kristallinen Phase gegenüber der homogenen Keimbildung begünstigt. Die meisten Kristallisationsprozesse werden daher durch eine heterogene Keimbildung ausgelöst, für die theoretische Betrachtung stellt der meist unbekannt Fremdstoff jedoch ein Hindernis dar, daher wird im Folgenden exemplarisch auf die homogene Keimbildung eingegangen. Volmer [126] beschreibt die homogene Keimbildung theoretisch. Dabei geht er davon aus, dass kleine Partikel energetisch weniger stabil sind als die kontinuierliche Phase. Daraus entsteht ein Widerstand gegen die Bildung einer neuen Phase.

Unter dieser Annahme ist es möglich, die Bildung einer neuen Phase durch zwei Effekte zu beschreiben, so wird durch die Bildung der Phase die freie Energie des Systems um ΔG_v reduziert, andererseits durch die entstehende Oberflächenspannung σ dieser Phase die Energie des Systems um ΔG_σ erhöht. Beide Effekte können wie folgt zusammengefasst werden:

$$\Delta G_{KB} = -\Delta G_v + \Delta G_\sigma = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta g_v + 4 \cdot \sigma \cdot \pi \cdot r^2. \quad (3.23)$$

Der Einfluss des Keimradius r auf die Energie des Systems wird in Abbildung 3.13 dargestellt. Zur Bildung eines Keims und des Wachstums bis zu seinem kritischen Radius r^* wird eine Keimbildungsarbeit aufgebracht, mit zunehmendem Keimradius strebt die freie Gibbs-Energie dann einem Maximum entgegen. Die Betrachtung gilt für ideal kugelförmige Keime. Für einen Keim mit dem Radius $r < r^*$ bestimmt der Oberflächenanteil mit dem Faktor r^2 den Verlauf der Gibbschen freien Energie und verhindert die Keimbildung. Kleinere Kristalle können die Gibbs-Energie durch ihren Zerfall minimieren, diese sind somit nicht stabil. Der Übergang zwischen der stabilen und instabilen Keimbildung ist am kritischen Keimradius r^* zu finden. Ist der Radius größer als der kritische Keimdurchmesser, dominiert der Volumenanteil die Keimbildung und der Keim wird wachsen. Die kritische Gibbs-Energie bei dem kritischen Keimradius r^* ist ΔG_{KB}^* , für diese gilt:

$$r^* \text{ wenn } \left(\frac{\partial \Delta G_{KB}}{\partial r} \right)_T = 0 = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta g_v + 4 \cdot \sigma \cdot \pi \cdot r^2, \quad (3.24)$$

$$\text{folgend } r_k^* = -2 \frac{\sigma}{\Delta g_v}. \quad (3.25)$$

Wird ein Atom zu einem kritischen Cluster hinzugefügt, wird diese Anhäufung anwachsen und in einen stabilen Kristallisationskern umgewandelt. Die Rate, mit der diese Transformation stattfindet, kann durch die homogene Keimbildungsrate beschrieben werden:

$$J(T) = A \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{KB}^*}{k_B \cdot T}\right). \quad (3.26)$$

Die Wahrscheinlichkeit für eine Fluktuation der Größe ΔG_{KB}^* kann mit einer Boltzmann-Verteilung mit der Boltzmann-Konstante k_B beschrieben werden. A steht hier für einen dynamischen Vorfaktor und v für die Wachstumsrate. Da lediglich das Anbinden der Atome und nicht das Ablösen beschrieben wird, kann v

auch als Anbindungsfrequenz der Atome an den Kristallisationskern verstanden werden. Diese gilt als proportional zur Mobilität der Atome, beschrieben durch die Diffusivität D . Analog zum Ansatz von Einstein-Stokes gilt für die Beschreibung der Mobilität von Atomen in einer Schmelze [66]:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d} \quad (3.27)$$

Dabei ist d der Durchmesser des diffundierenden sphärischen Partikels und kann als durchschnittlicher Atomdurchmesser verstanden werden. k_B ist die Boltzmann-Konstante. Daraus kann geschlossen werden, dass die Viskosität η die Diffusivität beeinflusst, dabei gilt $\eta \propto D^{-1}$.

Der Keimbildung folgt das Wachstum des Kristalls, das als Anlagerung von Atomen an den Kristallkeim verstanden wird. Das Wachstum wird durch zwei grundlegende Faktoren beschrieben, zum einen der Zustand der Kristalloberfläche als auch die Konzentration der molekularen Kristallbausteine in der Nährphase. Zur quantitativen Betrachtung der Kristallisationsgeschwindigkeit u gibt es mehrere Ansätze [133]. Wenn angenommen wird, dass der Abtransport eines Atoms durch die Diffusion D beschrieben wird und mit dem Faktor f die Häufigkeit gekennzeichnet wird, mit der ein solches Atom mit dem Sprungabstand a eingebaut wird, dann ergibt die statistische Betrachtung des Auf- und Abbaus des Kristalls mit der freien Schmelzenthalpie ΔG_s [134]:

$$u(T) = \frac{f \cdot D}{a} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta G_s}{R \cdot T}\right) \right] \quad (3.28)$$

Der Dimensionsvergleich zeigt, dass sich $u(T)$ nach (3.28) als Länge pro Zeiteinheit darstellt, diese wird auch lineare Kristallisationsgeschwindigkeit genannt [127]. Ähnlich der Keimbildung beinhaltet die Beschreibung des Keimwachstums ebenfalls einen thermodynamischen sowie einen kinetisch geprägten Ausdruck. Bei geringer Unterkühlung ist die Diffusivität hoch und die Differenz der Gibbs-Energie gering, bei einem höheren Grad der Unterkühlung wechselt dieses Verhältnis ins Gegensätzliche. Da die Diffusivität wiederum durch den exponentiellen Anstieg der Viskosität mit abnehmender Temperatur geprägt wird, dominiert die kinetische Hemmung die Thermodynamik und die Wachstumsrate des Kristalls wird geringer.

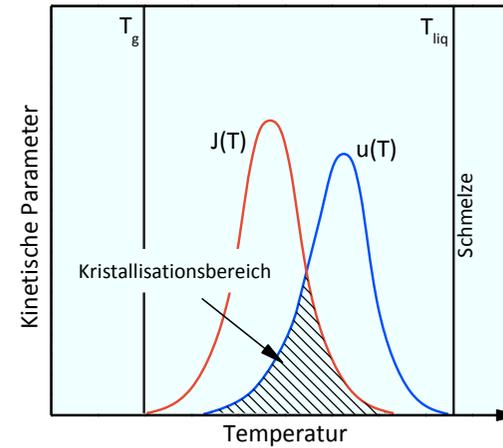


Abbildung 3.14: Keimbildungsrate $J(T)$ und die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit $u(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur.

Der Zusammenhang zwischen Keimbildungsrate $J(T)$ und der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit $u(T)$ ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Thermodynamisch werden die Bildung und das Wachstum des Kristallkeims bei steigender Unterkühlung zunehmend begünstigt. Der kinetische Beitrag führt jedoch mit zunehmendem Grad an Unterkühlung zu einer drastischen Reduktion sowohl der Kristallbildung als auch des Kristallwachstums. Zu einer Kristallisation kommt es bei einer Überschneidung der Keimbildungsrate und der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit, da für die erfolgreiche Kristallisation sowohl die Bildung als auch das Wachstum des Keims gegeben sein müssen. Bei glasbildenden Systemen gibt es folglich keinen überlappenden Bereich stabilen Kristallwachstums. Es ist ersichtlich, dass es keine klare Unterscheidung zwischen „glasbildenden“ und „kristallinen“ Schmelzen gibt. Da beide Prozesse über die Kinetik miteinander verknüpft sind, kann jede Schmelze theoretisch in einen amorphen Zustand oder in einen kristallinen Zustand übergehen.

Uhlmann [133] beschreibt Kriterien zur Bildung eines Glases, diese können anhand von Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubildern (ZTU-Schaubilder) dargestellt werden. Diese Diagramme beschreiben die Temperaturabhängigkeit eines Zeitintervalls, bei dem die kristalline Umwandlung zu einem gewissen Grad abgeschlossen ist.

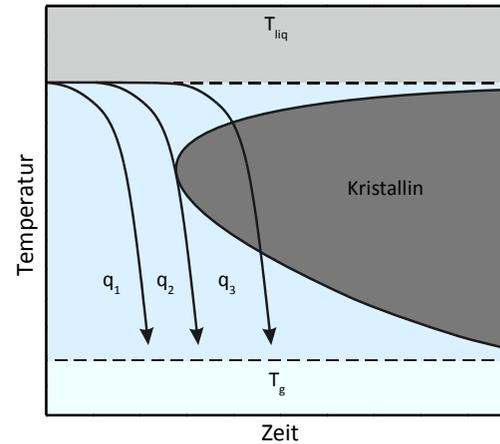


Abbildung 3.15: Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Schaubild mit drei eingezeichneten Kühlwegen, für diese gilt: $q_1 > q_2 > q_3$.

Die ZTU-Diagramme resultieren aus der Abhängigkeit der Kristallisation von der Keimbildung und der Geschwindigkeit des Keimwachstums. Diese ergibt sich durch den Einfluss der Kinetik, die maßgeblich durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität beeinflusst wird, sowie die thermodynamische Triebkraft, welche durch die Gibbs-Energie ΔG und letztendlich durch den Grad der Unterkühlung ΔT beschrieben wird. Abbildung 3.15 zeigt ein schematisiertes ZTU-Diagramm. Die Asymptoten des ZTU-Diagramms, die Zeit nähert sich hier der Unendlichkeit an, werden einerseits durch die Thermodynamik als auch durch die Kinetik begründet, so ist bei geringer Unterkühlung die thermodynamische Triebkraft gering, andererseits ist bei hoher Unterkühlung die Viskosität hoch und somit die Kinetik der Kristallisation unterdrückt. In beiden Grenzfällen wird ein definiertes Volumen an Kristallen erst nach einem unendlich langen Zeitintervall erreicht.

Unterhalb der Liquidustemperatur werden zwei Bereiche in Abbildung 3.15 ersichtlich, der metastabile amorphe Bereich und der kristalline Bereich. Es sind drei Abkühlwege mit der Kühlrate q in das Diagramm eingezeichnet, für die Kühlrate $q = -dT/dt$ gilt: $q_1 < q_2 < q_3$. Wird die Schmelze mit der Kühlrate q_3 abgekühlt, durchquert der Abkühlweg den kristallinen Bereich, in der unterkühlten Schmelze werden kristalline Ausscheidungen entstehen. Wird hingegen die Kühlrate zu q_1 erhöht, wird die Kristallisation verhindert. Die Flüssigkeit wird ohne Kristallisation in einen amorphen Feststoff umgewandelt. Die Kühlrate q_2 entspricht der kritischen Kühlrate bei der keine Kristallisation zu erwarten ist, da der Kristallisationsbereich lediglich tangiert wird.

3.2.2 Beschreibung der Kristallisation

Für die Analyse der Kristallisation wird der kristallisierte relative Volumenanteil x in Abhängigkeit von der Zeit t betrachtet. Dieser relative Volumenanteil wird im folgenden Kristallinität genannt und stellt den relativen Anteil einer kristallinen Phase dar. Das umgewandelte Volumen kann durch experimentelle Methoden bestimmt werden. Dafür können unterschiedliche Methoden genutzt werden, so etwa die Differenzthermoanalyse (DTA) zur Bestimmung der latenten Kristallisationswärme. Jedoch können auch andere physikalische Verfahren genutzt werden, beispielsweise durch die Messung der Volumenänderung mit einem Dilatometer oder durch Beobachtung der Phasenumwandlung mit Hilfe von Röntgenstrahlung. Für die meisten Prozesse muss die Kristallisation ausreichend langsam sein, um den Prozess experimentell beobachten zu können. Die Verteilung der kristallinen Phase innerhalb der Schmelze ist bei der kinetischen Betrachtung irrelevant [135].

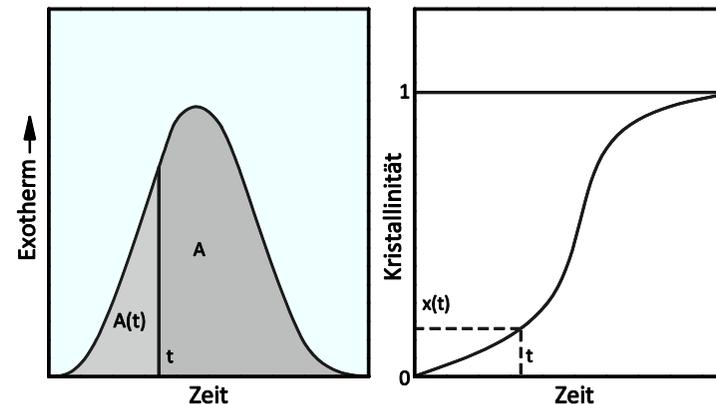


Abbildung 3.16: Darstellung eines exothermen Kristallisationspeaks bedingt durch Freisetzung von latenter Kristallisationswärme und dem daraus resultierenden Einfluss der Zeit auf die Kristallinität.

Insbesondere die thermoanalytische Methodik hat sich für die Untersuchung der Kristallisation bewährt, auch für oxidische Schmelzen [67, 68, 136, 137]. Wird von dieser thermoanalytischen Messmethode ausgegangen, kann die Kristallinität x zu jedem Zeitpunkt t durch Auswertung des exothermen Kristallisationspeaks bestimmt werden. Dabei wird die Gesamtfläche A des exothermen Peaks in Relation zur Fläche $A(t)$ gesetzt [138], die Flächen werden in Abbildung 3.16 schematisiert. Es gilt für die Kristallinität $x(t)$ damit:

$$x(t) = \frac{A(t)}{A}. \quad (3.29)$$

Die Kristallinität zeigt in Abhängigkeit der Zeit typischerweise einen S-förmigen Verlauf. Für die Beschreibung dieses charakteristischen Kurvenverlaufs wird die Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung (JMAK-Gleichung) für isotherme Kristallisation verwendet. Diese wurde von Kolmogorow [139] und Avrami [140, 141] aus einer Überlegung von Johnson und Mehl [142] entwickelt. Die JMAK-Gleichung wird ebenfalls für die Analyse von nichtisothermen Kristallisationsprozessen verwendet, dafür sind Anpassungen der Ausgangsgleichung notwendig [143, 144].

Der Zusammenhang zwischen Zeit und der Kristallinität wird dabei über eine Exponentialfunktion beschrieben:

$$x(t) = 1 - \exp(-K \cdot t^n). \quad (3.30)$$

Die Gleichung kann durch Optimierung von zwei Parametern an experimentelle Daten angepasst werden. Dabei handelt es sich um die Zeitkonstante K , diese wird sowohl von der Keimbildungsrate als auch von der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflusst [135]. Der Parameter n wird als Avrami-Exponent bezeichnet, dieser beschreibt den Mechanismus der Kristallisation. Das radiale Wachstum der Kristalle kann aus dem empirischen Faktor interpretiert werden, so kann beispielsweise bei Kristallisation mit einer konstanten Anzahl an Keimen zwischen eindimensionalem ($n = 1$), zweidimensionalem ($n = 2$) und dreidimensionalem ($n = 3$) Kristallwachstum unterschieden werden [145, 146]. Es entstehen dann stab-, scheiben- oder kugelförmige Kristalle.

4. Methodik

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt die für diese Arbeit genutzt wurden. Detailliert wird dabei das Hochtemperaturviskosimeter vorgestellt. Des Weiteren werden das Erhitzungsmikroskop, die Thermoanalytik und die genutzten Analyseverfahren diskutiert.

4.1 Hochtemperaturviskosimeter

Zur Bestimmung der Viskosität von Fluiden werden Viskosimeter eingesetzt. Es gibt eine große Anzahl an unterschiedlichen Messmethoden, diese beruhen auf unterschiedlichen physikalischen Methoden [73]. Die relevanten Kriterien zur Auswahl einer geeigneten Messmethode ergeben sich vor allem durch den Viskositätsbereich des Fluides, dem Fließverhalten und dem Temperaturbereich. Bedingt durch den hohen Schmelzpunkt der meisten silikatischen Schlacken von mehr als 1000 °C reduziert sich die Anzahl der Messmethoden erheblich.

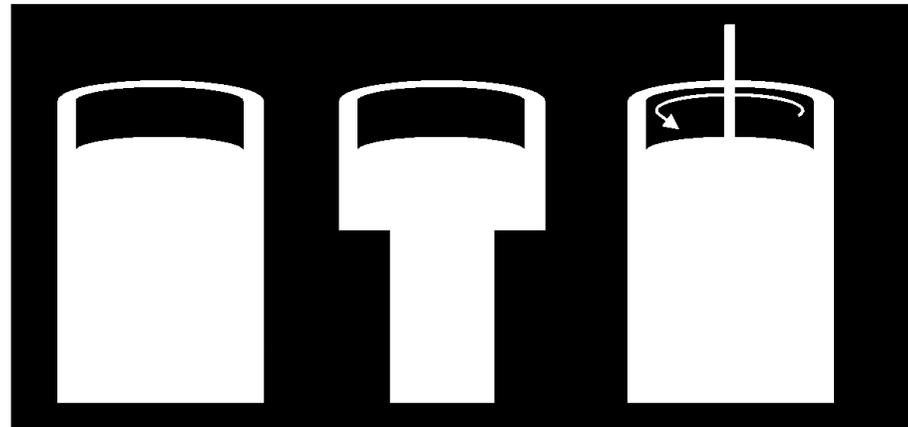


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Kugelfall-, Kapillar- und Rotationsviskosimeters.

Für Hochtemperaturmessungen sind insbesondere das Kapillarviskosimeter, das Kugelfallviskosimeter, und das Rotationsviskosimeter als Methoden zu nennen, diese sind in Abbildung 4.1 schematisiert [4, 91]. Kapillarviskosimeter stellen die ursprünglichste Form der Viskositätsmessung dar. Die Methode beruht auf der Messung der Zeit die ein Fluid zum Durchfließen einer definierten Kapillare benötigt. Aus der Zeit, der Abmessung der Kapillare und dem Durchfluss wird die

Viskosität bestimmt. Entgegen dem Kapillarviskosimeter kann das Kugelfallviskosimeter für absolute Viskositätsmessungen genutzt werden. Dabei fällt eine Kugel oder ein Zylinder durch ein mit Flüssigkeit gefülltes Rohr, bei anderen Varianten wird der Körper mit einer definierten Kraft durch die Flüssigkeit gezogen. Die Viskosität kann aus dem Gesetz von Stokes berechnet werden.

Entgegen den Messsystemen für newtonsche Fluide, wie dem Fallkörper- oder Kapillarviskosimeter, werden Rotationsviskosimeter zur Bestimmung komplexen Fließverhaltens verwendet. Die Messung des Fließwiderstands einer Flüssigkeit erfolgt unter variabler aber definierter Scherrate. Ein Rotationsviskosimeter besteht dabei aus zwei Messgeometrien, der Messkörper wird durch einen Motor angetrieben. Zwischen den Messgeometrien befindet sich die viskose Flüssigkeit, die durch die Rotation des Messkörpers geschert wird. Dabei wird das Drehmoment erfasst, das nötig ist, um entweder die Messgeometrie oder den Messbecher mit definierter Scherrate zu rotieren. Die erstere Anordnung wird als Searle-, letztere als Couette-System bezeichnet [74]. Da die Zentrierung der Messgeometrien für die Messung wichtig ist, wird vor allem die Searle-Methode genutzt.

Für die Messung von silikatischen Systemen hat sich das Rotationsviskosimeter als Standardmethode durchgesetzt, auch bei der Untersuchung von teilkristallinen Schmelzen [57, 59-61, 63, 64, 147-153]. Hochtemperaturrotationsviskosimeter haben im Vergleich zu den beiden anderen Methoden entscheidende Vorteile, dabei ist vor allem der Messbereich von 10^{-2} bis 10^4 Pa·s [154] zu nennen. Auch die Möglichkeit, Messungen als Funktion der Scherrate durchzuführen, ist mit den übrigen Methoden unmöglich, daher kann ebenfalls nichtnewtonsches Fließverhalten erfasst werden.

4.1.1 Rotationsviskosimetrie für Hochtemperaturmessungen

Durch Anpassung der Messgeometrie von Rotationsviskosimetern wird maßgeblich das Einsatzgebiet des Viskosimeters festgelegt. Hauptsächlich werden Platte/Platte-, Kegel/Platte- und das konzentrische Zylinder- sowie Doppelspaltmesssystem in Rotationsviskosimetern verwendet, dargestellt in Abbildung 4.2. Die Geometrien zeichnen sich durch unterschiedliche Messbereiche aus, beispielsweise eignen sich konzentrische Zylindersysteme für niederviskose Flüssigkeiten. Dieses Messsystem besteht aus einem Messkörper und einem Messbecher. Da beide Körper in Arbeitsposition ein gemeinsames Zentrum aufweisen, gelten diese als konzentrisch. Neben dem Messsystem mit einfachem Zylinder kann ebenfalls ein Doppelspaltmesssystem für niederviskose

Flüssigkeiten genutzt werden. Das Einbringen eines weiteren Zylinders in die Mitte des Messbechers führt zu einer Vergrößerung der Oberfläche des Messsystems, dadurch können bereits geringe Widerstände gegen das aufgebrachte Drehmoment durch die innere Reibung einer Flüssigkeit erfasst werden. Platte/Platte-Systeme eignen sich hingegen aufgrund der verstellbaren Spaltgeometrie für disperse Systeme mit Partikelgrößen $d_p < 5 \mu\text{m}$ und ebenfalls für hochviskose und viskoelastische Flüssigkeiten. Ein entscheidender Nachteil der Platte/Platte-Geometrie gegenüber Kegel/Platte- oder den konzentrischen Messsystemen ist die Abhängigkeit der Scherrate von dem Radius, dies erschwert die korrekte Auswertung der Messergebnisse [73].

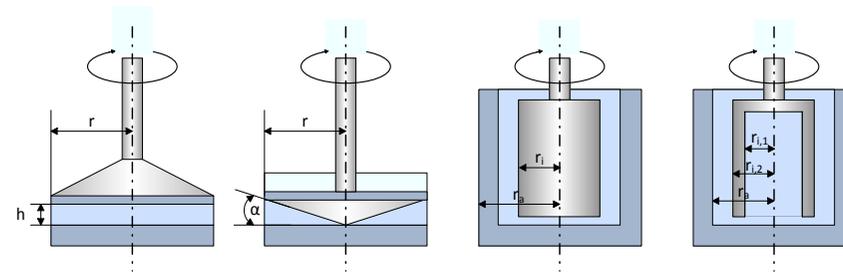


Abbildung 4.2: Platte/Platte-, Kegel/Platte-, Zylinder- und Doppelspaltmesssystem.

Für Hochtemperaturmessungen werden bis auf wenige Ausnahmen einfache konzentrische Messsysteme verwendet. Da die Viskosität der oxidischen Schmelzen als zähflüssig gilt, wird überwiegend ein System bestehend aus einer Messspindel und einem Tiegel nach der Searle Methode verwendet. Ein vergleichbares System wurde auch in dieser Arbeit verwendet.

Die Wahl des Werkstoffs ist für die Qualität der Messergebnisse genauso wichtig wie die Wahl einer geeigneten Messgeometrie. Die hohe Temperatur schränkt die Werkstoffwahl hinsichtlich des Schmelzpunktes ein, zusätzlich sind chemische Reaktionen mit der reaktiven oxidischen Schmelze zu vermeiden. Vorwegnehmend ist festzuhalten, dass es keine optimale Lösung für die Wahl des Werkstoffs gibt, vielmehr ist unter Berücksichtigung der jeweiligen Anwendung der Werkstoff zu wählen. Grundsätzlich werden Platin, Molybdän, Graphit und Keramiken (insbesondere Aluminiumoxid) für Messgeometrien für Hochtemperaturanwendungen verwendet.

Aluminiumoxid ist als Werkstoff auszuschließen. Bei experimentellen Untersuchungen wird ein massiver Angriff der Tiegelwand beobachtet, der Abtrag ist dabei abhängig von der Zusammensetzung der Schlacke. Die Kontamination der

Schlacke durch gelöstes Aluminiumoxid kann wenige Gewichtsprozent bei sauren Schlacken betragen, jedoch kann in basischen Schlacken deutlich mehr Aluminiumoxid gelöst werden (10-15 Gew.-%) [4].

Die Verwendung von Graphit hat sich ebenfalls als problematisch erwiesen. Graphit ist selbst bei hohen Temperaturen beständig, jedoch nur unter Ausschluss von Sauerstoff, sodass Messungen nur unter inerten Versuchsbedingungen möglich sind. Desweiteren sind chemische Interaktionen mit der Schlacke bekannt. So wird Eisenoxid der Schlacke unter Anwesenheit des Kohlenstoffs reduziert. Das metallische Eisen bildet eine zweite, unlösliche Phase in der Schlacke. Die Ablösung von Graphitpartikel führt zu einer Umwandlung der Schlacke in eine Suspension, dies führt nachweislich zu einer Beeinflussung der Viskosität und des Fließverhaltens [155].

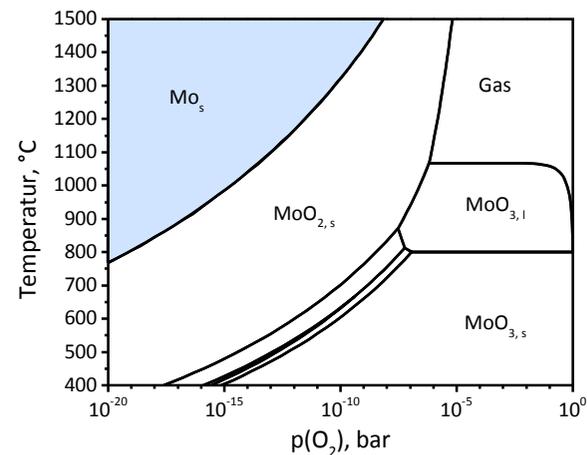


Abbildung 4.3: Stabilitätsdiagramm von Molybdän in Abhängigkeit des $p(O_2)$ (Berechnet mit FactSage und der Datenbank FactPS).

Gegenüber Aluminiumoxid und Graphit werden daher häufig Platin oder Molybdän als Werkstoffe für die Messgeometrie bevorzugt. Platin oder Platinlegierungen (beispielsweise $Pt_{80}Rh_{20}$) sind aufgrund des hohen Schmelzpunkts des Platins ebenfalls hochtemperaturbeständig ($T_{m,Pt} = 1768,2$ °C [156]). Wichtiger sind jedoch die Eigenschaften als Edelmetall, unter oxidierenden Bedingungen ist Platin gegenüber der oxidischen Schmelze stabil. Unter reduzierender Atmosphäre ist Platin weniger inert, so kann beispielsweise metallisches Eisen zur Bildung von niedrigschmelzenden eutektischen Verbindungen führen [157]. Jedoch sind neben der Reaktion mit Eisen auch andere Reaktionen unter reduzierender Atmosphäre bekannt, etwa mit Alkalihydroxiden oder anderen Metallen.

In dieser Arbeit wurde Molybdän als Ausgangsmaterial sowohl für den Tiegel, als auch die Spindel genutzt. Molybdän oxidiert bereits bei geringem Partialdruck von Sauerstoff zu Molybdänoxid, in Luft wurde eine starke Oxidation bereits bei Temperaturen über 400 °C beobachtet, des Weiteren findet eine Sublimation des Molybdänoxids bei Temperaturen über 800 °C statt [4]. Ein entsprechendes Phasendiagramm in Abbildung 4.3 verdeutlicht die thermodynamische Stabilität von Molybdän in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und Temperatur. Unter reduzierenden Bedingungen ist Molybdän stabil und weist ein inertes Verhalten gegenüber der Schlacke auf. Dies führt dazu, dass nur Spuren von Molybdän in der Probe nach der Messung gefunden werden [77]. Da die Vergasung ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird, wurde Molybdän gegenüber Platin als Werkstoff bevorzugt.

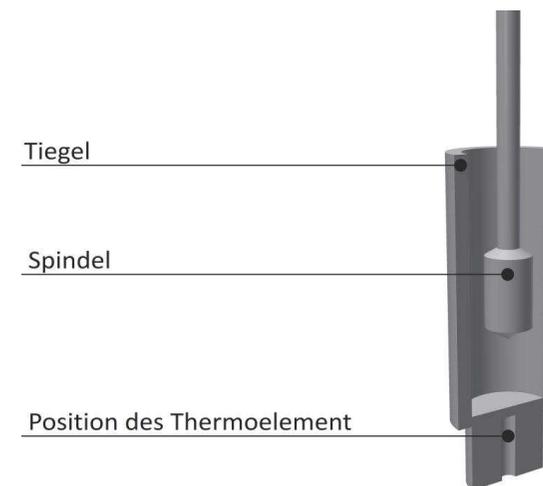


Abbildung 4.4: Darstellung des Tiegel-Spindel-Messsystems.

Das Design der in dieser Arbeit verwendeten Messspindel und auch des Tiegels orientiert sich an entsprechenden nationalen Standards [158-160]. Das Messsystem wird in Abbildung 4.4 dargestellt. Der zylindrische Rotationskörper ist 21 mm lang und weist einen Durchmesser von 14 mm auf, beide Enden sind zur Vermeidung von Sekundärströmungen abgerundet. Ein Schaft von 350 mm Länge und 6 mm Durchmesser bildet die Verbindung zu dem eigentlichen Viskosimeter. Der Tiegel hat einen Innendurchmesser von 29 mm und eine innere Höhe von 75 mm. Unter experimentellen Bedingungen ergibt sich dadurch ein Probevolumen von etwa 29 cm³.

4.1.2 Experimenteller Aufbau des Hochtemperaturviskosimeters

Tiegel und Spindel sind ein Teil des Hochtemperaturviskosimeters, das für die Bestimmung der Viskosität der Teilschmelzen verwendet wurde. Der experimentelle Aufbau ermöglicht Messungen bei Temperaturen bis zu 1600 °C unter definierter Gasatmosphäre. Zu diesem Zweck wurde ein bereits bestehendes Hochtemperaturviskosimeter [87] entsprechend der Aufgabenstellung umfassend umgebaut und modifiziert. Dies gilt sowohl für den Aufbau als auch für die Versuchssteuerung.

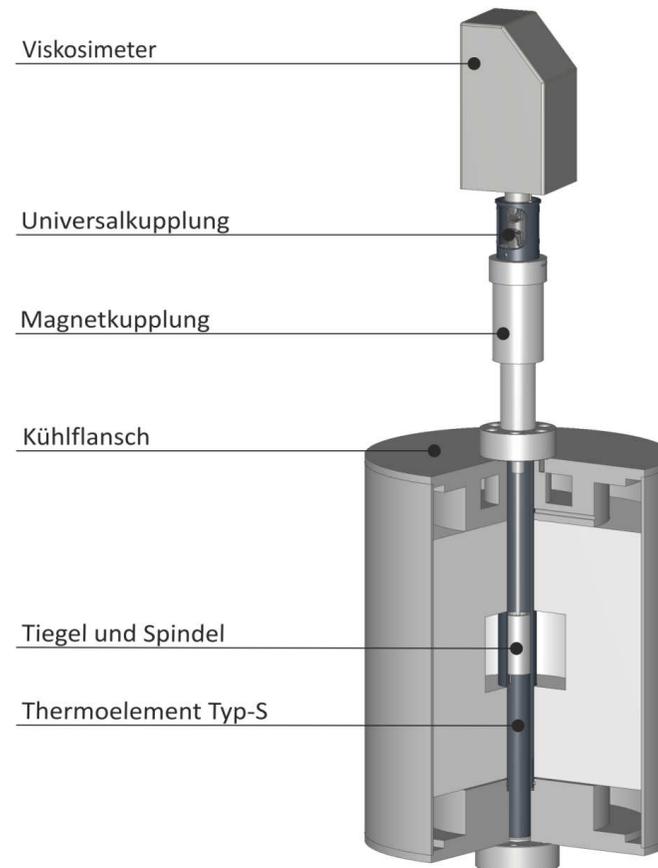


Abbildung 4.5: Aufbau des Hochtemperaturviskosimeters.

Der grundlegende Aufbau ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Hochtemperaturviskosimeter besteht aus einem handelsüblichen Rotationsviskosimeter, das über eine Magnetkupplung mit der Messspindel verbunden ist. Der entsprechende Tiegel, in dem sich die Schmelze befindet, ist im

Ofeninnenraum platziert. Dieser wird durch zwei Kühlflansche und ein Rohr aus hochdichtem Aluminiumoxid abgeschlossen.

Kern des experimentellen Aufbaus ist ein Viskosimeter des Typs RC1 (RheoTec, Dresden, Deutschland). Das Rotationsviskosimeter kann in zwei unterschiedlichen Weisen betrieben werden, zum einen kann eine feste Scherrate, zum anderen kann die Schubspannung vorgegeben werden. Das maximale Drehmoment beträgt $50 \text{ mN}\cdot\text{m}$ bei einer maximalen Drehzahl von 400 min^{-1} , die entsprechende Schergeschwindigkeit und Schubspannung ist abhängig von der jeweiligen Messgeometrie. Über eine Schnittstelle ist das Ansteuern und Auslesen des Viskosimeters möglich.

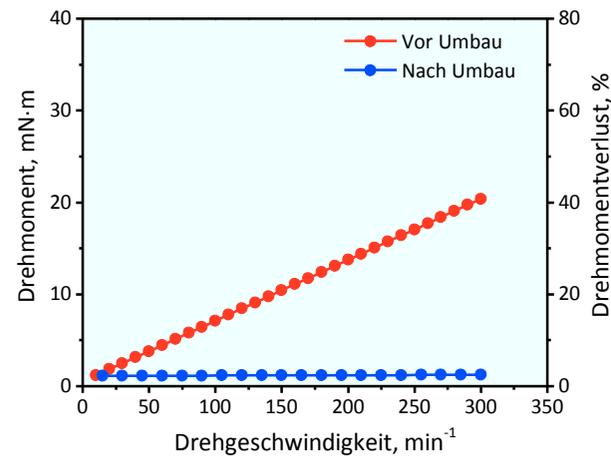


Abbildung 4.6: Leerlaufmoment vor und nach Umbau der Magnetkupplung.

Das Viskosimeter ist über ein Universalgelenk mit der Magnetkupplung verbunden. Die Magnetkupplung schließt den Ofenraum ab und ermöglicht die Messung unter definierter Versuchsatmosphäre. Jedoch weist die Magnetkupplung auch einen entscheidenden Nachteil auf. In der Kupplung sind vier vollkeramische Kugellager verbaut, die einen messbaren Widerstand gegen die Rotation erzeugen. Das von dem Viskosimeter bestimmte Drehmoment setzt sich damit aus dem Drehmoment für die Scherung der Flüssigkeit als auch der Rotation der Magnetkupplung zusammen. Es hat sich gezeigt, dass für die Rotation ein erhebliches Drehmoment aufgebracht werden muss, bei einer Drehgeschwindigkeit im Leerlauf von 300 min^{-1} wurde ein Drehmoment von $20 \text{ mN}\cdot\text{m}$ für die Rotation der Magnetkupplung aufgewendet, dies entspricht 40 % des maximalen Moments des Viskosimeters. Zusätzlich wurden erhebliche Schwankungen zwischen einzelnen Versuchen beobachtet. Bei der Bestimmung

von Fluiden mit einer geringen Viskosität zeigte dieses Verhalten einen Einfluss auf die Qualität der Messergebnisse. Die Magnetkupplung wurde daher umgebaut, zunächst wurde das Viskosimeter fest mit der Magnetkupplung verbunden, um stets die gleiche Position zu gewährleisten, dies verbessert die Reproduzierbarkeit der Messungen. Des Weiteren führte ein Edelstahlkörper zu einem magnetisch induzierten Bremsseffekt. Dieser wurde durch einen Kunststoffkörper ersetzt. Die Modifikationen hatten einen Effekt auf das Leerlaufmoment des Viskosimeters, wie in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Widerstand der Magnetkupplung konnte unabhängig von der Drehzahl auf weniger als 2 mN·m begrenzt werden. Messungen von Fluiden mit geringer Viskosität werden damit ermöglicht.

Um eine Oxidation des Molybdäns zu verhindern, musste das Dichtungskonzept überarbeitet werden. Insbesondere die thermische Ausdehnung des hochdichten Al_2O_3 -Ofenrohrs hat zu erheblichen Problemen geführt. Dieses dichtet den Innenraum gegenüber der umgebenden Atmosphäre ab. Durch zwei Dichtungsringe wird das System abgedichtet, einer befindet sich dabei in einer Nut des unteren Kühlflansches, der andere befindet sich im Flansch der Magnetkupplung. Auftretende Probleme durch thermische oder chemische Degradation der Dichtungsringe werden mit der neuen Anordnung auch bei langer Versuchsdauer vermieden. Das Keramikrohr ist in mittlerer Höhe von drei Heizelementen umgeben, bei diesen handelt es sich um MoSi_2 -Elemente (Kanthal, Schweden). Die Widerstandsheizelemente können unter Luft eine maximale Temperatur von 1850 °C erreichen. Auf Höhe der Heizelemente befindet sich der Probentiegel, welcher auf einem Keramikrohr innerhalb des Ofenrohrs positioniert ist. Zwei keramische Bolzen arretieren den Tiegel und verhindern dessen Rotation während der Messung.

Wie zuvor beschrieben, kann Molybdän nur unter inerte oder reduzierender Atmosphäre für Hochtemperaturanwendungen verwendet werden. Für die durchgeführten Versuche wurde ein Gasgemisch aus Argon mit 4 Vol.-% Wasserstoff in das Viskosimeter gespült, um die Bildung von Molybdänoxid zu verhindern. Das Gas wird unterhalb des Tiegels und über die Magnetkupplung in den Probenraum des Ofens gespült. Entgegen der Nutzung von Ar/H_2 kann bei einem Gasgemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid der Sauerstoffpartialdruck durch Veränderung der Zusammensetzung vorgegeben werden. Bei Nutzung einer Ar/H_2 -Mischungen ist dies nicht möglich, da der Wasseranteil im Probenraum unbekannt ist [161]. Jedoch konnte unter ähnlichen Versuchsbedingungen ein Sauerstoffpartialdruck von $\log(p(\text{O}_2)) = -12$ bar erreicht werden [162], dies ist ausreichend, um elementares Molybdän gegenüber

seinen Oxiden im Hochtemperaturbereich stabil zu halten. In den durchgeführten Experimenten konnte keine Oxidation des Molybdäns beobachtet werden.

4.1.3 Kalibrierung des Hochtemperaturviskosimeters und Validierung

Mit einem Rotationsviskosimeter sind absolute Messungen möglich. Dabei ist für konzentrische Messsysteme das Verhältnis des inneren Radius r_i des Tiegels zu dem äußeren Radius r_a der Spindel der kritische Parameter. Für Messgeometrien mit einem Verhältnis von r_i zu r_a größer als 0,97 [74] kann davon ausgegangen werden, dass das Fluid eine annähernd konstante radiale Scherung erfährt. Dies ermöglicht die Erfassung der rheologischen Eigenschaften gemäß dem Zwei-Platten-Modell, das in Kapitel 3.1 eingeführt wurde. Mit zunehmendem Abstand zwischen den Geometrien wird die Voraussetzung für diese Annahme ungünstiger, da die Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung einer Sekundärströmung, wie Fließinstabilität oder Turbulenz, zunimmt [73].

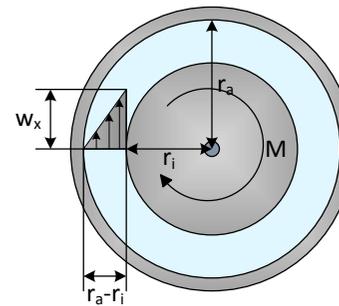


Abbildung 4.7: Schematisierte Methodik des Messverfahrens in einer konzentrischen Geometrie.

Mit dem inneren Radius r_i und dem äußeren Radius r_a als auch der Winkelgeschwindigkeit ω des rotierenden Messkörpers gilt exemplarisch für die Scherrate $\dot{\gamma}$ einer einfachen konzentrischen Messgeometrie, dargestellt in Abbildung 4.7:

$$\dot{\gamma} = \frac{r_a \cdot \omega}{r_a - r_i} \quad (4.1)$$

und für die Schubspannung σ gilt

$$\sigma = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot r_a^2 \cdot L} \quad (4.2)$$

Hierbei steht M für das gemessene Drehmoment und L ist die effektive eingetauchte Länge des gescherten Fluids. Die Länge wird dabei von auftretenden Endeffekten beeinflusst, der Einfluss kann durch eine geeignete Messgeometrie verringert werden. Die Viskosität kann entsprechend aus der Dimensionierung der Messgeometrie und den beiden Messparametern bestimmt werden:

$$\eta = \frac{M \cdot (r_a - r_i)}{2 \cdot \pi \cdot r_a^3 \cdot l \cdot \omega}, \quad (4.3)$$

Wird der Messspalt größer, ist nicht mehr von einem linearen Scherfeld innerhalb des Fluides während der Messung auszugehen, dies gilt ebenfalls für das verwendete Messsystem ($r_a/r_i = 0,48$). Bei Messungen mit einem weiten Messspalt muss daher eine Kalibrierung durchgeführt werden. Dafür wird die Gerätekonstante k durch Messung geeigneter Standards ermittelt, mit dieser kann unter Berücksichtigung der Drehzahl N und des gemessenen Drehmoments M die Viskosität bestimmt werden. Für die Viskosität gilt dann in Abhängigkeit von der gemessenen Drehzahl N und des Drehmoments M :

$$\eta = k \cdot \frac{M}{N}. \quad (4.4)$$

Bevor mit der Kalibrierung mit Hilfe geeigneter Standards bei hohen Temperaturen begonnen werden kann, ist ebenfalls eine Erfassung der tatsächlichen Proben temperatur notwendig. Eine falsche Temperaturerfassung gilt als eine der größten Fehlerquellen von Viskositätsmessungen [73] aufgrund des exponentiellen Einflusses der Temperatur auf die Viskosität. Zur Korrektur der gemessenen Temperatur wurde die Ofentemperatur in Abhängigkeit der Höhe mit einem Thermoelement gemessen und mit der eingestellten Ofentemperatur verglichen. Ein mit pulverförmigem Aluminiumoxid gefüllter Tiegel wurde anstatt eines mit Schlacke gefüllten Tiegels verwendet, um eine versuchsnahe Bedingung zu schaffen. Nach Änderung der Höhe wurde jeweils eine Wartezeit von 10 min zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts eingehalten. Der Probenraum wurde unterdessen mit $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ Ar/H}_2$ gespült.

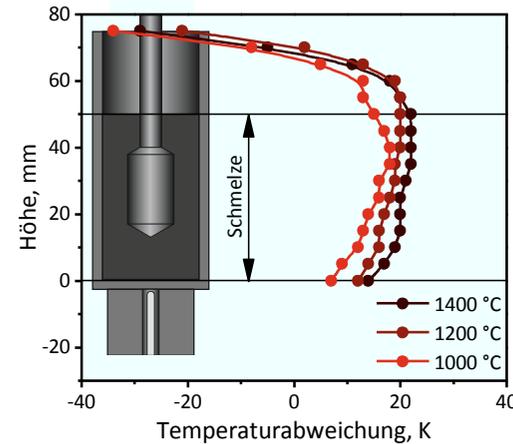


Abbildung 4.8: Temperaturabweichung des Probenthermoelements gegenüber der tatsächlichen Temperatur bei einer Solltemperatur von 1000 °C, 1200 °C und 1400 °C gemessen in Abhängigkeit der Höhe.

In Abbildung 4.8 ist die Abweichung der Probentemperatur von der Solltemperatur dargestellt. Die Abweichung wird in Abhängigkeit der Höhe, ausgehend von dem Boden des Tiegels, aufgetragen. Es wurden Messungen bei einer Solltemperatur zwischen 1000 °C und 1400 °C durchgeführt. Es zeigt sich, dass sich die Probe in einem homogenen Temperaturbereich befindet. Die Probentemperatur weicht dabei maximal 22 K von der Solltemperatur ab, dies entspricht einer relativen Abweichung von 1,7 %. Die vorgegebene Versuchstemperatur wurde entsprechend dieser Ergebnisse korrigiert. Es wurde ebenfalls der Einfluss des Gasvolumenstroms auf die Temperaturabweichung untersucht, jedoch ist kein Einfluss bei einem Volumenstrom zwischen 0 und 200 ml·min⁻¹ auf die Probentemperatur festzustellen.

Die Kalibrierung zur Ermittlung der Gerätekonstante k erfolgt durch Messung von Flüssigkeiten mit tabellierter Viskosität, meist in Abhängigkeit der Temperatur. Der experimentelle Aufbau wurde mit dem Standardglas G1 (PTB, Braunschweig, Deutschland) kalibriert. Dieses Kalk-Soda-Glas ist im Temperaturbereich von 525 °C bis 1400 °C zertifiziert und tabelliert [163]. Für die Kalibrierung wurde das Glas in einem Temperaturbereich von 1000 °C bis 1400 °C mit dem Rotationsviskosimeter gemessen, ausgehend von der höchsten Temperatur wurde die Probe jeweils um 50 K abgekühlt. In Abhängigkeit der Drehzahl wurde das zur Rotation in der Schmelze nötige Drehmoment bestimmt. Um einen möglichst hohen Bereich der Drehzahl zu nutzen, wurde zunächst die maximal zulässige Drehzahl bestimmt. Dieser Bereich wurde in gleich große Intervalle aufgeteilt,

sodass 20 Messpunkte in Abhängigkeit der Drehzahl bestimmt werden. In jedem dieser Messpunkte wird das Drehmoment bei konstanter Drehzahl alle 4 s bestimmt, bis 20 Messpunkte ermittelt wurden. In jedem Messpunkt wurde von dem ermittelten Drehmoment das Leerlaufmoment der Magnetkupplung subtrahiert. Da das Standardglas G1 im gesamten Temperaturbereich idealviskos ist [163], wird kein Einfluss der Scherrate auf die Viskosität erwartet.

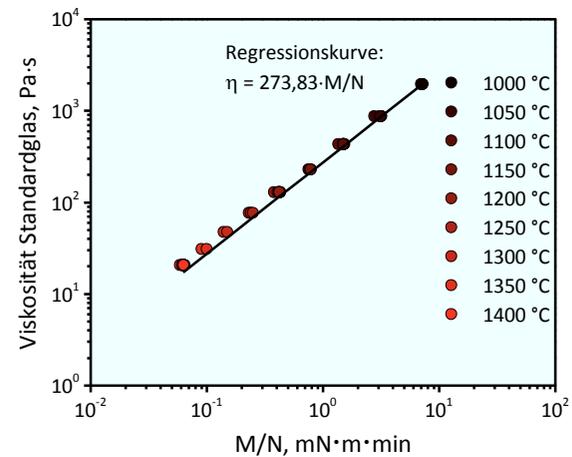


Abbildung 4.9: Verlauf der Gerätekonstante für das verwendete Messsystem.

Entsprechend Gleichung (4.4) wird der Quotient aus Drehmoment zur Drehzahl gebildet und für jede Drehzahl eines Temperaturschritts der Mittelwert gebildet. Die Auftragung des gemittelten Quotienten gegen die Viskosität des Standardglases ergibt die Kennlinie für die Messgeometrie, diese ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Ein geeigneter Sensor zeichnet sich durch eine näherungsweise lineare Kennlinie aus. Eine Regression durch eine entsprechende Geradenfunktion ermöglicht die Bestimmung der Gerätekonstante k .

Die Kalibrierung wurde anschließend durch die Messung von zwei Standardgläsern validiert. Dafür wurden die Standardgläser G3 (PTB, Deutschland) und DGG1 (HVG, Deutschland) verwendet. Das Glas DGG1 ($\eta_{1200^\circ\text{C}} = 1423,9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) ist hochviskos als das Standardglas G3 ($\eta_{1200^\circ\text{C}} = 93,2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), dadurch soll die Unabhängigkeit der ermittelten Gerätekonstante von der Viskosität überprüft werden. Entsprechend dem Messablauf der Kalibrierung wurde die Viskosität beider Gläser bestimmt.

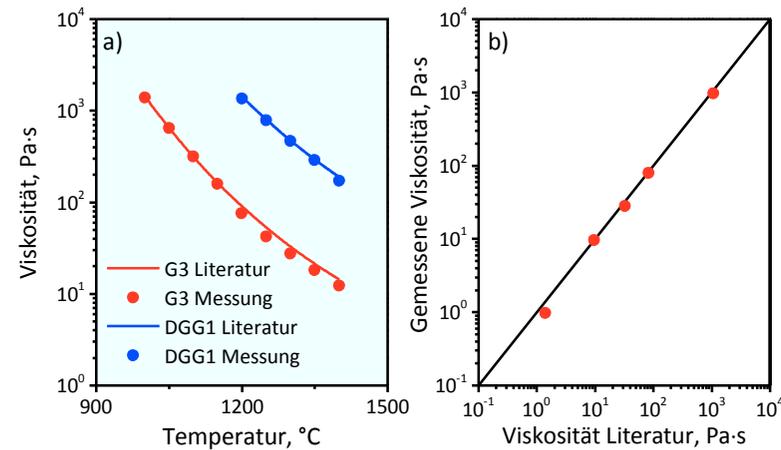


Abbildung 4.10: a) Validierung mit Standardgläsern und b) Silikonölen.

Die Ergebnisse werden in Abbildung 4.10 a) mit der tabellierten Viskosität der Standardgläser verglichen, die maximale Abweichung beträgt dabei weniger als 10 %. Um die Kalibrierung mit weiteren Messungen zu validieren, wurden Messungen von Ölen unterschiedlicher Viskosität mit dem experimentellen Aufbau bei Raumtemperatur durchgeführt. Die fünf genutzten Silikonöle (Wacker, Deutschland) weisen eine Viskosität zwischen 0,97 und 970 Pa·s auf und befinden sich im Messbereich der erwarteten Viskosität der Schlacken. Durch die Messungen wurde eine Abweichung bei dem Öl geringer Viskosität ersichtlich, dargestellt in Abbildung 4.10 b). Diese Abweichung ist mit dem Einfluss der Magnetkupplung auf die Messung zu erklären. Durch das geringe Messsignal haben leichte Variationen des Widerstandsmoments der Magnetkupplung einen großen Einfluss auf die ermittelte Viskosität. Insbesondere für dünnflüssige Systeme ($\eta < 1$ Pa·s) sind daher Messungen mit dem experimentellen Aufbau nur eingeschränkt möglich.

4.1.4 Durchführung der Messungen

Die Brennstoffschlacken wurden vor jedem Versuch in gleicher Weise präpariert. Die Brennstoffe wurden vor dem Versuch bei 815 °C in einem Veraschungssofen für 12 h ausgelagert. Die Asche wird dann in einem Molybdäntiegel für die Viskositätsmessung aufgeschmolzen, dies geschieht aufgrund der geringen Schüttdichte der Asche stufenweise bis ein Probenvolumen von ca. 25 cm³ erreicht ist. Aufgrund von Gasbildung in der Schlacke wurde ebenfalls die Schlackenmasse nach jedem Aufschmelzschritt überprüft. Das Aufschmelzen wurde bei einem

Gewicht der Schlacke von maximal 65 g beendet. Das Aufschmelzen geschieht bei Temperaturen oberhalb der Fließtemperatur der Asche.

Für die Messung werden zwei unterschiedliche Messmethoden verwendet. Um eine erste Abschätzung der Viskosität als auch des Fließverhaltens zu erhalten, wird die Schlacke zunächst bei stufenweiser Abkühlung untersucht, bei der zweiten Methoden wird die Viskosität isotherm ermittelt. Für beide Methoden wurde eine Versuchssteuerung entwickelt. Mit der Steuerung wird der Versuch automatisiert, das gilt sowohl für den Versuchsablauf als auch die Datenerfassung.

Bei der stufenweisen Abkühlung wird der Versuch bei einer Temperatur über der Fließtemperatur der Brennstoffasche begonnen. In jedem Temperaturschritt wird sowohl die Viskosität $\eta(T)$ als auch das eigentliche Fließverhalten $\eta(\dot{\gamma})$ bestimmt. Dafür ist eine scherratenvariable Messung nötig, da nur unter dem Einfluss der Scherrate zwischen newtonschem und nichtnewtonschem Fließverhalten unterschieden werden kann. Bei Erreichen eines Temperaturschritts wird eine Wartezeit zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts eingehalten, dabei wird die Schlacke zum Homogenisieren durch die Spindel gerührt. Nach der Wartezeit wird zunächst in jedem Temperaturschritt eine maximale Drehzahl bestimmt, bei der 80 % (40 mN·m) des maximalen Drehmoments des Viskosimeters erreicht werden. Durch die Bestimmung des zulässigen Messbereichs wird die Genauigkeit der Messung erhöht. Die ermittelte Drehzahl wird anschließend in Messbereiche aufgeteilt. Die eigentliche Messung beginnt dann jeweils mit der kleinsten Drehzahl und wird stufenweise erhöht. Bei jeder Drehzahl wird das Drehmoment ermittelt, das zur Rotation der Spindel im Fluid nötig ist und anschließend durch die Steuerung gespeichert. Bei der Auswertung der Viskositätsdaten wird zunächst der Mittelwert der gemessenen Drehmomente für jede Drehzahl gebildet und dann anhand der Gerätekonstante in die Viskosität umgerechnet.

Die Bestimmung der Viskosität bei stufenweiser Abkühlung der Probe ist eine weit verbreitete Methode. Für die Messung des Fließverhaltens von kristallinen Teilschmelzen jedoch nur bedingt geeignet. Durch die Kinetik der Kristallisation durchgeht die Viskosität der Schlacke eine zeit- und temperaturabhängige Entwicklung [60]. In dieser Arbeit werden daher isotherme Viskositätsmessungen an der Schmelze durchgeführt. Isotherme Versuche bieten den Vorteil, die Viskosität bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit der Zeit zu messen, sodass sowohl der Einfluss der Temperatur als auch der Zeit beobachtet werden kann.

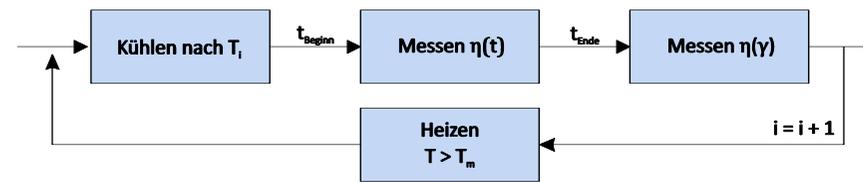


Abbildung 4.11: Ablauf der isothermen Messmethode.

Die isotherme Messprozedur dargestellt in Abbildung 4.11 wird ebenfalls über eine Steuerung automatisiert. Die Probe wird zunächst auf eine Temperatur oberhalb des Fließpunkts der Asche aufgeheizt und anschließend dort für einen definierten Zeitraum gehalten, um die Probe zu homogenisieren und mögliche kristalline Phasen vollständig aufzuschmelzen. Nachdem die Haltezeit abgelaufen ist, wird die Probe mit konstanter Kühlrate ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) zum nächsten Temperaturschritt abgekühlt. Die Temperatur wird hier für einen Zeitraum zwischen 120 und 360 min bei konstanter Scherrate gehalten. Eine Anpassung der Drehzahl ist nur bei Überschreiten eines Grenzwertes des gemessenen Drehmoments nötig. Wird dieser Grenzwert erreicht, reduziert die Steuerung die Drehzahl. Für die Versuche wurde eine Drehzahl von 10 min^{-1} verwendet, diese wurde stufenweise auf 5, 4, 3, 2 und 1 min^{-1} reduziert. Für die isothermen Messungen wurden vergleichsweise geringe Drehzahlen verwendet, da aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit der Schlackeschicht in einem Flugstromvergaster ebenfalls eine geringe Scherrate zu erwarten ist und so der Einfluss der Scherrate auf die Kristallisation reduziert werden kann [164]. Wird das Ende der Messdauer t_{Ende} erreicht, wird das Fließverhalten der Schmelze untersucht, dafür wird eine Viskositätsmessung in Abhängigkeit der Scherrate an die isotherme Messung angeschlossen.

4.2 Erhitzungsmikroskopie

Das Schmelzverhalten der Asche ist ein limitierender Faktor in der thermischen Nutzung von Brennstoffen. Zur Ermittlung des Schmelzverhaltens von Aschen wird in der Industrie und Wissenschaft weitverbreitet der sogenannte „Ash Fusion Test“ (AFT) genutzt. Es handelt sich dabei um ein optisches Verfahren bei dem die Formänderung einer Ascheprobe während des Aufheizens in einem Erhitzungsmikroskop beobachtet wird [165, 166]. Die exakte Durchführung und die Ausgangsgeometrie der Probe können sich nach dem jeweiligen Normstandard unterscheiden.

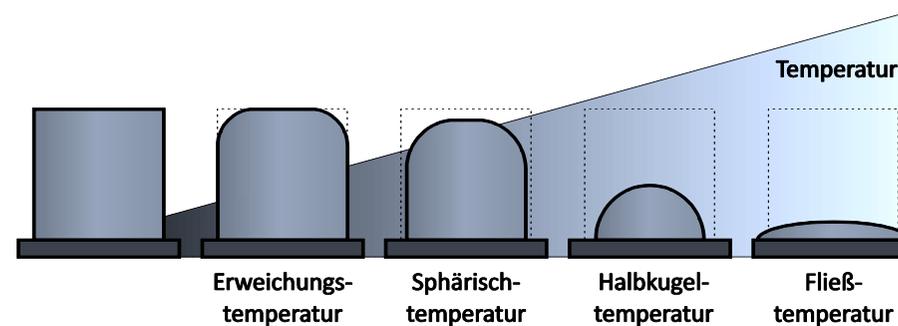


Abbildung 4.12: Charakteristische Temperaturen des Ascheschmelzverhaltens.

Die Asche wird für den Versuch zu einer Pyramide, einem Zylinder oder einem Kegel gepresst. Während die Probe aufgeheizt wird, ändert sich die Geometrie der Probe. Dabei werden vier charakteristische Temperaturen unterschieden, welche in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt werden [3, 41]:

- Erweichungstemperatur: Die Kanten der Probe runden sich ab, dieser Punkt wird durch Sintern der Asche geprägt.
- Sphärischtemperatur: Temperatur, bei der der Probekörper eine kugelähnliche Form hat und der Probekörper so hoch ist wie seine Grundlinie.
- Halbkugeltemperatur: Temperatur, bei der der Probekörper angenähert die Form einer Halbkugel hat und der geschmolzene Probekörper halb so hoch ist wie seine Grundlinie. Hochviskoses Fließen der Schlacke wird erwartet.
- Fließtemperatur: Temperatur, bei der der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte, auseinander geflossen ist.

Der Temperaturbereich zwischen Halbkugel- und Erweichungstemperatur wird als Erweichungsbereich bezeichnet, hingegen befindet sich der Schmelzbereich

zwischen Fließ- und Halbkugeltemperatur. Auch wenn der AFT als Standardmethode für die Charakterisierung des Schmelzverhaltens gilt, kann das Schmelzverhalten oftmals nur unzureichend beschrieben werden. Zwei Aschen mit ähnlichen charakteristischen Schmelztemperaturen können grundverschiedenes Aufschmelzverhalten zeigen. Der Versuch basiert auf Beobachtung der Probe, aufgrund subjektiver Einschätzung können Abweichungen bei der Bestimmung der charakteristischen Temperaturen entstehen. Zusätzlich sind die Versuche meist nur bedingt reproduzierbar [167]. Es werden daher eine Reihe alternativer Methoden zur Charakterisierung des Schmelzverhalten genutzt, beispielsweise durch die Bestimmung des elektrischen Widerstands der Schlacke während des Aufschmelzens [165]. In dieser Arbeit wird ebenfalls davon abgesehen, eine standardisierte Methode zu verwenden. Während sich die experimentelle Durchführung an DIN 51730 [41] orientiert, wird für die Auswertung eine modifizierter Methode verwendet.

4.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Für die experimentelle Erfassung wird ein photographisches Aufnahmeverfahren verwendet, bei dem der Schmelzverlauf durch Aufnahme von Bildern des Probekörpers bei bestimmten Temperaturen erhalten wird. Das genutzte Erhitzungsmikroskop setzt sich dabei aus einem elektrischen Hochtemperaturofen mit angeschlossener Gasregelanlage, sowie für die digitale Bilderfassung eine CCD-Kamera (engl.: charge-coupled device) zusammen. Über entsprechende Schnittstellen ist ein Mess- und Steuercomputer mit dem experimentellen Aufbau verbunden.

Mit dem Hochtemperaturofen können maximal 1500 °C Proben temperatur erreicht werden. Das ringförmige Heizelement beheizt ein horizontales hochdichtes Aluminiumoxidrohr, dargestellt in Abbildung 4.13. Dieses umschließt den Probenraum. Das Rohr wird beidseitig durch gekühlte Flansche abgeschlossen. In den Flanschen befinden sich Sichtgläser aus Quarz und einseitig eine Durchführung zur Erfassung der Proben temperatur mittels eines ummantelten Thermoelements Typ-S, sowie die entsprechenden Gasanschlüsse. Neben dem Ofen ist die optische Einrichtung die wichtigste Komponente des Erhitzungsmikroskops. Diese setzt sich aus einer CCD-Kamera, einem optischen Filter sowie einer Lichtquelle zusammen. Die verwendete Kamera ermöglicht die Aufnahme von Graustufenbildern. Der optische Filter schützt die Kamera vor Infrarotstrahlung, darüber hinaus sind durch die Verwendung des Filters konturscharfe Aufnahmen des Probekörpers auch bei hohen Temperaturen möglich. Die Lichtquelle wird insbesondere für Messungen unterhalb 800 °C

benötigt, hier reicht die durch die Wärme bedingte Eigenstrahlung der Probe noch nicht aus, sodass eine zusätzliche Hintergrundbeleuchtung nötig ist.

Eine geringe Menge von 0,1 bis 0,2 g der Asche wird in einem entsprechenden Presswerkzeug in eine zylindrische Form gebracht. Der Zylinder misst dabei 5 mm im Durchmesser und in der Regel 4-6 mm in der Höhe. Die zylinderförmige Probe wird auf einem Objektträger platziert. Während für oxidierende und inerte Atmosphäre ein Platinblech als Unterlage für die Probe genutzt werden soll, wird für Untersuchungen in reduzierender Atmosphäre eine keramische Unterlage aus Aluminiumoxid empfohlen [168]. Reaktionen des Aluminiumoxids mit der Schlacke sind aufgrund der vergleichbar kurzen Kontaktzeit zwischen der flüssigen Schlacke und dem Aluminiumoxid vernachlässigbar.

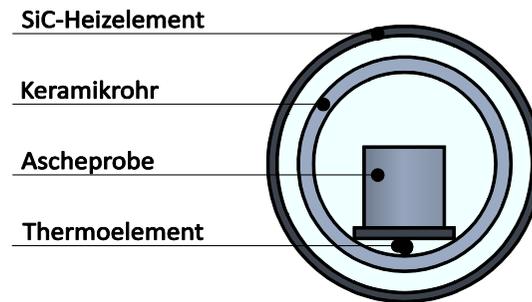


Abbildung 4.13: Schematisierter Querschnitt durch den Ofenraum des Erhitzungs- mikroskops.

Der Objektträger wird dann gemeinsam mit der Probe in der Mitte des Ofenrohres platziert und dort horizontal ausgerichtet. Die Temperatur der Probe wird durch ein Thermoelement unterhalb der Probe gemessen. Zur Kalibrierung der Temperatur wurde die Dichteänderung von Gold beim Phasenübergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand beobachtet. Die Abweichung von der Referenz betrug dabei 8 K, die Proben temperatur wurde entsprechend korrigiert. Die Probe wird zunächst mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $700 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizt, dann wird die Heizrate auf $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ reduziert und bei einer Temperatur von maximal $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ beendet. Während des Aufheizens wird alle 1 K ein Bild der Probe erzeugt, sodass 5 Bilder pro Minute aufgenommen werden.

4.2.2 Auswertung der Messungen

Ein MatLab-Programm (MATLAB 2008a, The MathWorks, USA) wurde für die Auswertung der Bilder aus dem Aufschmelzversuch entwickelt, dadurch wird die subjektive Einzelbilddauswertung automatisiert. Das Programm besteht aus drei grundsätzlichen Schritten, die schematischen in Abbildung 4.14 dargestellt sind. Zunächst werden die Graustufenbilder, die in jedem Temperaturschritt durch die CCD-Kamera erfasst wurden, digitalisiert und in eine Matrize der Form $m \times n$ umgeformt. m und n entsprechen der Länge und Höhe des Bildes in Pixeln. Die Graustufeninformationen werden anschließend in binäre Informationen umgewandelt. Der Grenzwert, über den jeder Pixel entweder weiß oder schwarz zugeordnet wird, wird durch den Benutzer festgelegt. Dadurch sind Anpassungen an die Lichtverhältnisse möglich.

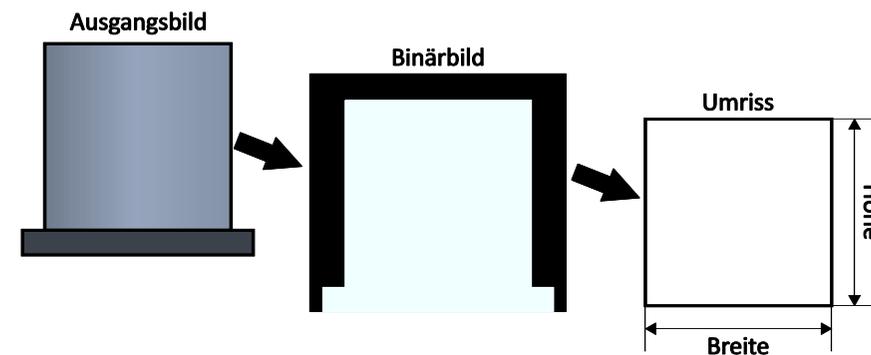


Abbildung 4.14: Auswertungsschema der mAFT Bilder.

In einem weiteren Schritt wird der Umriss jedes Schwarzweißbildes ermittelt. Die maximale Länge und maximale Höhe des Umrisses wird anschließend bestimmt. Beide Größen sind entsprechend der Definition des AFT charakteristische Größen, die für die Bestimmung der Sphärischtemperatur, der Halbkugeltemperatur und der Fließtemperatur genutzt werden. Des Weiteren wird durch die automatisierte Auswertung jeder Temperaturschritt analysiert, sodass nicht nur charakteristische Temperaturen sondern Temperaturbereiche ermittelt werden können. Neben der Höhe und Länge wird als weitere Größe das Verhältnis beider Längen ermittelt. Alle Größen werden anschließend in Abhängigkeit der Temperatur ausgegeben.

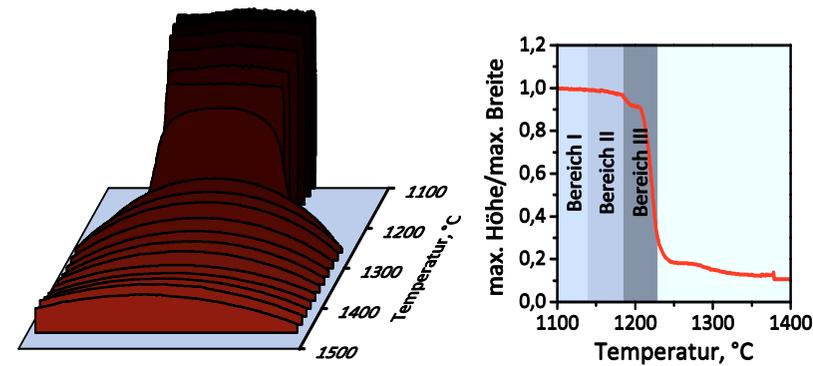


Abbildung 4.15: Veränderung des Umriss einer Ascheprobe mit zunehmender Temperatur und die entsprechende Auswertung.

In Abbildung 4.15 ist der Umriss der Ascheprobe mit zunehmender Temperatur abgebildet, zwischen den Umrissen liegt je eine Temperaturdifferenz von 20 K. Eine temperaturbedingte Veränderung ist deutlich zu erkennen. Ab einer Temperatur von 1250 °C ist die Form des ursprünglichen Umrisses nicht mehr zu erkennen. Es sind drei charakteristische Bereiche zu identifizieren, die wie folgt zusammengefasst werden können [27]:

- Bereich 1: In diesem Bereich ist kein Einfluss der Temperatur auf die Brennstoffasche zu erkennen, der Quotient von Höhe zu Breite ist daher unverändert konstant. Dieser Bereich definiert die minimale Temperatur, die für einen thermischen Einfluss erreicht werden muss.
- Bereich 2: Die Reduktion des Quotienten der Höhe zur Breite ist durch Schrumpfen und Verdichtung der Probe zu erklären. Dieser Bereich wird somit durch das Sintern der Probe hervorgerufen, bedingt durch die Zunahme der Partikelgröße [169] und durch die Ausbildung von umfangreichen Verbindungen zwischen einzelnen Partikeln wird diese Verdichtung hervorgerufen [170]. Aus einzelnen, lose nebeneinander liegenden Partikeln bildet sich eine zunehmend verdichtete kompakte Masse.
- Bereich 3: Dieser Bereich wird durch das exzessive Schmelzen der Probe ausgelöst. Die Abnahme der Höhe deutet auf die zunehmende Instabilität der zylindrischen Probenstruktur hin, hervorgerufen durch eine zunehmende Fluidität. Dieser Bereich befindet sich im Übergangsbereich zwischen Feststoff und Schmelze, einen definierten Übergang vom Feststoff zur Schmelze gibt es nicht, auch wenn dies durch die Definition der Fließtemperatur suggeriert wird.

4.3 Grundlage und Theorie der Thermoanalytik

Die Thermoanalytik ist eine Untersuchungsmethode zur Messung von physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Stoffes. Für die Untersuchung werden insbesondere die Differenzthermoanalyse (engl. Differential thermal analysis, DTA) und das dynamische Differenzkalorimeter (engl. Differential scanning calorimetry, DSC) verwendet. Das DSC ist wie die DTA eine verbreitete Methode und findet Anwendung bei der Bestimmung thermodynamischer Daten von Reinstoffen oder Gemischen. Beide Methoden können als Kalorimeter verstanden werden. Mit den Methoden werden Wärmeumsätze physikalischer Umwandlungen und chemischer Reaktionen bestimmt.

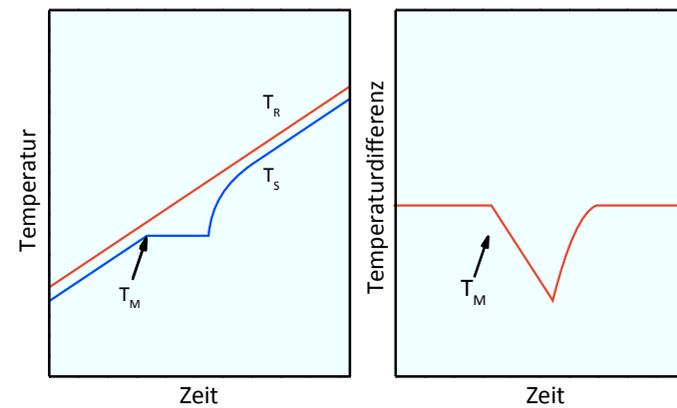


Abbildung 4.16: a) Temperaturverlauf der Probe und Referenz, in b) ist die entsprechende Temperaturdifferenz dargestellt.

Da die Wärmemenge Q nicht direkt gemessen werden kann, wird die Änderung der Wärmemenge ΔQ durch die Änderung der Temperatur ΔT bestimmt, dargestellt in Abbildung 4.16. Dieser Zusammenhang wird wie folgt beschrieben:

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T, \quad (4.5)$$

m beschreibt hierbei die Masse der Probe und c die spezifische Wärmekapazität. Die spezifische Wärmekapazität ist durch die Gleichung definiert als Wärmemenge Q , die für eine Temperaturänderung ΔT einer Substanz mit der Masse m aufgebracht werden muss. Die Änderung der Wärmemenge wird durch die Temperaturdifferenz zweier Körper hervorgerufen. In einem Kalorimeter wird diese Temperaturdifferenz gemessen, um die ausgetauschte Wärmemenge zu bestimmen. Die ausgetauschte Wärmemenge wird auch als Wärmestrom

bezeichnet und als Ableitung der Wärme mit Bezug auf die Zeit beschrieben, $\dot{Q} = dQ/dt$.

4.3.1 Differenzthermoanalyse

Bei der DTA wird die Probe als auch eine Referenz gemeinsam in einem Ofen aufgeheizt. Die Probe befindet sich dabei in einem Tiegel, als Referenz wird meist ein leerer Tiegel verwendet. Durch Thermoelemente wird die Temperatur unterhalb des Proben- als auch des Referenztiegels gemessen, entsprechend wird die Referenztemperatur T_R und die Probentemperatur T_S bestimmt. Der Aufbau ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Das Ausgangssignal der DTA wird als elektrische Spannung ausgegeben und entspricht der Temperaturdifferenz $\Delta T = T_S - T_R$.

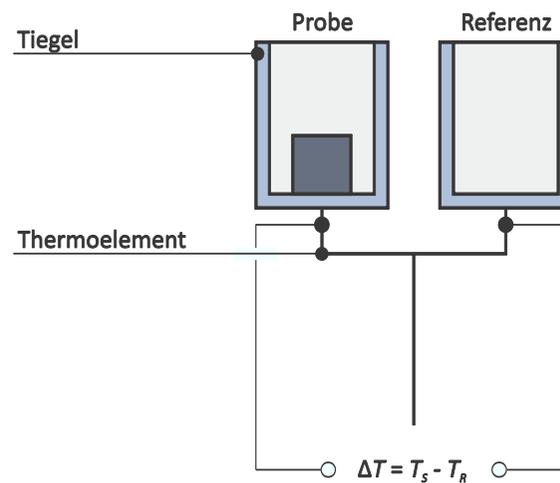


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus einer DTA.

In dieser Arbeit wurde eine DTA des Typs STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Deutschland) verwendet. Mit diesem Gerät sind Messungen zwischen Raumtemperatur bis 1650 °C möglich. Experimentelle Untersuchungen können in inerter, oxidierender oder reduzierender Atmosphäre durchgeführt werden. Die gemessene Temperatur wurde durch die Messung von Gold ($T_m = 1064$ °C) und Nickel ($T_m = 1455$ °C) validiert. Der jeweilige Schmelzpunkt war in Übereinstimmung mit der Literatur, die durchschnittliche Abweichung betrug ± 6 K. Die Abweichung wurde bei der Auswertung der Experimente berücksichtigt. Für die Untersuchung der Brennstoffaschen wurde eine geringe Menge von 0,1 g bis 0,2 g in einen Aluminiumoxid-Tiegel gefüllt, als Referenz wurde dementsprechend ein leerer Tiegel verwendet.

4.3.2 Dynamische Differenzkalorimeter

Bei der DTA werden Reaktionen oder Umwandlungen aufgrund von Temperaturdifferenzen zwischen der Probe und einem Referenzmaterial registriert. Diese Temperaturdifferenzen führen zu Wärmeströmungen, deren Verlauf einen erheblichen Einfluss auf die DTA-Kurve hat. Bei der DSC werden Probe und Referenzmaterial durch die Zufuhr von Wärme individuell auf gleicher Temperatur gehalten. Der dafür erforderliche Wärmestrom \dot{Q} wird in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Daher eignet sich diese Methode besonders für die quantitative Erfassung der exothermen oder endothermen Enthalpie einer Reaktion und auch der Wärmekapazität [171].

Ein DSC 404C Pegasus (Netzsch, Deutschland) wurde zur Bestimmung der Wärmekapazität verwendet, ein Pt-Rh-Ofen ermöglicht Messungen bei Temperaturen bis zu 1600 °C. Der Probenhalter hat ein spezifisches Design für präzise Messungen der Wärmekapazität. Die Wärmekapazität wurde durch kontinuierliche Messungen bestimmt, es basiert auf der kontinuierlichen Erfassung der Temperatur unter Heizraten zwischen 10 K·min⁻¹ und 20 K·min⁻¹. Eine Messung besteht aus drei Teilmessungen unter gleichen Bedingungen: die Messung eines leeren Tiegels zur Bestimmung der Basislinien (DSC_b), die Referenzmessung mit einer Saphirscheibe (DSC_r) und abschließend der Messung der Probe (DSC_s). Jede Messung wurde wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Die Wärmekapazität wurde dann entsprechend der folgenden Gleichung bestimmt:

$$c_{p(s)} = \frac{n_r}{n_s} \cdot \frac{DSC_s - DSC_b}{DSC_r - DSC_b} \cdot c_{p(r)}. \quad (4.6)$$

Hierbei stehen n_r und n_s für die Stoffmenge der Referenz als auch der Probe. Die Wärmekapazität der Referenz $c_{p(r)}$ wurde der Literatur entnommen [172]. Als Probenmasse wurden jeweils 50 mg verwendet. Eine Heizrate von 15 K·min⁻¹ wurde gewählt. Die Temperaturerfassung des DSC wurde wiederum mit Gold und Nickel validiert. Die durchschnittliche Temperaturabweichung betrug ±2 K.

4.4 Analytische Methoden

Die Morphologie ausgeschiedener kristalliner Phasen wird das Fließverhalten maßgeblich beeinflussen, so wurde bereits darauf hingewiesen, dass die maximale Packungsdichte eine Funktion der Partikelform ist. Des Weiteren führt die stöchiometrische Zusammensetzung zu einer Beeinflussung der Viskosität der kontinuierlichen Phase. Daher wurden die Proben nach den Viskositätsmessungen hinsichtlich der Phasenzusammensetzung untersucht.

4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Bildgebung und zur qualitativen als auch quantitativen Analyse wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Das Verfahren ermöglicht es, die Oberflächenbeschaffenheit einer Probe hinsichtlich ihrer Struktur zu untersuchen, als Informationsquellen werden Sekundär- und Rückstreuelektronen verwendet die durch Wechselwirkungen der Elektronen mit der Oberfläche erzeugt werden.

Durch den Beschuss einer Probenoberfläche mit Primärelektronen streut ein Teil dieser Elektronen zurück. Das aufgenommene Streubild enthält Informationen über die Zusammensetzung als auch die Topografie der Probe. Die Intensität der Rückstreuung hängt von der mittleren Ordnungszahl des Streumaterials ab. Dabei führt eine höhere Ordnungszahl zu einer höheren Rückstreuintensität. Durch den Bildkontrast können somit Rückschlüsse auf chemische Bindungen und die Verteilung von Elementen gezogen werden.

Darüber hinaus ermöglicht die Analyse der freigesetzten Röntgenstrahlung qualitative und quantitative Aussagen über die elementare Zusammensetzung einer Probe.

4.4.2 Probennahme und Auswertung

Um die Morphologie der Probe zu untersuchen, wurde die Schmelze nach der letzten Viskositätsmessung abgekühlt. Die Spindel des Messsystems wurde in der Probe belassen, um die Orientierung der kristallinen Phase nicht zu beeinflussen.

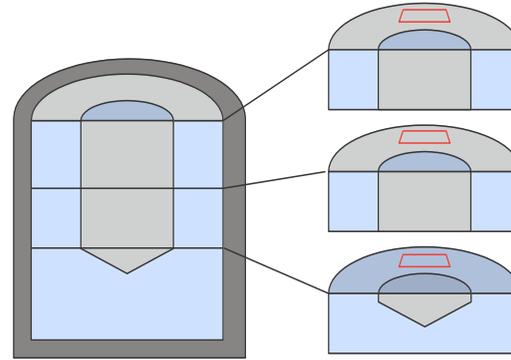


Abbildung 4.18: Probenposition.

Die Probe wurde zunächst in axialer Richtung halbiert, anschließend wurde die Probe wiederum in drei gleichgroße Proben getrennt. Nach dem Trennen wurde die Probe für die REM-Untersuchungen präpariert. Dafür wurde diese in Epoxidharz eingegossen. Die eingegossene Probe wurde anschließend geschliffen und poliert. Die Probe wurde hinsichtlich der Partikelform und des Flächenanteils untersucht.

Für die Analyse der Bilder der abgeschreckten Probe wurde die kommerzielle Software *analySIS pro* (Olympus K.K., Japan) verwendet. Die Phasen wurden dafür zunächst anhand des Kontrasts der REM-Aufnahmen kategorisiert. Jede Phase wurde dann hinsichtlich ihres Flächenanteils untersucht. Die Sphärizität und die Größe der Partikel der kristallinen Phase wurde ebenfalls analysiert. Bei dieser Analyse wurden Randpartikel nicht berücksichtigt. Durch Bildrauschen ist eine strikte Trennung der Phasen nicht immer eindeutig, sodass für jede Auswertung ein individueller Schwellwert für die Partikelgröße definiert werden musste. Bei Schmelzen mit einem hohen Anteil der dispergierten Phase konnten aufgrund von Berührungen der Partikel keine klare Abgrenzung zwischen den Partikeln erreicht werden, sodass ebenfalls ein Schwellwert für die maximale Größe der Partikel eingeführt werden musste.

4.5 Untersuchte Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 14 Schlacken von Brennstoffaschen experimentell untersucht. Die Brennstoffe wurden aufgrund ihres potentiellen Einsatzes hinsichtlich der Flugstromvergasung ausgewählt. Es handelt sich dabei um Brennstoffe der Forschungsprojekte HotVeGas (Hochtemperaturvergasung und –gasreinigungsprozesse) sowie HVIGasTech (Helmholtz Virtuelles Institut für Vergasungstechnologie). Die Projekte zielen dabei auf die numerische Simulation von Flugstromvergasern. Im Fokus von HotVeGas steht die Vergasung von Kohle, hingegen wird in HVIGasTech die Vergasung nachwachsender Rohstoffe forciert.

Es wurden daher sowohl fossile als auch biogene Brennstoffe in dieser Arbeit hinsichtlich ihres Fließverhaltens untersucht. Bei den fossilen Brennstoffen handelt es sich um fünf deutsche Steinkohlen (ST-D-1 bis ST-D-5), zusätzlich wurde eine deutsche Braunkohle (BK-D-1), sowie zwei südafrikanische Steinkohlen (ST-ZAF-1 und ST-ZAF-2) untersucht. Die nachwachsenden Rohstoffe sind Stroh von Weizen und Triticale (Weizenstroh und Triticalestroh). Darüber hinaus wurden drei Schlacken aus der BioLiq-Pilotanlage des Karlsruher Institut für Technologie (BioLiq-1, BioLiq-2 und BioLiq-3) untersucht. Es ist ebenfalls ein hydrothermal karbonisiertes Stroh untersucht worden (HTC).

Die Laborproben resultieren aus der Veraschung des Brennstoffs unter Laborbedingungen gemäß DIN 51719 [173]. Dafür wurden die Brennstoffe in einem Veraschungsofen in Luft bei 815 °C für 12 h ausgelagert um die Asche zu gewinnen. In Tabelle 4.1 sind die fossilen und biogenen Brennstoffe aufgeführt. Die Zusammensetzung der Aschen wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) im ZEA-3 des Forschungszentrum Jülichs untersucht. Die Probe wurde dafür in einem Lithiumboratgemisch aufgeschlossen und anschließend mit Salzsäure gelöst. Der zugehörige relative Analysefehler liegt je nach Gehalt zwischen 3 % und 20 %. Die Oxide werden in ihrer höchsten Oxidationsstufe angegeben. Der Massenanteil wurde auf 100 % normiert.

Tabelle 4.1: Normierte Zusammensetzung der untersuchten Brennstoffaschen (Gew.-%).

Brennstoff	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	TiO ₂
Fossile										
ST-D-1	59,79	4,29	21,1	2,2	4,72	5,5	< 1	< 1	1,37	1,03
ST-D-2	55,72	10,33	16,27	1,91	8,18	4,97	< 1	< 1	1,8	< 1
ST-D-3	58,03	5,9	21,44	2,92	4,69	4,38	< 1	< 1	1,63	1
ST-D-4	61,77	4,83	19,52	2,87	5,42	3,68	< 1	< 1	< 1	< 1
ST-D-5	63,3	4,95	17,53	3,22	5,34	3,55	< 1	< 1	1,23	< 1
ST-ZAF-1	41,17	12,14	31,79	< 1	3,53	6,4	1,88	8,94	1,66	1,43
ST-ZAF-2	47,24	7,35	26,91	< 1	< 1	16	1,51	2,6	< 1	< 1
BK-D-1	56,27	16,3	12,67	< 1	9,38	1,02	< 1	< 1	2,81	1,05
HTC	39,05	43,42	4,89	2,52	1,21	3,46	3,97	3,82	1,13	< 1
Biogene										
BioLiq-1	67,13	9,5	< 1	14,82	2,31	< 1	4,75	< 1	< 1	< 1
BioLiq-2	60,99	12,48	< 1	20,42	2,91	1,02	2,17	< 1	< 1	< 1
BioLiq-3	55,43	10,85	1,51	23,87	4,11	< 1	3,42	< 1	< 1	< 1
Triticalestroh	59,3	10,17	< 1	18,65	3,12	< 1	6,64	1,97	< 1	< 1
Weizenstroh	65,67	10,16	1,57	14,74	2,15	< 1	3,55	2,73	1,17	< 1

5. Experimentelle Ergebnisse

Um den Einfluss kristalliner Phasen auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen beschreiben zu können, wird ein grundlegendes Verständnis für den Kristallisationsprozess und die Änderung des Fließverhaltens durch die dispergierte Phase verlangt. Zunächst soll dieses grundlegende Verständnis anhand von rheologischen und thermoanalytischen Untersuchungen empirisch geschaffen werden. Der Einfluss der Kristallisation soll an zwei Beispielen explizit dargestellt werden. Diese haben sich als typische Vertreter kristallisierender Schlacken herausgestellt. Jede Flüssigkeit wird nach einer mehr oder weniger ausgedehnten Zeitspanne bei Temperaturen unterhalb der Liquidustemperatur kristallisieren. Mit Hintergrund des Schlackeeflusses in einem Flugstromvergaser wird der Einfluss der Kristallisation während des Abkühlens untersucht, Kristallisation beim Aufheizen (Devitrifikation) wird nicht betrachtet. Die kristallinen Ausscheidungen erzeugen eine charakteristische Veränderung der Viskosität. Anhand der Brennstoffschlacken sollen die Kernpunkte des Einflusses der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Systeme diskutiert werden, diese sind:

- Der Einfluss der Kristallisationskinetik auf den Viskositätsverlauf
- und der Einfluss der dispergierten Kristalle auf das Fließverhalten der Teilschmelze.

Die Erkenntnisse über den Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen werden auf einen mathematischen Algorithmus übertragen, mit dessen Hilfe der Zusammenhang zwischen Kristallisation und der Änderung der Viskosität beschrieben wird. Mit dem Modell sollen die physikalischen als auch thermodynamischen Einflüsse der Kristallisation auf das Fließverhalten der Schlacken beschrieben werden.

5.1 Kinetik der Kristallisation

An der Brennstoffschlacke ST-D-2 soll zunächst der Einfluss der Kinetik auf die Kristallisation diskutiert werden. Die Kristallisationskinetik beeinflusst den Verlauf der Viskosität über die Zeit maßgeblich. Anhand von thermoanalytischen Messungen und isothermen Viskositätsmessungen wird der Zusammenhang zwischen Viskosität und der Kristallisation oxidischer Schmelzen veranschaulicht. Der Brennstoff ST-D-2 zeigt eine typische Zusammensetzung für eine Kohleasche. Diese weist einen hohen Anteil an SiO_2 (55 Gew.-%), Al_2O_3 (16 Gew.-%), CaO (10,2 Gew.-%) und Fe_2O_3 (8 Gew.-%) auf. Darüber hinaus ist MgO (4 Gew.-%) noch in nennenswerten Mengen nachweisbar. Für die thermodynamischen Berechnungen wurde das komplexe oxidische System auf diese fünf Hauptoxide reduziert, deren Gewichtsanteil am Gesamtgewicht beträgt mehr als 90 Gew.-%.

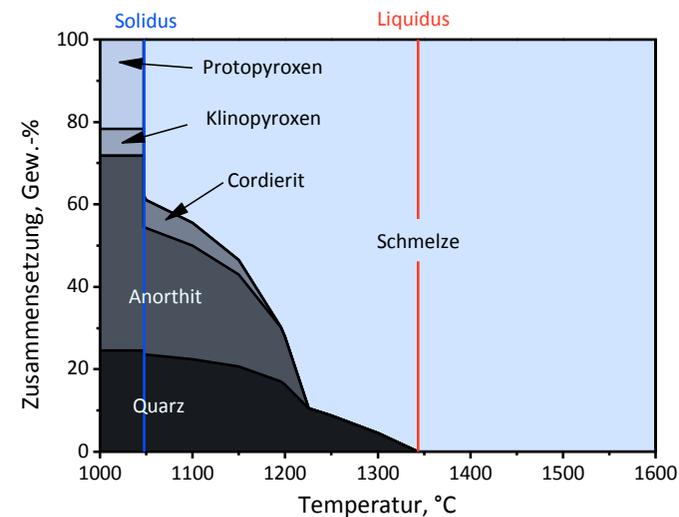


Abbildung 5.1: Thermodynamische Berechnung des Phasenanteils in Abhängigkeit von der Temperatur für die Schlacke ST-D-2 für die fünf Hauptoxide SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO - Fe_2O_3 mit $p(\text{O}_2) = 10^{-10}$ bar, berechnet mit der FZJ/GTT-Datenbank. Zusätzlich sind Liquidus- und Solidustemperatur gekennzeichnet.

In Abbildung 5.1 ist das berechnete Schmelzdiagramm für die Schlacke ST-D-2 dargestellt. Die Berechnung veranschaulicht die Zusammensetzung des oxidischen Systems in Abhängigkeit der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Ausscheidung der ersten kristallinen Phasen ist bei der Liquidustemperatur von 1349 °C zu erwarten. Die Schmelze kristallisiert vollständig bei der

Solidustemperatur von 1049 °C. Zwischen der Liquidus- und der Solidustemperatur spannt sich das Mehrphasengebiet auf, in dem kristalline Ausscheidungen und die Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Durch die thermodynamische Berechnung kann somit eine Kristallisation im Temperaturintervall zwischen 1349 °C und 1049 °C erwartet werden. Die thermodynamische Modellierung zeigt, dass drei Phasen neben der Schmelze zwischen Liquidus- und Solidustemperatur stabil sind. Dabei handelt es sich um die Phasen Quarz, Anorthit und Cordierit. Im festen Zustand wird zusätzlich Protopyroxen und Klinopyroxen gebildet. Es hat sich gezeigt, dass durch thermodynamische Modellierung eine Beschreibung der kristallinen Ausscheidungen während des Abkühlens möglich ist, insbesondere die Bildung von Anorthit konnte durch Modellierung beschrieben werden [57, 58, 153]. Durch die eingestellten Versuchsbedingungen ist nicht zu erwarten, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird. Für die untersuchte oxidische Schmelze kann somit ebenfalls kein thermodynamisches Gleichgewicht erwartet werden.

Da die Keimbildung ein wesentlicher Bestandteil der Kristallisation ist, muss die Schmelze vor der Untersuchung des Kristallisationsverhaltens vollständig aufgeschmolzen werden. Nach der thermodynamischen Berechnung wird zum vollständigen Schmelzen der Schlacke eine Temperatur von mehr als 1349 °C benötigt. Es ist bekannt, dass durch die thermodynamische Modellierung das Schmelzverhalten grundsätzlich in hinreichender Übereinstimmung zu dem realem Schmelzverhalten beschrieben werden kann [174-177]. Damit ist eine grundsätzliche Korrelation zwischen experimentellem und berechnetem Ascheschmelzverhalten zu erwarten. Das Schmelzverhalten wurde zusätzlich experimentell mit Hilfe des mAFT untersucht. Die Fließtemperatur der Asche ist bei ca. 1305 °C erreicht, die Halbkugeltemperatur bei 1290 °C. Der Schmelzbereich wurde als Indikator für die stufenweise und isotherme Viskositätsmessung als auch für die Thermoanalytik genutzt, sodass Messungen stets oberhalb der vermeintlichen Liquidustemperatur begonnen werden.

5.1.1 Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur

Das Fließverhalten der Brennstoffschlacke ST-D-2 wurde zunächst bei stufenweiser Abkühlung analysiert. Diese Methode der Viskositätsmessung ist ein Standardversuch zur Bestimmung der Viskosität und der Temperatur kritischer Viskosität. Für die Bestimmung der Viskosität wurde eine Temperatur oberhalb des ermittelten Schmelzbereichs gewählt, sodass etwaige feste Phasen vollständig aufgeschmolzen sind. Ausgehend von einer Temperatur von 1400 °C wurde die Versuchstemperatur schrittweise um jeweils 25 K reduziert und die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate bestimmt. Die Haltezeit vor jedem Versuch betrug 30 min.

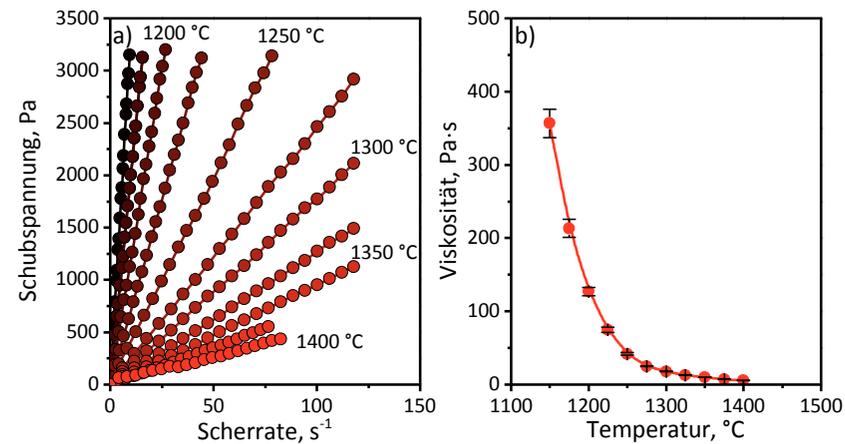


Abbildung 5.2: **a)** Scherrate aufgetragen gegen die Schubspannung der Schlacke ST-D-2 in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 1400 °C und 1150 °C in Schritten von 25 K gemessen. **b)** Verlauf der gemittelten Viskosität der Schlacke ST-D-2 in Abhängigkeit der Temperatur. Die Haltezeit vor jeder Messung betrug 30 min. Gemessen unter Ar/H₂-Atmosphäre.

Zur Bestimmung der Viskosität wurde zunächst die Schubspannung als Funktion der Scherrate in jedem Temperaturschritt bestimmt. Das Ergebnis einer Viskositätsmessung ist in Abbildung 5.2 a) dargestellt. Schubspannung und Scherrate wurden durch die Gleichungen (4.1) und (4.2) berechnet. In jedem Temperaturschritt wurden 20 Messpunkte bei variabler Scherrate bestimmt. Dafür wurde die Scherrate stufenweise erhöht. Jeder der aufgezeigten 20 Messwerte ist wiederum das arithmetische Mittel von 20 Messungen bei konstanter Scherrate über einen Zeitraum von 80 s. Die ersten zwei Messungen wurden von der Analyse ausgeschlossen, da diese stets eine Abweichung gegenüber den restlichen Werten aufwiesen. Dies deutet auf ein instabiles Fließfeld hin und ist als Artefakt der

Messmethode nicht relevant für die Betrachtung der Viskosität der Schmelze. Die Viskosität eines Temperaturschritts wird somit durch 400 Messpunkte charakterisiert.

Die Analyse des Fließverhaltens zeigt eine ausgeprägte Linearität der Schubspannung mit steigender Scherrate unabhängig von der Temperatur, dargestellt in Abbildung 5.2 a). Die Schmelze ist über den Messbereich somit idealviskos. Die Viskosität beschreibt damit den Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung und Scherrate. In Abbildung 5.2 b) ist die Scheinviskosität der Schmelze ST-D-2 gegen die Temperatur dargestellt. Die Viskosität wird hier als arithmetisches Mittel aus zwei unabhängigen Messungen beschrieben.

Die Reduktion der Temperatur führt zu einem exponentiellen Anstieg der Viskosität. Die Viskosität folgt dabei dem Gesetz von Arrhenius und steigt mit sinkender Temperatur exponentiell an. Aus der thermodynamischen Modellierung sind kristalline Phasen unterhalb von 1349 °C zu erwarten, die Fließtemperatur indiziert ebenfalls den Übergang von fest zu flüssig in dem Temperaturbereich unter 1300 °C. Auch wenn damit die Viskositätsmessung im Bereich des Zweiphasengebiets durchgeführt wurde ist keine Kristallisation der Schlacke ersichtlich. Der abrupte Anstieg der Viskosität bedingt durch die Ausscheidung einer kristallinen Phase ist nicht erkennbar. Die charakteristische Temperatur kritischer Viskosität ist nicht zu beobachten. Aus der stufenweisen Viskositätsmessung kann somit auf ein glasartiges Erstarrungsverhalten geschlossen werden, die Schmelze geht beim Abkühlen in einen amorphen metastabilen Zustand über.

5.1.2 Thermoanalytische Untersuchungen

Um die These der glasartigen Erstarrung zu unterstützen, wurden thermoanalytische Messungen durchgeführt. Die Probe wurde dafür mit Hilfe der DTA untersucht. Für die Messung wurde eine Heiz- beziehungsweise Kühlrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gewählt. Der Temperaturbereich wurde zwischen Raumtemperatur und $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Als Referenz wurde ein leerer Tiegel verwendet.

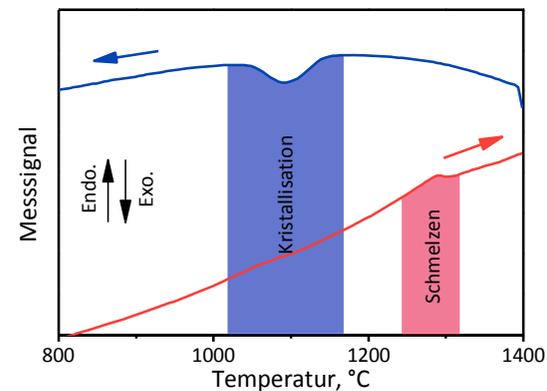


Abbildung 5.3: Exemplarisches Ergebnis der DTA-Messung für ST-D-2 bei einer Heiz- beziehungsweise Kühlrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

In Abbildung 5.3 ist der Verlauf des Messsignals der Differenz zweier Thermoelemente gegen die Temperatur dargestellt. Aus dem Messsignal kann direkt auf exotherme oder endotherme Reaktionen geschlossen werden. Es ist ersichtlich, dass bei einer Kühlrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ eine deutliche exotherme Reaktion stattfindet. Entgegen der Beobachtung der Viskositätsmessung ist damit eine Kristallisation offensichtlich. Die Freisetzung von latenter Energie wird durch die Kristallisation der Schlacke hervorgerufen. Die Kristallisation setzt bei einer Temperatur von $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Nach dem Abkühlen wurde die Probe aufgeheizt, dabei ist eine endotherme Umwandlung zu erkennen, diese entspricht dem Aufschmelzen der zuvor ausgeschiedenen kristallinen Phase. Als Schmelztemperatur wurde die Peaktemperatur bestimmt, diese beträgt $1290 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Schmelztemperatur ist in relativ guter Übereinstimmung mit der berechneten Liquidustemperatur von $1349 \text{ }^\circ\text{C}$. Jede Messung wurde dreimal durchgeführt, die Ergebnisse waren dabei reproduzierbar. Der Quotient von Kristallisations- zur Schmelztemperatur beträgt $0,91$ und ist damit in guter Übereinstimmung mit empirischen Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen Kristallisations- und Schmelztemperatur [123, 124].

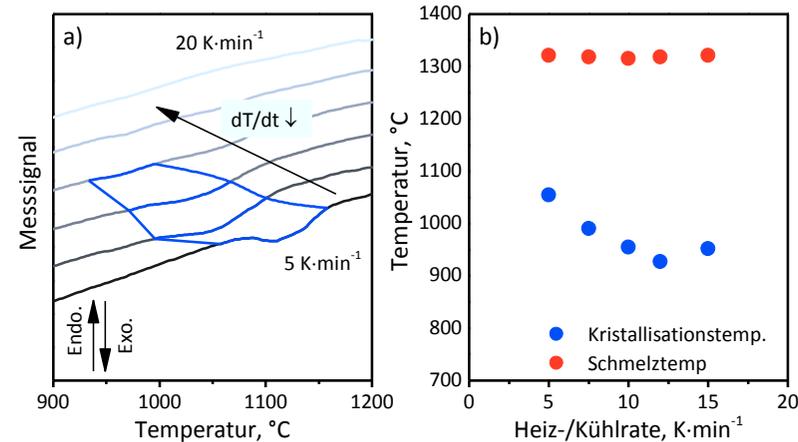


Abbildung 5.4: a) DTA-Verläufe bei Abkühlung der Probe ST-D-2 mit einer Kühlrate von 5, 7,5, 10, 12,5 15 und 20 K·min⁻¹. b) Endotherme und exotherme Peaktemperatur in Abhängigkeit der Heiz- beziehungsweise Kühlrate.

Um ein detaillierteres Bild der Kristallisations- beziehungsweise der Schmelztemperatur zu erhalten, wurde die Heiz- und Kühlrate zwischen 5 K·min⁻¹ und 20 K·min⁻¹ variiert. In Abbildung 5.4 a) ist der Verlauf des DTA-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur bei Variation der Kühlrate dargestellt. Die Kristallisationstemperatur sinkt mit zunehmender Kühlrate, bis die Kristallisation ab einer Kühlrate von 17,5 K·min⁻¹ ausbleibt, beziehungsweise nicht mehr nachweisbar ist. Die Analyse der Kristallisations- und Schmelztemperatur in Abbildung 5.4 b) zeigt, dass die Schmelztemperatur nicht durch eine Variation der Heizrate beeinflusst wird. Jedoch ist ein deutlicher Einfluss der Kühlrate auf die Kristallisationstemperatur zu erkennen. Während das Aufschmelzen bei einer Temperatur von $1318 \pm 0,2$ °C stattfindet, ist die Kristallisationstemperatur abhängig von der Kühlrate und variiert zwischen 952 °C bei 15 K·min⁻¹ und 1054 °C bei 5 K·min⁻¹.

Durch die resultierende Kinetik von Keimbildung und Kristallwachstum wird bei einer Kühlrate oberhalb der kritischen Kühlrate der amorphe Zustand erreicht, hier bei einer Kühlrate $q_c > 15$ K·min⁻¹. Der Kühlweg verläuft dann durch den metastabilen Bereich der unterkühlten Schmelze. Bei einer unendlich kleinen Kühlrate wird die Liquidustemperatur theoretisch der Kristallisationstemperatur entsprechen. Die Kristallisationstemperatur nähert sich demnach der Liquidustemperatur durch Verringerung der Kühlrate an. Die thermoanalytischen Messungen lassen darauf schließen, dass ST-D-2 bei einer ausreichend hohen Kühlrate in einen metastabilen Zustand ohne Kristallisation überführt werden

kann, andernfalls kristallisiert die Probe. Zeit und Temperatur sind somit kritische Parameter für das Kristallisationsverhalten der Schlacke ST-D-2.

5.1.3 Isotherme Evolution der Viskosität

Isotherme Versuche bieten den Vorteil, bei konstanter Temperatur die Variation einer Messgröße mit der Zeit zu erfassen. Ergänzend zu den dargestellten Versuchen wurden daher isotherme Viskositätsmessungen durchgeführt.

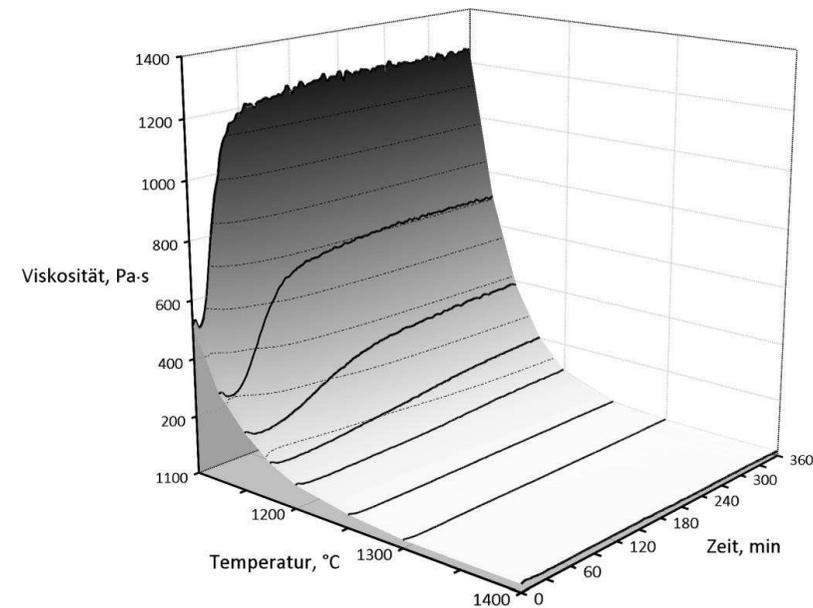


Abbildung 5.5: Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit. Die Viskosität wurde isotherm bei 1400 °C, 1300 °C, 1250 °C, 1200 °C, 1175 °C, 1150 °C, 1125 °C und 1100 °C bei konstanter Scherrate von 3 s^{-1} ermittelt. Die Versuchszeit betrug bei allen Messungen 360 min.

In Abbildung 5.5 ist die Entwicklung der Viskosität der Brennstoffschlacke ST-D-2 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit dargestellt. Isotherme Viskositätsmessungen wurden dafür bei einer Scherrate von 3 s^{-1} stufenweise zwischen 1400 °C und 1100 °C durchgeführt. Um etwaige kristalline Phasen vollständig aufzuschmelzen wurde die Schlacke zwischen jedem Versuchsschritt auf 1400 °C geheizt. Durch Vorversuche konnte die notwendige Versuchszeit auf 360 min bestimmt werden, um ein Gleichgewicht zwischen der ausgeschiedenen Phase und der Schmelze herzustellen. Die Messdauer betrug 48 h, die gezeigten Viskositätskurven bestehen aus über 43.200 einzelnen Messpunkten. Das Messrauschen aufgrund der geringen Scherrate wurde durch eine gleitende Mittelwertbildung geglättet.

Es sind deutlich zwei unterschiedliche Bereiche zu erkennen. Für Temperaturen $T > 1250 \text{ °C}$ ist die Viskosität zeitinvariant. Über den gemessenen Zeitraum kann hier keine Veränderung der Viskosität festgestellt werden. Für Temperaturen unterhalb von 1250 °C ist eine deutliche Veränderung der Viskosität zu erkennen, so nimmt die Viskosität über den Versuchszeitraum bei unveränderter Temperatur kontinuierlich zu. Die Steigung der Viskositätsänderung flacht zunehmend ab und endet schließlich in einem Plateau konstanter Viskosität. Dieser charakteristische Viskositätsverlauf ist für alle Temperaturen $T < 1250 \text{ °C}$ zu erkennen. Der Verlauf kann eindeutig der Kristallisation zugeordnet werden.

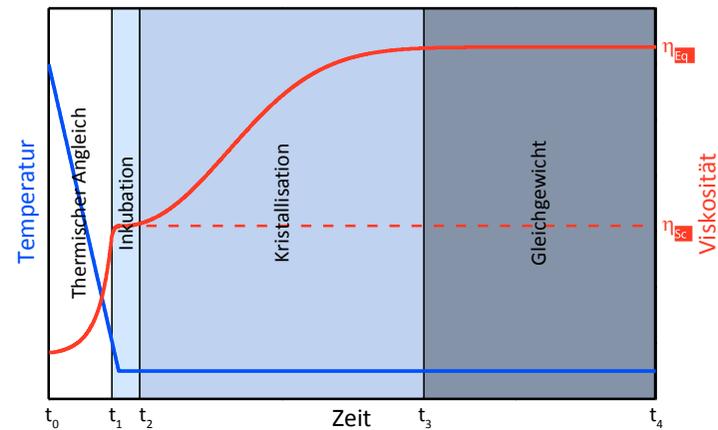


Abbildung 5.6: Tendenzieller Viskositäts- und Temperaturverlauf einer isothermen Messung während der Kristallisation der Schmelze.

Zunächst muss der tendenzielle Verlauf der isothermen Viskositätskurven betrachtet werden. Der charakteristische Verlauf der Viskosität ist bei Beeinflussung durch Kristallisation stets ähnlich, schematisch dargestellt in Abbildung 5.6. Der Verlauf kann in vier Zeitbereiche aufgeteilt werden. Diese vier Bereiche können chronologisch wie folgt beschrieben werden:

1. Abkühlprozess ($t_0 \rightarrow t_1$): Während der kontinuierlichen Abkühlung mit einer Kühlrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ nimmt die Viskosität exponentiell zu. Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität ist hinlänglich bekannt, daher wird dieser Bereich nicht weiter diskutiert und wurde zuvor nicht dargestellt.
2. Inkubation ($t_1 \rightarrow t_2$): Nachdem die Probe die Versuchstemperatur erreicht hat, ist die Viskosität für eine kurze Dauer konstant. Der Bereich wird im Folgenden als Inkubationszeit t_{Ink} bezeichnet, mit $t_{Ink} = t_2 - t_1$. Die Inkubationszeit ist ein Maß für die Zeit, die zum Erreichen von

Gleichgewichtsbedingungen für die Ausbildung von kritischen Kristallclustern benötigt wird [178]. Die Inkubationszeit ist dabei die Summe zweier charakteristischer Zeiten, der Zeit, die für die Ausbildung einer ausreichenden Anzahl an Kristallkeimen und der Zeit zum Erreichen einer konstanten Kristallwachstumsrate [179]. Die Schmelze befindet sich während der Inkubation im thermodynamisch metastabilen Zustand. Die Viskosität entspricht der Viskosität der unterkühlten Schmelze, diese wird als η_{SC} definiert. Diese kann für einen geringen Grad an Unterkühlung ebenfalls durch Extrapolation der Viskosität aus dem Bereich der Vollschmelze über den Ansatz von Arrhenius, andernfalls mit Hilfe des VFT-Modells beschrieben werden.

3. Kristallisation ($t_2 \rightarrow t_3$): Durch die Ausbildung kritischer Kristallkeime und deren Wachstum beginnt die eigentliche Kristallisation. Als Folge der Ausscheidung von Kristallen ist eine zunehmende Erhöhung der Viskosität der Teilschmelze mit der Zeit zu erkennen. Dies unterstreicht den Einfluss der Zeit auf die Ausbildung der kristallinen Phase. Die Viskosität weist durch die Kristallisation einen charakteristischen S-förmigen Verlauf auf, da die Kristallinität als Funktion der Zeit ebenfalls einen S-förmigen Verlauf aufweist.
4. Gleichgewicht ($t_3 \rightarrow t_4$): Ab t_3 ist die Viskosität zeitinvariant, es bildet sich ein Plateau konstanter Viskosität aus. Es ist daraus zu schließen, dass die ausgeschiedene Phase und die Schmelze im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Jedoch gilt das nicht zwingend für das Gesamtsystem, so ist es denkbar, dass sich andere Phasen in der Inkubationsphase befinden und aufgrund der begrenzten Versuchsdauer nicht ausgeschieden werden. Bei isothermen Messungen an magmatischen Schmelzen werden Versuchszeiten von mehr als einem Tag für jeden Temperaturschritt bis zum Abschluss der Kristallisation benötigt [71, 72]. In dieser Studie wird die Versuchszeit auf technische Maßstäbe von wenigen Stunden begrenzt. Zusammenfassend kann nicht von einem thermodynamischen Gleichgewicht ausgegangen werden, da dieses insbesondere bei glasartigen Schlacken kinetisch gehemmt sein kann. Die zeitinvariante Viskosität dieses Gleichgewichtszustands wird im Folgenden als Gleichgewichtsviskosität η_{Eq} bezeichnet. Die Gleichgewichtsviskosität beschreibt somit die Viskosität der Teilschmelze, bestehend aus der Restschmelze und kristallinen Ausscheidungen.

Die isothermen Viskositätsverläufe zeigen deutliche kinetische Effekte, so wird mit steigendem Grad an Unterkühlung die Kristallisationsdauer kürzer. Bei 1175 °C

dauert die Ausbildung des Gleichgewichts 5 h, hingegen bei 1100 °C weniger als 1 h. Durch die Verringerung der Temperatur um 75 K wird die Kristallisationsdauer damit um mehr als 4 h reduziert.

5.1.4 Identifikation der kristallinen Phase

Durch die thermodynamische Berechnung der Phasenverteilung der Asche in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Quarz, Anorthit und Cordierit als thermodynamisch stabile Phasen ermittelt. Es ist zweifelhaft, ob unter den gegebenen Bedingungen ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand der Teilschmelze erreicht wird. Aus dem Verlauf der isothermen Messungen ist zu schließen, dass hauptsächlich eine Phase ausgeschieden wurde, da nur ein charakteristischer Anstieg der Viskosität beobachtet wurde. Nach dem Versuch wurde der Tiegel daher abgekühlt und präpariert. Da die Probe nicht abgeschreckt werden konnte, ist eine Fortführung der Kristallisation während des Abkühlens möglich. Die Zusammensetzung der erstarrten Teilschmelze wurde analysiert. Damit ist ein Vergleich zwischen der berechneten Phasenzusammensetzung und der Probe möglich. REM-Untersuchungen der Proben zeigen drei feste Phasen, die durch eine kontinuierliche amorphe Phase umgeben sind. Der EDX-Flächenscan für Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium, Natrium, sowie Molybdän ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Neben Spuren von Molybdän ist ersichtlich, dass zwei kristalline Phasen ausgeschieden wurden.

Die kristallinen Phasen unterscheiden sich dabei deutlich in der Zusammensetzung, der Form und dem Flächenanteil. Zum einen ist eine Phase mit hohem Anteil an Silizium, Aluminium und Calcium zu erkennen, zum anderen eine Phase, die sich aus Magnesium, Aluminium und Eisen aufbaut. Darüber hinaus sind Molybdän-Partikel erkennbar, diese wurden insbesondere am Boden des Tiegels nachgewiesen. Bedingt durch die hohe Dichtedifferenz zwischen Molybdän ($10,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [180]) und der Schmelze ($\sim 2,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) sedimentieren diese Partikel. Am Boden des Tiegels wurden daher verstärkt Molybdänpartikel nachgewiesen. Eine Beeinflussung der Messung ist durch die geringe Menge der Partikel nicht gegeben.

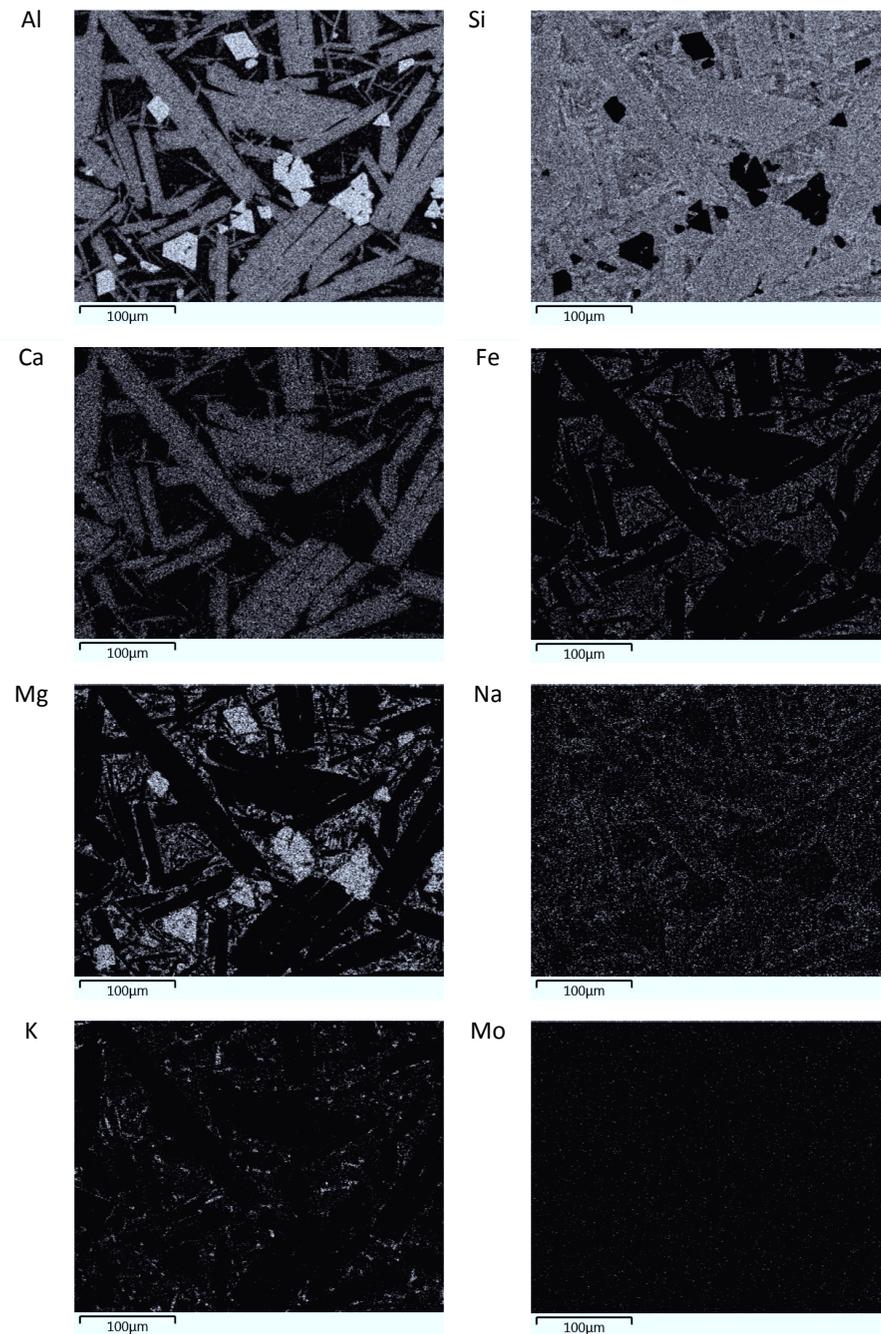


Abbildung 5.7: EDX-Flächenscan der Schlacke ST-D-2 für Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium, Natrium, sowie Molybdän.

Durch EDX-Untersuchungen (Abbildung 5.28 a)) einzelner Kristalle konnte die Si-Al-Ca-Phase anhand der Stöchiometrie als Anorthit identifiziert werden. Anorthit ist ein Gerüstsilikat aus der Gruppe der Feldspate und entwickelt meist kurzprismatische Kristalle. Die idealisierte chemische Zusammensetzung ist $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Reiner Anorthit ist in der Natur selten, da er zu einer Mischreihe gehört. Es bildet mit Albit ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) die Endglieder dieser Mischreihe [181]. Bei der Mg-Al-Fe Phase handelt es sich um einen Spinell mit der idealisierten chemischen Summenformel MgAl_2O_4 . Ebenso wie Anorthit ist er häufig durch Fremd Beimengungen verunreinigt, hier durch Eisen. Dieser wurde ebenfalls durch EDX-Untersuchungen bestimmt. Spinell bildet oktaedrische, selten auch dodekaedrische und würfelige Kristalle. Die Kristallform entspricht bei beiden Phasen der Beschreibung in der Literatur. Die Hauptphase in der Teilschmelze ist Anorthit mit einem Flächenanteil von 30 %, Spinell bildet etwa 5 % der Gesamtfläche.

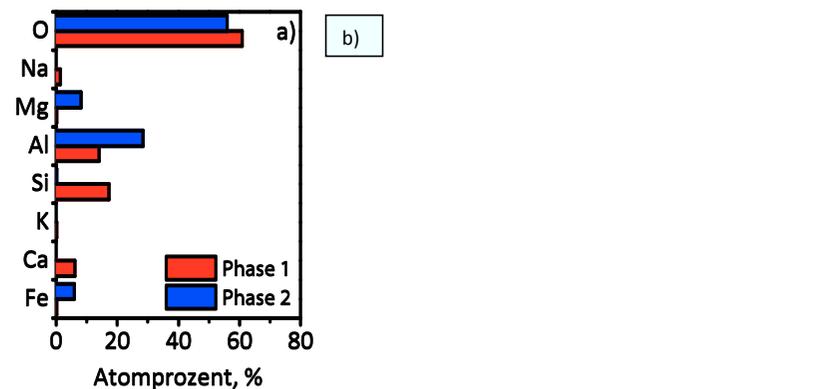


Abbildung 5.8: a) EDX-Spektrum für die zwei kristallinen Hauptphasen. b) REM-Detailaufnahme der Schlacke ST-D-2 abgekühlt von 1100 °C nach 6 h isothermer Messung. Die farbigen Bereiche verdeutlichen die zwei kristallinen Phasen.

Insbesondere in Abbildung 5.8 b) kann anhand der räumlichen Orientierung der länglichen prismatischen Anorthitkristalle darauf geschlossen werden, dass diese während der Viskositätsmessung entstanden sind. Die Kristalle sind in Richtung der laminaren Fließrichtung ausgerichtet. Entsprechend der thermodynamischen Berechnung kann nur Anorthit als stabile Phase in der Teilschmelze bestätigt werden, darüber hinaus wurde Spinell nachgewiesen, jedoch nicht berechnet. Anorthit wurde ebenfalls in der Literatur häufig als kristalline Hauptphase in Kohleschlacken identifiziert. Es zeigt sich, dass die Nutzung von thermodynamischen Berechnungsprogrammen lediglich eine limitierte

Aussagekraft für die Kristallisation oxidischer Schmelzen hat. Insbesondere der Einfluss der Kinetik kann nicht durch die thermodynamische Modellierung berücksichtigt werden.

5.1.5 Darstellung der Phasenumwandlung

Durch die thermoanalytischen Messungen wurde der Einfluss der Kühlrate, also der Zeit und Temperatur, auf die Kristallisation bereits aufgezeigt. In den isothermen Messungen ist ebenfalls ein kinetischer Einfluss auf das Fließverhalten zu erkennen. ZTU-Diagramme erlauben die Beschreibung einer Phasenumwandlung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Die Informationen über die Phasenumwandlung aus den isothermen Messungen werden daher auf ein ZTU-Diagramm übertragen, um den Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten zu veranschaulichen. Für die Erstellung werden üblicherweise morphologische Informationen verwendet, die beispielsweise durch Ermittlung des Volumenanteils nach der Durchführung von Abschreckversuchen ermittelt werden. Der Anstieg der Viskosität bedingt durch Kristallisation ist ebenfalls mit dem Anteil der dispergierten Phasen verknüpft. Im einfachsten Fall gilt ein linear proportionaler Zusammenhang der Form $\eta \propto \phi$ zwischen der Viskosität und dem Volumen der dispergierten Phase (siehe Kapitel 3.1.2). Folglich kann der Anstieg der charakteristischen Viskositätsverläufe genutzt werden, um morphologische Informationen zur Erstellung von ZTU-Diagrammen zu erhalten. Welchen Anteil die Anorthit- und Spinell-Phase an der Viskositätserhöhung haben, ist zunächst nicht eindeutig. Jedoch ist aufgrund der Form der Anorthitkristalle und dem Flächenverhältnis darauf zu schließen, dass die Anorthitkristalle einen wesentlich höheren Einfluss auf die Viskositätserhöhung haben. Aufgrund der Form ist eine geringere maximale Packungsdichte im Vergleich zu den beinahe sphärischen Spinell-Kristallen (siehe Tabelle 3.1) möglich. Es ist daraus zu folgern, dass die Kristallisation von Anorthit den Anstieg der Viskosität von ST-D-2 herbeiführt.

Abbildung 5.9 zeigt ein ZTU-Diagramm, das aus den morphologischen Informationen der isothermen Viskositätsverläufe erstellt wurde. Die Phasenumwandlung ist in dem Diagramm durch zwei Kurven gekennzeichnet. Die erste Kurve entspricht der Zeit an der 10 % der maximalen relativen Viskosität eines Temperaturschritts erreicht wird, diese entspricht dem Beginn der Kristallisation. Die zweite Kurve charakterisiert das Ende der Kristallisation, diese Kurve entspricht der Zeit an der 90 % der maximalen relativen Viskosität erreicht werden. Die Zeiten wurden um die Abkühlzeit $t_1 - t_0$ korrigiert. Die unterkühlte Schmelze kristallisiert zwischen diesen beiden Kurven. Die Teilschmelze erreicht nach der zweiten Kurve das Gleichgewicht, die Viskosität ist ab hier zeitinvariant.

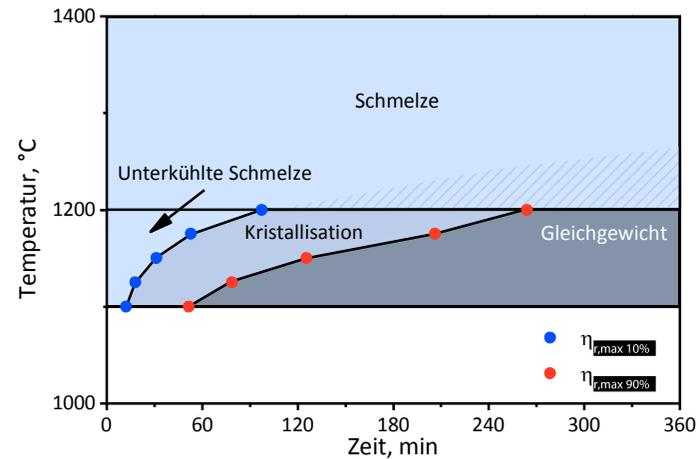


Abbildung 5.9: ZTU-Schaubild für die Schlacke ST-D-2.

Es ist nicht eindeutig, bei welcher Temperatur der Liquidusbereich überschritten wird, bei 1250 °C konnte bereits keine Kristallisation mehr beobachtet werden. Dies kann jedoch durch die geringe Versuchszeit begründet sein. Es wird ersichtlich, dass durch die Erhöhung des Grades der Unterkühlung die Inkubations- und Kristallisationsdauer verkürzt wird. Der Zusammenhang zwischen Zeit und Temperatur der Phasenumwandlung ist nichtlinear. Dadurch bildet sich deutlich ein Teil der charakteristischen Kristallisationsnase aus. Diese typische Form wird durch die resultierende Kinetik der Keimbildungs- und der Kristallisationsgeschwindigkeit erzeugt. Durch die isothermen Messungen kann der Einfluss von Zeit und Temperatur auf die Entwicklung der Viskosität entsprechend der klassischen Kristallisationstheorie beobachtet werden. Grundsätzlich kann gefolgert werden, dass der Einfluss entstehender kristalliner Phasen auf die Viskosität als morphologische Information genutzt werden kann, um den Einfluss von Zeit und Temperatur auf die Phasenumwandlung zu beschreiben. Das Diagramm erklärt die thermoanalytischen Ergebnisse. Eine vergleichsweise hohe Kühlrate $q > 15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ schneidet den teilkristallinen Bereich nicht, somit wird die Schmelze weiter unterkühlt und erstarrt amorph. Als Folge wird die Kristallisation kinetisch verhindert. Verläuft der Kühlweg der Schmelze durch die Kristallisationsnase, beginnt die Kristallisation. Aufgrund der Form der Nase führt eine Veränderung der Kühlrate zu einer Veränderung der Kristallisationstemperatur. Der komplexe Einfluss des Kristallisationsverlaufs zeigt, dass eine Beschreibung der Viskosität von Teilschmelzen in Vergasungsprozessen nicht ohne eine Betrachtung der Kinetik der Kristallisation möglich ist.

Es wird lediglich ein Teil der Kristallisationsnase beschrieben. Durch Viskositätsmessungen kann ein vollständiges ZTU-Diagramm nur unter bestimmten Umständen vermessen werden. Ein kritischer Faktor ist dabei die maximale Packungsdichte und das dispergierte Volumen. Aus der Beschreibung der Viskosität von Suspensionen (Kapitel 3.1.2) ist bekannt, dass die Viskosität einer Suspension mit einem Volumenanteil nahe der maximalen Packungsdichte gegen unendlich strebt, da das Fließen der Suspension durch die Partikel blockiert wird. Für monodisperse Partikel mit einer Geometrie ähnlich den Anorthitkristallen mit $r_p = 4$ beträgt die maximale Packungsdichte $\phi_m = 0,38$ (siehe Tabelle 3.1).

Durch das ZTU-Diagramm wird deutlich, dass Viskositätsmessungen mit kontinuierlicher oder stufenweiser Temperaturverringerung ungeeignet sind, um den Einfluss der Kristallisation zu beschreiben, da die Unterkühlung die Kristallisationstemperatur drastisch beeinflusst. Es zeigt sich bereits hier, dass die Temperatur kritischer Viskosität entgegen der gängigen Literatur kein fixierter Phasenübergang ist, sondern aufgrund der Kinetik der Kristallisation stark abhängig von der Temperatur und der Zeit ist.

5.1.6 Einfluss der Scherrate auf die Kristallisation

Der Kristallisationsverlauf, der durch das ZTU-Diagramm beschrieben wird, verdeutlicht die Kristallisation während der Viskositätsmessung unter definierten Randbedingungen. Insbesondere die Scherrate wurde für die isothermen Untersuchungen konstant gehalten und damit nicht als Einflussgröße betrachtet. Jedoch wird die Keimbildung durch externe Einflüsse beeinträchtigt. Es ist bekannt, dass die Scherrate die Kristallisation unterkühlter Schmelzen beeinflusst [182-184]. Ein Einfluss der Scherrate wurde auch bei der Kristallisation oxidischer Schmelzen beobachtet [164, 185, 186] und ist damit auch für die untersuchten Brennstoffschlacken zu erwarten.

Um diesen Einfluss abzuschätzen, wurden angepasste isotherme Viskositätsmessungen durchgeführt. Dabei wurde zwischen jedem Versuchsschritt die Scherrate gesteigert, sodass Messungen bei Scherraten zwischen 1 s^{-1} und 30 s^{-1} durchgeführt wurden. Die Versuche wurden jeweils nach 180 min beendet. Die kristalline Phase wurde dann durch Aufheizen geschmolzen und wiederum zu der definierten Temperatur gekühlt. In Abbildung 5.10 ist die zeitliche Entwicklung der Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate aufgetragen, bei einer konstanten Versuchstemperatur von 1150 °C . Die Scherrate hat einen offensichtlichen Einfluss auf den Viskositätsverlauf und folglich auf die Kristallisation der Schlacke. Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Scherrate

die Kristallisationsdauer deutlich reduziert. Bei einer Scherrate von 1 s^{-1} wird in dem untersuchten Zeitraum von 180 min das Gleichgewicht nicht erreicht, hingegen dauert die Kristallisation bei der Messung mit einer Scherrate von 30 s^{-1} weniger als 120 min. Eine Erhöhung der Scherrate führt zu einer Erhöhung der Kristallisationsrate.

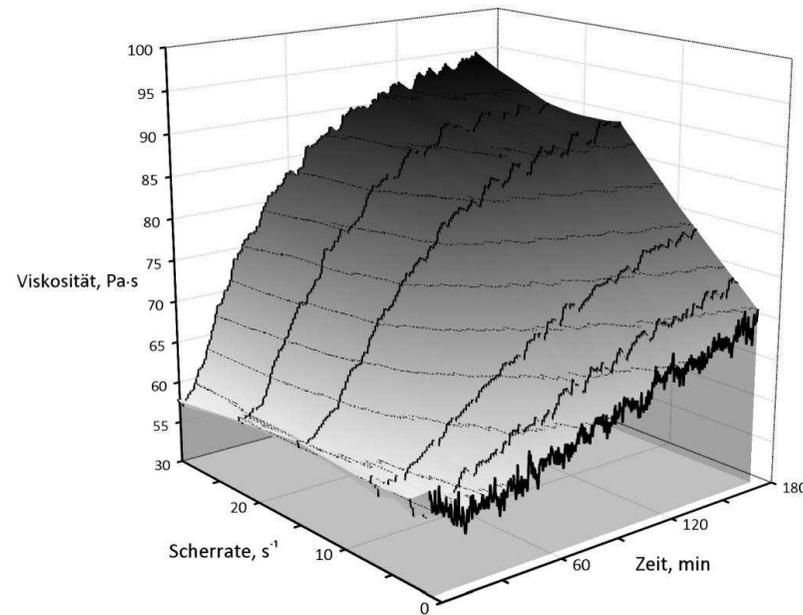


Abbildung 5.10: Einfluss der Scherrate auf den zeitlichen Verlauf der Viskosität für die Brennstoffschlacke ST-D-2 bei einer Temperatur von 1150 °C .

Der Einfluss der Scherrate auf die Viskosität kann die Kristallisation unterstützen oder hemmen [182]. Zunächst wird mit zunehmender Scherrate der Transport von Molekülen zum Kristallkeim erhöht, die resultierende Kristallisationskinetik wird dadurch erhöht. Die Scherrate wirkt jedoch auch energetisch auf den Kristallkeim. Die Scherrate erhöht die Schubspannung, die auf den Keim einwirkt, dieser nimmt die Energie elastisch auf. Die energetische Barriere, die für die Keimbildung aufgebracht werden muss, wird dadurch erhöht. Als Folge nimmt die Anzahl an Kristallkeimen in der Schmelze ab. Beide Mechanismen konkurrieren, bei niedrigen Scherraten überwiegt der Transportmechanismus, hingegen ist bei höheren Scherraten der energetische Einfluss überwiegend [183]. Für die untersuchte Schmelze dominiert der Einfluss des Transportmechanismus.

Neben dem Grad der Unterkühlung und der Zeit ist somit ebenfalls die Scherrate ein maßgeblicher Faktor, der die Kristallisation der Schmelze beeinflusst. Ein direkter Vergleich zu statischen Messmethoden, beispielsweise der

Thermoanalytik, ist damit nur bedingt möglich. Der Effekt der Scherrate auf die Kristallisation wird nicht weiter diskutiert, es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass alle kinetischen Überlegungen nur für die jeweilige spezifische Messbedingung gelten.

5.1.7 Beschreibung der Kristallisation

Es wurde bereits qualitativ festgestellt, dass die Kristallisation durch den Grad der Unterkühlung entsprechend der klassischen Kristallisationstheorie beeinflusst wird, dies zeigt sich deutlich während der isothermen Viskositätsmessungen als auch durch das resultierende ZTU-Schaubild. Die JMAK-Gleichung (3.30) wird verwendet, um den isothermen Kristallisationsprozess zu quantifizieren. Durch Optimierung der beiden Prozessparameter K und n an die experimentell determinierte Kristallinität. Das Volumen der kristallinen Phase zum Zeitpunkt $V(t)$ wird üblicherweise aus morphologischen Daten gewonnen. Es ist erwiesen, dass die relative Viskosität mit dem Volumenanteil der dispergierten Phase verbunden ist. Damit kann auch umgekehrt festgestellt werden, dass die relative Viskosität ein Indikator für den Volumenanteil der dispergierten Phase ist. Im einfachsten Fall gilt nach der Einstein-Gleichung (3.10) ein linear proportionaler Zusammenhang zwischen dem dispergierten Volumenanteil und der Viskosität. Daher ist die Viskosität $\eta(t)$ zu einem Zeitpunkt t linear proportional zur Änderung des Volumenanteils mit der Zeit. Wird der Einstein-Parameter als lineare Einflussgröße bei der relativen Betrachtung vernachlässigt, so kann die Kristallinität wie folgt dargestellt werden [187]:

$$x(t) = \frac{V(t)}{V_{max}} \sim \frac{\eta(t) - \eta_{SC}}{\eta_{Eq} - \eta_{SC}} \quad (5.1)$$

Mit der Viskosität der unterkühlten Schmelze η_{SC} und der Viskosität im Gleichgewicht η_{Eq} .

Tabelle 5.1: Zeitkonstante K und Exponent n der JMAK-Gleichung optimiert an experimentelle Ergebnisse der Schlacke ST-D-2.

Temperatur, °C	K, s^{-1}	$n, -$
1200	$1,5 \cdot 10^{-6}$	1,5
1150	$2,9 \cdot 10^{-6}$	1,5
1125	$4,1 \cdot 10^{-6}$	1,6
1100	$3 \cdot 10^{-6}$	1,8

Die optimierten Parameter der JMAK-Gleichung sind in Tabelle 5.1 aufgeführt und das Ergebnis der Anpassung der JMAK-Gleichung an die isothermen Viskositätsverläufe ist in Abbildung 5.11 a) dargestellt. Die Inkubationszeit kann durch die JMAK-Gleichung nicht beschrieben werden und wurde daher von der Betrachtung ausgeschlossen. Es ist ein charakteristischer S-förmiger Verlauf der Kristallinität mit der Zeit zu erkennen, dies ist ein typischer Verlauf für einen Kristallisationsprozess. Die JMAK-Gleichung beschreibt den abgebildeten Verlauf in guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten.

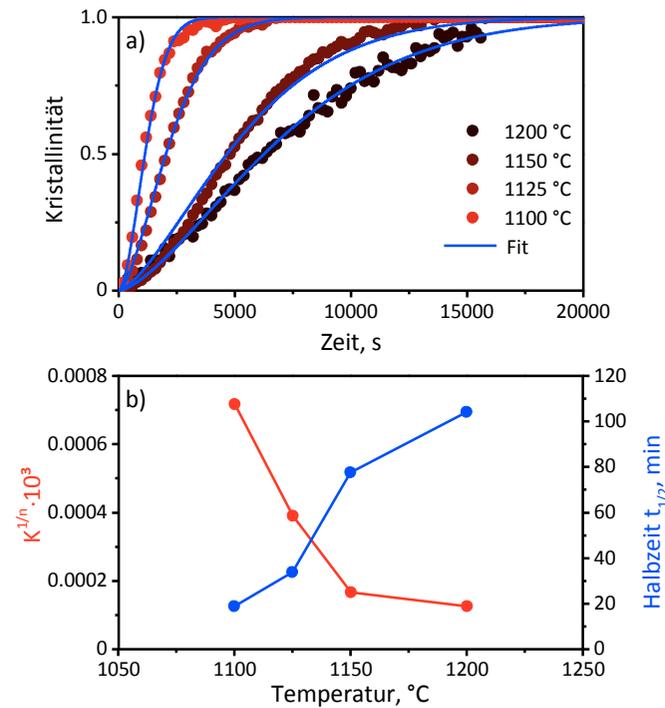


Abbildung 5.11: a) Verlauf der Kristallinität mit der Zeit bei 1000 °C bis 1200 °C und der über die JMAK-Gleichung optimierte Verlauf. b) Halbzeit der Kristallisation $t_{1/2}$ und kinetische Parameter der JMAK-Gleichung in der Form $K^{1/n}$.

Die Temperatur beziehungsweise der Grad der Unterkühlung haben einen Effekt auf die Zeitkonstante K und den Exponent n der JMAK-Gleichung. Aus der Überlegung hinsichtlich des ZTU-Diagramms wurde bereits festgestellt, dass sich

die Inkubations- und Kristallisationsdauer mit zunehmender Unterkühlung zunächst verkürzt. Die quantitative Analyse der Parameter unterstreicht die qualitative Beobachtung, da die Parameter K und n nicht unabhängig voneinander sind [188] werden diese in der Form $K^{1/n}$ in Abhängigkeit von der Temperatur verglichen. In Abbildung 5.11 b) ist der Einfluss der Temperatur auf $K^{1/n}$ aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die kinetischen Parameter mit abnehmender Temperatur größer werden, darüber hinaus ist die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Kristallisation dargestellt. $t_{1/2}$ entspricht der Zeit zu der $x(t) = 0,5$ erreicht ist. Durch die zunehmende Geschwindigkeit der Kristallisation bei zunehmender Unterkühlung ist ebenfalls eine Reduktion der Halbwertszeit $t_{1/2}$ zu beobachten. Die zunehmende Kinetik kann durch die Verringerung der thermodynamischen Barriere erklärt werden, jedoch wird durch die exponentiell steigende Viskosität die Diffusion zunehmend gehemmt, sodass $K^{1/n}$ mit sinkender Temperatur in ein Maximum laufen sollte.

Der Exponent n kann hinsichtlich des Kristallisationsmechanismus untersucht werden, für die Schlacke ST-D-2 variiert dieser zwischen 1,5 und 1,8. Xuan et. al [68] konnten durch isotherme Messungen unter Verwendung einer Hitzdrahtmethode in einem vergleichbaren oxidischen System mit Anorthit als Hauptphase den Exponent ebenfalls mit 1,5 bestimmen. Der Exponent beschreibt damit ein eindimensionales, diffusionskontrolliertes Wachstum der kristallinen Phase. Die Analyse der abgeschreckten Probe zeigt, dass die Anorthit-Kristalle eine Hauptwachstumsrichtung haben, daher bilden sie längliche Kristalle. Dies begründet ebenfalls die Sphärizität von $r_p \approx 4$. Während der Exponent n eine Vergleichbarkeit der Methoden zeigt, ist der Zeitparameter K deutlich unterschiedlich, so beschreiben Xuan et al. den Parameter K der JMAK-Gleichung in der Größenordnung von 10^{-2} . Die Kristallisation ist somit in weniger als 30 s abgeschlossen. Der Grund für die deutlichen Unterschiede ist nicht feststellbar, zeigt aber den deutlichen Einfluss des Versuchsaufbaus auf die Kinetik.

5.2 Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten

Im Folgenden wird der Einfluss der ausgeschiedenen kristallinen Phasen auf die Viskosität der Teilschmelze detailliert am Beispiel der Brennstoffschlacke BK-D-1 diskutiert.

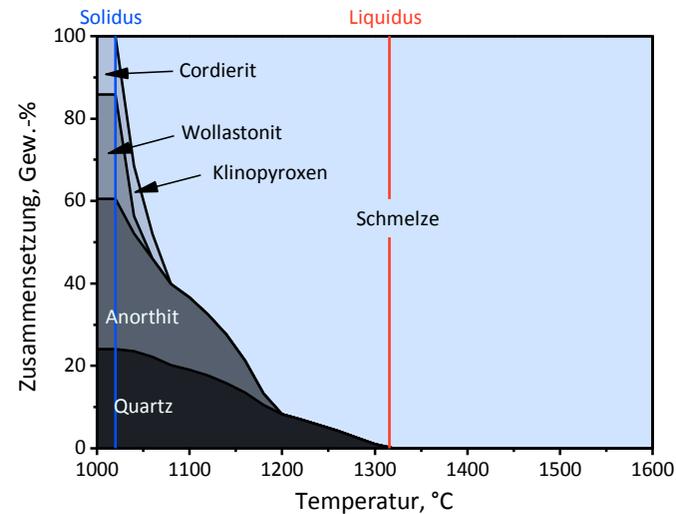


Abbildung 5.12: Thermodynamische Berechnung des Phasenanteils in Abhängigkeit der Temperatur für die Schlacke BK-D-1 für die fünf Hauptoxide SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO - Fe_2O_3 mit $p(\text{O}_2) = 10^{-10}$ bar.

Die Zusammensetzung der Asche dieses Brennstoffs ähnelt der Asche des Brennstoffs ST-D-2. Diese setzt sich hauptsächlich aus SiO_2 (56,3 Gew.-%), CaO (16,3 Gew.-%), Al_2O_3 (12,7 Gew.-%) und Fe_2O_3 (9,4 Gew.-%) zusammen. Im Vergleich zu der Aschenzusammensetzung von ST-D-2 weist BK-D-1 einen wesentlich höheren Anteil an CaO auf. Die Liquidustemperatur der Schlacke entspricht nach thermodynamischer Berechnung 1311 °C. Der Übergang zu einem Feststoff findet an der Solidustemperatur von 1020 °C statt. Zwischen Liquidus- und Solidustemperatur sind vier Phasen in der Teilschmelze stabil. Bei diesen Phasen handelt es sich um: Quarz, Anorthit, Klinopyroxen und Wollastonit. Das Schmelzverhalten der Schlacke wurde ebenfalls durch den mAFT charakterisiert. Das Sintern des Brennstoffs BK-D-1 beginnt ab ca. 1140 °C, bei niedrigeren Temperaturen wurde keine Veränderung der Probengeometrie beobachtet. Deutliches Schmelzen der Probe wurde ab Temperaturen von 1210 °C festgestellt. Die Halbkugeltemperatur entspricht 1226 °C und die Fließtemperatur 1230 °C.

5.2.1 Stufenweise Viskositätsmessung

Ausgehend von den Ergebnissen des mAFT wurde das Fließverhalten der Brennstoffasche untersucht. Die Viskosität der Schlacke wurde mit Hilfe des Rotationsviskosimeters bestimmt, entsprechend der stufenweisen Messmethode wurde die Probe von 1400 °C in Temperaturschritten von 25 K abgekühlt. In jedem Temperaturschritt wurde die Viskosität mit einer scherratenabhängigen Messung bestimmt, die Wartezeit zum Einstellen des thermischen Gleichgewichts betrug 30 min.

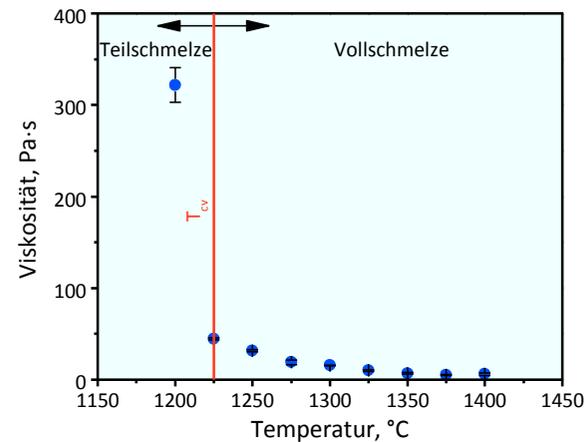


Abbildung 5.13: Verlauf der Scheinviskosität der Schlacke BK-D-1 in Abhängigkeit der Temperatur. Die Haltezeit vor jeder Messung betrug 30 min.

In Abbildung 5.13 ist das Ergebnis dieser Messung aufgetragen. Die Viskosität nimmt mit abnehmender Temperatur zunächst exponentiell zu, diese Zunahme ist durch das Arrhenius-Gesetz beschrieben. Durch die Reduktion der Temperatur steigt die Viskosität von 6 Pa·s bei 1400 °C auf 45 Pa·s bei 1225 °C an. Jedoch ist bei weiterer Abkühlung eine Abweichung des exponentiellen Verlaufs zu erkennen. Die Viskosität steigt innerhalb von 25 K auf 320 Pa·s an. Die Viskosität der Schlacke ist um den Faktor fünf höher als die extrapolierte Viskosität bei gleicher Temperatur. Wird die Schmelze zu Temperaturen unterhalb von 1225 °C gekühlt so liegt diese als Teilschmelze vor, als Dispersion bestehend aus einer flüssigen und mindestens einer dispergierten festen Phase [4]. Auf den Einfluss der Partikel auf das Fließverhalten der Teilschmelze wird später detailliert eingegangen, es ist jedoch festzuhalten, dass durch Ausscheidungen unterhalb der Temperatur kritischer Viskosität nicht mehr von newtonschem Fließverhalten ausgegangen werden kann.

5.2.2 Isotherme Viskositätsmessung

Bereits durch die isotherme Viskositätsmessung der Schlacke ST-D-2 wurde deutlich, dass die Ausscheidung kristalliner Phasen in der Schlacke die Viskosität erhöht. Der Einfluss der Kristallisation auf die Viskosität der Schmelze BK-D-1 wird ebenfalls durch die isothermen Viskositätsmessungen deutlich, dargestellt in Abbildung 5.14.

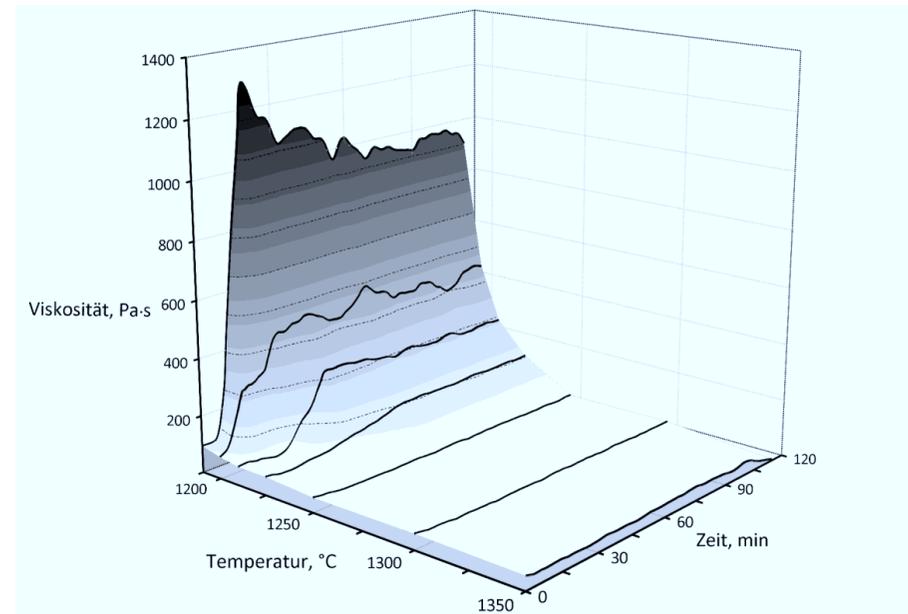


Abbildung 5.14: Scheinviskosität in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit. Die Viskosität wurde isotherm bei Temperaturen von 1175 °C bis 1400 °C bei konstanter Scherrate von 3 s^{-1} ermittelt.

Die Messdauer war in jedem Temperaturschritt auf 120 min begrenzt und die Scherrate betrug 3 s^{-1} . Ist die Temperatur höher als 1250 °C, so ist kein Einfluss von der Zeit auf die Viskosität zu erkennen, diese ist lediglich durch die Änderung der Temperatur beeinflusst. Wird die Brennstoffschlacke weiter abgekühlt, so ist unterhalb von 1225 °C eine Entwicklung der Viskosität mit zunehmender Zeit zu erkennen. Es ist ersichtlich, dass bei 1220 °C die Viskosität über einen Zeitraum von ca. 30 min von 100 Pa·s auf mehr als 250 Pa·s ansteigt. Diese Zunahme der Viskosität ist induziert durch den Einfluss der ausgeschiedenen Kristalle in der Schlacke. Entgegen der stufenweisen Messung ist die Viskosität der isothermen Messung bei gleicher Temperatur höher. Es ist zu vermuten, dass die Gleichgewichtsviskosität bei der stufenweisen Messung noch nicht erreicht war. Dies führt dazu, dass die Viskosität unterschätzt wird.

Bei 1175 °C ist eine Abnahme der Viskosität im Gleichgewichtsbereich zu beobachten. Es kann zwar nicht geklärt werden, wodurch dieses Verhalten ausgelöst wird. Es ist aber denkbar, dass die Ausrichtung der entstehenden Kristalle eine gewisse Zeit dauert. Dies würde auf ein thixotropes, also zeitabhängiges, nichtnewtonsches Fließverhalten hinweisen. Zeitabhängiges Fließverhalten wurde für oxidische Teilschmelzen bereits beobachtet [64]. Elastische Anteile des Fließverhaltens bedingt durch eine hohe Konzentration von Feststoffen können diesen Effekt ebenfalls hervorrufen [73].

5.2.3 Konzept der relativen Viskosität

Werden die Erkenntnisse der Modellvorstellung hinsichtlich des Fließverhaltens von Suspensionen auf die oxidischen Teilschmelzen übertragen, kann grundsätzlich von vier verschiedenen Fließbereichen in Abhängigkeit des Volumenanteils und der Form der dispergierten Kristalle ausgegangen werden (siehe Kapitel 3.1.2). Die Vollschmelze verhält sich als idealviskoses Fluid, es weist newtonsches Fließverhalten auf. Die Viskosität ist damit unabhängig von der Scherrate. Durch Unterschreiten der Liquidustemperatur und der folgenden Ausscheidung von kristallinen Phasen kommt es zunächst zu einem proportionalen Anstieg der Viskosität. Mit steigendem Volumenanteil ist die Proportionalität nicht mehr gegeben. In beiden Fällen verhält sich die Dispersion jedoch idealviskos. Bei weiterem Anstieg des Anteils der dispergierten Phase kann ein Wechsel zu scherverdünnendem Fließverhalten beobachtet werden, welches schließlich in ein pseudoplastisches Fließverhalten übergeht.

Als Indikator für den Einfluss von Partikeln auf die kontinuierliche Phase wird zunächst das Konzept der relativen Viskosität η_r aus der Beschreibung von Dispersionen herangezogen. Wie zuvor beschrieben ist die relative Viskosität der Quotient aus der Viskosität der Dispersion und der kontinuierlichen Phase (3.9). Das Konzept ermöglicht einen Vergleich des Einflusses der dispergierten Phasen unabhängig von der Ausgangsviskosität des Fluids, also in einer normalisierten Form. Das Konzept wird auch herangezogen, um den Einfluss kristalliner Phasen auf die Viskosität von oxidischen Schmelzen zu erklären oder zu modellieren [53, 57, 60, 189].

In dieser Arbeit weicht die Definition der relativen Viskosität von der allgemeinen Definition ab, dabei gilt:

$$\eta_r = \frac{\eta_{Eq}}{\eta_{Sc}} \quad (5.2)$$

Die relative Viskosität η_r ist hierbei der Quotient aus der Gleichgewichtsviskosität η_{Eq} und der Viskosität der unterkühlten Schmelze η_{Sc} . Damit soll ein entscheidender Unterscheid zwischen einer klassischen Dispersion und einer Teilschmelze betont werden. Eine Dispersion besteht aus einer kontinuierlichen Phase in der Partikel dispergiert sind, die Viskosität der kontinuierlichen Phase bleibt dabei trotz der dispergierten Partikel unverändert. Es ändert sich lediglich die „scheinbare“ Viskosität des Gesamtsystems. Der Kristallisationsprozesse führt hingegen zu einer An- beziehungsweise Abreicherung von oxidischen Komponenten der kontinuierlichen Phasen bedingt durch die Ausscheidung kristalliner Phasen. Die Viskosität der kontinuierlichen Phase ändert sich somit in Abhängigkeit von Menge und Stöchiometrie der kristallinen Phase. Das gilt insbesondere für die Viskosität silikatischer Schmelzen, da diese eine komplexe Funktion der oxidischen Zusammensetzung ist. Daher folgt aufgrund der Wechselwirkungen in oxidischen Schmelzen einer veränderten Zusammensetzung ebenfalls eine Veränderung der Viskosität der Schmelze bei gleicher Temperatur. Nur Reinstoffe und Systeme mit eutektischer Zusammensetzung bilden eine Ausnahme, da sich durch Ausscheidungen die Zusammensetzung nicht verändert. Das Prinzip der Gleichgewichtsviskosität η_{Eq} und der Viskosität der unterkühlten Schmelze η_{Sc} ist in Abbildung 5.15 dargestellt.

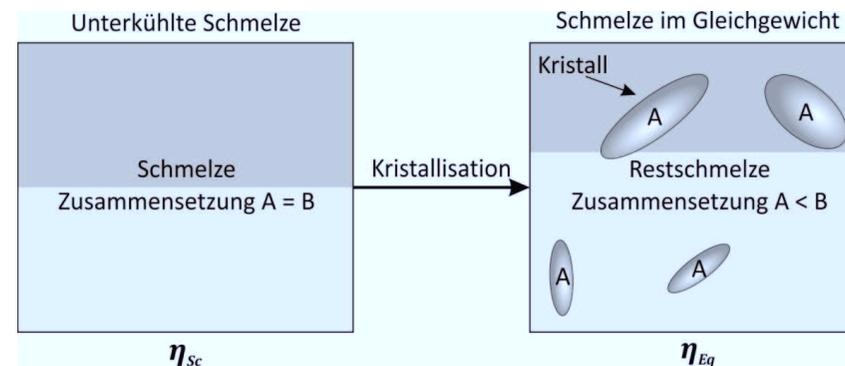


Abbildung 5.15: Prinzip der Unterteilung zwischen unterkühlter Schmelze und der Schmelze im Gleichgewicht bei der hypothetischen Kristallisation von A in einer Schmelze mit der Zusammensetzung $A = B$.

Die kontinuierliche Phase der Teilschmelze wird im Folgenden als Restschmelze bezeichnet. Es soll betont werden, dass bei der experimentellen Untersuchung nicht ausschließlich der rein physikalische Einfluss der Kristalle auf das Fließverhalten der Schmelze bestimmt wird, sondern auch die chemische Änderung der Viskosität der Restschmelze. Der Effekt der Änderung der Viskosität der Restschmelze, bedingt durch die zunehmende Kristallisation, wurde ebenfalls

durch Kondratiev [190] qualitativ festgestellt. Für die experimentelle Untersuchung ist eine separate Betrachtung des physikalischen und chemischen Einflusses unmöglich, daher wird die Viskosität der unterkühlten Schmelze und nicht die Viskosität der Restschmelze für die Normalisierung verwendet.

5.2.4 Einfluss der kristallinen Phase auf die relative Viskosität

Der Verlauf der Viskosität der unterkühlten metastabilen Schmelze η_{sc} und der Teilschmelze im Gleichgewicht η_{Eq} ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Diese entsprechen der Viskosität der isothermen Messung bei t_1 beziehungsweise t_5 . Die Viskosität der unterkühlten Schmelze nimmt erwartungsgemäß mit abnehmender Temperatur exponentiell zu.

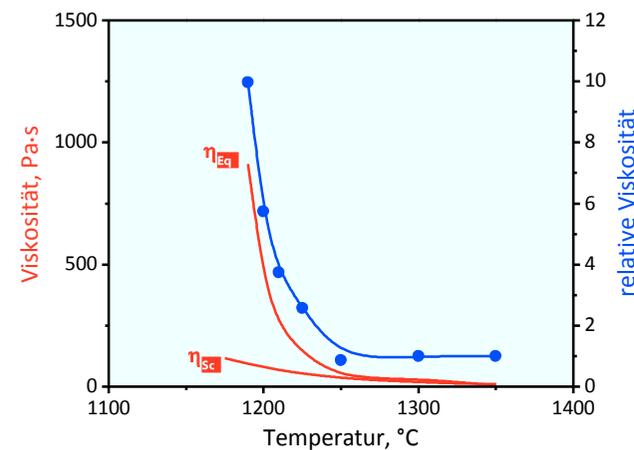


Abbildung 5.16: Verlauf der Viskosität der unterkühlten Schmelze und der Gleichgewichtsviskosität der Brennstoffschlacke BK-D-1 aufgetragen gegen die Temperatur. Zusätzlich ist die relative Viskosität dargestellt.

Die relative Viskosität wird als Indikator für den Einfluss der kristallinen Phase auf das Fließverhalten der Teilschmelze genutzt, da der Volumenanteil nur indirekt bestimmt werden kann. Oberhalb der Temperatur kritischer Viskosität von 1225 °C ist $\eta_r \approx 1$. Die Viskosität ist damit während der isothermen Messung invariant. Die Viskosität der unterkühlten Schmelze entspricht hier der Gleichgewichtsviskosität. Bei Unterschreiten der Temperatur kritischer Viskosität von 1250 °C weicht die Viskosität im Gleichgewicht von der Viskosität der unterkühlten Schmelze ab, folglich steigt die relative Viskosität und $\eta_r > 1$. Durch die Ausbildung kristalliner Phasen nimmt die Viskosität der Teilschmelze zu. Dadurch ist ein deutlicher Anstieg der relativen Viskosität zu erkennen, bei einer Temperatur von 1190 °C ist die Viskosität im Gleichgewicht um den Faktor 10

größer als die Viskosität der unterkühlten Flüssigkeit, dies entspricht einem Anstieg von ca. 90 Pa·s auf 900 Pa·s.

5.2.5 Änderung des Fließverhaltens durch kristalline Phasen

Eine Erhöhung der relativen Viskosität ist eine Indikation für die Veränderung der rheologischen Eigenschaften, also den Wechsel zu nichtnewtonschem Fließverhalten. Um dieses zu untersuchen, werden die scherratenabhängigen Messungen, die im Anschluss an die scherrateninvariablen isothermen Messungen durchgeführt wurden, analysiert. Da sich die Schlacke im Gleichgewicht befindet, ist kein Einfluss der Zeit oder Temperatur auf die evaluierten Ergebnisse zu erwarten, sodass die Viskosität ausschließlich in Abhängigkeit von der Scherrate gemessen wird.

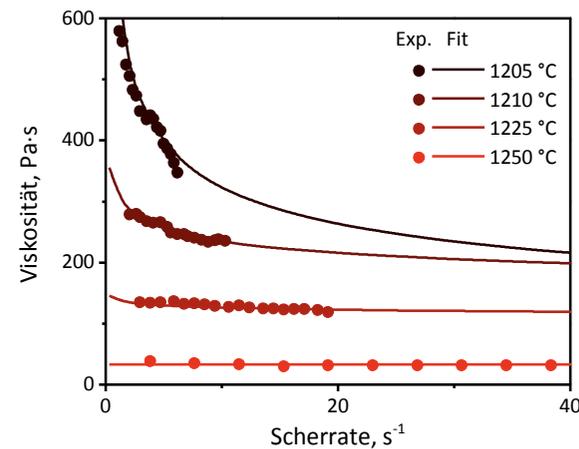


Abbildung 5.17: Ergebnisse der scherratenvariablen Viskositätsmessung der Brennstoffschlacke BK-D-1 in Abhängigkeit der Temperatur.

In Abbildung 5.17 ist die Viskosität gegen die Scherrate aufgetragen. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass die Viskosität der Schmelze bei Temperaturen größer als 1250 °C konstant ist und sich nicht mit der Scherrate ändert. Die Viskosität beschreibt damit den linearen Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung und Scherrate. Das Fließverhalten der Schmelze ist newtonsches. Unter 1250 °C ist zunächst durch die dispergierte kristalline Phase ein leichter Einfluss auf das Fließverhalten der Teilschmelze zu erkennen. Die Viskosität nimmt mit zunehmender Scherrate ab, es handelt sich damit um scherverdünnendes Fließverhalten. Dieses Verhalten ist insbesondere bei Dispersionen zu beobachten und somit ein Resultat der kristallinen Phasen. Der

Kristallisation folgt nicht nur eine Erhöhung der Viskosität, sondern es kommt auch zu einem Wechsel von newtonschem zu nichtnewtonschem Fließverhalten.

Die Fließkurven wurden mit dem Ansatz von Ostwald-de Waele analysiert. Der Fließindex n und der Konsistenzfaktor K wurden dafür an die experimentellen Ergebnisse durch eine Regressionsanalyse angepasst. Bei den Messungen konnten die newtonschen Plateaus bei hoher und niedriger Scherrate für die Schlacke BK-D-1 aufgrund der Limitierung des experimentellen Aufbaus nicht erfasst werden. Durch die mathematische Natur des Ansatzes von Ostwald-de Waele schneiden sich die extrapolierten Viskositätstrends, die ebenfalls in Abbildung 5.17 dargestellt werden. Dies repräsentiert nicht das wirkliche Fließverhalten der Teilschmelze.

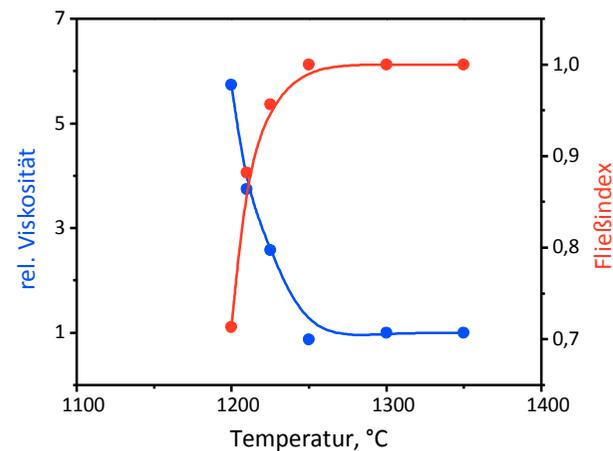


Abbildung 5.18: Relative Viskosität sowie der Fließindex n aufgetragen gegen die Temperatur.

Der Fließindex n kann genutzt werden, um das Ausmaß des nichtnewtonschen Fließverhaltens zu quantifizieren. In Abbildung 5.18 ist der Fließindex als auch die relative Viskosität gegen die Temperatur aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass bei zunehmender Unterkühlung die relative Viskosität ansteigt und der Fließindex abnimmt. Durch $n < 1$ wird scherverdünnendes Fließverhalten indiziert. Die Erhöhung des Volumenanteils der dispergierten Phase führt zu einer Erhöhung der Viskosität und zu einem Wechsel des Fließverhaltens. Unterhalb von 1200 °C konnten keine weiteren Messungen durchgeführt werden, die Kristalle sind jedoch bereits hier hochkonzentriert, daher ist $n = 0,68$. Dies wird durch den Fließindex indiziert. Bei einer Abkühlung unterhalb von 1200 °C wird das Kristallvolumen bis

zur maximalen Packungsdichte erhöht. Als Folge wird der Fluss der Teilschmelze verhindert.

Der Volumenanteil der dispergierten Phase kann durch die rheologischen Experimente nicht direkt bestimmt werden. Im Vergleich zu Analogexperimenten mit definierten monodispersen Partikeln [99] ist in Abhängigkeit von der Partikelform ein Anteil der kristallinen Phase an der Teilschmelze zwischen 20 und 40 Vol.-% bei einer relativen Viskosität von 7 zu erwarten.

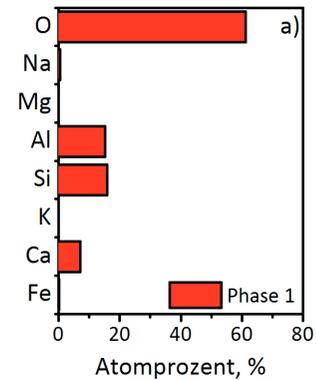


Abbildung 5.19: REM-Detailaufnahme der abgeschreckten Probe.

Diese Überlegungen können mit Blick auf die Morphologie der ausgeschiedenen kristallinen Phase bestätigt werden. Eine Detailaufnahme ist in Abbildung 5.19 dargestellt. Es sind elongierte kristalline Strukturen zu erkennen die in der kontinuierlichen Phase eingebettet sind. Durch EDX-Messungen konnte die Phase als Anorthit identifiziert werden. Der Flächenanteil der dispergierten kristallinen Phase beträgt dabei ca. 50 % der Gesamtfläche. Eine genaue Determination des Anteils ist aus den REM-Aufnahmen unmöglich, da die Kristallisation sich während des Abschreckens der Probe fortführt.

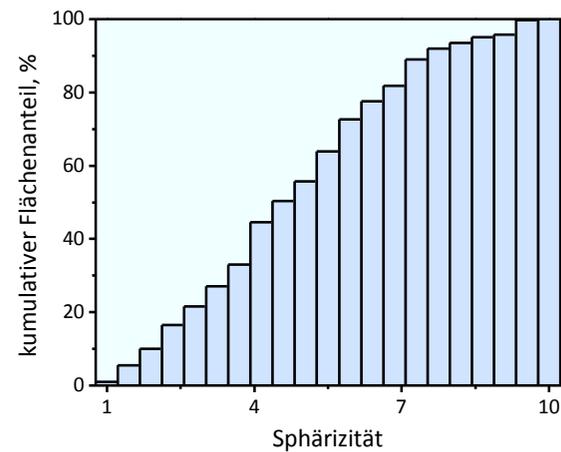


Abbildung 5.20: Sphärizität r_p gegen den kumulativen Flächenanteil.

In Abbildung 5.20 ist der kumulative Flächenanteil gegen die Sphärizität aufgetragen. 50 % der Kristallfläche weist eine Sphärizität von $r_{p,0,5} < 4,15$ auf. Nichtsphärische Partikel nehmen bei Rotation im Scherfeld mehr Platz ein als idealsphärische Partikel, diese Interaktionen führen zu einer Erhöhung der Viskosität. Im Vergleich zu sphärischen Partikeln wird dadurch die maximale Packungsdichte reduziert. Das auftretende scherverdünnende Fließverhalten der Teilschmelze ist folglich nicht nur dem dispergierten Volumen der Kristalle geschuldet, sondern auch der Form der Kristalle.

5.2.6 Einfluss der chemischen Änderung auf die Viskosität der Restschmelze

Die Kristallisation beeinflusst die Viskosität der kontinuierlichen Phase. Eine genaue Quantifizierung ist durch die experimentelle Untersuchung nicht möglich, daher soll zunächst der Effekt auf die Viskosität der Restschmelze durch An- und Abreicherung einzelner Oxide abgeschätzt werden. Durch die thermodynamische Berechnung der Brennstoffschlacke BK-D-1 (vgl. Abbildung 5.12) wurden vier Phasen determiniert, die unterhalb der Liquidustemperatur thermodynamisch stabil sind: Quarz, Anorthit, Klinopyroxen und Wollastonit. Für die Berechnung wurde das komplexe oxidische System auf fünf Komponenten ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) reduziert und somit vereinfacht, jedoch ist in der Schlacke nach der isothermen Messung und dem anschließenden Abschrecken nur Anorthit identifiziert worden. Abbildung 5.21 zeigt EDX-Analysen der Probe BK-D-1 für Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen, Magnesium, Natrium, Kalium und zusätzlich Molybdän.

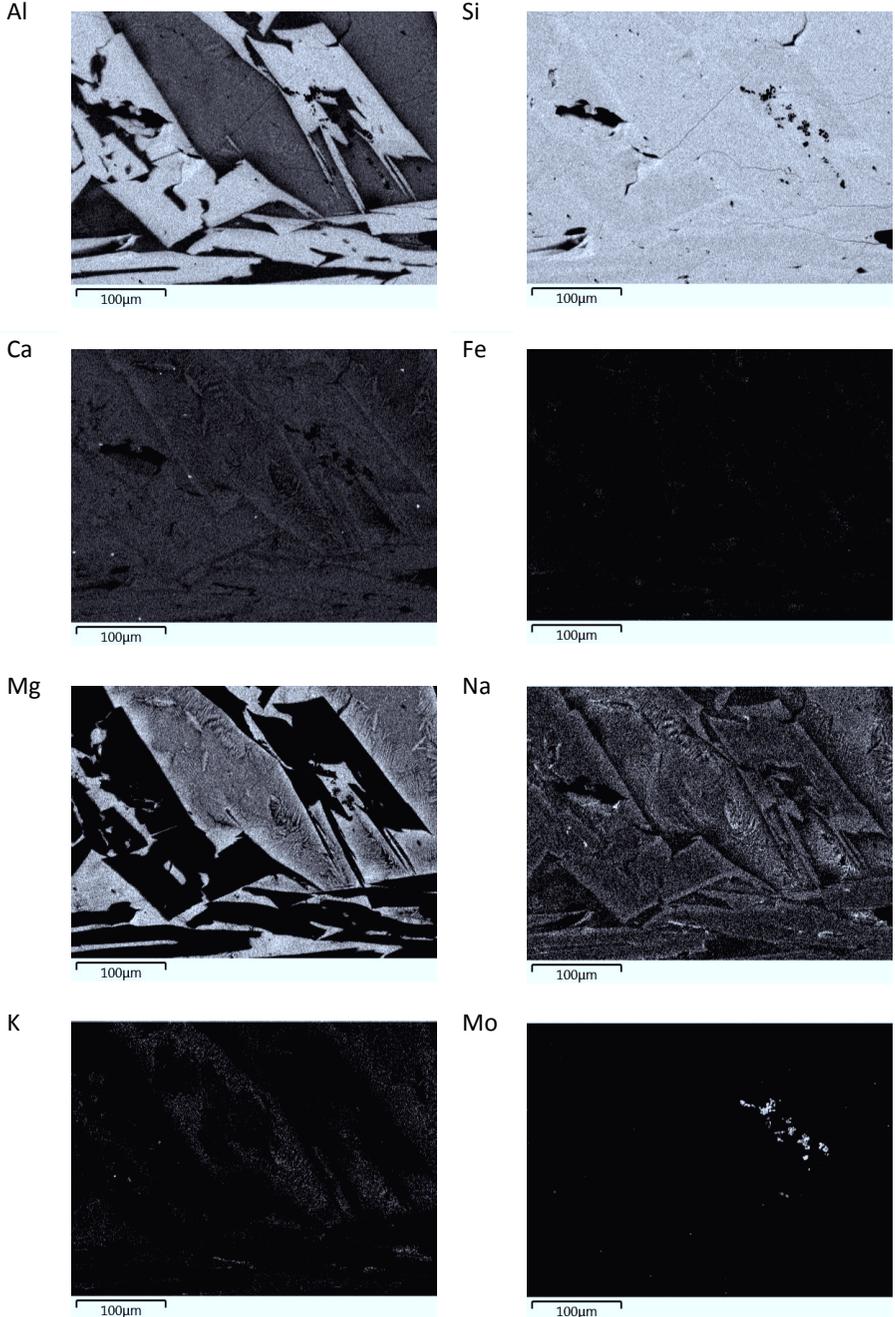


Abbildung 5.21: EDX-Flächenscan der Schlacke BK-D-1 für Aluminium, Silizium, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium, Natrium, sowie Molybdän.

Die EDX-Untersuchungen zeigen, dass die dispergierte kristalline Phase reich an Aluminium, Silizium und Calcium ist, jedoch weder Eisen, Magnesium oder Kalium einbindet. Es ist ersichtlich, dass sich die Konzentration insbesondere von Aluminium zwischen der Restschmelze und den dispergierten Kristallen unterscheidet. Das Streubild zeigt besonders für Aluminium eine höhere Intensität für die Kristalle gegenüber der kontinuierlichen Phase. Die idealisierte stöchiometrische Zusammensetzung des Anorthits setzt sich aus 43,2 Gew.-% SiO_2 , 36,7 Gew.-% Al_2O_3 und 20,2 Gew.-% CaO zusammen. Im Verhältnis zur Zusammensetzung der Schmelze des Brennstoffs BK-D-1 wird für die Bildung des Anorthit somit überproportional Al_2O_3 und CaO eingebunden, jedoch weniger SiO_2 .

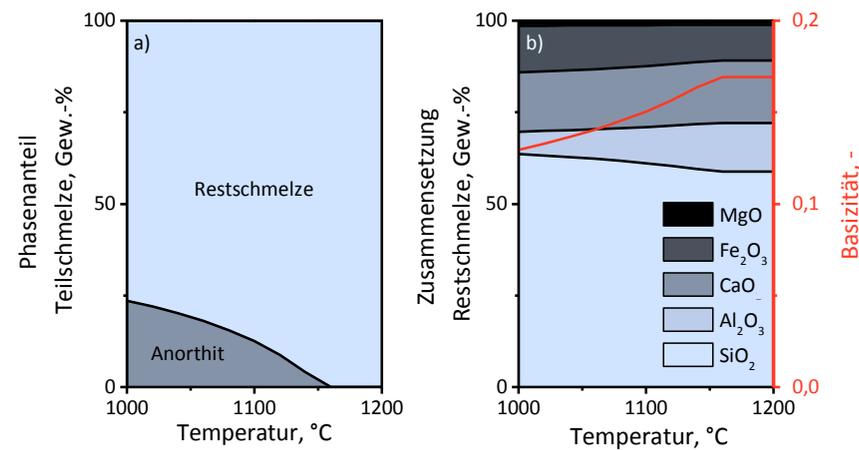


Abbildung 5.22: a) Phasendiagramm berechnet für die vereinfachte Zusammensetzung der Brennstoffasche BK-D-1. Als Vorgabe für die Berechnung wurde Anorthit und die Schmelze als stabile thermodynamische Phasen gewählt. b) Resultierende Zusammensetzung der Restschmelze und die Basizität.

Die Kristallisation von Anorthit bindet SiO_2 , Al_2O_3 und CaO aus der Schmelze. Das Verhältnis der Oxide in der Restschmelze verändert sich folglich durch die Ausscheidung des Anorthits. In Abbildung 5.22 a) ist das berechnete Phasenverteilungsdiagramm für die Brennstoffschlacke BK-D-1 dargestellt, unter der Vorgabe, dass lediglich Anorthit und die Schmelze thermodynamisch stabil sind. Alle anderen Phasen werden als metastabil betrachtet. Damit wird die Beobachtung widerspiegelt, dass ausschließlich Anorthit in der Teilschmelze zu identifizieren ist. Die Ausscheidung ändert die Zusammensetzung der Restschmelze. In Abbildung 5.22 b) ist der Gewichtsanteil von SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO und Fe_2O_3 in der normalisierten Restschmelze dargestellt. Deutlich ist eine

Veränderung der Zusammensetzung zu erkennen. Durch die Ausscheidung von 23 Gew.-% Anorthit bei 1000 °C reduziert sich der Anteil von Al_2O_3 in der Schmelze von 13,2 Gew.-% auf 6,1 Gew.-%. Durch die überproportionale Einbindung des Al_2O_3 steigt der Anteil von SiO_2 , Fe_2O_3 und MgO in der Restschmelze.

Die Basizität kann genutzt werden um die Folgen durch die Veränderung der Zusammensetzung der Restschmelze auf das silikatische Netzwerk abzuschätzen. Eine Erhöhung der Netzwerkformer (SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3) gegenüber den Netzwerkwandlern (CaO und MgO) führt dabei zu einer Reduktion der Basizität. Das silikatische Netzwerk wird dadurch vermehrt polymerisiert, die Viskosität erhöht. Da ein Überschuss von CaO gegenüber Al_2O_3 und Fe_2O_3 vorliegt, können diese vereinfacht als Netzwerkformer betrachtet werden.

In Abbildung 5.22 b) ist die Veränderung der Basizität mit der Temperatur aufgetragen. Es ist eine Abnahme der Basizität bedingt durch die Kristallisation des Anorthits zu erkennen. Durch die zunehmende Polymerisation der SiO_2 -Tetraeder ist eine Zunahme der Viskosität zu erwarten, welches den reinen physikalischen Effekt der Partikel verstärken wird. Jedoch ist gleichzeitig zu erkennen, dass ein Überschuss von CaO und MgO gegenüber Al_2O_3 und Fe_2O_3 entsteht. Dadurch bleibt der Ladungsausgleich zwischen den Erdalkalien und den Amphoteren aus, dies führt zu einer Reduktion der Viskosität. Aus der Basizität alleine kann nicht geschlossen werden, ob die Depolymerisation bedingt durch den steigenden Anteil der Netzwerkwandler oder die Polymerisation durch den höheren Anteil an SiO_2 überwiegt.

5.3 Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Die Schlacken ST-D-2 und BK-D-1 sind typische Vertreter der untersuchten kristallisierenden Schlacken. An den beiden Systemen wurde der Einfluss der Kristallisation als auch der Einfluss der kristallinen Phase auf das Fließverhalten detailliert dargestellt. Nachfolgend werden die Resultate der übrigen untersuchten Schlacken diskutiert.

5.3.1 Kristallisationsverhalten der oxidischen Schmelzen

Für die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens wurden bei allen Schlacken umfangreiche rheometrische und thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die experimentelle Erfassung der Kristallisation der oxidischen Schmelze hat sich als schwierig erwiesen.

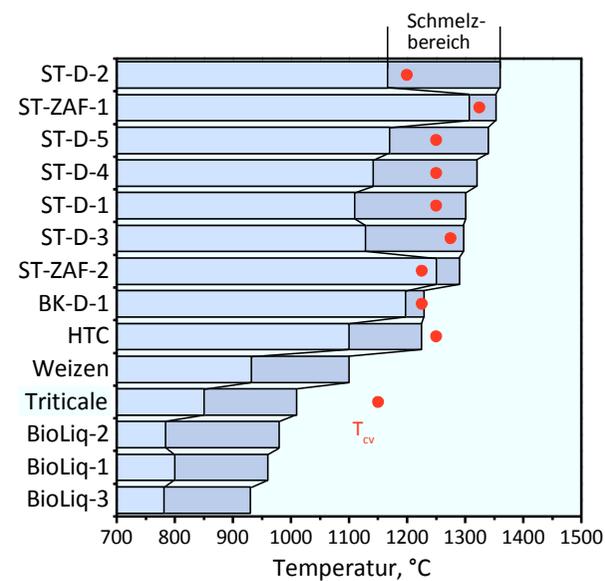


Abbildung 5.23: Vergleich des Schmelzverhaltens mit der Temperatur kritischer Viskosität der isothermen Viskositätsmessung.

Zunächst wird das Schmelzverhalten der Brennstoffaschen mit der Temperatur kritischer Viskosität verglichen. Bei allen Schlacken mit Ausnahme von BioLiq-1, BioLiq-2, BioLiq-3 und der Weizenstrohasche konnte eine Kristallisation der Schmelze beobachtet werden. Diese Aschen wiesen auch die niedrigsten Schmelztemperaturen von weniger als 1100 °C auf. Die Bestimmung des Schmelzverhaltens wurde aufgrund des Aufblähens einiger Proben, insbesondere

der Steinkohlen, erschwert. In Abbildung 5.23 ist der Schmelzbereich als auch die Temperatur kritischer Viskosität der untersuchten Systeme dargestellt. Bei den fossilen Brennstoffen ist eine Korrelation zwischen Temperatur kritischer Viskosität und dem Schmelzbereich zu erkennen. Die Temperatur kritischer Viskosität befindet sich hier im Schmelzbereich. Mit Hinblick auf die Asche von Triticalestroh als auch des HTC-Brennstoffs ist jedoch festzustellen, dass diese Aussage nicht generell zutrifft. Es bleibt zu vermuten, dass diese Aschen aus tiefschmelzenden Mineralien oder Salzen bestehen, jedoch beim Abkühlen hochschmelzende kristalline Phasen ausbilden. Das Kristallisationsverhalten von biogenen Brennstoffschlacken wurde bisher nicht untersucht, eine prinzipielle Aussage ist mit Hinblick auf die Anzahl an Messungen nicht möglich. Die Untersuchungen lassen darauf schließen, dass der Schmelzbereich jedoch als Indikator für die zulässige untere Prozesstemperatur des Vergasungsprozesses insbesondere für fossile Brennstoffe herangezogen werden kann.

Die isotherme Viskositätsmessung wurde etabliert, diese hat sich als geeignete Methode bewiesen, um das Kristallisationsverhalten von oxidischen Schmelzen zu untersuchen. Die Kristallisation konnte anhand der charakteristischen Viskositätsverläufe analysiert werden, die Verläufe der untersuchten Systeme sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Die Schmelzen der Brennstoffaschen ST-ZAF-1, ST-ZAF-2, HTC, BK-D-1, Triticalestroh als auch ST-D-4 weisen eine Temperatur kritischer Viskosität während der stufenweisen Messung auf, diese Schmelzen kristallisieren ebenfalls während der isothermen Messung. Hingegen konnte für ST-D-1, ST-D-2, ST-D-3 und ST-D-5 eine eindeutige Kristallisation nur während der isothermen Messungen beobachtet werden. Nur die Schlacken BioLiq-1, BioLiq-2, BioLiq-3 und Weizenstroh zeigen ein amorphes Erstarrungsverhalten. Die Viskosität ist hier im Rahmen der Versuchsdauer zeitinvariant.

Anhand der expliziten Diskussion des Kristallisationsverhaltens der Kohleschlacke ST-D-2 wurde festgestellt, dass neben der Temperatur die Zeit ein kritischer Faktor für den Einfluss der Kristallisation auf die Viskosität ist. Bedingt durch die Keimbildung- und Keimwachstumskinetik sowie die Inkubation bildet sich die charakteristische Kristallisationsnase für ST-D-2 aus. In Abhängigkeit vom Grad der Unterkühlung und von der Zeit kann damit jede Schmelze in einen kristallinen als auch amorphen Zustand überführt werden, dies wurde ebenfalls durch die thermoanalytischen Untersuchungen bestätigt.

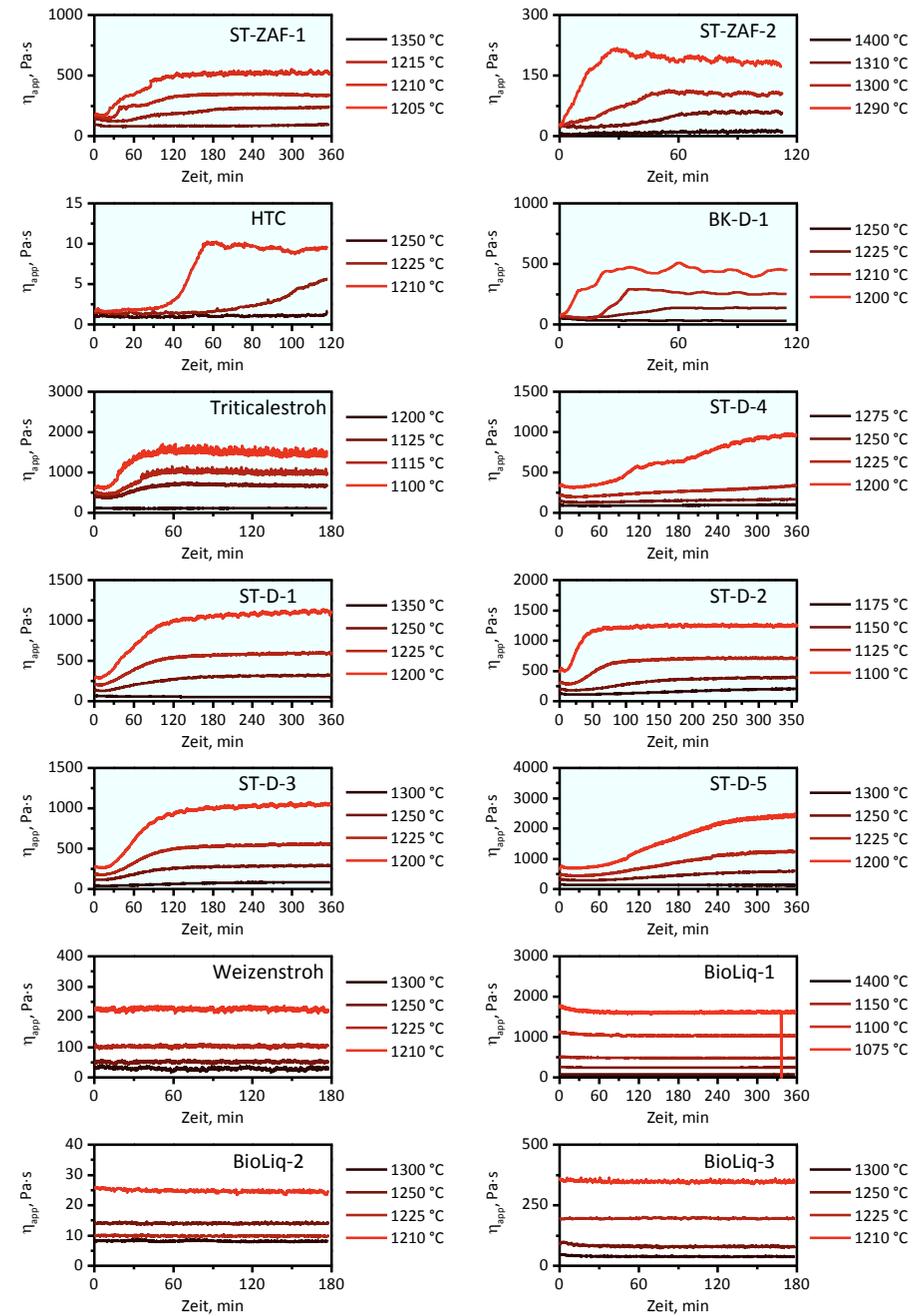


Abbildung 5.24: Messergebnisse der isothermen Viskositätsmessungen für die untersuchten Brennstoffschlacken.

Wird die Viskosität nicht nur als Widerstand gegen Fließen sondern auch als Parameter der Diffusion verstanden, so ermöglicht dies eine weitere Diskussion der Messergebnisse. Keimbildungs- als auch Keimwachstumskinetik setzen sich aus einem thermodynamischen und einem kinetischen Teil zusammen. Die zunehmende Unterkühlung führt dabei zu einer Reduktion der thermodynamischen Barriere. Die Reduktion dieser Barriere ist dabei stärker als die Hemmung der Kinetik durch den Anstieg der Viskosität. Eine Erhöhung des Grades der Unterkühlung führt in diesem Fall zu einer Reduktion der Kristallisationsdauer. Daher ist für die untersuchten Schmelzen während der isothermen Messungen zu erkennen, dass niedrigere Temperaturen die Kristallisationsdauer verkürzen. Als Resultat bildet sich ein Teil der charakteristischen Kristallisationsnase in den ZTU-Schaubildern aus.

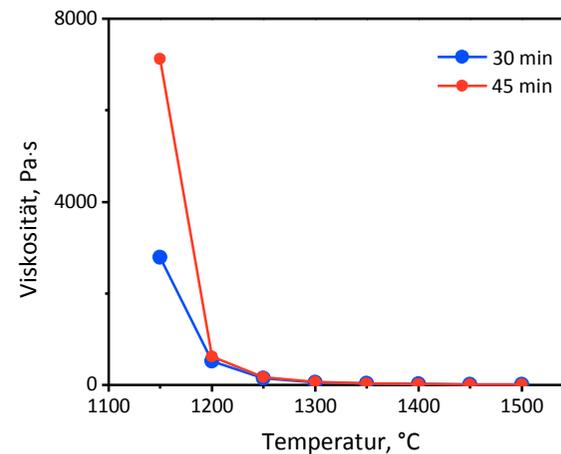


Abbildung 5.25: Ergebnis der stufenweisen Viskositätsmessung an ST-D-4 unter Variation der Haltezeit zwischen 30 min und 45 min.

Die Messungen an den Brennstoffschlacken werden erheblich durch die Kristallisationskinetik beeinflusst. Bereits die Änderung der Haltezeit der stufenweisen Viskositätsmessung beeinflusst die Viskosität. In Abbildung 5.25 ist das Ergebnis der stufenweisen Viskositätsmessung der Schlacke ST-D-4 dargestellt. Die Verlängerung der Haltezeit führt zu einer höheren Viskosität bei gleicher Temperatur. Die Messungen werden damit näher am Gleichgewichtszustand ausgeführt, folglich ist die Kristallinität höher. Es zeigt sich, dass lediglich die isothermen Viskositätsmessungen eine verlässliche Aussage über die Kristallisation ermöglichen.

Bei den Schlacken BioLiq-1, BioLiq-2, BioLiq-3 und Weizenstroh konnte hingegen keine Kristallisation beobachtet werden. Hier hemmt die Viskosität der Schmelze die Kristallisationskinetik. Die Aschen der biogenen Brennstoffe unterscheiden sich in der Zusammensetzung von den Aschen der fossilen Brennstoffe. Die Schlacken sind reich an SiO_2 , K_2O und CaO und weisen nur geringe Anteile von Al_2O_3 und MgO auf, dies gilt generell für Biomassen [23].

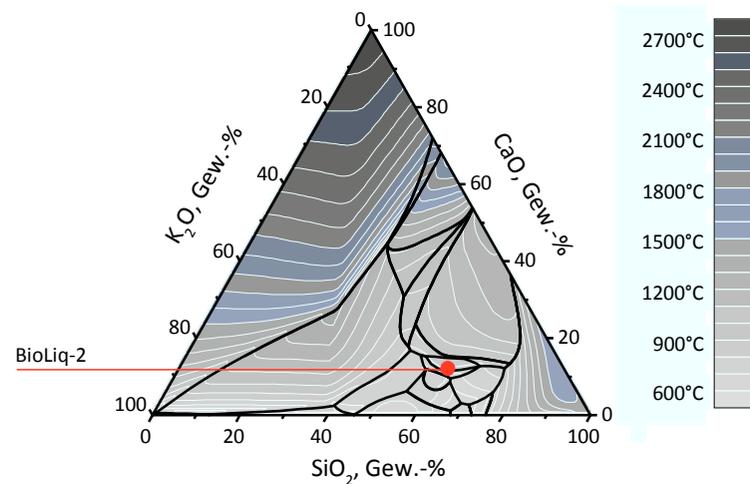


Abbildung 5.26: Liquidusoberfläche des ternären Systems $\text{CaO-K}_2\text{O-SiO}_2$ (Berechnet mit der FZJ/GTT-Datenbank [6-8] und FactSage [35]).

In Abbildung 5.26 ist die Liquidusoberfläche des ternären Systems $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$ dargestellt. Der hohe Schmelzpunkt von reinem CaO erhöht den Schmelzpunkt von Biomassen signifikant. In dem Bereich von K_2O und SiO_2 ist die Liquidustemperatur hingegen niedrig, insbesondere im Vergleich zu den Kohleschlacken. Es sind tiefschmelzende Bereiche der Liquidusoberfläche zu erkennen, bei denen 700 °C bereits für das vollständige Schmelzen ausreichend sind. Für die Aschezusammensetzung des Brennstoffs BioLiq-2 wurde eine Liquidustemperatur von 992 °C berechnet. Die berechnete Liquidustemperatur wird ebenfalls durch den experimentell ermittelten Schmelzbereich unterstützt.

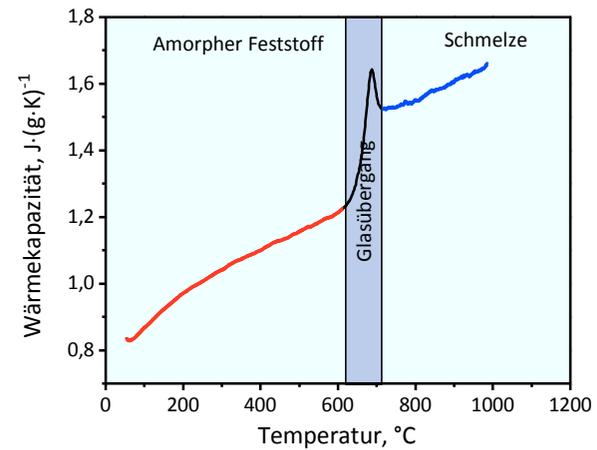


Abbildung 5.27: DSC-Messung der Schlacke des Brennstoffs BioLiq-2.

DTA-Messungen zeigen unabhängig von der Kühlrate entsprechend den Viskositätsmessungen keine Kristallisation der biogenen Brennstoffschlacken. In Abbildung 5.27 ist repräsentativ das Ergebnis der DSC-Messung der Schlacke BioLiq-2 dargestellt. Die DSC-Messungen zeigen einen deutlichen Sprung der Wärmekapazität, der durch den Glasübergang der Schlacke begründet ist. Der Glasübergang konnte durch die DSC-Messung zwischen 600 °C und 725 °C identifiziert werden, also ungefähr 270 °C unterhalb der berechneten Liquidustemperatur.

Es wurde bereits dargestellt, dass die Viskosität den Diffusionsterm nach Einstein-Stokes beeinflusst, dabei gilt $\eta \propto D^{-1}$. Eine Zunahme der Viskosität hat demnach eine Verringerung der Diffusion zur Folge. Es ist generell akzeptiert, dass ein Fluid beim Abkühlen als Glas erstarrt, wenn die Viskosität 10^{12} Pa·s überschreitet. Turnbull [191] veranschaulicht den Einfluss der Viskosität auf die Kristallisation und beschreibt, dass ein unterkühltes Fluid nahe dem Glasübergang mit 10^{19} Pa·s in einem Zeitraum von 10.000 Jahren nicht kristallisieren wird, selbst wenn es vollständig mit Kristallisationskeimen durchsetzt ist.

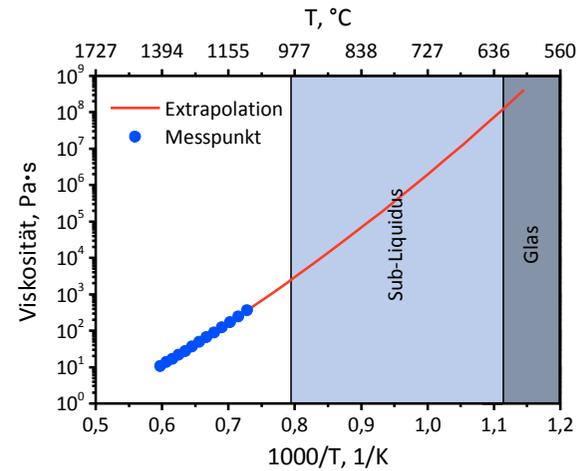


Abbildung 5.28: Experimentelle Viskosität und extrapoliertes Viskositätsverlauf für die Schmelze der Brennstoffasche BioLiq-2.

Aufgrund der Limitierung des experimentellen Aufbaus hinsichtlich der Viskosität sind Messungen der tiefschmelzenden Biomassenschlacke nahe der vermeintlichen Liquidustemperatur nicht möglich. Die Viskosität wurde daher mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung zu tieferen Temperaturen extrapoliert, dies wird in Abbildung 5.28 dargestellt. Aufgrund des exponentiellen Verlaufs der Viskosität mit sinkender Temperatur ist die Viskosität im Bereich des berechneten Phasenübergangs größer als 10^3 Pa·s. Zwischen Liquidustemperatur und dem Glasübergang steigt die Viskosität dann auf einen Wert größer als 10^8 Pa·s an.

Die hohe Viskosität unterhalb der Liquidustemperatur wird die Kristallisationsgeschwindigkeit verringern. Daher ist keine Kristallisation mit thermoanalytischen Messungen für dieses System nachzuweisen. Die Kristallisation muss dabei nicht vollständig ausbleiben, sondern kann unterhalb der Liquidustemperatur deutlich verzögert sein. Für die Beschreibung von Vergaserschlacken ist die Kristallisation dieser tiefschmelzenden, hochviskosen Schlacke daher irrelevant, da die Schlacke nur für eine geringe Verweilzeit im Reaktor verbleibt. Aufgrund der hohen Viskosität am Schmelzpunkt ($\eta \gg 10^3$ Pa·s) der vier Schmelzen BioLiq-1, BioLiq-2, BioLiq-3 und Weizenstroh wurde eine Kristallisation inhibiert. Die Hemmung der Diffusion beeinflusst in diesen Systemen die Kristallisation drastisch.

5.3.2 Einfluss der kristallinen Phase auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen

Das Fließverhalten der untersuchten Schmelzen wurde nach jedem Temperaturschritt der isothermen Messmethode durch scherratenabhängige Messungen im Gleichgewichtsbereich untersucht. Dadurch wird ausschließlich der Einfluss der kristallinen Phasen auf das Fließverhalten gemessen. Üblicherweise wird das Fließverhalten über die Darstellung in einem Rheogramm veranschaulicht. In dieser Studie wurden die Fließkurven der Form $\eta(\dot{\gamma})$ mit dem Ansatz von Ostwald-de Waele untersucht. Der Fließindex n wird als Indikator für das vorliegende Fließverhalten genutzt, also scherverdickend $n > 1$, newtonsch $n = 1$ oder scherverdünnend $n < 1$. Der Konsistenzfaktor K wird als vergleichende Viskositätsgröße nicht betrachtet. Um den Anstieg der Viskosität zu beschreiben, wurde die relative Viskosität verwendet. Diese entspricht der Gleichgewichtsviskosität normalisiert durch die Viskosität der unterkühlten Schmelze. Die relative Viskosität ist somit ein Maß des Einflusses der kristallinen Phase auf die Viskosität der kontinuierlichen Phase bedingt durch die kristallinen Ausscheidungen, aber auch der Änderung der chemischen Zusammensetzung. Im Falle der oxidischen Schmelze sind der Einfluss der An- und Abreicherung der Oxide auf die Viskosität der Teilschmelze bedingt durch die Kristallisation und die damit verbundene Änderung der Viskosität durch die experimentelle Untersuchung nicht quantifizierbar. Eine separate Beurteilung der chemischen Änderung und der physikalischen Änderung ist experimentell nicht möglich. Der Fließindex wird hingegen ausschließlich durch die kristallinen Ausscheidungen beeinflusst und erlaubt somit eine Quantifizierung als auch einen Vergleich des Fließverhaltens.

Wird eine Analogie zu Dispersionen (entsprechend der allgemeinen Modelle vorgestellt in Kapitel 3.1.2) angenommen, so steigt die relative Viskosität durch den ansteigenden Volumenanteil der dispergierten Phase. Der Einfluss der Kristallisation wurde explizit für die Schmelze BK-D-1 vorgestellt. Die allgemeinen Annahmen über das Fließverhalten von Dispersionen gelten ebenfalls für die untersuchten Teilschmelzen. Wird das Fließverhalten der übrigen kristallisierenden Schmelzen analysiert, so werden Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede zwischen den Teilschmelzen ersichtlich.

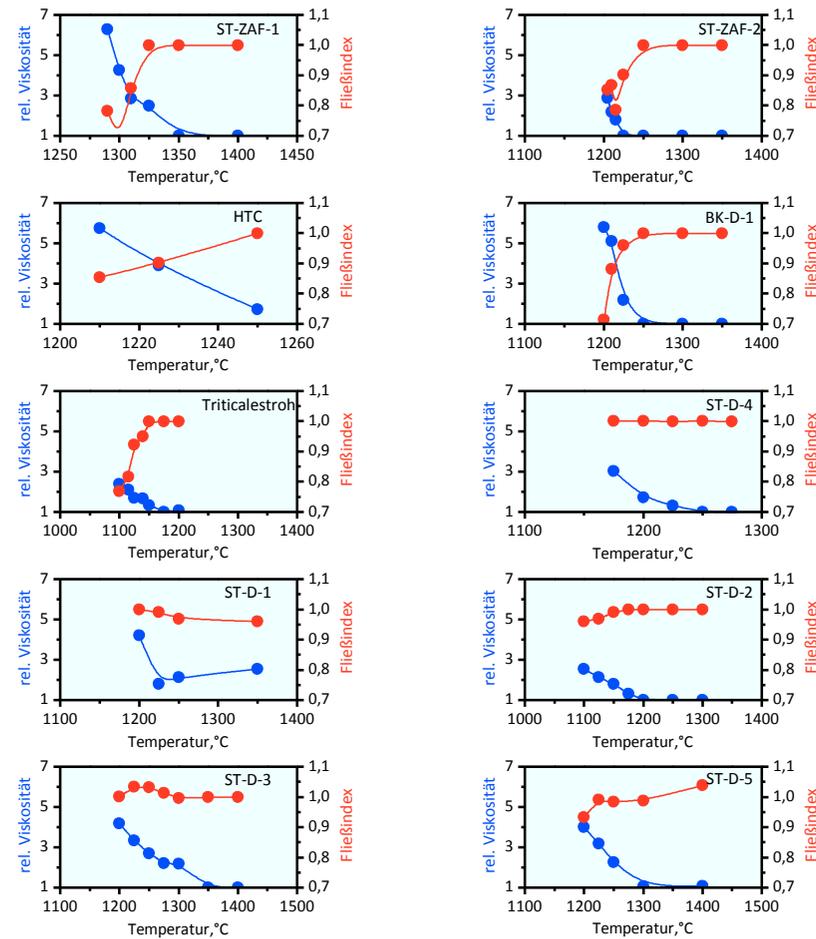


Abbildung 5.29: Fließindex n und relative Viskosität η_r der untersuchten kristallisierenden Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur.

In Abbildung 5.29 ist der Fließindex als auch die relative Viskosität aller untersuchten kristallisierenden Schmelzen gegen die Temperatur aufgetragen. Bei allen Schmelzen ist bei hohen Temperaturen $n = 1$ als auch $\eta_r = 1$. Dies ist der Bereich der Vollschmelze, die Viskosität der Schmelze ist hier invariant und newtonsch. Die Schmelze kann bereits in einem metastabilen unterkühlten Zustand vorliegen, die Kristallisation ist dann aufgrund thermodynamischer oder kinetischer Gründe gehemmt. Bei Unterschreitung einer spezifischen Temperatur steigt zunächst die relative Viskosität $\eta_r > 1$ an. Insbesondere bei den Schmelzen ST-D-1, ST-D-2, ST-D-3 und ST-D-5 ist zu erkennen, dass ein Anstieg der relativen Viskosität nicht zwingend mit einer Veränderung des Fließindex einhergeht.

Dieser Bereich entspricht einem Übergangsbereich zwischen der verdünnten und konzentrierten Dispersion. In diesem Bereich ist $\eta_r > 1$ jedoch $n = 1$, die Abstände zwischen den Partikeln sind ausreichend groß, sodass Interaktionen vermieden werden, jedoch stellen die Partikel bereits einen Widerstand der Strömung dar [99]. Der Volumenanteil der dispergierten Kristalle ist nur nach den Viskositätsmessungen bestimmbar. Raumtemperaturmessungen weisen jedoch darauf hin, dass dieser Übergangsbereich in Abhängigkeit der Partikelform in einem Bereich zwischen 0 bis 40 Vol.-% vorzufinden ist [75, 99, 192].

Dem idealviskosen Übergangsbereich schließt sich der Bereich nichtnewtonschen Fließverhaltens an. Insbesondere für die Schmelzen der Brennstoffe ST-ZAF-1, ST-ZAF-2, HTC, BK-D-1 und Triticalestroh ist deutlich der Übergang zu nichtnewtonschem Fließverhalten an der Veränderung des Fließindex mit sinkender Temperatur zu beobachten, dabei gilt $\eta_r > 1$ und $n < 1$.

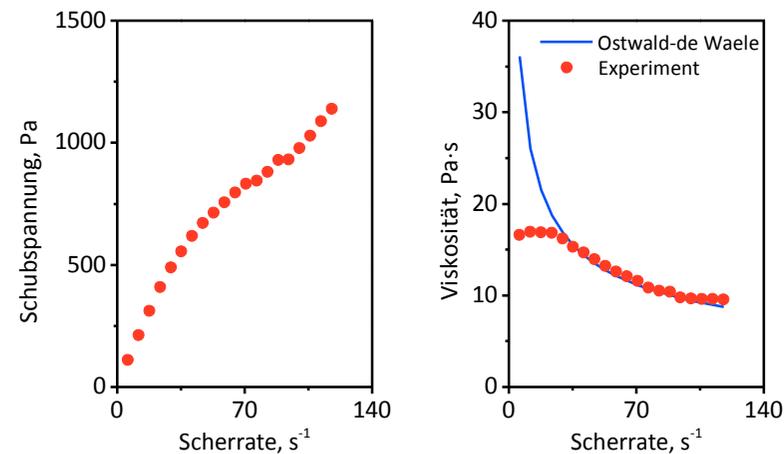


Abbildung 5.30: a) Einfluss der Scherrate auf die Schubspannung der HTC-Schmelze bei 1210 °C und b) der Einfluss auf die Viskosität. Als Vergleich ist ein mathematischer Fit aufgetragen, hierfür wurde der Ansatz von Ostwald-de Waele verwendet.

Aufgrund der geringen Viskosität der HTC-Schmelze konnte der Einfluss der Kristalle ebenfalls bei hoher und niedriger Scherrate untersucht werden. Es wurde bereits postuliert, dass sich bei scherverdünnendem Fließverhalten zwei newtonsche Plateaus ausbilden. Der Einfluss der Scherrate auf die Viskosität gilt somit nur in einem begrenzten Bereich. Der Ansatz von Ostwald-de Waele ist also nur in einem begrenzten Bereich anwendbar. Die scherratenabhängigen Viskositätsmessungen für die HTC-Schmelze unterhalb der Temperatur kritischer

Viskosität verdeutlichen diese Einschränkung. In Abbildung 5.30 a) ist die Schubspannung gegen die Scherrate aufgetragen. Abbildung 5.30 b) zeigt den Einfluss der Scherrate auf die Viskosität. Für die Schubspannung und auch die Viskosität bilden sich zwei Plateaus bei niedriger und hoher Scherrate aus, eine Folge ist eine Abweichung von dem Ansatz von Ostwald-de Waele. Die Extrapolation des Fließverhaltens mit mathematischen Potenzansätzen kann zu Abweichungen in der Beschreibung der Viskosität führen.

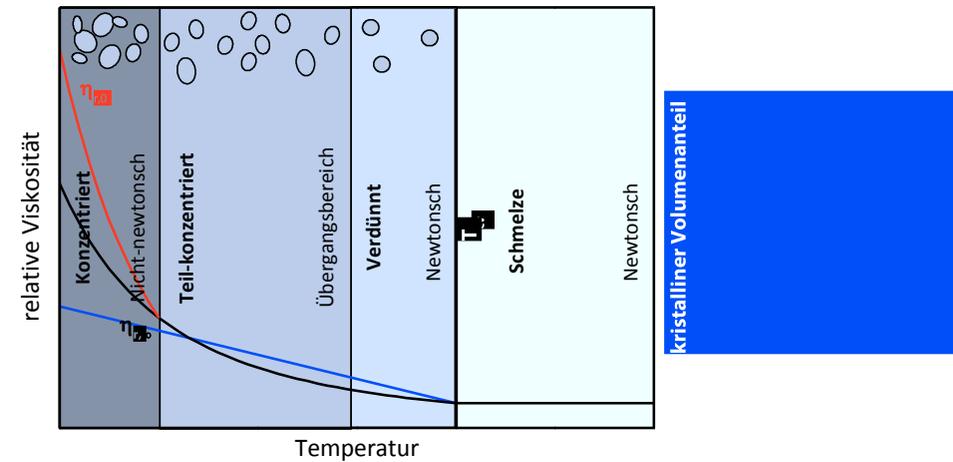


Abbildung 5.31: Schematisierter Einfluss des ansteigenden Anteils einer kristallinen Phase auf das Fließverhalten der Teilschmelze.

Das scherverdünnende Fließverhalten wird durch eine hohe Konzentration der Kristalle in der Schmelze verursacht. Die Beladung der Schmelze führt zu Interaktionen der Kristalle im Fließfeld. Die Viskosität ist abhängig von der Scherrate ($\eta_{r,\dot{\gamma} \rightarrow 0} > \eta_{r,\dot{\gamma} \rightarrow \infty}$). Der Fließindex indiziert scherverdünnendes Fließverhalten. Fließverhalten eines Bingham-Fluides, also pseudoplastisches Fließverhalten konnte nicht beobachtet werden. Dieses würde bei einer hochkonzentrierten Teilschmelze zur Ausbildung einer anfänglichen Fließspannung σ_0 führen. Aufgrund des experimentellen Aufbaus ist eine Detektion der Fließspannung jedoch nicht möglich. Insbesondere für hohe Kristallkonzentrationen in der Teilschmelze wird ein Wechsel des Fließverhaltens erwartet. Die Beobachtungen werden durch das Schema in Abbildung 5.31 zusammengefasst.

6. Ansatz zur Modellierung von Teilschmelzen

Die empirisch determinierten thermodynamischen, kinetischen und physikalischen Beobachtungen werden im nächsten Schritt auf ein mathematisches Modell übertragen, um die Effekte auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen darzustellen. Durch die Verbindung geeigneter physikalischer, thermodynamischer und kinetischer Modelle soll der Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten beschrieben werden. Die bei der Kristallisation entstehende Suspension bestehend aus Kristallen und Restschmelze wird dabei als ein homogenes Fluid verstanden.

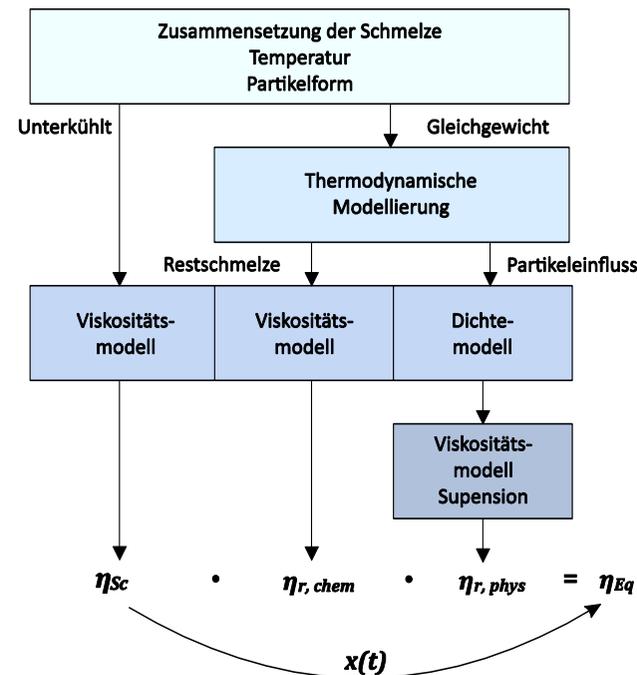


Abbildung 6.1: Übersicht über den mathematischen Algorithmus zur Beschreibung der Gleichgewichtviskosität.

Ein Fließschema des genutzten Algorithmus zur Beschreibung des Einflusses der Kristallisation auf das Fließverhalten der oxidischen Schmelzen ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Durch die experimentellen Beobachtungen konnte gezeigt werden, dass die oxidischen Schmelzen unterhalb der Liquidustemperatur sowohl als unterkühlte metastabile Schmelze als auch als Teilschmelze im Gleichgewicht

vorliegen können. Die Viskosität der unterkühlten Schmelze entspricht η_{Sc} und die Schmelze im Gleichgewicht wird durch η_{Eq} beschrieben. Die Viskosität der unterkühlten Schmelze kann bei geringer Unterkühlung als Extrapolation der Viskosität der Schmelze beschrieben werden. Der Einfluss der Zusammensetzung der Schmelze und der Temperatur auf die Viskosität der unterkühlten Schmelze wird durch ein geeignetes Viskositätsmodell beschrieben, dabei sollen die komplexen strukturellen Einflüsse der Oxide auf die Viskosität berücksichtigt werden.

Der Einfluss kristalliner Ausscheidung auf die Viskosität der Schmelze setzt sich aus einem physikalischen und einem chemischen Faktor zusammen. Das Konzept der relativen Viskosität (siehe Kapitel 3.1.2) ist aufgrund der Viskositätsänderung der kontinuierlichen Phase damit nicht direkt auf die teilkristalline Schmelze im Gleichgewicht übertragbar. Die Änderung der Viskosität durch kristalline Ausscheidung wird ausgehend von der unterkühlten Schmelze beschrieben, um eine Vergleichbarkeit zu den experimentellen Resultaten zu schaffen. Durch thermodynamische Modellierung der Abkühlung werden zunächst die Phasenzusammensetzung und die oxidische Zusammensetzung der Restschmelze in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. Damit wird die Grundlage geschaffen, um den Effekt der chemischen Änderung der kontinuierlichen Phase sowie den physikalischen Effekt der dispergierten Phase auf die Viskosität der Teilschmelze zu beschreiben. Die beiden Faktoren werden durch zwei Kenngrößen repräsentiert.

Die physikalische Kenngröße wird im Folgenden als relative physikalische Viskosität $\eta_{r,phys}$ bezeichnet, diese beschreibt den physikalischen Einfluss der Partikel auf die Viskosität der Restschmelze unter Berücksichtigung des Volumenanteils der dispergierten Phase ϕ , der Sphärizität r_p und der Scherrate $\dot{\gamma}$. Für $\eta_{r,phys}$ gilt somit:

$$\eta_{r,phys} = \eta_r(\phi, r_p, \dot{\gamma}). \quad (6.1)$$

Die Veränderung der Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase durch die Kristallisation wird durch die relative chemische Viskosität $\eta_{r,chem}$ beschrieben und wie folgt definiert:

$$\eta_{r,chem} = \frac{\eta_{Restschmelze}}{\eta_{Sc}}. \quad (6.2)$$

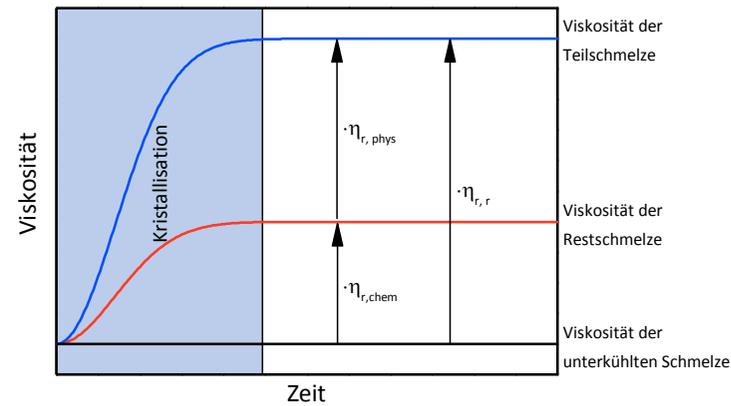


Abbildung 6.2: Konzept der resultierenden relativen Viskosität $\eta_{r,r}$.

Der physikalische und chemische Einfluss wird durch die resultierende relative Viskosität $\eta_{r,r}$ zusammengefasst. Das Konzept ist in Abbildung 6.2 schematisiert. Die resultierende relative Viskosität beschreibt die Veränderung der Viskosität der unterkühlten Schmelze zur Schmelze im Gleichgewicht:

$$\eta_{r,r} = \eta_{r,chem} \cdot \eta_{r,phys} \quad (6.3)$$

Für die Viskosität der Teilschmelze im Gleichgewicht gilt folglich:

$$\eta_{Eq} = \eta_{r,chem} \cdot \eta_{r,phys} \cdot \eta_{Sc} \quad (6.4)$$

Mit diesem Konzept sollen die grundlegenden Einflüsse der Kristallisation auf die Viskosität von oxidischen Schmelzen diskutiert werden.

Die thermodynamische Betrachtung wird durch die Kinetik der Kristallisation erweitert. Die Kristallisationskinetik beschreibt die zeitliche Veränderung von η_{Sc} nach η_{Eq} . Dafür wird in Abhängigkeit der Kristallinität x zwischen η_{Sc} und η_{Eq} interpoliert und durch eine Funktion der Form $x(t)$ berechnet. Die Kristallinität entspricht dem Verhältnis des Volumenanteils der dispergierten Kristalle zum Anteil der Kristalle im Gleichgewicht zum Zeitpunkt t . Für die Beschreibung der Kinetik werden empirische Parameter verwendet.

6.1 Viskositätsmodell oxidischer Schmelzen

Für die Beschreibung der Viskosität der Schmelze und Restschmelze in Abhängigkeit der oxidischen Zusammensetzung sowie der Temperatur stehen verschiedene Modelle zur Verfügung. Die Modelle sind in strukturbasierte und nichtstrukturbasierte Modelle unterteilbar, eine Auswahl ist in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1: Ausgewählte Viskositätsmodelle (in Anlehnung an [193]).

Nichtstrukturbasierte Modelle	Strukturbasierte Modelle
Shaw-Modell [194]	KTH-Modell [195, 196]
Urbain-Modell [197]	Avramov-Modell [198]
Hurst-Modell [199, 200]	Quasichemisches Modell [201]
Kondratiev-Jak-Modell [202]	Wu-Modell [9, 10, 193]

Nichtstrukturbasierte Modelle sind meist semiempirisch und beschreiben die Viskosität ohne Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Netzwerkbildnern, Netzwerkwandlern und Amphoteren. Die meisten Modelle dieser Art sind daher nur für spezifische Systeme oder Temperaturbereiche verwendbar. Hingegen sind strukturbasierte Modelle in der Lage, die Interaktionen der Oxide in der Schmelze zu beschreiben, oftmals sind diese Modelle jedoch komplex und können nur für bestimmte Systeme genutzt werden.

Das empirische Modell von Shaw [194] ist ein typischer Vertreter der nichtstrukturbasierten Viskositätsmodelle. Es handelt sich dabei um eine Weiterentwicklung der idealen Mischungsregel von Bottinga und Weill [203], in der die Viskosität eines Fluidgemisches über die Summe der Viskositäten der reinen Fluide bestimmt wird. Es wird hierbei angenommen, dass die Viskosität aus nicht interagierenden Oxiden besteht.

$$\ln \eta = \sum_i x_i \cdot \ln \eta_i = \sum_i x_i \cdot \left(A_i + \frac{B_i}{T} \right). \quad (6.5)$$

Dabei ist x_i der Molanteil eines Oxides mit der Viskosität η_i . A_i und B_i sind empirische Parameter. Shaw nahm an, dass sich die Viskositätsverläufe jeder beliebigen silikatischen Schmelze in einem charakteristischen Punkt schneiden. Mit dieser Erkenntnis und der Arrhenius-Gleichung wurde das Modell entwickelt:

$$\ln \eta = \alpha \cdot \frac{10^4}{T} - 1,5 \cdot \alpha - 3,78. \quad (6.6)$$

Der Faktor α lässt sich über die Formel

$$\alpha = \frac{x_{SiO_2} \cdot \sum_i (x_i \cdot \alpha_i^0)}{1 - x_{SiO_2}} \quad (6.7)$$

berechnen. Die Parameter α_i^0 wurden experimentell für SiO₂, K₂O, Na₂O, MgO, FeO, CaO, TiO₂ und Al₂O₃ bestimmt. Es ist ersichtlich, dass ein empirisches Modell aufgrund der starken Wechselwirkungen der Oxide die Viskosität der Schmelze nur in begrenzten Bereichen der Zusammensetzung und Temperatur beschreiben kann. Komplexe Phänomene, wie die Polymerisation des SiO₂ oder die Zwischenpolymerisation bedingt durch den Ladungsausgleich von Al₂O₃, können mit diesen Modellen nicht beschrieben werden. Der dadurch bedingte Fehler in der Beschreibung der Viskosität kann immens sein. Die Viskosität kann bereits in einem binären SiO₂-basierten System um mehr als 14 Größenordnungen durch die Polymerisation variieren.

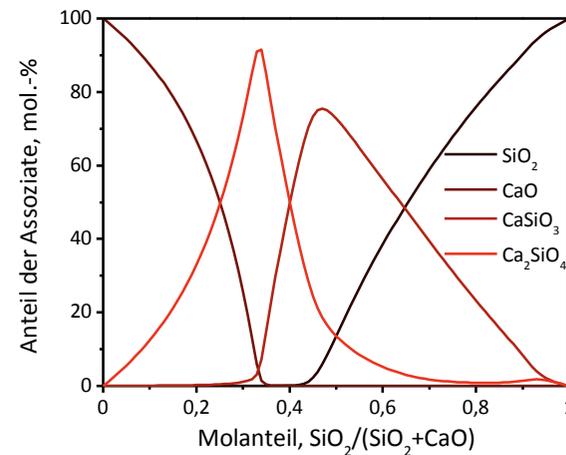


Abbildung 6.3: Verteilung der Assoziate im binären System SiO₂-CaO.

Die Wirkung von Netzwerkwandlern, Netzwerkformern und Amphoterer auf die Viskosität einer oxidischen Schmelze kann mit strukturbasierten Viskositätsmodellen beschrieben werden. Für die Beschreibung der Viskosität der Schmelze und der Restschmelze wurde in dieser Arbeit das Wu-Modell [9, 10, 193] gewählt. Dieses Modell beruht auf der bestätigten Annahme, dass die Viskosität und die Gibbs-Energie die gleiche strukturelle Basis besitzen [204]. Das

modifizierte Assoziaten-Model [6-8] wird genutzt, um die Verteilung der Gibbs-Energie in der oxidischen Schmelze zu beschreiben, jede stöchiometrische Spezies wird durch ein Assoziat repräsentiert. Die Struktur der Schlacke kann durch die Verteilung der Assoziaten beschrieben werden, dargestellt in Abbildung 6.3. Der Grad der Polymerisation der Schmelze kann durch die Verbindung zwischen den Assoziaten beschrieben werden, sodass jedes Assoziat als Struktureinheit verstanden werden kann. Einige dieser Struktureinheiten bilden größere Cluster durch Selbst- oder Interpolymerisation. Die Viskosität wird durch einen idealen Anteil und einen Exzessterm dargestellt. Der ideale Teil beschreibt die Viskosität der Schmelze ohne Polymerisation, hingegen wird durch den Exzessterm die Polymerisation berücksichtigt. Das Wu-Modell beinhaltet die Oxide SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , und Fe_2O_3 . Die Polymerisation der oxidischen Schmelze durch den Netzworkebildner SiO_2 als auch durch den bestimmter Silikate und Alumosilikate wird beachtet.

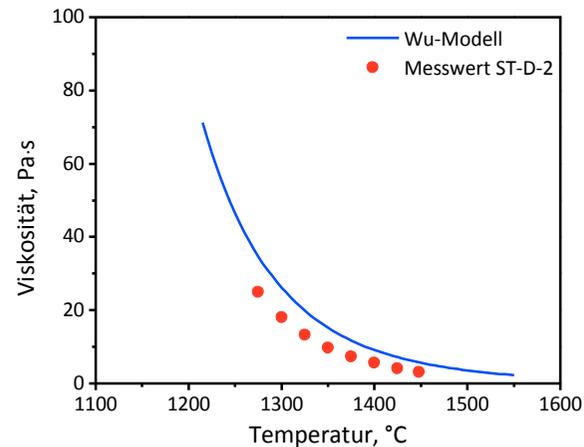


Abbildung 6.4: Vergleich der berechneten Viskosität mit experimentellen Messwerten für die Schmelze ST-D-2.

Zusammenfassend kann durch das strukturbasierte Modell der Einfluss der Temperatur und auch der Zusammensetzung auf die Viskosität der oxidischen Schmelze abgebildet werden. Es besteht keine Limitierung hinsichtlich der Zusammensetzung oder des abbildbaren Temperaturbereichs. In Abbildung 6.4 ist der Vergleich zwischen der berechneten und gemessenen Viskosität des Schmelze ST-D-2 dargestellt. Das Modell beschreibt die Viskosität realer Schlackensysteme hinreichend.

6.2 Beschreibung des Partikeinflusses auf die Viskosität

Der Einfluss von dispergierten Partikeln auf die Viskosität einer kontinuierlichen Schmelze wurden hinreichend diskutiert (siehe Kapitel 3.1.2.). Aus den experimentellen Ergebnissen wurde geschlossen, dass der zunehmende Volumenanteil der dispergierten kristallinen Phase zu einem Anstieg der Viskosität führt. Darüber hinaus ist scherverdünnendes Fließverhalten zu beobachten. Neben dem Einfluss des Volumenanteils ist damit die Scherrate als Parameter zu betrachten. Modelle zur Beschreibung des Fließverhaltens von Suspensionen wurden bereits vorgestellt. Der Einfluss der Partikel auf die Viskosität der Teilschmelze kann aufgrund der Komplexität nur durch empirische Modelle beschrieben werden. Besonders die Beschreibung konzentrierter Dispersionen ist meist qualitativer Art. Für die Beschreibung der Teilschmelze wird auf einen simplen empirischen Algorithmus zurückgegriffen, der über einen weiten Bereich des Volumenanteils den Einfluss der Partikel auf die Schmelze beschreiben kann. Der Algorithmus ist in Abbildung 6.5 als Fließbild dargestellt.

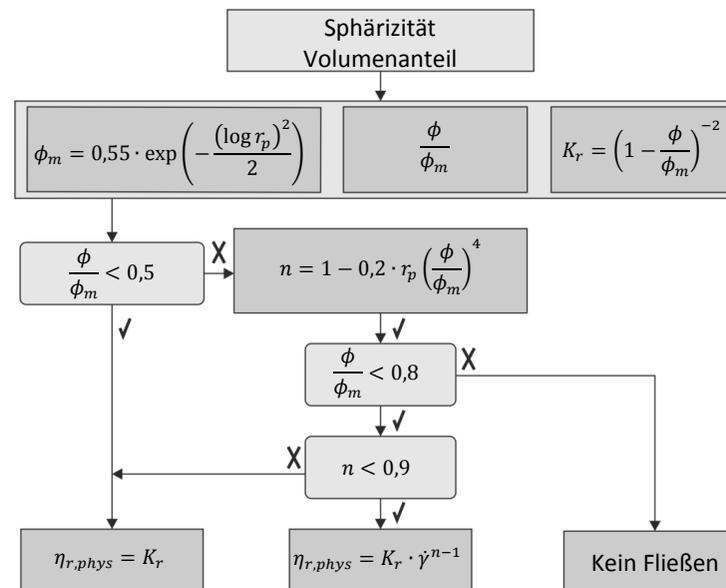


Abbildung 6.5: Algorithmus zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften einer teilkristallinen Schmelze (in Anlehnung an [189]).

Für die Beschreibung wird eine Berechnungsvorgabe in Anlehnung an Mader et al. [189] verwendet. Der Algorithmus beschreibt die relative physikalische Viskosität als Funktion des Volumenanteils ϕ und des Sphärizität r_p der Kristalle.

Der Volumenanteil wird für die Berechnung durch die maximale Packungsdichte ϕ_m normalisiert. Der Einfluss der Partikelform darf nicht vernachlässigt werden, da die maximale Packungsdichte eine Funktion der Sphärizität ist $\phi_m(r_p)$. Für die Beschreibung wird der relative Konsistenzfaktor K_r verwendet, dieser stellt den durch die Viskosität der kontinuierlichen Phase normalisierten Konsistenzfaktor des Ansatzes von Ostwald-de Waele dar. Mueller et al. [99] wiesen nach, dass der normalisierte Konsistenzfaktor und der normalisierte Volumenanteil bei variabler Partikelform einen gemeinsamen Verlauf bilden. Der Verlauf kann durch die modifizierte Maron-Pierce-Gleichung [205] beschrieben werden:

$$K_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}. \quad (6.8)$$

Der Einfluss des Sphärizität auf die maximalen Packungsdichte monodisperser Partikel wurde durch Mueller et al. [99, 116] untersucht. Der Einfluss der Sphärizität auf die maximale Packungsdichte kann dann durch eine logarithmische Gauß-Funktion abgeschätzt werden kann:

$$\phi_m = 0,55 \cdot \exp\left[-\frac{(\log r_p)^2}{2}\right]. \quad (6.9)$$

Mit diesen Gleichungen wird der Einfluss der Partikelmorphologie beschrieben. Durch den Algorithmus lässt sich der Einfluss einer idealisierten monodispersen Phase auf das Fließverhalten der Schmelze darstellen (Abbildung 6.6).

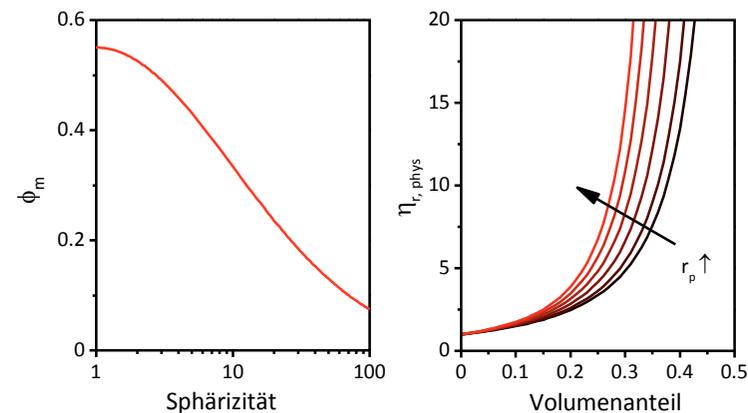


Abbildung 6.6: Einfluss von $r_p = 1 \dots 6$ auf die maximale Packungsdichte ϕ_m und die relative physikalische Viskosität (berechnet nach [116]).

Der normalisierte Volumenanteil ϕ/ϕ_m wird als Indikator für das Fließverhalten genutzt. Scherverdünnendes oder strukturviskoses Fließen wird mit steigendem ϕ/ϕ_m befördert. Die Suspension wird daher anhand ϕ/ϕ_m in drei Bereiche gleichen Fließverhaltens unterteilt. Für $\phi/\phi_m \leq 0,5$ ist die Suspension verdünnt und das Fließverhalten folglich idealviskos, teilkonzentrierte Mischungen $\phi/\phi_m > 0,5$ zeigen scherverdünnendes Fließverhalten und bei konzentrierten Suspensionen $\phi/\phi_m \geq 0,8$ wird zusätzlich eine Fließspannung σ_0 beobachtet. Da keine experimentelle Grundlage für konzentrierte Suspensionen existiert, wird hierbei angenommen, dass die Suspension mit $\phi/\phi_m \geq 0,8$ nicht fließt.

Verdünnte Suspensionen werden als newtonsche Flüssigkeiten beschrieben. Der normalisierte Konsistenzfaktor entspricht damit der relativen physikalischen Viskosität ($K_r = \eta_{r,phys}$).

Für konzentrierte Suspensionen ist nichtnewtonsches Fließverhalten mit $n < 1$ zu erwarten, dieses wird durch eine rein empirische Modifikation des Ansatzes von Ostwald-de Waele berücksichtigt:

$$\eta_{r,phys} = K_r \cdot \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (6.10)$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}$ wird als Variable zur Beschreibung der Viskosität der Teilschmelze eingeführt. Für den Ansatz gilt bei $n < 1$: $\eta_{r,phys} \rightarrow \infty$ für $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ und $\eta_{r,phys} \rightarrow 0$ für $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$. Insbesondere bei der Extrapolation zu hohen und niedrigen Scherraten muss dieses künstliche Verhalten bedacht werden. Der Fließindex n der Potenzfunktion wird als Funktion des normalisierten Volumenanteils beschrieben:

$$n = 1 - 0,2 \cdot r_p \left(\frac{\phi}{\phi_m} \right)^4. \quad (6.11)$$

Dabei wird aufgrund von Beobachtungen von Mueller [99] angenommen, dass der Fließindex vor allem durch das dispergierte Volumen und die maximale Packungsdichte beeinflusst wird. Es hat sich gezeigt, dass für $0,95 < n \leq 1$ der Fehler bedingt durch die Einführung der Scherrate größer ist als bei der Annahme, dass $n = 1$. Daher wird in dem Bereich $0,95 < n \leq 1$ ebenfalls newtonsches Fließverhalten unterstellt, mit $K_r = \eta_{r,phys}$.

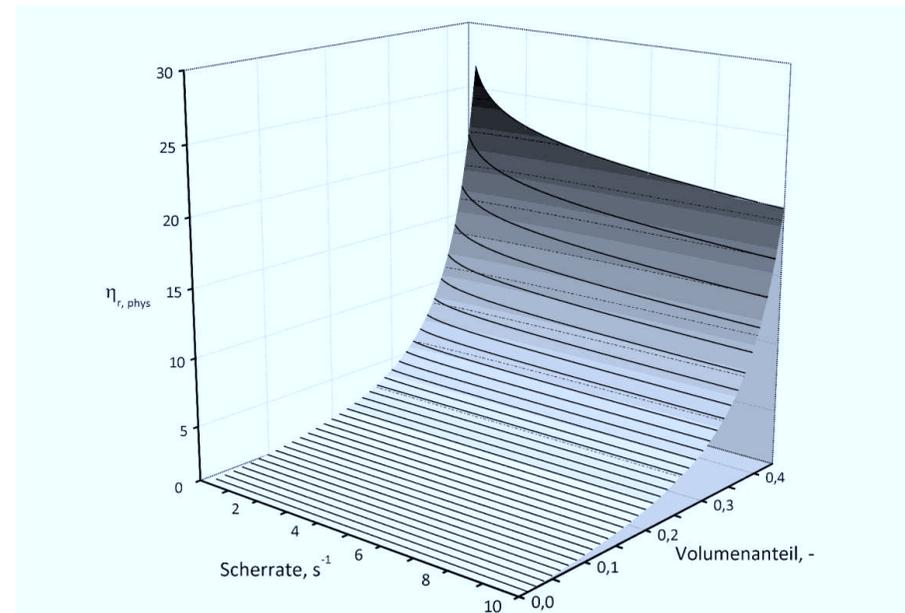


Abbildung 6.7: Relative physikalische Viskosität $\eta_{r,phys}$ berechnet mit dem vorgestellten Algorithmus ($r_p = 1$) in Abhängigkeit von der Scherrate $\dot{\gamma}$ und dem Volumenanteil ϕ der dispergierten Phase.

In Abbildung 6.7 ist die berechnete relative physikalische Viskosität dargestellt in Abhängigkeit der Scherrate und des Volumenanteils der dispergierten Phase. Das newtonsche Fließverhalten bei geringen Volumenanteilen und das scherverdünnende Fließverhalten werden durch den Algorithmus dargestellt.

Da es für die Beschreibung polydisperser Systeme nur unzureichende Ansätze gibt, wird bei der Berechnung der relativen physikalischen Viskosität nur eine Phase mit einer definierten Sphärizität betrachtet. Diese Annahme ist mit Sicht auf die Morphologie der abgeschreckten Teilschmelze unzureichend, jedoch derzeit unumgänglich. Die Sphärizität r_p wird bei der Berechnung der Teilschmelze als $r_p = r_{p,0,5}$ definiert und entspricht damit der experimentell ermittelten mittleren Sphärizität $r_{p,0,5}$. Die Partikelform der realen Kristalle wird durch diese Annahme idealisiert. Des Weiteren kann durch die thermodynamische Berechnung nur eine stabile kristalline Phase betrachtet werden. Es wird die Phase mit dem größten Massenanteil gewählt.

6.3 Beschreibung der Kristallisation

Die unterkühlte Schmelze und die Schmelze im Gleichgewicht sind durch die Kristallisation miteinander verknüpft. Die Beschreibung der Kristallisation ist aufgrund der Einflussfaktoren komplex. Daher wird für die Beschreibung der Kristallisation ein rein empirischer Ansatz gewählt. Die JMAK-Gleichung wird dafür verwendet, die Parameter K und n der Gleichung werden empirisch aus den isothermen Versuchen determiniert. Es konnte dargestellt werden, dass die JMAK-Gleichung für die Beschreibung der isothermen Kristallisation genutzt werden kann. Die Inkubationszeit, die der eigentlichen Kristallisation vorhergeht, muss ebenfalls dargestellt werden, um den Einfluss des Kristallisationsprozesses im vollen Umfang beschreiben zu können. Die JMAK-Gleichung wird wie folgt modifiziert:

$$x(t) = \begin{cases} 0, & t < t_{Ink} \\ 1 - \exp(-K \cdot (t - t_2)^n), & t \geq t_{Ink} \end{cases} \quad (6.12)$$

Die Kristallisation beginnt, wenn die Zeit t größer oder gleich der Inkubationszeit t_{Ink} ist. Die Inkubationszeit wird in Abhängigkeit der Temperatur aus dem isothermen Viskositätsverlauf entnommen. Der Einfluss der Scherrate auf die Kristallisationskinetik wird nicht beschrieben werden.

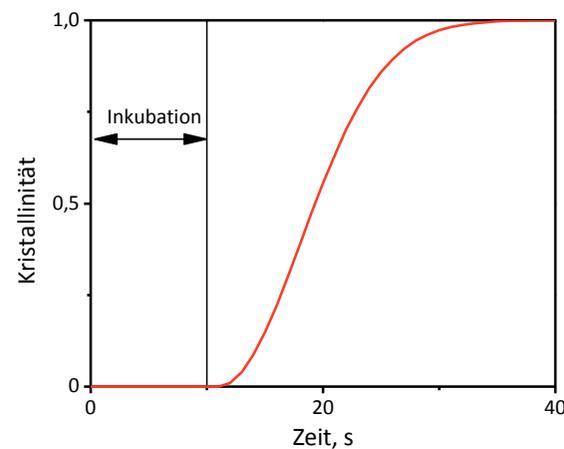


Abbildung 6.8: Modifizierte JMAK-Gleichung mit $K = 10^{-2}$, $n = 2$ und $t_{mk} = 10$ s.

In Abbildung 6.8 ist der Verlauf der Kristallinität dargestellt, die Änderung der physikalischen Eigenschaften wird durch die JMAK-Gleichung zwischen dem unterkühlten Zustand und dem Gleichgewichtszustand interpoliert.

6.4 Beschreibung der Dichte

Der Volumenanteil der dispergierten Phase ϕ stellt einen kritischen Parameter in der Beschreibung des Fließverhaltens der teilkristallinen Schmelzen dar. Masse und Volumen sind über die Dichte bzw. das molare Volumen miteinander verknüpft. Der Volumenanteil der dispergierten Phase als auch der verbleibenden Schmelze kann durch Umrechnung der Massenanteile aus der thermodynamischen Modellierung durch die Dichte der Restschmelze und der kristallinen Phase bestimmt werden. Die Dichte oxidischer Schmelzen folgt ähnlichen komplexen Abhängigkeiten gegenüber der Zusammensetzung der Schmelze wie die Viskosität.

Tabelle 6.2: Ausgewählte Dichtemodelle zur Beschreibung oxidischer Schmelzen.

Nichtstrukturbasierte Modelle	Strukturbasierte Modelle
Bottinga [206, 207]	Quasichemisches Modell [12-14]
Ghiorso und Kress [208]	
Lange und Carmichael [209]	

Üblicherweise erfolgt die Umrechnung einer Masse zu ihrem Volumen oder umgekehrt über das molare Volumen V_m . Das molare Volumen einer oxidischen Schmelze wird durch deren atomare Anordnung beschrieben, diese ist eine Funktion der Bindungslänge, der Orientierung und der Interaktionen auf atomarer Ebene [12]. Für das molare Volumen gilt:

$$V_m = \frac{\sum_i (M_i \cdot x_i)}{\rho}, \quad (6.13)$$

hierbei entspricht M_i der molaren Masse eines Oxids i , der Molanteil x_i des Oxids i und die Dichte der Schmelze ρ . Für die Beschreibung des molaren Volumens oxidischer Schmelzen sind ebenfalls strukturbasierte- und nichtstrukturbasierte Modelle entwickelt worden (Tabelle 6.2). Häufig wird das molare Volumen durch einen idealen Mischungsterm beschrieben [210]:

$$V_m = \sum_i V_i \cdot x_i. \quad (6.14)$$

Das molare Volumen der Schmelze wird über die Summe der gewichteten Anteile x_i des molaren Volumens der einzelnen Oxide V_i bestimmt. Dieses Modell unterstellt der Schmelze ein ideales Mischungsverhalten, nichtlineares Verhalten

kann nicht beschrieben werden. Der Einfluss der Temperatur auf das molare Volumen wird durch den Ausdehnungskoeffizienten α beschrieben für diesen gilt mit der absoluten Temperatur T :

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{dV_m}{dT} \quad (6.15)$$

Die Modelle von Bottinga [206, 207], Ghiorso und Kress [208] als auch Lange und Carmichael [209] beruhen auf der Annahme einer idealen Mischungsregel für die Bestimmung des molaren Volumens. Diese wird um nichtlineare Ausdrücke erweitert, um den strukturellen Einfluss wiederzugeben. Lediglich das quasichemische Modell [12-14] kann den komplexen strukturellen Einfluss auf das molare Volumen darstellen, dieses ist jedoch nicht in Verbindung mit der genutzten thermodynamischen Datenbank anwendbar.

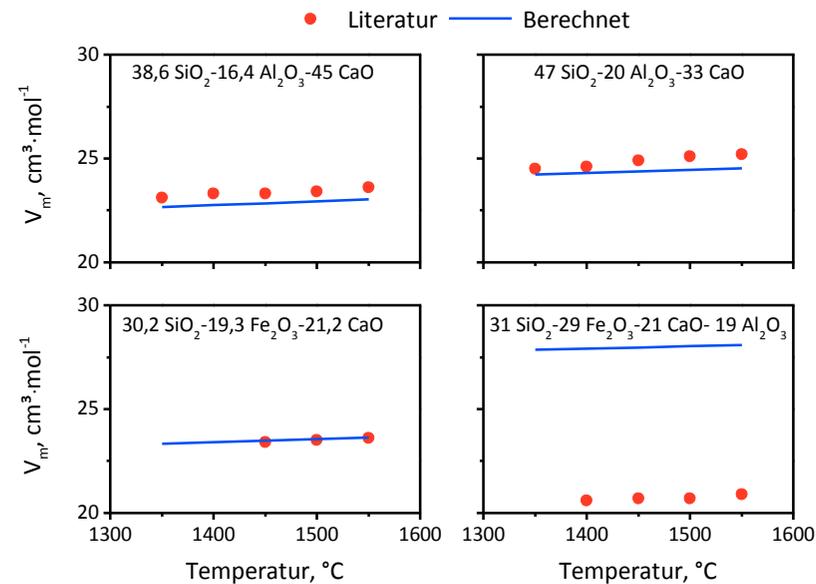


Abbildung 6.9: Vergleich des berechneten molaren Volumens mit Referenzwerten [211] (Angaben der Zusammensetzung in Gew.-%).

Für die Beschreibung des molaren Volumens der Schmelze wird in dieser Arbeit das Modell von Lange und Carmichael [209] verwendet. In Abbildung 6.9 ist ein Vergleich des berechneten molaren Volumens mit Referenzwerten der Literatur [211] dargestellt. Das molare Volumen der silikatischen Schlacken kann in guter Übereinstimmung durch den Mischungsterm über einen großen

Temperaturbereich dargestellt werden. Bei einem hohen Anteil an Fe_2O_3 ist jedoch eine deutliche Abweichung zwischen dem experimentellen und modellierten Wert zu erkennen. Die Abweichung ist nicht überraschend, da die Beschreibung des Einflusses von FeO bzw. Fe_2O_3 insbesondere durch den Partialdruck des Sauerstoffs beeinflusst wird. Hier zeigen sich die Grenzen der simplen idealen Mischung auf. Die in dieser Arbeit untersuchten Schlacken weisen einen deutlich geringeren Anteil an Eisen auf, daher ist die Genauigkeit ausreichend. Für die Dichte der Kristalle wird die ideale Kristalldichte verwendet, diese wird aus der Anordnung der Kristallzelle und der molaren Masse der Atome eines Kristalls bestimmt.

7. Ergebnisse der Modellierung

Der Ansatz zur Modellierung des Einflusses der Kristallisation auf oxidische Teilschmelzen wird im Folgenden diskutiert. Grundsätzlich ist durch die empirischen Annahmen des Ansatzes eine prädiktive Beschreibung des Einflusses der Kristallisation der Schmelze unmöglich. Insbesondere die Kinetik der Kristallisation kann derzeit nicht vorhergesagt werden und beruht auf empirischen Annahmen. Ähnliche Einschränkungen gelten ebenso für die Beschreibung des Einflusses der Partikel auf die Viskosität der Teilschmelze, diese können nur durch morphologische Untersuchungen ermittelt werden. Darüber hinaus sei abermals darauf hingewiesen, dass der Algorithmus lediglich den Einfluss einer einzigen dispergierten Phase beschreiben kann.

Mit dem Ansatz wird im Folgenden die Entwicklung der Viskosität der Schlacke am Beispiel ST-D-2 dargestellt. Der direkte Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen gestaltet sich schwierig, jedoch kann eine Aussage über die Mechanismen erfolgen. Dadurch wird ein grundlegendes Verständnis für einzelne Einflussfaktoren erzeugt, die das Fließverhalten der Teilschmelzen beeinflussen. Bevor die Schlacke ST-D-2 dargestellt wird, soll an einem binären oxidischen System der Einfluss der chemischen Änderung auf die Viskosität der Restschmelze verdeutlicht werden. Das Fließverhalten der Schlacke ST-D-2 soll anschließend mit den experimentellen Ergebnissen im thermodynamischen Gleichgewichtszustand verglichen werden. Durch Einbindung kinetischer Informationen werden die isothermen Viskositätsverläufe berechnet. Abschließend wird an einem hypothetischen Beispiel der Einfluss der kontinuierlichen Kühlung diskutiert und damit der Einfluss der Kühlrate auf das Fließverhalten der Schlacke. Es wird gezeigt, dass das Modell ebenfalls genutzt werden kann, um charakteristische Effekte während des Aufheizens und Abkühlens der Schmelze zu erklären.

7.1 Einfluss der Kristallisation auf die Viskosität der Restschmelze

Der Einfluss der Kristallisation auf die Viskosität der Restschmelze kann anschaulich an einem binären System dargestellt werden. Die Kristallisation ist dabei eine Annahme und soll den Einfluss der An- und Abreicherung oxidischer Komponenten auf die Restschmelze veranschaulichen und die Wichtigkeit dieses Einflussfaktors darstellen.

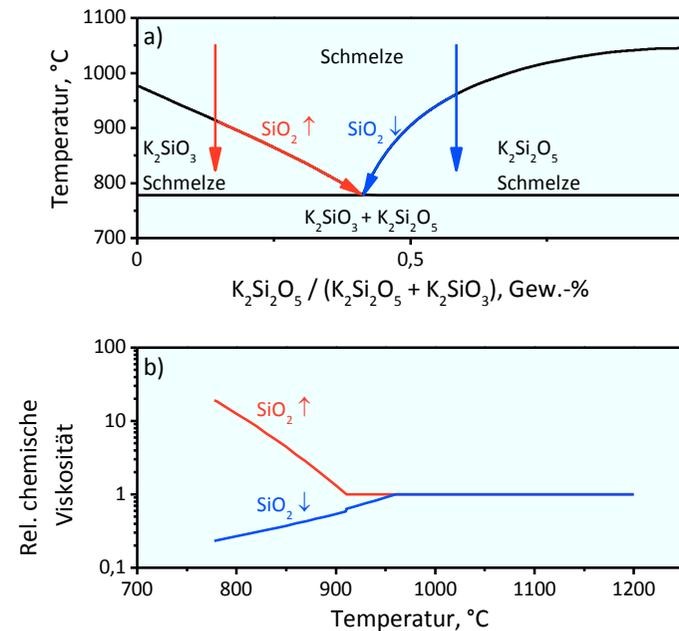


Abbildung 7.1: a) Phasendiagramm des pseudobinären Systems K_2SiO_3 - $K_2Si_2O_5$ mit eingezeichnetem Kühlweg. b) Einfluss der Kristallisation auf die relative chemische Viskosität $\eta_{r,chem}$ im eutektischen pseudo-binären System K_2SiO_3 - $K_2Si_2O_5$. Dargestellt ist die Ausscheidung einer SiO_2 -reichen- und auch einer K_2O -reichen Phase.

Das pseudobinäre System K_2SiO_3 - $K_2Si_2O_5$ wurde gewählt, um die Veränderung der Restschmelze darzustellen. Das System eignet sich dafür, da die Schmelze lediglich aus einem Netzwerkwandler (K_2O) und einem Netzwerkformer (SiO_2) besteht. Das Phasendiagramm des Systems ist in Abbildung 7.1 a) dargestellt. Das System weist ein Eutektikum auf. Es werden zwei Schmelzen betrachtet, die erste Schmelze besteht aus 15/85 Gew.-% K_2SiO_3 - $K_2Si_2O_5$ und die zweite Schmelze aus 60/40 Gew.-% K_2SiO_3 - $K_2Si_2O_5$. Beide Schmelzen erstarren im selben Eutektikum,

befinden sich jedoch auf der K_2SiO_3 - beziehungsweise $K_2Si_2O_5$ -reichen Seite des Phasendiagramms. Die Zusammensetzung der Restschmelze ändert sich entsprechend dem Verlauf der Liquiduslinie. Durch die Ausscheidung einer K_2O -reichen Phase wird der relative Anteil an SiO_2 in der Schmelze mit 15/85 Gew.-% K_2SiO_3 - $K_2Si_2O_5$ zunehmen. Bei der zweiten Schmelze kommt es zu einer Abreicherung von SiO_2 . Der Polymerisationsgrad der Schmelze wird damit in beiden Fällen geändert. Der durch die Änderung der Polymerisation bedingte Einfluss auf die Viskosität kann durch die relative chemische Viskosität $\eta_{r,chem}$ ausgedrückt werden, diese wurde entsprechend Gleichung (6.2) berechnet. Die Kenngröße wird in Abbildung 7.1 b) für beide Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Durch die zunehmende Polymerisation der ersten Schmelze steigt die Viskosität im Vergleich zur unterkühlten Schmelze an. Hingegen wird in der zweiten Schmelze durch den zunehmenden Anteil des Netzwerkwandlers K_2O die Polymerisation der SiO_2 -Tetraeder und damit ebenfalls die Viskosität im Vergleich zu der unterkühlten Schmelze reduziert. Die chemische Veränderung der Restschmelze wird die Viskosität der Teilschmelze merkbar beeinflussen.

An diesem einfachen Beispiel zeigt sich die Bedeutung der relativen chemischen Viskosität als Faktor in der Betrachtung der Viskosität von Teilschmelzen. Durch die Ausscheidung kristalliner Phasen ist stets eine Zunahme der relativen physikalischen Viskosität zu erwarten. Das Produkt der relativen chemischen Viskosität und der relativen physikalischen Viskosität beschreibt nach Definition die Änderung der Gleichgewichtviskosität gegenüber der unterkühlten Schmelze. Kommt es durch die Änderung der Zusammensetzung zu einer Verringerung der Viskosität der Restschmelze kann der physikalische Effekt der ausgeschiedenen Kristalle auf die kontinuierliche Phase ausgeglichen werden oder sogar dazu führen, dass die Viskosität der Teilschmelze reduziert wird. Es wird deutlich, dass zwischen dem chemischen und physikalischen Einfluss zwingend unterschieden werden muss. Einfache mathematische Formulierungen der Form $\eta_{sc}(\phi)$ können den Einfluss der chemischen Änderung der kontinuierlichen Phase nicht widerspiegeln und missinterpretieren den Einfluss von kristallinen Ausscheidungen auf das Fließverhalten der Teilschmelze. Dies unterstreicht die bereits aufgestellte These, dass bei experimentellen Untersuchungen der Viskosität oxidischer Teilschmelzen nicht der reine physikalische Effekt der Kristalle, sondern die resultierende Viskosität der Teilschmelze gemessen wird. Eine Analyse der Viskosität der Form $\eta(\phi)$ kristallisierter Schmelzen, beispielsweise durch die Einstein-Gleichung, zum Zweck der Regression entspricht nicht der physikalischen und chemischen Natur der Schmelze.

7.2 Betrachtung der Viskosität von Teilschmelzen im Gleichgewicht

Der Ansatz zur Beschreibung von Teilschmelzen wird am Beispiel ST-D-2 vorgestellt. Zunächst soll die Änderung der unterkühlten Schmelze gegenüber der Schmelze im Gleichgewicht betrachtet werden, die Kinetik der Kristallisation wird dafür zunächst nicht berücksichtigt. Der Einfluss der Kristalle auf die Teilschmelze als auch die Änderung der Zusammensetzung sollen mit dem entwickelten Ansatz beschrieben werden. Die Zusammensetzung der Schmelze ST-D-2 wird für die thermodynamische Beschreibung auf die fünf Hauptoxide reduziert. Diese Oxide sind SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO und MgO . Anorthit wurde experimentell als Hauptphase identifiziert. Durch die Analyse von 1300 Kristallen wurde die Sphärizität ($r_{p,0,5} = 5$) bestimmt. Der Einfluss des Spinells auf die Viskosität der Teilschmelze kann durch den Algorithmus derzeit nicht betrachtet werden. Bei der thermodynamischen Berechnung des Phasenanteils werden somit ausschließlich Anorthit und die Schmelze als stabile Phase betrachtet, alle übrigen Phasen werden folglich als metastabil verstanden. Der Partialdruck des Sauerstoffs wurde auf $p(\text{O}_2) = 10^{-10}$ bar fixiert.

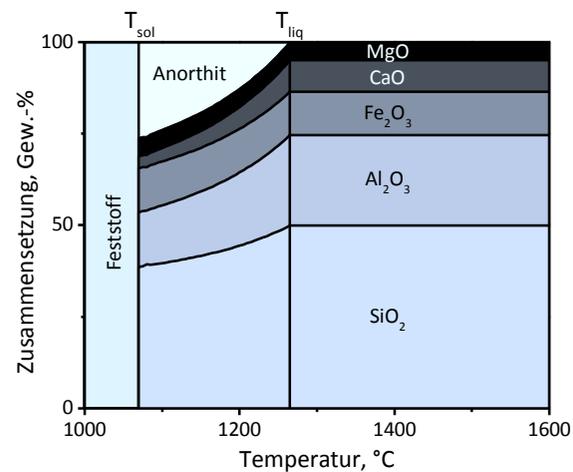


Abbildung 7.2: Phasenverteilung der Teilschmelze und die Zusammensetzung der Oxide in der Restschmelze in Abhängigkeit der Temperatur und $p(\text{O}_2) = 10^{-10}$ bar.

Durch die thermodynamische Berechnung (Abbildung 7.2) konnte die Liquidustemperatur auf 1265 °C bestimmt werden, der maximale Anteil von Anorthit beträgt am Übergang zur Solidustemperatur 26 Gew.-%.

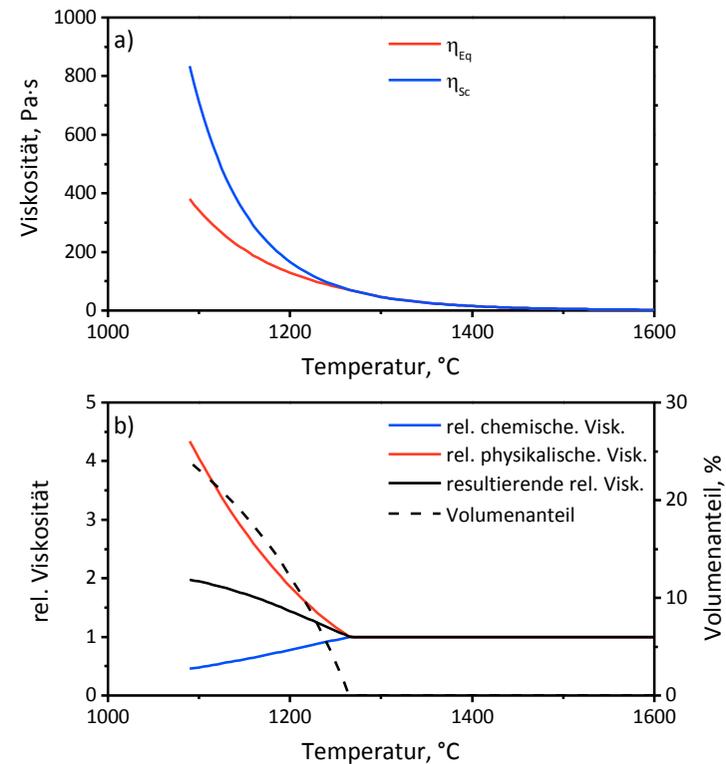


Abbildung 7.3: a) Viskosität der unterkühlten Schmelze und der Teilschmelze im Gleichgewicht aufgetragen gegen die Temperatur. b) Relative chemische, sowie physikalische Viskosität und die resultierende relative Viskosität ($\dot{\gamma} = 1$), als auch der Volumenanteil des Anorthits.

Die Ausscheidung von Anorthit führt zu einer Erhöhung der Viskosität der unterkühlten Schmelze, dargestellt in Abbildung 7.3 a). Durch Aufschlüsselung der resultierenden relativen Viskosität in den physikalischen und den chemischen Anteil wird deutlich, dass beide Anteile gegensätzlich verlaufen. So führt eine Erhöhung des dispergierten Volumens des Anorthits zu einer Erhöhung der relativen physikalischen Viskosität, jedoch wird durch die Änderung der Zusammensetzung die Viskosität der Restschmelze reduziert. Bei 10 Vol.-% Anorthit beträgt $\eta_{r,chem} = 0,8$ und $\eta_{r,phys} = 1,7$, daraus folgt $\eta_{r,r} = 1,36$. Die Änderung der Viskosität der Restschmelze dämpft somit den Partikeleinfluss auf die Teilschmelze ab. Mit zunehmender Temperatur wird dieser Effekt stärker, bei

20 Vol.-% Anorthit wird die Viskosität der Restschmelze im Vergleich zur Gleichgewichtsviskosität um den Faktor $\eta_{r,chem} = 0,54$ reduziert. Der physikalische Einfluss der Kristall wird durch die Änderung der Zusammensetzung halbiert. Die Berechnung zeigt, dass die Veränderung der Zusammensetzung der Restschmelze einen erheblichen Einfluss auf die Viskosität der Teilschmelze hat.

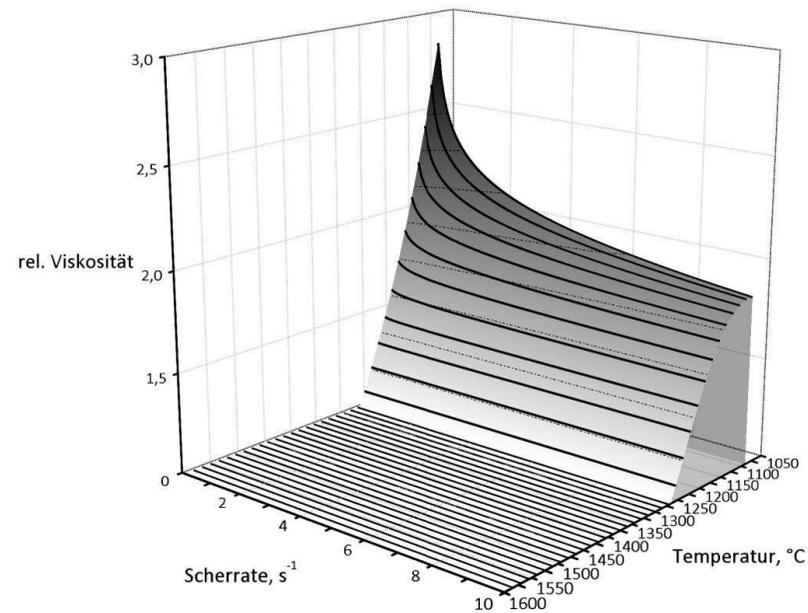


Abbildung 7.4: Einfluss der Scherrate und Temperatur auf das Fließverhalten der modellierten Teilschmelze ST-D-2.

Durch die zunehmende Ausscheidung dispergierter Partikel wurde ein Wechsel des Fließverhaltens von newtonsch zu nichtnewtonsch in den experimentellen Messungen beobachtet. In Abbildung 7.4 wird die resultierende relative Viskosität gegen die Scherrate und die Temperatur aufgetragen. Bei geringer Unterkühlung und einem geringen Anteil der dispergierten Phase an der Teilschmelze ist newtonsches Fließverhalten zu erkennen (da $n > 0,95$). Das Fließverhalten wechselt mit zunehmender Unterkühlung zu nichtnewtonsch. Die resultierende relative Viskosität wird aufgrund des scherverdünnenden Fließverhaltens mit zunehmender Scherrate geringer. Die Kurven gleicher Temperatur kreuzen sich aufgrund der beschriebenen mathematischen Natur des Ansatzes von Ostwald-de Waele.

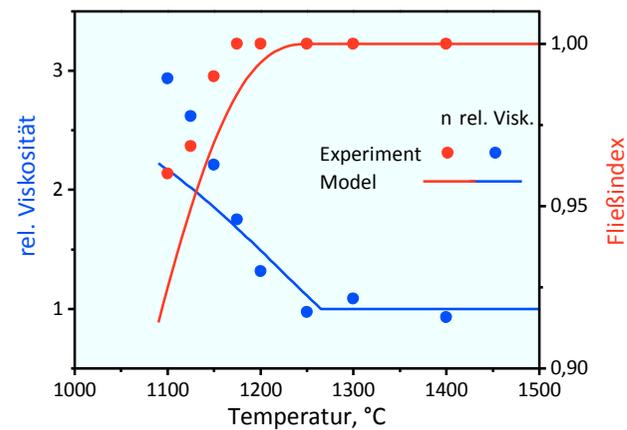


Abbildung 7.5: Vergleich der resultierenden relativen Viskosität und des Fließindex für die berechnete und gemessene Viskosität der Schmelze ST-D-2.

Durch die resultierende relative Viskosität und den Fließindex sind die Ergebnisse der Experimente mit denen des Modells von ST-D-2 vergleichbar. In Abbildung 7.5 ist der Vergleich der beiden charakteristischen Größen gegen die Temperatur aufgetragen. Trotz der nötigen Vereinfachungen des Algorithmus ist das Fließverhalten der Teilschmelze tendenziell repräsentiert. Der Fließindex n zeigt eine gute Übereinstimmung. Abweichungen sind bei der relativen resultierenden Viskosität zu erkennen.

Durch die Dämpfung des physikalischen Einflusses durch die chemische Änderung der Restschmelze wird deutlich, dass der physikalische Einfluss der Partikel auf die Teilschmelze unterschätzt wird. Das ist jedoch zu erwarten, da der verwendete Algorithmus lediglich monodisperse ideale Partikel beschreibt. Die maximale Packungsdichte wird bei dem realen System aufgrund der Form und der Größenverteilung der Partikel geringer sein. Daraus folgt eine Erhöhung der relativen physikalischen Viskosität bei gleichem Volumenanteil der dispergierten Kristalle. Es ist zu vermuten, dass insbesondere Interaktionen der Partikel zu einer erhöhten Viskosität führen. Für das Modell wurden die Partikel idealisiert, daher werden diese Interaktionen unterschätzt.

7.3 Kinetischer Einfluss auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen

Durch die Kristallisationskinetik ist die unterkühlte Schmelze mit der Schmelze im Gleichgewicht verbunden. Der zeitliche Verlauf der Kristallinität $x(t)$ wird dabei genutzt, um den beobachteten charakteristischen Viskositätsverlauf während der isothermen Messungen zu modellieren. Die kinetischen Parameter der JMAK-Gleichung L und i sind dabei den experimentellen Beobachtungen in Kapitel 5.1.7 entnommen, die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter wird nicht beschrieben, vielmehr wird ein Mittelwert genutzt. Zur Beschreibung der charakteristischen ZTU-Diagramme wird die Inkubationszeit durch eine mathematische Regression an den Verlauf von $t_1(T)$ der Schlacke ST-D-2 angepasst und über den Grad der Unterkühlung auf die mathematische Beschreibung überführt. Dabei wird angenommen, dass an der Liquidustemperatur die Inkubationszeit gegen unendlich läuft, im Falle der Experimente wurde der letzte Temperaturschritt ohne Kristallisation als Liquidus verstanden. Der kinetische Effekt auf das Fließverhalten soll tendenziell beschrieben werden, eine exakte Beschreibung ist mit den hier verwendeten Modellen nicht zu erreichen.

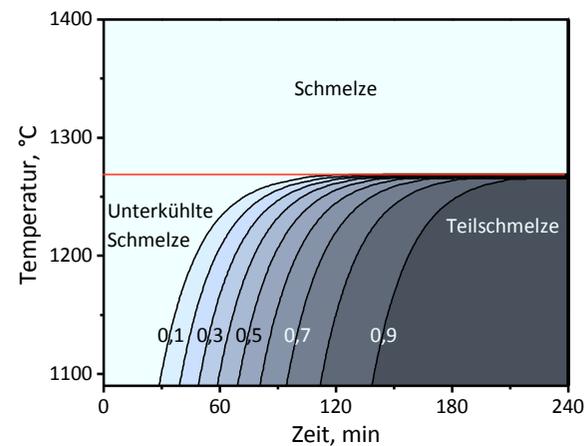


Abbildung 7.6: Modelliertes ZTU-Diagramm: Berechnete Kristallinität in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit für das Beispiel ST-D-2.

Der Verlauf der Kristallinität wird durch die kinetische Beschreibung wiedergegeben (Abbildung 7.6). Der charakteristische Verlauf des ZTU-Diagramms wird durch die modifizierte JMAK-Gleichung hinreichend dargestellt. Entsprechend den

experimentellen Beobachtungen wird nur ein Teil der Kristallisationsnase dargestellt. Der modellierte Verlauf wird mangels experimenteller Daten nicht extra- sondern ausschließlich interpoliert. Entsprechend der vorherigen Darstellung grenzt sich deutlich der Temperaturbereich oberhalb des Liquidus als Vollschmelze ab. Für $t < t_1$ entspricht die Schmelze unterhalb der Liquidustemperatur der unterkühlten Schmelze. An die unterkühlte Schmelze grenzt der Kristallisationsbereich, dieser endet im Gleichgewichtszustand zum Zeitpunkt t_3 . Die kristallisierte Phase und die Schmelze befindet sich hier im Gleichgewicht, dabei gilt für die Kristallinität $x(t > t_3) = 1$.

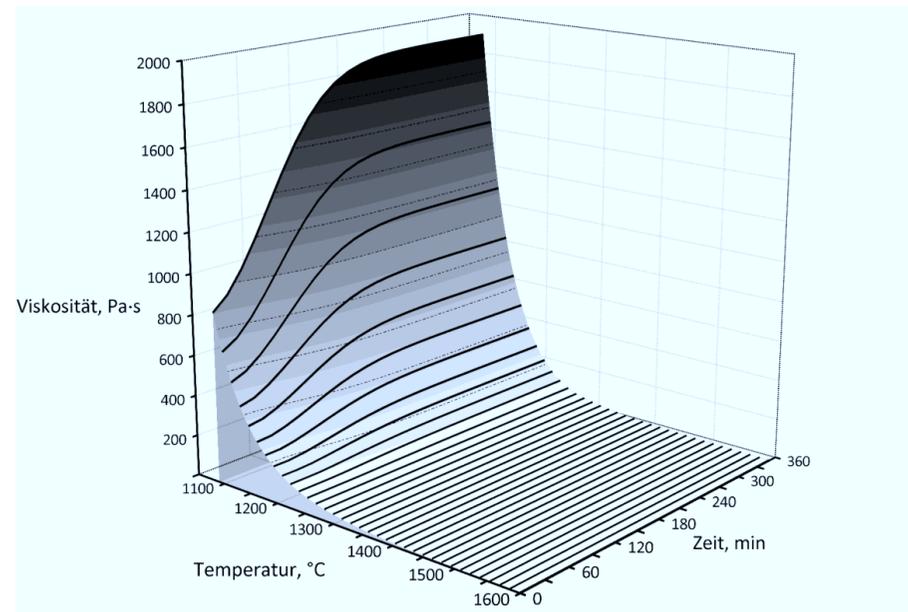


Abbildung 7.7: Modellierter isothermer Viskositätsverlauf der Brennstoffschlacke ST-D-2 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit.

Durch die Koppelung der beschriebenen Kristallinität mit der berechneten Viskosität der Schmelze im unterkühlten Zustand und im Gleichgewicht werden die isothermen Resultate von ST-D-2 tendenziell widerspiegelt (Abbildung 7.7). Trotz der Vereinfachungen des Modells ist der isotherme Viskositätsverlauf repräsentiert. Grundsätzlich können durch das Modell der Einfluss der Partikel auf die Teilschmelze, die Änderung der Zusammensetzung der Restschmelze und auch die Kinetik als Einflussfaktoren für den Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen deutlich identifiziert werden.

Durch die thermoanalytischen Untersuchungen der Schlacke ST-D-2 wurde festgestellt, dass oberhalb der kritischen Kühlrate von $q_c = 15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ die Schmelze keine Kristallisation zeigt, die Schlacke also amorph erstarrt. Unterhalb der kritischen Kühlrate wurde jedoch eine Kristallisation festgestellt. Hinsichtlich des Vergasers ist nicht von einer isothermen Temperaturverteilung auszugehen, die Temperatur wird vielmehr in axialer Richtung aufgrund der Entfernung zur Flamme und der äußeren Kühlung geringer. Viskositätsmessungen sind bei kontinuierlicher Kühlung schwierig durchzuführen. Aufgrund der thermischen Masse des Tiegels und der Schmelze wurde eine deutliche Abweichung der mittleren Temperatur der Probe von der gemessenen Temperatur für das in dieser Arbeit verwendete Viskosimeter beobachtet, dies führt zu einem Überschwingen der Temperatur. Die Messung wird dadurch beeinflusst. Messungen der Viskosität von Kohleschlacken zeigen jedoch [69], dass sich die Temperatur kritischer Viskosität mit der Kühlrate verschiebt. Dieses Verhalten wird durch die Verringerung der Kristallisationstemperatur mit der Kühlrate erklärt, es wird eine Linearität zwischen Kühlrate und Kristallisationstemperatur unterstellt.

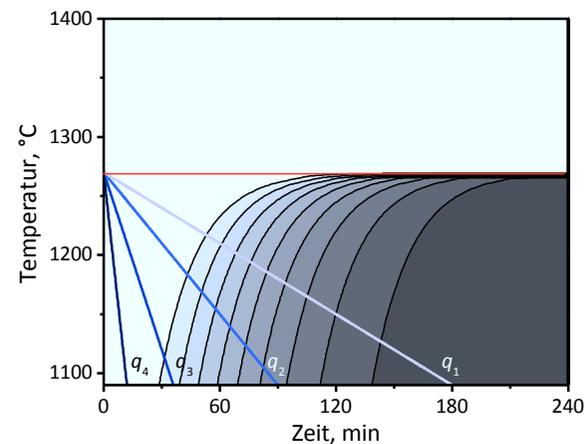


Abbildung 7.8: Hypothetische Übertragung des ZTU-Diagramms auf die kontinuierliche Kühlung. Temperaturverlauf bei kontinuierlicher Kühlung mit der Kühlrate $q_1 = 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $q_2 = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $q_3 = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $q_4 = 15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Wird das mathematische Modell auf eine kontinuierliche Kühlung übertragen, so ist das Ergebnis der thermoanalytischen Messungen der Schlacke ST-D-2 eindeutig der Kristallisationskinetik und der Inkubationszeit zuzuordnen. Dafür wird die Kristallinität entlang des Kühlverlaufs differential berechnet und entsprechend aufsummiert. Die Kühlwege sind in Abbildung 7.8 aufgezeigt. Es wird hypothetisch

unterstellt, dass ein ZTU-Diagramm ebenfalls für die kontinuierliche Kühlung verwendet werden kann, auch wenn eine kontinuierliche Abkühlung in Wirklichkeit eine Verschiebung der Kristallisationsnase zu höheren Zeiten bewirkt.

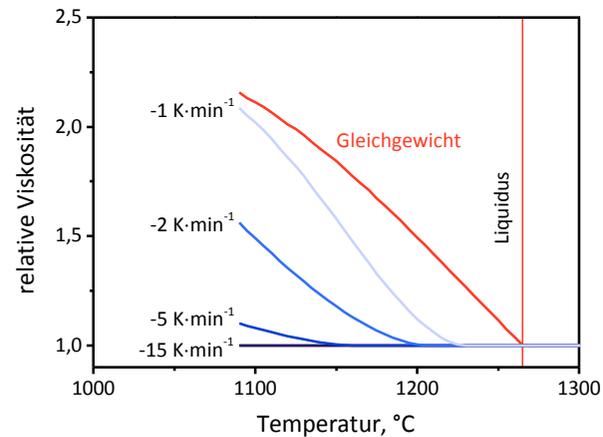


Abbildung 7.9: Einfluss der Kühlrate auf die Temperatur kritischer Viskosität. Verlauf der resultierenden relativen Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für die Kühlrate $q_1 = 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $q_2 = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $q_3 = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $q_4 = 15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

In Abbildung 7.9 ist der hypothetische Verlauf der resultierenden relativen Viskosität im Verlauf der Temperatur für die Kühlrate $q_1 = 1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $q_2 = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, $q_3 = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und $q_4 = 15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ dargestellt. Die Übertragung des isothermen Modells auf die kontinuierliche Kühlung verdeutlicht den Einfluss der Kühlrate auf den Verlauf der Viskosität. Bei einer Kühlrate $q > q_c$ folgt der Verlauf der resultierenden relativen Viskosität der Viskosität der unterkühlten Schmelze. Dies entspricht den Beobachtungen der DTA-Messungen für ST-D-2, hier konnte eine Kristallisation durch eine Kühlrate $q > 15 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ vermieden werden. Für geringere Kühlraten nähert sich der Verlauf der Gleichgewichtsberechnung an.

Die Übertragung dieser Ergebnisse auf die experimentellen Messungen lässt darauf schließen, dass durch den Einfluss der Inkubationszeit sowie der Kristallisationskinetik keine der Schlacken im thermodynamischen Gleichgewicht erstarrt. Entsprechend der Theorie der Kristallisation wird deutlich, dass für jede Schlacke ein gewisses Maß an Unterkühlung erreicht werden muss, bevor eine Kristallisation einsetzt und die Viskosität durch die einsetzende Kristallisation ansteigt. Die Temperatur kritischer Viskosität wird durch die Kühlrate beeinflusst.

Es gilt, dass eine hohe Kühlrate zu einer niedrigeren Temperatur kritischer Viskosität führt. Grundsätzlich ist durch die hypothetische Betrachtung festzustellen, dass die Temperatur kritischer Viskosität ohne Angaben der Kühlrate nicht als Kenngröße für die Beschreibung des Einflusses der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schlacken genutzt werden kann. In diesem theoretischen Fall ist eine Temperaturdifferenz der Temperatur kritischer Viskosität zwischen q_1 und q_3 von mehr als 65 K zu beobachten.

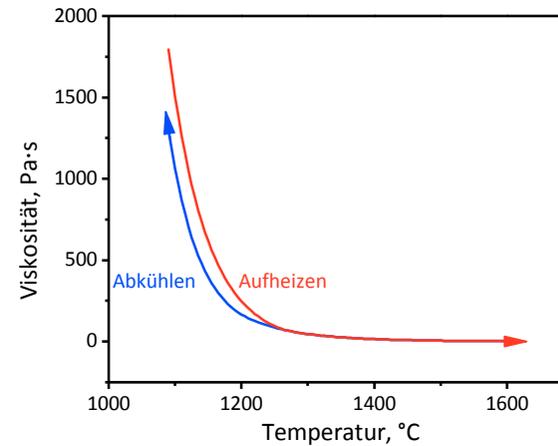


Abbildung 7.10: Hysterese der Viskosität gebildet durch Abkühlen und Aufheizen der Probe.

Der Unterkühlungseffekt hat noch eine weitere charakteristische Auswirkung auf die Viskosität, so beschreibt diese während des Abkühlens und anschließenden Aufheizens eine Hysterese. In der Literatur wird dieses Verhalten mit einem verzögerten Aufschmelzen erklärt [61]. Durch die Betrachtung der Kristallisationsmechanismen kann dieser Effekt jedoch eindeutig der Unterkühlung zugeordnet werden. Wird die Temperatur der Teilschmelze erhöht folgt die Viskosität dem Gleichgewicht. Beim Abkühlen muss hingegen ein gewisser Grad an Unterkühlung erreicht werden, bevor die Kristallisation einsetzt. Die Viskosität ist bei gleicher Temperatur während des Aufheizens größer als während des Abkühlens.

7.4 Diskussion des Modellansatzes

Der Modellansatz zur Beschreibung des Einflusses der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen wurde genutzt, um das Fließverhalten der Schmelze ST-D-2 darzustellen. Auch wenn sich der Modellansatz auf empirischen Modellen gründet, sind prinzipielle Aussagen über den Einfluss dispergierter Phasen auf das Fließverhalten möglich. Es wurde das Konzept der resultierenden relativen Viskosität eingeführt, dieses ermöglicht die separate Betrachtung sowohl des physikalischen als auch des chemischen Einflusses der Kristallisation auf die Viskosität der Restschmelze. Insbesondere die Veränderung der Viskosität der Restschmelze, also der kontinuierlichen Phase, wurde bei der Betrachtung experimenteller Messungen sowie bei der Modellierung in der Literatur unterschätzt. Für das Beispiel ST-D-2 konnte gezeigt werden, dass die Änderung der Viskosität der Restschmelze den physikalischen Effekt der Partikel abdämpft. Die Viskosität der Restschmelze kann hinreichend genau mit dem strukturbasierten Viskositätsmodell beschrieben werden. Der Einfluss der Kristalle auf die Schmelze ist hingegen stark vereinfacht, diese Vereinfachung führt zu einer Unterschätzung der relativen physikalischen Viskosität. Darüber hinaus kann der komplexe Einfluss der Morphologie der Kristalle derzeit nicht abgebildet werden. Im Hinblick auf die experimentellen Messungen wird festgestellt, dass die beobachtete Erhöhung der Viskosität nicht ausschließlich durch den physikalischen Einfluss hervorgerufen wird. Bei der Interpretation von Messergebnissen muss dieser Umstand berücksichtigt werden. Insbesondere ein Vergleich experimenteller Ergebnisse wird durch diesen Umstand erschwert.

Der modifizierte JMAK-Ansatz wurde verwendet, um den Einfluss der Kristallisationskinetik auf die Viskosität anzudeuten. Die Viskositätsverläufe der isothermen Messungen konnten mit hinreichender Genauigkeit dargestellt werden. Es kann daraus geschlossen werden, dass die wesentlichen Einflussfaktoren erfasst wurden. Durch die hypothetische kontinuierliche Abkühlung konnte gezeigt werden, dass Unterkühlungseffekte experimentelle Messungen erheblich beeinflussen werden. So zeigt sich, dass die Temperatur kritischer Viskosität von der Kühlrate abhängig ist, des Weiteren kommt es zur Ausbildung einer Hysterese der Viskosität.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen untersucht. Zunächst wurde ein prinzipielles Verständnis über den Einfluss kristalliner Phasen auf die Viskosität oxidischer Schmelzen durch experimentelle Untersuchungen aufgebaut. Dafür wurden 14 Brennstoffschlacken rheometrisch und thermoanalytisch untersucht. Für die Erfassung der Viskosität wurde ein Hochtemperaturviskosimeter weiterentwickelt. Es wurden zwei Versuchssteuerungen programmiert, diese erlauben die Viskositätsmessung bei stufenweiser Temperaturverringerng als auch unter isothermen Bedingungen. Insbesondere die isotherme Messmethode konnte detaillierte Einblicke in den Einfluss der Zeit und den Grad der Unterkühlung auf die Viskosität gewähren. Bei allen Brennstoffaschen konnte Kristallisationsverhalten beobachtet werden, lediglich vier Biomassen zeigten ein amorphes Erstarrungsverhalten. Bei Unterschreitung einer Temperaturgrenze wurden charakteristische Viskositätsverläufe beobachtet, diese konnten Kristallisationsmechanismen der klassischen Kristallisationstheorie zugeordnet werden.

Durch den Einfluss der Unterkühlung auf die Keimbildungs- sowie die Kristallisationsgeschwindigkeit bildet sich eine charakteristische Kristallisationsnase aus. Viele Schmelzen können daher sowohl metastabil als auch im Gleichgewicht erstarren. Der Zustand wird maßgeblich durch die Zeit und die Temperatur beschrieben. Für den Betrieb eines Flugstromvergasers muss die Verweilzeit der Schlacke und die Temperatur im Reaktor kritisch evaluiert werden. Die Schmelze wird entgegen der üblichen Annahme nicht schlagartig an der Temperatur kritischer Viskosität kristallisieren, sondern es ist von einem ausgedehnten Kristallisationsbereich auszugehen. Die Ausbildung kristalliner Phasen während des Experiments dauerte teils länger als 6 h. Die revidierte Darstellung der Schlackeschicht auf der inneren Reaktorwand eines Flugstromvergasers ist in Abbildung 8.1 schematisiert. Die vorgestellten ZTU-Diagramme bieten die Möglichkeit, kritische Bereiche für den Betrieb zu erfassen. Durch stufenweise Viskositätsmessungen aber auch DTA-Messungen konnte bei einigen Systemen keine Kristallisation beobachtet werden. Bei tiefschmelzenden Biomasseaschen blieb die Kristallisation unter der limitierten Messdauer von maximal 6 h aus. Die hohe Viskosität wird die Diffusion dieser Schmelzen drastisch reduzieren, diese werden dann unter technischen Bedingungen als Gläser erstarren.

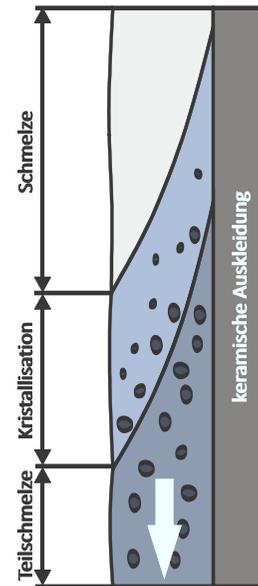


Abbildung 8.1: Revidiertes Modell der Schlackeschicht bei der Flugstromvergasung.

Die Kristallisation hat Auswirkungen auf das Fließverhalten der Schmelze. Die Teilschmelze wird als Dispersion verstanden. Diese besteht aus einer kontinuierlichen Phase und einer dispergierten Phase, diese entsprechen der Restschmelze und den kristallinen Ausscheidungen. Experimentell konnte ein Anstieg der Viskosität bedingt durch die Ausscheidung kristalliner Phasen beobachtet werden. Neben diesem Anstieg ist ebenfalls eine Veränderung des Fließverhaltens beobachtet worden. Dieses zeigte sich in einem Wechsel von newtonschem zu nichtnewtonschem Fließverhalten. Scherverdünnendes Fließverhalten konnte durch scherratenabhängige Messungen während der Gleichgewichtsphase der isothermen Messung nachgewiesen werden. Entsprechend der Theorie von Dispersionen ist der Wechsel des Fließverhaltens mit einem ansteigenden Volumenanteil der dispergierten Phase zu erklären. Neben dem physikalischen Effekt der Kristallisation wurde ein Einfluss der Viskosität der Restschmelze bedingt durch die An- beziehungsweise Abreicherung von Oxiden postuliert, dieses wurde anhand thermodynamischer Modellierung und REM-Aufnahmen diskutiert.

Die Erkenntnisse der empirischen Beobachtungen hinsichtlich der Kristallisation und dem Fließverhalten wurden auf einen einfachen Modell übertragen. Es wurde ein neues Konzept zur Beschreibung des Fließverhaltens kristallisierender oxidischer Schmelzen vorgestellt. Dieses sieht eine Beschreibung des Einflusses

der Kristallisation auf das Fließverhalten, ausgehend von der Viskosität der unterkühlten Schmelze, vor. Die Viskosität der Teilschmelze im Gleichgewicht wird durch einen physikalischen und einen chemischen Faktor ausgedrückt. Die relative chemische Viskosität beschreibt die Änderung der Viskosität der Restschmelze gegenüber der Viskosität der unterkühlten Schmelze bedingt durch An- und Abreicherung der Oxide in der Schmelze. Die relative physikalische Viskosität beschreibt hingegen den Effekt der kristallinen Phase auf die Restschmelze. Durch das Modell konnte dargestellt werden, dass beide Parameter zwingend für die Beschreibung teilkristalliner Schmelzen bedacht werden müssen. Die Veränderung der Restschmelze durch die Bildung einer kristallinen Phase kann den Einfluss der Partikel verstärken, jedoch auch abschwächen. Das Modell zeigt trotz entscheidender Vereinfachungen eine tendenzielle Übereinstimmung mit Messwerten. Durch Kombination des Viskositätsmodells mit der modifizierten JMAK-Gleichung werden die isothermen Viskositätsverläufe in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Verläufen wiedergegeben. Die hypothetische Übertragung auf die kontinuierliche Kühlung offenbart den starken Einfluss der Unterkühlung auf die Viskositätsverläufe.

Der empirischen Untersuchung muss eine systematische Untersuchung des Einflusses der Kristallisation auf das Fließverhalten folgen. Es ist festzustellen, welche Phasen zum Kristallisieren neigen, sodass eine prädiktive Modellierung des Fließverhaltens mit Hilfe der thermodynamischen Modellierung möglich ist. Dadurch ergibt sich weiterhin die Möglichkeit, morphologische und kinetische Parameter für einen Kristalltyp zu erfassen, sodass das Fließverhalten der Teilschmelze vorhergesagt werden kann. Für eine Weiterentwicklung des Modells ist eine Bestimmung des Volumenanteils der dispergierten Phase unumgänglich. Dafür muss das Hochtemperaturviskosimeter modifiziert werden, sodass die Probe im Gleichgewichtszustand abgeschreckt werden kann. Der physikalische Einfluss der Kristalle vereinfacht das Fließverhalten zu stark. Das Modell muss den Einfluss von polydispersen Partikelklassen ermöglichen.

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

JMAK	Johson-Mehl-Avrami-Kolmogorov	
DTA	Differenzthermoanalyse	
DSC	Dynamisches Differenzkalorimeter	
IGCC	Intergrated Gasification Combined Cycle	
VFM	Vogel-Fulcher-Tammann	
AFT	Ash-Fusion-Test	
CCD	charge-coupled device	
REM	Rasterelektronenmikroskop	
HotVeGas	Hochtemperaturvergasung- und Gasreinigung	
HVIGasTech	Helmholtz Virtuelles Institut für Vergasungstechnologie	
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry	
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung	
α	Ausdehnungskoeffizient	K ⁻¹
$\dot{\gamma}$	Scherrate	s ⁻¹
ε	Dehnung	
η	Dynamische Viskosität	Pa·s
η_r	Relative Viskosität	
η_{app}	Scheinviskosität	Pa·s
η_0	Viskosität der kontinuierliche Phase	Pa·s
η_{SC}	Viskosität der unterkühlten Schmelze	Pa·s
$\eta_{Restschmelze}$	Viskosität der Restschmelze	Pa·s
η_{Eq}	Gleichgewichtviskosität	Pa·s
$\eta_{r,r}$	resultierende relative Viskosität	
$\eta_{r,phys}$	relative physikalische Viskosität	
$\eta_{r,chem}$	relative chemische Viskosität	
$\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow \infty}$	Viskosität bei hoher Scherrate	Pa·s
$\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$	Viskosität bei geringer Scherrate	Pa·s

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

λ	Luftverhältnis	
ρ	Dichte	$\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$
σ	Spannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
σ_0	Fließspannung	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
ϕ	Volumenanteil	
ϕ_m	Maximale Packungsdichte	
χ_i	Stoffmengenanteil	
ω	Winkelgeschwindigkeit	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
ω_i	Massenanteil	
A_i	Empirischer Parameter	
a	Sprungabstand	
B	Basizität	
B_i	Empirischer Parameter	
C_i	Empirischer Parameter	
c	Wärmekapazität	$\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$
D	Diffusivität	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
d	Durchmesser	m
d_p	Partikeldurchmesser	m
E	Elastizitätsmodul	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$
f	Transporthäufigkeit	s^{-1}
ΔG_v	Volumenenergie	J
ΔG_σ	Oberflächenenergie	J
ΔG_{KB}	Keimbildungsenergie	J
ΔG_s	Schmelzenthalpie	J
ΔG	Gibbs-Energie	J
n	Avrami-Exponent	
J	Keimbildungsrate	$\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
K	Empirischer Parameter	
K_r	Relativer Konsistenzfaktor	
k	Gerätekonstante	
k_B	Boltzmann-Konstante	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
K	Avrami-Konstante	

l	Länge	m
M_i	Molare Masse	kg·mol ⁻¹
M	Drehmoment	N·m
m	Masse	kg
N	Drehzahl	min ⁻¹
n	Empirischer Parameter	
n_r	Stoffmenge der Referenz	mol
n_p	Stoffmenge der Probe	mol
Q	Wärmemenge	J
\dot{Q}	Wärmestrom	W
q	Heiz-/Kühlrate	K·min ⁻¹
r	Radius	m
r_p	Sphärizität	
r^*	Kritischer Keimradius	m
r_a	äußeren Radius	m
r_i	inneren Radius	m
R	Gaskonstante	J·(mol·K) ⁻¹
t_i	Zeit	s
t_{mk}	Inkubationszeit	s
T	Temperatur	°C
T_{sol}	Solidustemperatur	°C
T_{liq}	Liquidustemperatur	°C
ΔT	Temperaturdifferenz	K
T_g	Glastemperatur	°C
T_R	Referenztemperatur	°C
T_S	Proben temperatur	°C
$t_{1/2}$	Halbzeit	t
u	Kristallisationsgeschwindigkeit	m·s ⁻¹
V_{max}	Maximaler Volumenanteil	
V_m	Mittleres molares Volumen	m ³ ·mol ⁻¹
V_i	Molars Volumen der Komponente i	m ³ ·mol ⁻¹
v	Geschwindigkeit	m·s ⁻¹
x	Kristallinität	

Literaturverzeichnis

1. International Energy Outlook 2016, U.S.E.I. Administration, 2016.
2. C. Higman, M. van der Burgt, Gasification, Elsevier Science, 2003.
3. M. Gräbner, Industrial coal gasification technologies covering baseline and high-ash coal, Wiley-VCH, 2014.
4. S. Vargas, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, Rheological properties of high-temperature melts of coal ashes and other silicates, Progress in Energy and Combustion Science, 27, 237-429, 2001.
5. W. H. Zachariasen, The atomic arrangements in glass, Journal of the American Chemical Society, 54, 3841-3851, 1932.
6. E. Yazhenskikh, K. Hack, M. Müller, Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 1: Alkali oxide-silica systems, Calphad, 30, 270-276, 2006.
7. E. Yazhenskikh, K. Hack, M. Müller, Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags Part 2: Alkali oxide-alumina systems, Calphad, 30, 397-404, 2006.
8. E. Yazhenskikh, K. Hack, M. Müller, Critical thermodynamic evaluation of oxide systems relevant to fuel ashes and slags. Part 3: Silica-alumina system, Calphad, 32, 195-205, 2008.
9. G. Wu, E. Yazhenskikh, K. Hack, E. Wosch, M. Müller, Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 1: Pure oxides and binary systems in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, Fuel Processing Technology, 137, 93-103, 2015.
10. G. Wu, E. Yazhenskikh, K. Hack, M. Müller, Viscosity model for oxide melts relevant to fuel slags. Part 2: The system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, Fuel Processing Technology, 138, 520-533, 2015.
11. A. Horstenkamp, Experimentelle Bestimmung und numerische Simulation der Oberflächenspannung von Schlackesystemen unter Vergasungsbedingungen, Dissertation RWTH Aachen, 2015.
12. E. Thibodeau, A. E. Gheribi, I.-H. Jung, A structural molar volume model for oxide melts. Part I: $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-CaO-MnO-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts. Binary systems, Metallurgical and Materials Transactions B, 47, 1147-1164, 2015.
13. E. Thibodeau, A. E. Gheribi, I.-H. Jung, A structural molar volume model for oxide melts. Part II: $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-CaO-MnO-PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts. Ternary and multicomponent systems, Metallurgical and Materials Transactions B, 47, 1165-1186, 2015.
14. E. Thibodeau, A. E. Gheribi, I.-H. Jung, A structural molar volume model for oxide melts. Part III: Fe oxide-containing melts, Metallurgical and Materials Transactions B, 47, 1187-1202, 2015.

15. K. Strauß, Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen, Springer-Verlag, 2009.
16. J. Werkelin, B.-J. Skrifvars, M. Hupa, Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest, *Biomass and Bioenergy*, 29, 451-466, 2005.
17. P. McKendry, Energy production from biomass (Part 1): Overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83, 37-46, 2002.
18. D. W. van Krevelen, Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution, Elsevier, 1961.
19. S. A. Benson, J. M. L., J. N. Barb, Ash formation and deposition, in: *Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use*, Hrsg.: L.D. Smoot, Elsevier, 1993.
20. C. Fischer, A. Mareske, Energietechnik und Wirtschaft, in: *Dubbel. Taschenbuch für den Maschinenbau*, Hrsg.: K.-H. Grote and J. Feldhusen, Springer-Verlag, 2007.
21. S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, D. Baxter, L. K. Andersen, Relationships between chemical and mineral composition of coal and their potential applications as genetic indicators. Part 2. Mineral classes, groups and species, *Geologica Balcanica*, 39. 3, 43-67, 2010.
22. S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, A new approach for the combined chemical and mineral classification of the inorganic matter in coal. 1. Chemical and mineral classification systems, *Fuel*, 88, 235-245, 2009.
23. S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, 89, 913-933, 2010.
24. E. van Der Flier-Keller, W. S. Fyfe, Relationships between inorganic constituents and organic matter in a northern Ontario lignite, *Fuel*, 67, 1048-1052, 1988.
25. S. V. Vassilev, K. Kitano, S. Takeda, T. Tsurue, Influence of mineral and chemical composition of coal ashes on their fusibility, *Fuel Processing Technology*, 45, 27-51, 1995.
26. X. Fang, L. Jia, Experimental study on ash fusion characteristics of biomass, *Bioresource Technology*, 104, 769-774, 2012.
27. C. H. Pang, B. Hewakandamby, T. Wu, E. Lester, An automated ash fusion test for characterisation of the behaviour of ashes from biomass and coal at elevated temperatures, *Fuel*, 103, 454-466, 2013.
28. T. Nussbaumer, Stromerzeugung aus biogenen Brennstoffen, *Brennstoff Wärme Kraft*, 51, 51-55, 1999.

29. K. Damen, M. van Troost, A. Faaij, W. Turkenburg, A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies, *Progress in Energy and Combustion Science*, 32, 215-246, 2006.
30. J. Gibbins, H. Chalmers, Carbon capture and storage, *Energy Policy*, 36, 4317-4322, 2008.
31. M. Kanniche, C. Bouallou, CO₂ capture study in advanced integrated gasification combined cycle, *Applied Thermal Engineering*, 27, 2693-2702, 2007.
32. S. Heidenreich, M. Müller, P. U. Foscolo, *Advanced Biomass Gasification*, Academic Press, 2016.
33. P. R. Solomon, T. H. Fletcher, R. J. Pugmire, Progress in coal pyrolysis, *Fuel*, 72, 587-597, 1993.
34. H. Jüntgen, K. H. van Heek, *Kohlevergasung: Grundlagen und technische Anwendung*, Thiemig, 1981.
35. C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, FactSage thermochemical software and databases, *Calphad*, 26, 189-228, 2002.
36. S. Seebold, M. Eberhard, G. Wu, E. Yazhenskikh, D. Sergeev, T. Kolb, M. Müller, Thermophysical and chemical properties of bioliq slags, *Fuel*, 197, 596-604, 2017.
37. A. Stam, W. Livingston, M. Cremers, G. Brem, Review of models and tools for slagging and fouling prediction for biomass co-combustion, Review article for IEA, 1-18, 2010.
38. M. Massoudi, P. Wang, Slag behavior in gasifiers. Part II: Constitutive modeling of slag, *Energies*, 6, 807-838, 2013.
39. T. A. Erickson, S. E. Allan, D. P. McCollor, J. P. Hurley, S. Srinivasachar, S. G. Kang, J. E. Baker, M. E. Morgan, S. A. Johnson, R. Borio, Modelling of fouling and slagging in coal-fired utility boilers, *Fuel Processing Technology*, 44, 155-171, 1995.
40. ASTM D1857 / D1857M-16: Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash, 2016.
41. DIN 51730:2007-09, Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens.
42. D. A. Bell, B. F. Towler, M. Fan, *Coal Gasification and Its Applications*, William Andrew Publishing, 2011.
43. H. J. Hurst, F. Novak, J. H. Patterson, Phase diagram approach to the fluxing effect of additions of CaCO₃ on Australian coal ashes, *Energy & Fuels*, 10, 1215-1219, 1996.

44. G. W. Bryant, G. J. Browning, H. Emanuel, S. K. Gupta, R. P. Gupta, J. A. Lucas, T. F. Wall, The fusibility of blended coal ash, *Energy & Fuels*, 14, 316-325, 2000.
45. J. B. Kitto, S. Stultz, *Steam: Its generation and use*, Babcock & Wilcox Company, 1992.
46. P. Wang, M. Massoudi, Slag behavior in gasifiers part I: Influence of coal properties and gasification conditions, *Energies*, 6, 784-806, 2013.
47. S. Xu, D. Zhang, Y. Ren, *Large-Scale Coal Gasification Technologies*, Chemical Industry Publishing, 2006.
48. E. Johnson, A non-Newtonian flow model for coal-ash slag, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 106, 777-781, 1984.
49. K. Mills, C. Broadbent, Evaluation of slags program for the prediction of physical properties of coal gasification slags, in: *Impact ash deposition coal fired plants*, Hrsg.: J. Williamson, 1993.
50. J. W. Nowok, J. P. Hurley, D. C. Stanley, Local structure of a lignitic coal ash slag and its effect on viscosity, *Energy & Fuels*, 7, 1135-1140, 1993.
51. J. W. Nowok, J. A. Bieber, S. A. Benson, M. L. Jones, Physicochemical effects influencing the measurements of interfacial surface-tension of coal ashes, *Fuel*, 70, 951-956, 1991.
52. R. C. Corey, ed. *Measurement and significance of the flow properties of coal-ash slag*. 1964, US Department of the Interior, Bureau of Mines.
53. M. S. Oh, D. D. Brooker, E. F. de Paz, J. J. Brady, T. R. Decker, Effect of crystalline phase formation on coal slag viscosity, *Fuel Processing Technology*, 44, 191-199, 1995.
54. I. Ye, C. Ryu, J. H. Koo, Influence of critical viscosity and its temperature on the slag behavior on the wall of an entrained coal gasifier, *Applied Thermal Engineering*, 87, 175-184, 2015.
55. I. Ye, C. Ryu, Numerical modeling of slag flow and heat transfer on the wall of an entrained coal gasifier, *Fuel*, 150, 64-74, 2015.
56. I. Ye, J. Oh, C. Ryu, Effects of design/operating parameters and physical properties on slag thickness and heat transfer during coal gasification, *Energies*, 8, 3370-3385, 2015.
57. H. Yuan, Q. Liang, X. Gong, Crystallization of coal ash slags at high temperatures and effects on the viscosity, *Energy & Fuels*, 26, 3717-3722, 2012.
58. A. Y. Ilyushechkin, S. S. Hla, D. G. Roberts, N. N. Kinaev, The effect of solids and phase compositions on viscosity behaviour and T_{CV} of slags from Australian bituminous coals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 893-902, 2011.
59. J. C. Groen, D. D. Brooker, P. J. Welch, M. S. Oh, Gasification slag rheology and crystallization in titanium-rich, iron-calcium-aluminosilicate glasses, *Fuel Processing Technology*, 56, 103-127, 1998.

60. W. J. Song, L. H. Tang, Z. B. Zhu, Y. Ninomiya, Rheological evolution and crystallization response of molten coal ash slag at high temperatures, *AIChE Journal*, 59, 2726-2742, 2013.
61. W. Song, L. Tang, X. Zhu, Y. Wu, Y. Rong, Z. Zhu, S. Koyama, Fusibility and flow properties of coal ash and slag, *Fuel*, 88, 297-304, 2009.
62. W. Sage, J. McIlroy, Relationship of coal-ash viscosity to chemical composition, *Journal of Engineering for Power*, 82, 145-153, 1960.
63. W. Song, Y. Dong, Y. Wu, Z. Zhu, Prediction of temperature of critical viscosity for coal ash slag, *AIChE Journal*, 57, 2921-2925, 2011.
64. W. Song, L. Tang, X. Zhu, Y. Wu, Z. Zhu, S. Koyama, Flow properties and rheology of slag from coal gasification, *Fuel*, 89, 1709-1715, 2010.
65. A. Kondratiev, E. Jak, Modeling of viscosities of the partly crystallized slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2$ system, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 32, 1027-1032, 2001.
66. I. S. Gutzow, J. W. P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, Springer-Verlag, 2015.
67. W. Xuan, K. J. Whitty, Q. Guan, D. Bi, Z. Zhan, J. Zhang, Influence of CaO on Crystallization Characteristics of Synthetic Coal Slags, *Energy & Fuels*, 28, 6627-6634, 2014.
68. W. Xuan, K. J. Whitty, Q. Guan, D. Bi, J. Zhang, Influence of isothermal temperature and cooling rates on crystallization characteristics of a synthetic coal slag, *Fuel*, 137, 193-199, 2014.
69. L. Kong, J. Bai, W. Li, X. Wen, X. Li, Z. Bai, Z. Guo, H. Li, The internal and external factor on coal ash slag viscosity at high temperatures. Part 1: Effect of cooling rate on slag viscosity, measured continuously, *Fuel*, 158, 968-975, 2015.
70. Y. Kim, M. S. Oh, Effect of cooling rate and alumina dissolution on the determination of temperature of critical viscosity of molten slag, *Fuel Processing Technology*, 91, 853-858, 2010.
71. A. Vona, C. Romano, The effects of undercooling and deformation rates on the crystallization kinetics of Stromboli and Etna basalts, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166, 491-509, 2013.
72. A. Vona, C. Romano, D. B. Dingwell, D. Giordano, The rheology of crystal-bearing basaltic magmas from Stromboli and Etna, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3214-3236, 2011.
73. T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz, 2012.
74. J. Ferguson, Z. Kemblowski, *Applied Fluid Rheology*, Springer-Verlag, 1991.
75. H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, 1989.

76. S. Arrhenius, On the dissociation of substances dissolved in water, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 631, 1887.
77. G. Urbain, Viscosity of silicate melts: Measure and estimation, *Journal of Materials Education*, 7, 1007-1078, 1985.
78. H. Vogel, Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 22, 645-646, 1921.
79. G. S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 8, 339-355, 1925.
80. G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156, 245-257, 1926.
81. H.-J. Henzler, Rheologische Stoffeigenschaften - Erklärung, Messung und Bedeutung, *Chemie-Ingenieur Technik*, 60, 1-8, 1988.
82. L. L. Schramm, Emulsions, foams, suspensions, and aerosols: Microscience and applications, Wiley-VCH, 2014.
83. L. Shartsis, S. Spinner, W. Capps, Density, expansivity, and viscosity of molten alkali silicates, *Journal of the American Ceramic Society*, 35, 155-160, 1952.
84. H. R. Lillie, High-temperature viscosities of soda-silica glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 22, 367-374, 1939.
85. B. O. Mysen, Relationships between silicate melt structure and petrologic processes, *Earth-Science Reviews*, 27, 281-365, 1990.
86. B. E. Warren, J. Biscoe, Fourier analysis of X-ray patterns of soda-silica glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 21, 259-265, 1938.
87. T. Nentwig, Experimentelle und numerische Simulation von Viskositäten in Schlackesystemen unter Vergasungsbedingungen, Dissertation RWTH Aachen, 2011.
88. L. Forsbacka, Experimental study and modelling of viscosity of chromium containing slags, Dissertation Helsinki University of Technology, 2007.
89. J. H. Simmons, Non-Newtonian viscous flow in glass, *Journal of Applied Physics*, 53, 4075, 1982.
90. E. T. Turkdogan, P. M. Bills, A critical review of viscosity of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts, *Ceramic Bulletin*, 39, 682-687, 1960.
91. K. C. Mills, M. Hayashi, L. Wang, T. Watanabe, The Structure and Properties of Silicate Slags, in: *Treatise on Process Metallurgy*, Elsevier, 2014.
92. M. S. Aslanova, V. A. Chernov, L. F. Kulakov, Investigation of the viscosity and crystallization of quartz glasses with alloying admixtures, *Glass and Ceramics*, 31, 409-411, 1974.
93. J. W. Nowok, Viscosity and structural state of iron in coal ash slags under gasification conditions, *Energy & Fuels*, 9, 534-539, 1995.

94. B. O. Mysen, D. Virgo, C. M. Scarfe, D. J. Cronin, Viscosity and structure of iron- and aluminum-bearing calcium silicate melts at 1 atm, *American Mineralogist*, 70, 487-498, 1985.
95. J. Carl, P. Fritz, Noell-Konversionsverfahren zur Verwertung und Entsorgung von Abfällen, EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1994.
96. D. Mudersbach, J. Geiseler, M. Kühn, Optimierung mathematischer Modelle zur Viskositätsberechnung von Schlacken, Report des Forschungsinstituts der FEhS, 1999.
97. J. W. Nowok, J. P. Hurley, E. N. Steadman, The impact of ash deposition on coal fired plants, *Proceedings of the Engineering Foundation Conference*, 6, 21-25, 1994.
98. C. L. Senior, S. Srinivasachar, Viscosity of ash particles in combustion systems for prediction of particle sticking, *Energy & Fuels*, 9, 277-283, 1995.
99. S. Mueller, E. W. Llewellyn, H. M. Mader, The rheology of suspensions of solid particles, *Proceedings of the Royal Society*, 466, 1201-1228, 2010.
100. D. J. Jeffrey, A. Acrivos, The rheological properties of suspensions of rigid particles, *AIChE*, 22, 417-432, 1976.
101. A. Einstein, Berichtigung zu meiner Arbeit: „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“, *Annalen der Physik*, 339, 591-592, 1911.
102. A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Annalen der Physik*, 324, 289-306, 1906.
103. E. Guth, O. Gold, On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions, *Physical Review*, 53, 2, 1938.
104. R. Roscoe, The viscosity of suspensions of rigid spheres, *British Journal of Applied Physics*, 3, 267, 1952.
105. I. M. Krieger, T. J. Dougherty, A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Transactions of The Society of Rheology*, 3, 137-152, 1959.
106. I. R. Rutgers, Relative viscosity and concentration, *Rheologica Acta*, 2, 305-348, 1962.
107. W. Pabst, E. Gregorová, C. Berthold, Particle shape and suspension rheology of short-fiber systems, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 149-160, 2006.
108. I. R. Rutgers, Relative viscosity of suspensions of rigid spheres in Newtonian liquids, *Rheologica Acta*, 2, 202-210, 1962.
109. V. Vand, Viscosity of solutions and suspensions. 1. Theory, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 52, 277-299, 1948.
110. T. F. Ford, Viscosity-concentration and fluidity-concentrations relationships for suspensions of spherical particles in newtonian liquids, *The Journal of Physical Chemistry*, 64, 1168-1174, 1960.

111. M. Rintoul, S. Torquato, Computer simulations of dense hard-sphere systems, *The Journal of Chemical Physics*, 105, 9258-9265, 1996.
112. C. Cimarelli, A. Costa, S. Mueller, H. M. Mader, Rheology of magmas with bimodal crystal size and shape distributions: Insights from analog experiments, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12, 1-14, 2011.
113. R. S. Farr, R. D. Groot, Close packing density of polydisperse hard spheres, *The Journal of Chemical Physics*, 131, 244104, 2009.
114. R. Al-Raoush, M. Alsaleh, Simulation of random packing of polydisperse particles, *Powder Technology*, 176, 47-55, 2007.
115. A. A. Zaman, B. M. Moudgil, Rheology of bidisperse aqueous silica suspensions: A new scaling method for the bidisperse viscosity, *Journal of Rheology*, 42, 21-39, 1998.
116. S. Mueller, E. W. Llewellyn, H. M. Mader, The effect of particle shape on suspension viscosity and implications for magmatic flows, *Geophysical Research Letters*, 38, 1-5, 2011.
117. W. Ostwald, A. De Waele, Viscometry and plastometry, *Journal of the Oil & Colour Chemists Association*, 6, 33-69, 1923.
118. P. J. Carreau, Rheological equations from molecular network theories, *Transactions of The Society of Rheology*, 16, 99-127, 1972.
119. M. M. Cross, Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems, *Journal of Colloid Science*, 20, 417-437, 1965.
120. W. H. Herschel, R. Bulkley, Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen, *Kolloid-Zeitschrift*, 39, 291-300.
121. D. Turnbull, Formation of crystal nuclei in liquid metals, *Journal of Applied Physics*, 21, 1022-1028, 1950.
122. D. Turnbull, R. E. Cech, Microscopic observation of the solidification of small metal droplets, *Journal of Applied Physics*, 21, 804-810, 1950.
123. A. S. Skapski, A next-neighbors theory of maximum undercooling, *Acta Metallurgica*, 4, 583-585, 1956.
124. A. R. Ubbelohde, *Melting and Crystal Structures*, Oxford University Press, 1965.
125. W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, Leipzig, W. E., 1887.
126. M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, 1939.
127. G. Tammann, *Der Glaszustand*, Leopold Voss, 1933.
128. W. Kauzmann, The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures, *Chemical Reviews*, 43, 219-256, 1948.
129. R. G. Beaman, Relation between (apparent) second-order transition temperature and melting point, *Journal of Polymer Science*, 9, 470-472, 1952.

130. F. Simon, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Springer Berlin Heidelberg, 1930.
131. H. Yinnon, D. R. Uhlmann, Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids. Part I: Theory, Journal of Non-Crystalline Solids, 54, 253-275, 1983.
132. D. V. Ragone, Thermodynamics of materials, Wiley, 1995.
133. D. R. Uhlmann, A kinetic treatment of glass formation, Journal of Non-Crystalline Solids, 7, 337-348, 1972.
134. H. Scholze, Glas: Natur Struktur und Eigenschaften, Vieweg, 1965.
135. K. A. Jackson, Kinetic processes: Crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials, Wiley-VCH, 2004.
136. A. A. Francis, Non-isothermal crystallization kinetics of a blast furnace slag glass, Journal of the American Ceramic Society, 88, 1859-1863, 2005.
137. L. Gan, C. Zhang, J. Zhou, F. Shangguan, Continuous cooling crystallization kinetics of a molten blast furnace slag, Journal of Non-Crystalline Solids, 358, 20-24, 2012.
138. C. S. Ray, W. Huang, D. E. Day, Crystallization kinetics of a lithia-silica glass: Effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques, Journal of the American Ceramic Society, 74, 60-66, 1991.
139. A. Kolmogorov, On the statistics of the crystallization process in metals, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, 1, 355-359, 1937.
140. M. Avrami, Kinetics of phase change: General theory, The Journal of Chemical Physics, 7, 1103-1112, 1939.
141. M. Avrami, Kinetics of phase change: Transformation-time relations for random distribution of nuclei, The Journal of Chemical Physics, 8, 212-224, 1940.
142. W. A. Johnson, R. F. Mehl, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth, Transactions of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 135, 416-458, 1939.
143. T. Ozawa, Kinetics of non-isothermal crystallization, Polymer, 12, 150-158, 1971.
144. H. E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, Journal of research of the National Bureau of Standards, 57, 217-221, 1956.
145. K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot, Journal of Non-Crystalline Solids, 38, 741-746, 1980.
146. J. H. Hollomon, D. Turnbull, Nucleation, Progress in Metal Physics, 4, 333-388, 1953.

147. D. J. Stein, F. J. Spera, New high-temperature rotational rheometer for silicate melts, magmatic suspensions, and emulsions, *Review of Scientific Instruments*, 69, 3398, 1998.
148. I. Sohn, D. J. Min, A review of the relationship between viscosity and the structure of calcium-silicate-based slags in ironmaking, *Steel Research International*, 83, 611-630, 2012.
149. Y. Jiang, X. Lin, K. Ideta, H. Takebe, J. Miyawaki, S.-H. Yoon, I. Mochida, Microstructural transformations of two representative slags at high temperatures and effects on the viscosity, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 1338-1345, 2014.
150. L. Wu, M. Ek, M. Song, D. Sichen, The effect of solid particles on liquid viscosity, *Steel Research International*, 82, 388-397, 2011.
151. J. W. Nowok, Viscosity and phase transformation in coal ash slags near and below the Temperature of Critical Viscosity, *Energy & Fuels*, 8, 1324-1336, 1994.
152. Y. Jiang, K. Ideta, J. Kim, J. Miyawaki, D.-H. Jung, S.-H. Yoon, I. Mochida, The crystalline and microstructural transformations of two coal ashes and their quenched slags with similar chemical compositions during heat treatment, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 110-119, 2014.
153. W. Song, Y. Sun, Y. Wu, Z. Zhu, S. Koyama, Measurement and simulation of flow properties of coal ash slag in coal gasification, *AIChE Journal*, 57, 801-818, 2011.
154. G. Urbain, Y. Bottinga, P. Richet, Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1061-1072, 1982.
155. L. Kong, J. Bai, W. Li, X. Wen, X. Liu, X. Li, Z. Bai, Z. Guo, H. Li, The internal and external factor on coal ash slag viscosity at high temperatures. Part 2: Effect of residual carbon on slag viscosity, *Fuel*, 158, 976-982, 2015.
156. J. W. Arblaster, Vapour pressure equations for the platinum group elements, *Platinum Metals Review*, 51, 130-135, 2007.
157. S. Vargas, Straw and Coal Ash Rheology, Dissertation Technical University of Denmark, 2001.
158. DIN 53019-1:2008-09, Viskosimetrie – Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern – Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie.
159. DIN 53019-2:2001-02, Viskosimeterie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern Teil 2: Viskosimeterkalibrierung und Ermittlung der Messunsicherheit.
160. DIN 53019-3:2008-09, Viskosimetrie – Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern – Teil 3: Messabweichungen und Korrekturen.

161. A. Benisek, W. Sitte, Control of oxygen partial pressure by means of H₂-H₂O-O₂ or CO-CO₂-O₂ gas mixtures, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, 157-160, 2005.
162. Y. Waseda, Y. Shiraishi, J. Toguri, The structure of the molten FeO-Fe₂O₃-SiO₂ system by X-ray diffraction, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 21, 51-62, 1980.
163. N. Böse, G. Klingenberg, G. Meerlender, Viscosity measurements of glass melts - Certification of reference material, *Deutsche Glastechnische Gesellschaft*, 2001.
164. S. Sukenaga, K. Kusada, N. Saito, K. Nakashima, Capacitance measurement of molten calcium silicate under shear stress field, *High Temperature Materials and Processes*, 31, 459-463, 2012.
165. T. Wall, R. Creelman, R. Gupta, S. Gupta, C. Coin, A. Lowe, Coal ash fusion temperatures—new characterization techniques, and implications for slagging and fouling, *Progress in Energy and Combustion Science*, 24, 345-353, 1998.
166. C. López, S. Unterberger, J. Maier, K. Hein, Overview of actual methods for characterization of ash deposition, in: *ECI Symposium Series*, Hrsg.: P. Watkinson, H. Müller-Steinhagen, and M.R. Malayeri, 2003.
167. W. A. Slegeir, J. H. Singletary, J. F. Kohut, Application of a microcomputer to the determination of coal ash fusibility characteristics, *Fuel*, 7, 48, 1988.
168. DIN 51730 Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Asche-Schmelzverhaltens.
169. S. Van Loo, J. Koppejan, *The handbook of biomass combustion and co-firing*, Earthscan, 2008.
170. A. L. Robinson, S. G. Buckley, N. Yang, L. L. Baxter, Experimental measurements of the thermal conductivity of ash deposits: Part 2. Effects of sintering and deposit microstructure, *Energy & Fuels*, 15, 75-84, 2001.
171. G. Schwedt, *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, Wiley-VCH, 2008.
172. D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. Chang, G. Bernstein, E. D. West, Enthalpy and heat-capacity standard reference material: Synthetic sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250 K, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 87, 159-163, 1982.
173. DIN 51719:1997-07, Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes.
174. E. Jak, Prediction of coal ash fusion temperatures with the FACT thermodynamic computer package, *Fuel*, 81, 1655-1668, 2002.
175. J. C. Van Dyk, S. A. Benson, M. L. Laumb, B. Waanders, Coal and coal ash characteristics to understand mineral transformations and slag formation, *Fuel*, 88, 1057-1063, 2009.

176. H. Li, N. Yoshihiko, Z. Dong, M. Zhang, Application of the FactSage to predict the ash melting behavior in reducing conditions, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14, 784-789, 2006.
177. W. J. Song, L. H. Tang, X. D. Zhu, Y. Q. Wu, Z. B. Zhu, S. Koyama, Effect of coal ash composition on ash fusion temperatures, *Energy & Fuels*, 24, 182-189, 2009.
178. I. Gutzow, Induced crystallization of glass-forming systems: A case of transient heterogeneous nucleation. Part 1, *Contemporary Physics*, 21, 121-137, 1980.
179. V. M. Fokin, N. S. Yuritsyn, E. D. Zanotto, J. W. P. Schmelzer, A. A. Cabral, Nucleation time-lag from nucleation and growth experiments in deeply undercooled glass-forming liquids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 3785-3792, 2008.
180. C. L. Yaws, *The Yaws handbook of physical properties for hydrocarbons and chemicals*, Gulf Professional Publishing, 2015.
181. J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, M. C. Nichols, *Handbook of mineralogy*, Mineral Data Publishing, 1995.
182. D. Richard, T. Speck, The role of shear in crystallization kinetics: From suppression to enhancement, *Scientific Reports*, 5, 2015.
183. F. Mura, A. Zaccone, Effects of shear flow on phase nucleation and crystallization, *Physical Review E*, 93, 2016.
184. S. Vleeshouwers, H. E. H. Meijer, A rheological study of shear induced crystallization, *Rheologica Acta*, 35, 391-399, 1996.
185. Y. Harada, K. Kusada, S. Sukenaga, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito, K. Nakashima, Effects of agitation and morphology of primary crystalline phase on crystallization behavior of CaO-SiO₂-CaF₂ supercooled melts, *ISIJ International*, 54, 2071-2076, 2014.
186. N. Saito, K. Kusada, S. Sukenaga, Y. Ohta, K. Nakashima, Effect of agitation on crystallization behavior of CaO-SiO₂-R₂O (R= Li, Na, or K) system characterized by electrical capacitance measurement, *ISIJ International*, 52, 2123-2129, 2012.
187. S. Seebold, G. Wu, M. Müller, The influence of crystallization on the flow of coal ash-slugs, *Fuel*, 187, 376-387, 2017.
188. V. Ratta, *Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides*, Dissertation Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
189. H. M. Mader, E. W. Llewellyn, S. P. Mueller, The rheology of two-phase magmas: A review and analysis, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 257, 135-158, 2013.
190. A. Kondratiev, E. Jak, Predicting coal ash slag flow characteristics (Viscosity model for the Al₂O₃-CaO-'FeO'-SiO₂ system), *Fuel*, 80, 1989-2000, 2001.

191. D. Turnbull, Under what conditions can a glass be formed?, *Contemporary Physics*, 10, 473-488, 1969.
192. A.-M. Lejeune, P. Richet, Rheology of crystal-bearing silicate melts: An experimental study at high viscosities, *Journal of Geophysical Research*, 100, 4215-4229, 1995.
193. G. Wu, Modelling and experimental validation of the viscosity of liquid phases in oxide systems relevant to fuel slags, Dissertation RWTH Aachen University, 2015.
194. H. Shaw, Viscosities of magmatic silicate liquids. An empirical method of prediction, *American Journal of Science*, 272, 870-893, 1972.
195. D. Sichen, J. Bygd'En, S. Seetharaman, A model for estimation of viscosities of complex metallic and ionic melts, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25, 519-525, 1994.
196. S. Seetharaman, D. Sichen, Estimation of the viscosities of binary metallic melts using Gibbs energies of mixing, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25, 589-595, 1994.
197. G. Urbain, M. Cambier, M. Deletter, M. R. Anseau, Viscosity of silicate melts, *Transaction of the British Ceramic Society*, 80, 139-141, 1981.
198. I. Avramov, C. Rüssel, R. Keding, Effect of chemical composition on viscosity of oxide glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 324, 29-35, 2003.
199. H. Hurst, J. Patterson, A. Quintanar, Viscosity measurements and empirical predictions for some model gasifier slags—II, *Fuel*, 79, 1797-1799, 2000.
200. H. Hurst, F. Novak, J. Patterson, Viscosity measurements and empirical predictions for some model gasifier slags, *Fuel*, 78, 439-444, 1999.
201. A. Kondratiev, P. C. Hayes, E. Jak, Development of a quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-MgO-SiO}_2$ System. Part 1, *ISIJ International*, 46, 359-367, 2006.
202. A. Kondratiev, E. Jak, Review of experimental data and modeling of the viscosities of fully liquid slags in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-SiO}_2$ system, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32, 1015-1025, 2001.
203. Y. Bottinga, D. F. Weill, The viscosity of magmatic silicate liquids: A model calculation, *American Journal of Science*, 272, 438-475, 1972.
204. R. E. Aune, S. Sridhar, M. Hayashi, Viscosities and Gibbs energies - On a common structural base, *High Temperature Materials Processes*, 22, 369-378, 2003.
205. S. H. Maron, P. E. Pierce, Application of ree-eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles, *Journal of Colloid Science*, 11, 80-95, 1956.
206. Y. Bottinga, D. Weill, P. Richet, Density calculations for silicate liquids. I. Revised method for aluminosilicate compositions, *Geochimica et Cosmochemica Acta*, 46, 909-919, 1982.

207. Y. Bottinga, P. Richet, D. Weill, Calculation of the density and thermal expansion coefficient of silicate liquids, *Bulletin de Mineralogie*, 106, 129-138, 1983.
208. M. S. Ghiorso, An equation of state for silicate melts. I. Formulation of a general model, *American Journal of Science*, 304, 637-678, 2004.
209. R. A. Lange, I. S. Carmichael, Densities of Na₂O-K₂O-MgO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ liquids: New measurements and derived partial molar properties, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 2931-2946, 1987.
210. R. Lange, I. S. Carmichael, Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on density, thermal expansion and compressibility, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 24, 25-64, 1990.
211. Arman, A. Okada, H. Takebe, Density measurements of gasified coal and synthesized slag melts for next-generation IGCC, *Fuel*, 182, 304-313, 2016.

Band / Volume 380
**Einzelfaserkomposite aus Pulvermetallurgischem
Wolfram-faserverstärktem Wolfram**
B. Jasper (2017), v, 92, XVIII pp
ISBN: 978-3-95806-248-1

Band / Volume 381
**Untersuchungen zur Deckschichtbildung auf $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ -
Hochvoltkathoden**
Die Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche in Hochvolt-Lithium-Ionen-Batterien
K. Wedlich (2017), xvi, 157, xvii-xxvi pp
ISBN: 978-3-95806-249-8

Band / Volume 382
**Charakterisierung gradierter Eisen/Wolfram-Schichten
für die erste Wand von Fusionsreaktoren**
S. Heuer (2017), x, 234 pp
ISBN: 978-3-95806-252-8

Band / Volume 383
High resolution imaging and modeling of aquifer structure
N. Güting (2017), viii, 107 pp
ISBN: 978-3-95806-253-5

Band / Volume 384
IEK-3 Report 2017
Sektorkopplung –
Forschung für ein integriertes Energiesystem
(2017), 182 pp
ISBN: 978-3-95806-256-6

Band / Volume 385
**Bestimmung der Wolframerosion mittels optischer Spektroskopie
unter ITER-relevanten Plasmabedingungen**
M. Laengner (2017), vi, 184, XI pp
ISBN: 978-3-95806-257-3

Band / Volume 386
IEK-3 Report 2017
Sector Coupling –
Research for an Integrated Energy System
(2017), 175 pp
ISBN: 978-3-95806-258-0

Band / Volume 387

**Photochemistry of Highly Oxidized Multifunctional Organic Molecules:
a Chamber Study**

L. I. M. Pullinen (2017), II, 96, xviii pp
ISBN: 978-3-95806-260-3

Band / Volume 388

**Poröse Transportschichten für die Polymerelektrolytmembran-
Wasserelektrolyse**

M. Höh (2017), VI, 186 pp
ISBN: 978-3-95806-262-7

Band / Volume 389

Modelling of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells

Q. Cao (2017), 173 pp
ISBN: 978-3-95806-263-4

Band / Volume 390

**Potential use of nitrification inhibitors for mitigating N₂O emission
from soils**

D. Wu (2017), 206 pp
ISBN: 978-3-95806-264-1

Band / Volume 391

Mechanical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells and Sealants

J. Wei (2017), II, 151 pp
ISBN: 978-3-95806-266-5

Band / Volume 392

Microcrystalline Silicon Carbide for Silicon Heterojunction Solar Cells

M. B. Pomaska (2017), 150 pp
ISBN: 978-3-95806-267-2

Band / Volume 393

Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen

S. Seebold (2017), 168 pp
ISBN: 978-3-95806-268-9

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Einfluss der Kristallisation auf das Fließverhalten oxidischer Schmelzen

Sören Seebold

