

„Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern“

Von der Fakultät für Maschinenwesen
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Annette Schlüter, geb. Schimroszyk

aus

Wernigerode

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Lorenz Singheiser
Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Malte Förster

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Januar 2008

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern

Annette Schlüter

Kurzfassung

Bei der Verbrennung natriumreicher und siliziumarmer rheinischer Braunkohlen wird im Kraftwerk die Bildung sulfatischer und oxidischer Ansätze an Wärmetauschern beobachtet. Die Ansätze reduzieren den Wärmeübergang und können zu Schädigungen im Kraftwerk führen. Das Vorkommen niedrig schmelzender Alkaliverbindungen könnte ein möglicher Initiierungsschritt für die Bildung und Verfestigung der Ansätze sein. Ziel der Arbeit war es durch experimentelle Untersuchungen an rheinischen Braunkohlen, deren Laboraschen und synthetischen Aschemischungen wesentliche Beiträge zum Verständnis der verschmutzenden Ansatzbildung zu leisten. Zur Abschätzung des Versinterungspotentials von Braunkohleaschen wurden Schereigenschaftenbestimmungen und Impedanzspektroskopie an synthetischen Aschemischungen und Laboraschen durchgeführt. Um den Einfluss verschiedener Parameter auf den Phasenbestand und die Mikrostruktur von Braunkohleaschen zu untersuchen, wurden mit den Aschen und synthetischen Mischungen zudem Auslagerungsversuche in Luft und Rauchgas im Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C durchgeführt. Die ausgelagerten Proben wurden untereinander und mit entsprechenden Ansatzproben aus einer Mikrobrennkammer verglichen. Um das Auftreten von NaOH bei der Ansatzbildung nachzuweisen, wurden während der Verfeuerung einer mit Natrium angereicherten verschmutzenden Kohle Impedanzmessungen an der Versuchsverbrennungsanlage im Kraftwerk Niederaußem durchgeführt. Die Untersuchungen zeigen, dass nichtsilikatische Na- und Ca-Verbindungen die verschmutzende Ansatzbildung stark begünstigen. Je höher der Gehalt an „freiem“ Na und Ca in der Asche ist, desto größer ist ihr Verschmutzungspotential. Obwohl NaOH im Kraftwerkskessel nicht direkt nachweisbar ist, ist es maßgeblich an der Bildung und Verfestigung von Ansätzen beteiligt. Silikate hingegen nehmen die Funktion eines „Füllstoffes“ ein und wirken Verschmutzungsprozessen entgegen. Geeignete Methoden zur Abschätzung des Verschmutzungspotentials von Braunkohlen sind Schereigenschaftenbestimmungen und Impedanzspektroskopie an 450°C-Laboraschen. Ebenso sind die Na/Si- und Ca/Si-Verhältnisse von 450°C-Laboraschen wichtige Indikatoren für das Kesselverhalten. Mit Verschmutzung ist demnach bei 450°C-Aschen mit einem Na/Si-Verhältnis > 2 und einem gleichzeitig sehr hohen Ca/Si-Verhältnis zu rechnen.

Investigations on the fouling behaviour of Rhenish brown coals in lignite-fired power plants

Annette Schlüter

Abstract

In lignite-fired power plants high fouling in heat exchangers can be observed while firing Rhenish brown coals rich in sodium and poor in silicon content. These sulphatic and oxidic deposits reduce the heat transfer and can cause plant damage. It is assumed that fouling is caused by ash softening and partial melting of alkaline phases. The objective of this dissertation is to provide a better understanding of the fouling processes in lignite-fired boilers through experimental analysis using the ashes of different Rhenish brown coals and synthetic ash mixtures. In order to estimate the agglomeration potential of the brown coal ashes and synthetic ash mixtures, measurements of shear properties and impedance spectroscopy were performed. Furthermore, exposure tests in air and flue gas were conducted in the temperature range between 600 to 1,200 °C to evaluate the influence of different parameters on the crystalline phase compounds and microstructures of the brown coal ashes and synthetic ash mixtures. The exposed samples were compared among each other and with corresponding ash deposits produced in a micro combustion chamber. Another aim of this dissertation is to verify the occurrence of NaOH melt in fouling processes. For this purpose impedance spectroscopy with a special probe was performed in the pilot power plant Niederaußem while firing sodium enriched fouling coal. This research indicates the importance of non-silicate bonded sodium and calcium in fouling processes. The higher their contents are, the higher is the fouling potential of the brown coal. Although the occurrence of NaOH in the boiler can not be directly proven by impedance spectroscopy, the experimental results indicate that it plays an important role in fouling. However, this research shows that silicates reduce the fouling potential of the ashes. Shear property measurements, impedance spectroscopy and the calculation of Na/Si and Ca/Si ratios of 450°C-ashes are applicable methods to predict the fouling potential of brown coals. According to the findings resulting from this dissertation it is 450°C-ashes with an Na/Si ratio > 2 and a very high Ca/Si ratio that show fouling behaviour.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielsetzung.....	3
1.1	Energie- und umweltpolitische Aspekte	3
1.2	Problemstellung und Zielsetzung.....	4
2.	Stand des Wissens	6
2.1	Bildung und Eigenschaften rheinischer Braunkohle.....	6
2.2	Grundlagen der Verbrennung.....	14
2.3	Grundlagen der Ansatzbildung	24
3.	Experimentelles.....	31
3.1	Probenmaterial	31
3.1.1	Braunkohlen.....	31
3.1.2	Chemikalien und synthetisierte Silikate	37
3.2	Herstellung von Laboraschen.....	38
3.2.1	450°C-Laboraschen	38
3.2.2	815°C-Laboraschen und 815°C-Temperaschen	40
3.2.3	1300°C-Fallrohraschen.....	40
3.3	Methode zur Bestimmung der Schereigenschaften von Aschen.....	42
3.3.1	Schereigenschaften von Reinsubstanzen	43
3.3.2	Schereigenschaften von synthetischen Zweistoffgemischen.....	44
3.3.3	Schereigenschaften von synthetischen Dreistoffgemischen.....	44
3.3.4	Schereigenschaften von 450°C-Laboraschen	45
3.3.5	Schereigenschaften von 815°C-Temperaschen	45
3.4	Auslagerungsversuche.....	46
3.4.1	Auslagerung von 450°C-Laboraschen.....	47
3.4.2	Auslagerung von 450°C-Laboraschen mit NaOH-Kondensation	49
3.4.3	Auslagerung von synthetischen Mischungen	50
4.	Ergebnisse und Diskussion der Veraschungen.....	53
4.1	450°C-Laboraschen.....	53
4.2	815°C-Laboraschen.....	58
4.3	1300°C-Fallrohraschen und 1200°C-Temperaschen	62
5.	Ergebnisse und Diskussion der Schereigenschaften von Aschen	67
5.1	Schereigenschaften von Reinsubstanzen.....	67
5.2	Schereigenschaften von synthetischen Zweistoffgemischen	68
5.3	Schereigenschaften von synthetischen Dreistoffgemischen	73
5.4	Schereigenschaften von 450°C-Laboraschen.....	75

5.5	Schereigenschaften von 815°C-Temperaschen.....	79
6.	Impedanzspektroskopie an 450°C-Laboraschen / Universität Bonn.....	82
6.1	Experimentelles.....	83
6.2	Ergebnisse und Diskussion	83
7.	Ergebnisse und Diskussion der Auslagerungsversuche	89
7.1	Auslagerung von 450°C-Laboraschen	89
7.2	Auslagerung von 450°C-Laboraschen mit NaOH-Kondensation	118
7.3	Auslagerung von synthetischen Mischungen.....	122
8.	Ansatzproben aus der Mikrobrennkammer MB 1500 der FH Zittau/Görlitz.....	126
9.	Impedanzspektroskopie an der Versuchsverbrennungsanlage Niederaußem	134
9.1	Experimentelles.....	134
9.2	Ergebnisse und Diskussion	136
10.	Zusammenfassung.....	141
11.	Literaturverzeichnis.....	145
12.	Anhang	153

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1 *Energie- und umweltpolitische Aspekte*

Die Anforderungen an die globale Energieversorgung werden in Zukunft immer mehr zunehmen. Die Internationale Energieagentur (International Energy Agency, IEA) prognostizierte 2006, dass der Primärenergieverbrauch bis zum Jahr 2030 um knapp über die Hälfte steigen wird, was einer durchschnittlichen Jahresrate von 1,6 % entspricht. Ursache dafür ist vor allem das weltweit anhaltende Bevölkerungswachstum und besonders starke Wirtschaftswachstum in den bevölkerungsreichen Regionen Süd- und Ostasiens sowie Lateinamerikas. Über 70 % des voraussichtlichen Energieverbrauchs werden auf Entwicklungs- und Schwellenländer zurückfallen, davon allein 30 % auf China [50]. Fossile Energieträger werden auch in den nächsten Jahrzehnten den überwiegenden Teil des Weltenergiebedarfs decken [49, 50]. Derzeit trägt Öl zu 34 %, Erdgas zu 22 % und Kohle zu 26 % zur Weltenergieversorgung bei [109]. Kernenergie, Wasserenergie und sogenannte nichtkommerzielle Energien nehmen einen Anteil von insgesamt 18 % ein. Fast die Hälfte der Zunahme des Primärenergieverbrauchs entfällt auf die Stromerzeugung [50], bei der die Kohle angesichts günstiger Preise und riesiger abbauwürdiger Vorkommen eine entscheidende Rolle spielt. Weltweit wurden Kohlereserven in Höhe von 696 Gt SKE (Steinkohleeinheiten) nachgewiesen, davon 626 Gt SKE Steinkohle und 70 Gt SKE Braunkohle. Kohle ist somit der Energierohstoff mit der größten globalen Verfügbarkeit [109]. Im Gegensatz zu den Erdöl- und Erdgasvorkommen sind die weltweiten Kohlelagerstätten regional relativ gleichmäßig verteilt und es ist somit ein homogener Weltkohlemarkt mit langfristig stabilen Preisen gegeben [18]. 2005 war Kohle mit einem Anteil von 37 % der wichtigste Energierohstoff bei der Stromerzeugung.

Auch in Deutschland ist die Kohle neben der Kernenergie eine der wichtigsten Säulen der Stromversorgung [109]. Gegenwärtig werden rund 50 % der Elektrizität aus Kohle erzeugt. Deutschlands Steinkohlereserven betragen 0,2 Gt SKE. Sie sind jedoch angesichts der hohen Gewinnungskosten nur bedingt als Reserven einzustufen [31]. Aufgrund der hohen Produktionskosten und der sich degressiv gestaltenden staatlichen Subventionen ist die deutsche Steinkohle gegenüber der Kohle aus überseeischen Lagerstätten kaum konkurrenzfähig. Daher wurde der deutsche Gesamtsteinkohleverbrauch im Jahr 2005 zu 60 % durch preisgünstige Importsteinkohle gedeckt. Rund 22 % der Elektrizität werden gegenwärtig in Steinkohlekraftwerken gewonnen [109]. Deutschlands Braunkohlereserven

betragen 3,2 % des Weltanteil bzw. 6,6 Gt SKE und gehören somit nach den Reserven von Australien, Indien, den USA, China, Serbien & Montenegro und Russland zu den größten der Welt. Deutschland steht weltweit sowohl bei der Braunkohleförderung als auch beim Braunkohleverbrauch an erster Stelle [31]. Mit einer Fördermenge von ca. 178 Mio. t (54 Mio. t SKE) war die Braunkohle im Jahr 2005 zu über 42 % an der Primärenergiegewinnung in Deutschland beteiligt. Über 25 % der Elektrizität in Deutschland werden derzeit in Braunkohlekraftwerken gewonnen und somit ein großer Teil des Grundlastbedarfs gedeckt [109, 110]. Unter dem Aspekt des rückläufigen Beitrags von Kernenergie (begrenzte Laufzeiten deutscher Kernkraftwerke) und deutscher Steinkohle zur Stromversorgung gewinnt die Braunkohle als einziger heimischer Energieträger, der ohne Subventionen ausreichend verfügbar ist, an Bedeutung. Sie ist ein kostengünstiger, langfristig kalkulierbarer Bestandteil des deutschen „Stromerzeugungsmix“ und stabilisiert somit die Versorgungssicherheit und die Energiepreise [22].

Um so wichtiger ist es, die im Vergleich zu anderen Energieformen spezifisch höhere CO₂-Emission, die bei der Verbrennung von Braunkohle auftritt, weiter zu senken. Als Mitglied der Unterzeichnerstaaten des Kyoto-Protokolls hat sich Deutschland dazu verpflichtet, die Treibhausgasemission bis zum Jahr 2008 bzw. 2012 um 21 % gegenüber dem Stand von 1990 zu senken [109]. Um diese Verpflichtung zu erfüllen, gleichzeitig Ressourcen zu schonen und eine nachhaltige Elektrizitätsversorgung zu gewährleisten, ist eine weitere Steigerung des Nettowirkungsgrades von Braunkohlekraftwerken nötig. In braunkohlegefeuerten Dampfkraftwerken wird nach dem neuesten Stand der Technik ein Nettowirkungsgrad von mehr als 43 % erreicht. Dieser könnte durch Weiterentwicklungen auf den Gebieten der Strömungsmechanik, Thermodynamik, Werkstofftechnik und Kohletrocknung bis zum Jahr 2010 auf 51 % gesteigert werden [20].

1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Die energiepolitische Situation in Deutschland (siehe Kapitel 1.1) und der zunehmende Konkurrenzdruck durch die Liberalisierung des Strommarktes auf europäischer Ebene zwingen deutsche Stromerzeuger zu einer Effektivitätssteigerung ihrer Konzerne. Diesbezüglich werden im rheinischen Revier seitens RWE Power Neubauten von Kraftwerksblöcken mit optimierter Anlagentechnik und Ertüchtigungsmaßnahmen an bereits bestehenden Kraftwerksblöcken zur allgemeinen Wirkungsgrad- bzw. Verfügbarkeitssteigerung durchgeführt [27, 28, 43, 46, 52-54, 65, 89-91]. Ebenso wird eine

Effektivitätssteigerung durch die vollständige Ausschöpfung der niederrheinischen Braunkohlelagerstätten angestrebt, d.h. alle Kohlequalitäten aus den derzeit im Abbau befindlichen Tagebauen Hambach, Garzweiler und Inden sollen unter möglichst optimalen Bedingungen verfeuert werden [3, 8]. Besonders bei der Verfeuerung von Hambachkohlen treten jedoch immer wieder Probleme durch verstärkte Ansatzbildung im Kraftwerkskessel auf [32, 92]. Die Ansätze reduzieren den Wärmeübergang an Wärmeaustauschflächen, begünstigen die Korrosion an Kesselbauteilen und führen beim Herabfallen durch Abplatzen sowie beim Reinigungsprozess zu Schädigungen des Kraftwerks. Bereits in den Jahren 1996 bis 2000 kam es häufig zu kohlebedingten Dampferzeugerstörungen mit Lastabsenkungen und Blockstillständen [92]. Grund dafür sind die sich mit dem fortschreitenden Abbau ändernden Brennstoffeigenschaften der Hambachkohlen. Sie zeichnen sich durch einen steigenden Heizwert und Natriumgehalt sowie einen vereinzelt sehr hohen Eisengehalt aus. Der Aschegehalt der Kohlen ist generell niedrig [32]. Um entsprechende Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verringerung der Ansatzbildung und der damit verbundenen Probleme ergreifen zu können, ist die Aufklärung der Wechselwirkungen von Kohlequalität und Verbrennungsbedingungen auf der einen Seite und Asche- und Ansatzbildungsmechanismen auf der anderen Seite unbedingt notwendig. Daher war und ist intensive Forschung auf diesem Gebiet besonders in Hinsicht auf die Entwicklung eines Verständnismodells von großer Bedeutung. In den Braunkohlekraftwerken des rheinischen Reviers werden schon seit Jahrzehnten zwei Arten der Ansatzbildung beobachtet [42, 82]. Zum einen handelt es sich um silikatische Verschlackungen, zum anderen um sulfatische und oxidische Verschmutzungen. Während die zur Verschlackung führenden Mechanismen weitestgehend verstanden sind und das Auftreten von silikatischen Schlacken im Kessel durch entsprechende verfeuerungstechnische Schritte stark reduziert wurde [32, 92], sind die Verschmutzungsprobleme größtenteils ungeklärt.

Ziel der Arbeit war daher, durch experimentelle Untersuchungen am Beispiel rheinischer Braunkohlen wesentliche Beiträge zum Verständnis der verschmutzenden Ansatzbildung in Dampferzeugern zu leisten. Das Auftreten niedrig schmelzender oder „klebriger“ sulfatischer Phasen ist ein möglicher Initiierungsschritt für die Bildung und Verfestigung dieser Ansätze. Daher sollte mit den geplanten Versuchen vor allem eine Wissensbasis zum Einfluss von Schmelzphasen auf die Ansatzbildung geschaffen werden, d.h. potentielle Schmelzphasen und deren Schmelzpunkte sollten identifiziert werden, die Randbedingungen für das Auftreten von Schmelzphasen in Aschen und Ablagerungen sollte ermittelt werden und die Einflüsse der Schmelzphasen auf das Ansatzverhalten sollten identifiziert werden.

2. Stand des Wissens

Die Ansatzbildung und dadurch auftretende Probleme im Kraftwerkskessel sind neben den Betriebs- bzw. Verbrennungsbedingungen und der Kesselgeometrie vor allem von der Zusammensetzung und Menge anorganischer, aschebildender Bestandteile, den sogenannten Mineralstoffsubstanzen, in der Kohle abhängig [9, 16, 21, 101]. Zur Mineralstoffsubstanz der Kohle zählen praktisch alle in der Natur vorkommenden Elemente außer organisch und kovalent gebundenes C, H, S, N und O [5, 85, 107]. Je nach Herkunft und Inkohlungsgrad können die Morphologie und die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Mineralstoffsubstanz der Kohle sehr stark variieren [83, 101]. Daher wird in Kapitel 2.1 zunächst ein Überblick über die Braunkohleentstehung und Lagerstättensituation im rheinischen Revier gegeben. Die daraus resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften rheinischer Braunkohle werden beschrieben. Anschließend wird in Kapitel 2.2 auf die bei der Kohleverbrennung ablaufenden Reaktionen eingegangen. Das Verhalten einzelner Komponenten der Mineralstoffsubstanz während der Verbrennung wird beschrieben. In Kapitel 2.3 wird auf die bei der Asche- und Ansatzbildung ablaufenden Prozesse sowie die chemisch, mineralogische Zusammensetzung der Aschen und Ansätze im Kraftwerk eingegangen.

2.1 *Bildung und Eigenschaften rheinischer Braunkohle*

Das Niederrheinische Tiefland und die Niederrheinische Bucht sind Ausläufer des norddeutschen Flachlandes, die sich weit nach Süden in das Rheinische Schiefergebirge hinein erstrecken und das rechtsrheinische Bergische Land von der linksrheinisch gelegenen Nordeifel trennen. Dieser Senkungsraum ist Teil eines Grabensystems, das sich von der Nordsee über den Oberrhein-, Bresse- und Rhône-Graben bis ins Mittelmeer fortsetzt. Anhand der vorkommenden Gesteine kann die Erdgeschichte des Niederrheingebietes mehr als 400 Millionen Jahre, also bis in die Devonzeit, zurückverfolgt werden. Seine heutige Gestalt und seine Braunkohlevorkommen bildeten sich jedoch erst in den letzten 30 Millionen Jahren, also ab Mitte der Tertiärzeit [30, 38, 45]. Zu jener Zeit setzten im Niederrheingebiet starke tektonische und vulkanische Aktivitäten ein. Infolge von Dehnungsprozessen der Erdkruste kam es zur Absenkung der Niederrheinischen Bucht und gleichzeitigen Hebung des Rheinischen Schiefergebirges. Gesteinsschichten zerbrachen und es bildeten sich zahlreiche Verwerfungen und Gesteinsschollen (siehe Rur-, Erft-, Ville- und Kölner-Scholle in

Abbildung 2.1), die bis heute das geologische Bild des Gebietes prägen. Zudem traten Meeresspiegelschwankungen auf, die immer wieder zu Überflutungen der Bucht führten. Sowohl durch die gelegentlichen Meeresvorstöße als auch durch Flüsse und Bäche aus dem Rheinischen Schiefergebirge wurden Sedimente in die Bucht transportiert und abgelagert. Zwischen den Armen von Flussdeltas bildeten sich vereinzelt Sümpfe und Torfablagerungen. So entstand eine Aufeinanderfolge von marinen Sanden, festländischen Tonen und Schluffen mit Braunkohlelagen, die als Unterflözgruppe oder Kölner Schichten bezeichnet werden. Vor ca. 18 Mio. Jahren ließ die Stärke der tektonischen und vulkanischen Aktivitäten allmählich nach. Das dadurch verlangsamte Absinken der Niederrheinischen Bucht und klimatisch günstige Bedingungen führten zur Entstehung küstennaher, ausgedehnter, flacher Seen und verlandender Lagunen mit Sumpfwäldern und Waldmooren. In den großflächigen Mooren sammelten sich Torflagen an, die heute die Hauptflözgruppe (Vilse Schichten) der rheinischen Braunkohle bilden. Beginn, Dauer und Mächtigkeit des Torfwachstums waren lokal sehr unterschiedlich. In der am stärksten absinkenden Mitte der Bucht sammelten sich durchgehend bis zu 270 m Torf an, aus denen das 100 m mächtige Hauptflöz bei Bergheim entstand. Entfernt man sich von der Mitte der Bucht wird die Braunkohle geringmächtiger, da die Moorbildung immer wieder durch Meeresvorstöße aus dem NW und damit verbundener Ablagerung von Sanden unterbrochen wurde. Das Hauptflöz spaltete sich hier durch die zwischengelagerten Sedimente (Zwischenmittel) in die Teilflöze Morken, Frimmersdorf und Garzweiler auf. Oft werden die Flöze von fluviatilen Sanden, Schluffen und Tonen durchzogen bzw. abgeschnitten. Das Torfwachstum der Hauptflözgruppe endete vor etwa 8 bis 10 Mio. Jahren, als die Transportkraft der Flüsse stark zunahm und die Landschaft in der Niederrheinischen Bucht vollkommen umgestaltete. Sediment wurde ab- und umgelagert und überdeckte die Torfschichten. Lediglich im Südwesten der Bucht konnten sich aufgrund der morphologischen Gegebenheiten zeitweilig erneut Moore und Torflagen bilden, aus denen die Oberflözgruppe (Indener Schichten) der rheinischen Braunkohle entstand. In Abbildung 2.1 ist ein schematisches Querprofil der Niederrheinischen Bucht dargestellt.

Die unterschiedlichen zeitlichen und örtlichen Bildungsbedingungen rheinischer Braunkohle spiegeln sich vor allem in den unterschiedlichen Lagerungsbedingungen und Kohlequalitäten wider, die in den Tagebauen des rheinischen Reviers auftreten. Im Folgenden soll speziell auf die Lagerstättensituation der derzeit im Abbau befindlichen Tagebaue Hambach, Garzweiler und Inden eingegangen werden. In Hambach und Garzweiler wird Braunkohle der Hauptflözgruppe, in Inden wird Braunkohle der Oberflözgruppe abgebaut.

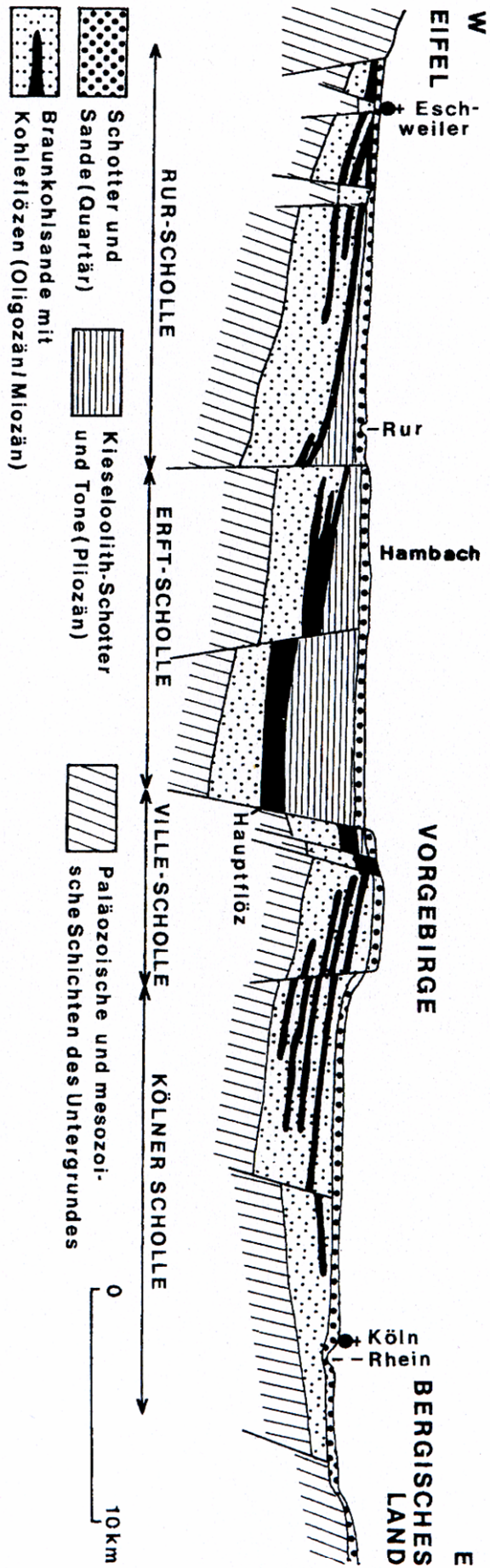


Abbildung 2.1: Schematischer Querschnitt durch die Niederrheinische Bucht nach Henningsen & Katzung [45]

Im Tagebau Hambach steht die Braunkohle in Form der zwei Teilflöze Garzweiler und Frimmersdorf an. Die Flöze stehen sowohl kompakt als auch durch sandige und tonige Zwischenmittel getrennt an und erreichen eine Gesamtmächtigkeit von bis zu 70 m. Durch das Einfallen der Flöze von SW nach NO wird die Lagerungstiefe der Kohle von derzeit 350 m auf bis zu 450 m ansteigen. Dadurch wird es in den nächsten 10 Jahren zu einer Erhöhung des Heizwertes und des Natriumgehaltes um bis zu 10 % kommen. Aufgrund der zunehmenden Deckgebirgsmächtigkeit wird die Kohle außerdem stärker verdichtet, hat eine höhere Festigkeit und somit schlechtere Mahlbarkeit. Generell zeichnet sie sich durch geringe Asche- und Schwefelgehalte aus. Der Aschegehalt kann jedoch durch eingelagerte Zwischenmittel partiell stark zunehmen. Vereinzelt treten sehr eisenreiche, mit Siderit (FeCO_3) angereicherte Horizonte in der Kohle auf. Fazit ist, dass die Kohle aus dem Tagebau Hambach größeren Qualitätsschwankungen unterworfen ist, die in Zukunft noch steigen werden und bei der Verfeuerung im Kraftwerk berücksichtigt werden müssen [8, 32, 92].

Im Tagebau Garzweiler steht die Braunkohle in Form der drei Teilflöze Garzweiler, Frimmersdorf und Morken an, die durch mächtige Zwischenmittel voneinander getrennt werden. Die Flöze haben in Summe eine Mächtigkeit von 40 m. Mit maximal 180 m Teufe haben sie im Vergleich zum Tagebau Hambach eine verhältnismäßig geringe Lagerungstiefe. Daraus resultiert ein relativ hoher Wassergehalt und niedriger Heizwert der Kohle. Mit geringen Alkali- und nur partiell erhöhten Eisengehalten entspricht die Kohle den Qualitätsanforderungen der Kraftwerke. Daher wird Braunkohle aus dem Tagebau Garzweiler ausschließlich zur Stromerzeugung eingesetzt. Mäßige Schwankungen treten nur beim Aschegehalt der Kohle auf, die durch sandige Einlagerungen im Flöz Frimmersdorf verursacht werden. Die Lagerungsverhältnisse und Kohlequalitäten werden sich künftig kaum ändern [8, 32, 92].

Im Tagebau Inden steht die Braunkohle in Form der drei zur Oberflözgruppe gehörenden Teilflöze Friesheim, Kirchberg und Schophoven an. Die Flöze haben insgesamt eine Mächtigkeit von bis zu 45 m und liegen bis zu 230 m tief. Ebenso wie die Braunkohle aus dem Tagebau Garzweiler weist auch die Indenkohle im Vergleich zur Hambachkohle einen niedrigen Heizwert und hohen Wassergehalt auf. Der Alkaligehalt ist gering, der Eisen- und Aschegehalt partiell erhöht. Da die Lagerungsverhältnisse und Kohlequalitäten nur mäßigen Schwankungen unterworfen sind und sich auch mit dem fortschreitenden Abbau kaum ändern

werden, ist auch in Zukunft eine unkritische Verfeuerung der Indenkohle im Kraftwerksbetrieb gewährleistet [88].

Heizwert und Wassergehalt der Kohle werden maßgeblich von der Lagerungstiefe bzw. Deckgebirgslast beeinflusst. Im rheinischen Revier schwankt der Heizwert der Kohle zwischen 6700 und 12600 kJ/kg und der Wassergehalt zwischen 45 und 63 %. Pro 100 m Tiefe nimmt der Wassergehalt um 3 % ab und der Heizwert um 840 kJ/kg zu [61, 62].

Der Aschegehalt hängt hauptsächlich vom Angebot anorganischer Mineralstoffsubstanz in der Kohle ab. Für rheinische Braunkohle liegt er im Mittel bei Werten von 1 bis 5 %, kann jedoch auch Spitzenwerte von über 10 % annehmen, wenn eingelagerte Zwischenmittel auftreten oder das Flöz mit dem hangenden bzw. liegenden Umgebungsgestein in Kontakt kommt [92].

Die chemische Zusammensetzung und die Mineralstoffsubstanz der Braunkohle sind zum einen von der ursprünglichen Pflanzensubstanz, zum anderen von nicht-biologischem Material aus der Umgebung der Lagerstätte abhängig [99]. Nur ein geringer Teil der Mineralstoffsubstanz ist pflanzlichen Ursprungs [10, 83]. Den weitaus größeren Teil machen Verwitterungsprodukte von Gesteinen aus, die mechanisch oder auch chemisch (z.B. als Ionen in Wasser gelöst) in die Lagerstätte eingetragen werden [15], sich dort niederschlagen oder mit dem Torf, der Kohle und bereits vorhandenen anorganischen Stoffen Verbindungen eingehen. Die am häufigsten auftretenden Elemente der rheinischen Braunkohlen sind neben C, N, H und O vor allem S, Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Ti und Cl.

Die Mineralstoffsubstanz liegt in der Kohle, abgesehen von den ionisch an das organische Material gebundenen Elementen, hauptsächlich in anorganisch-mineralisch gebundener Form vor. Die am häufigsten in Kohle auftretenden Mineralgruppen sind Silikate, Oxide, Karbonate, Sulfide, Sulfate und Phosphate [9]. Entweder liegen die Minerale als fein verteiltes, inhärent mit der organischen Substanz verwachsenes Material oder aber als größere Einheiten in Form von kompakten Fremdbestandteilen bzw. Schichten in der Kohle vor (siehe Abbildung 2.2 und [10, 85, 99]). Die fein verteilten Minerale, überwiegend Tonminerale mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 20 μm , sind meist vor der Vertorfung der organischen Substanz in die Lagerstätte transportiert worden. Die größeren kompakteren Mineraleinheiten mit Korngröße $> 100 \mu\text{m}$ sind überwiegend syngenetisch während der zweiten Stufe der Inkohlung oder epigenetisch in Rissen und Hohlräumen entstanden. Einen weiteren Anteil an

kompakten Mineraleinheiten machen Zwischen- und Deckschichten aus Quarzsand, Tonstein und Karbonaten mit Schichtdicken von einigen Millimetern bis Zentimetern aus [9, 85, 99].

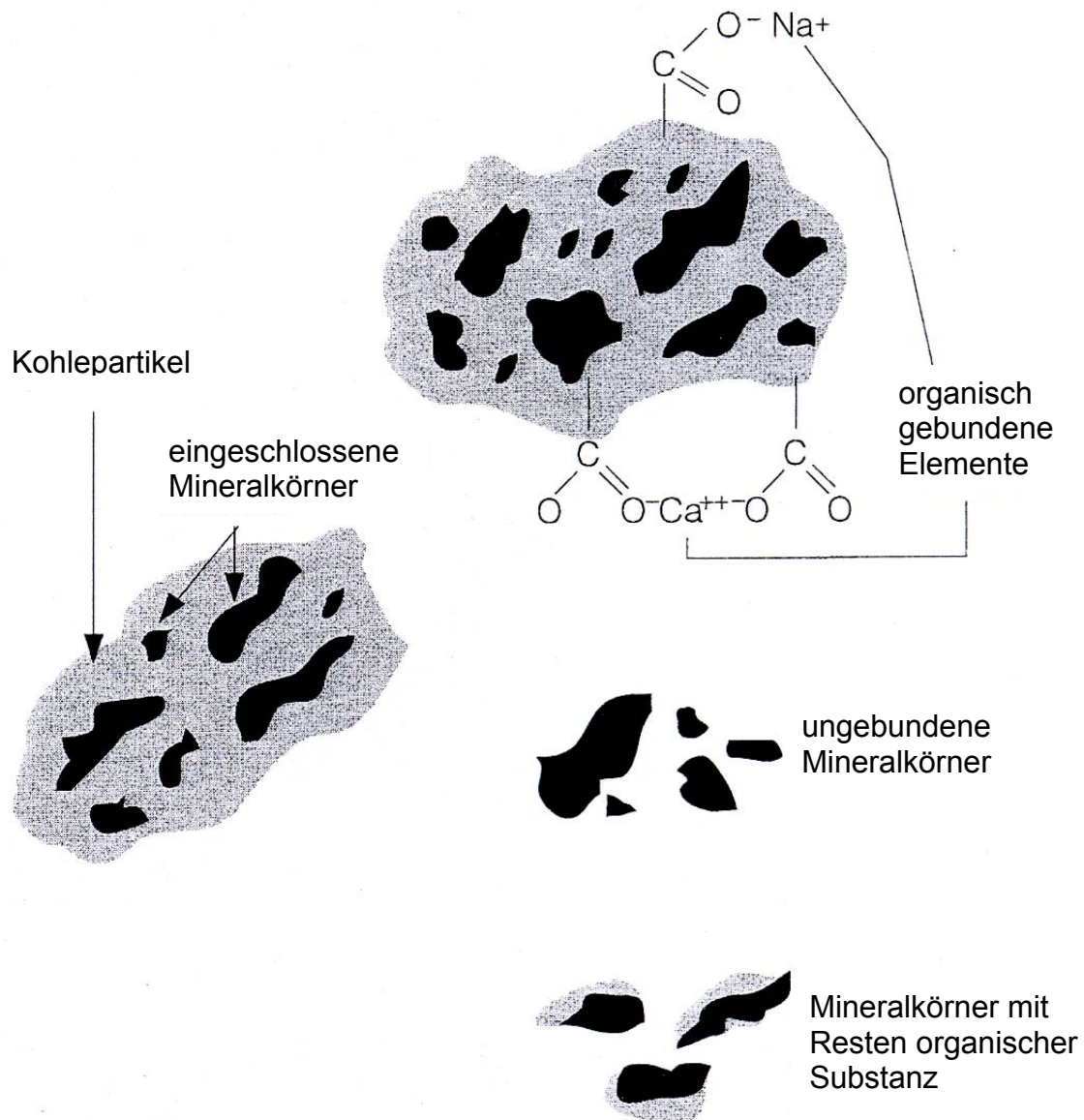


Abbildung 2.2: Bindungsformen von Mineralstoffsubstanzen in Braunkohle nach Couch [21]

Eine Übersicht der in rheinischer Braunkohle vorkommenden Mineralstoffsubstanzen und ihrer Bindungsform kann Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 entnommen werden [1, 7, 32, 56, 63, 82, 92].

Tabelle 2.1: Mineralstoffsubstanz der rheinischen Braunkohle (Teil 1)

Mineralstoffsubstanz	Anteil in der Rohkohle
Organische Verbindungen	
Kalziumhumat	XXX
Aluminiumhumat	XX/XXX
Eisenhumat	XXX
Magnesiumhumat	XX/XXX
Natriumhumat	XX/XXX
Aluminiummontanat, Eisenmontanat	n.b.
Aluminiumresinat, Eisenresinat	n.b.
S (Bindungsform nicht bekannt)	X/XX
Oxide	
Quarz SiO_2	XX/XXX
Calzedon SiO_2	n.b.
Opal $\text{SiO}_2 + n \text{H}_2\text{O}$	n.b.
Hämatit Fe_2O_3	X
Magnetit Fe_3O_4	n.b.
Limonit FeOOH	n.b.
Karbonate	
Kalzit CaCO_3	X
Siderit FeCO_3	X/XX
Ankerit $\text{CaCO}_3 * \text{FeCO}_3 * \text{MgCO}_3$	n.b.
Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	n.b.
Magnesit MgCO_3	n.b.
Sulfate / Sulfide / Halogenide	
Anhydrit / Gips $\text{CaSO}_4 / \text{CaSO}_4 * 2 \text{H}_2\text{O}$	X
Melanterit $\text{FeSO}_4 * 7 \text{H}_2\text{O}$	n.b.
Markasit FeS_2	X
Pyrit FeS_2	X/XX
Halit NaCl	X

XXX = hoch, XX = mittel, X = niedrig, n.b. = nicht bekannt

Tabelle 2.2: Mineralstoffsubstanz der rheinischen Braunkohle (Teil 2)

Mineralstoffsubstanz	Anteil in der Rohkohle
Schichtsilikate (Tonminerale / Glimmer)	
Muskovit $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$	X
Biotit $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_{10}]$	n.b.
Illit $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})\text{Al}_2[(\text{OH})_2/(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}]$	X
Kaolinit $\text{Al}_4[\text{OH}_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	X
Montmorillonit $(\text{Al}, \text{Mg})_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{Na}, \text{Ca})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	n.b.
Gerüstsilikate (Feldspäte)	
Mikroklin $\text{KAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$	X
Orthoklas $\text{KAl}[\text{Si}_3\text{O}_8]$	X
Albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	n.b.
Anorthit $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	X
Inselsilikate (Olivine)	
Fayalit $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$	n.b.
Forsterit $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$	n.b.
Kettensilikate (Pyroxene)	
Diopsid $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	n.b.
Enstatit $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	n.b.
Hypersthen $(\text{Fe}, \text{Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	n.b.
Wollastonit $\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	n.b.
Ringsilikate	
Turmalin $\text{XY}_3\text{Al}_6[(\text{OH})_4/(\text{BO}_3)_3/(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$; X = Na, Ca Y = Al, Fe, Li, Mg, Ti, Cr	n.b.

XXX = hoch, XX = mittel, X = niedrig, n.b. = nicht bekannt

2.2 Grundlagen der Verbrennung

Die Kohleverbrennung lässt sich allgemein als Oxidation beschreiben, die zu einer Umstrukturierung der chemischen Verbindungen von Brennstoff und oxidierendem Verbrennungsgas führt [112]. Während der Verbrennung ist die Umsetzung von Mineralstoffsubstanz und organischer Substanz der Kohle eng miteinander verbunden. Die Temperatur des Aschepartikels und die örtliche Zusammensetzung der Gasphase werden im Wesentlichen durch die Reaktion des organischen Materials der Kohle mit dem Oxidationsmittel bestimmt. Die Verbrennung eines einzelnen Kohlepartikels lässt sich in drei miteinander verknüpfte Prozesse unterteilen, die auch parallel ablaufen können [96, 112].

1. Aufheizen und Pyrolyse

Das Kohlepartikel wird zunächst durch Wärmestrahlung und konvektiven Wärmetransport mit einer Heizrate von 10^6 K/s aufgeheizt. Ab Temperaturen von ca. 300 - 350 °C beginnt die Pyrolyse, d.h. H_2 , CO, CO_2 , H_2O , H_2S , HCN, NH_3 und zahlreiche Kohlenwasserstoffe werden freigesetzt. Infolge der Entgasung wird das Kohlepartikel zu einem porösen, rissigen Kokspartikel, das vorwiegend aus C, N, S und anorganischem Material besteht. Aufgrund der brüchigen Struktur neigen einige der Kokspartikel dazu bereits während oder nach Beendigung des Pyrolyseprozesses zu zerfallen.

2. Verbrennung flüchtiger Stoffe

Ist die Zündtemperatur erreicht, beginnt die Verbrennung der flüchtigen Stoffe in der Umgebung und in den Poren des Partikels. Bereits 80 % der anfänglichen Partikelmasse sind gegen Ende dieses Prozesses umgesetzt und die Partikeltemperatur erreicht mit Werten von 100 bis 300 K über der maximalen Gastemperatur ihren Höchstwert.

3. Koksabbrand

Aufheizen, Pyrolyse und Verbrennung der flüchtigen Bestandteile dauern ca. 10 bis 100 ms und beanspruchen damit etwa ein Zehntel der Zeit, die für den vollständigen Umsatz eines Kohlepartikels benötigt wird. Ein vergleichsweise dazu langsam ablaufender Prozess ist der anschließende heterogene Abbrand des Kokspartikels, bei dem es zur meist unvollständigen Oxidation von Kohlenstoff an der Partikeloberfläche und in den Poren kommt. Mit fortschreitendem Abbrand bilden sich immer größere Risse und Poren, bis das Kokspartikel schließlich völlig ausbrennt und in Aschepartikel zerfällt.

Der skizzierte Verbrennungsablauf zeigt, dass die Mineralstoffsubstanz im Kohle- bzw. Kokspartikel vorwiegend reduzierenden Bedingungen ausgesetzt ist. Erst beim Partikelzerfall unterliegt das anorganische Material einer Wechselwirkung mit dem Rauchgas.

Die chemisch-physikalische Umsetzung der Mineralstoffsubstanz bei der Verbrennung ist, neben den Feuerungsparametern, vor allem von seiner Bindungsform in der Kohle abhängig (organisch, anorganisch, siehe Kapitel 2.1). Sie bestimmt maßgeblich die Reaktionsfähigkeit der Mineralstoffsubstanz. So entstehen zahlreiche gasförmige, flüssige und feste Phasen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, die im Kessel einer Reihe gleichzeitig ablaufender und meist im kinetischen Ungleichgewicht befindlicher thermochemischer Reaktionen ausgesetzt sind. Unter anderem tritt eine erste Separation der Asche durch Bildung von Partikeln mit unterschiedlicher Korngröße und Dichte auf. Besonders große und schwere Aschepartikel (z.B. Quarz, Pyrit) werden mit der Nassasche abgeschieden, leichtere folgen als Flugasche dem Rauchgasstrom. Die Durchschnittskorngröße der Flugaschepartikel liegt bei 12 bis 15 μm . Durch Verdampfungsprozesse an der Flamme und anschließende Kondensation können jedoch auch Partikel mit Durchmessern $< 1 \mu\text{m}$ entstehen [9]. Eine schematische Darstellung der möglichen Umsetzung von Mineralstoffsubstanz bei der Verbrennung wird in Abbildung 2.3 gezeigt.

Im Folgenden sollen mögliche thermochemische Reaktionen der Mineralstoffsubstanz während der Verbrennung und Verweilzeit als Flugaschepartikel im Kessel beschrieben werden. Der Einfluss der Komponenten auf die Asche- und Ansatzbildung soll, soweit er bekannt ist, charakterisiert werden. Für die Betrachtungen werden die Randbedingungen in realen staubgefeuerten Braunkohlekesseln berücksichtigt, d.h. die gemahlene und vorgetrocknete Braunkohle (150 °C) wird bei einer maximalen Verbrennungstemperatur von 1500 °C und $\lambda \geq 1$ unter Atmosphärendruck verfeuert [92].

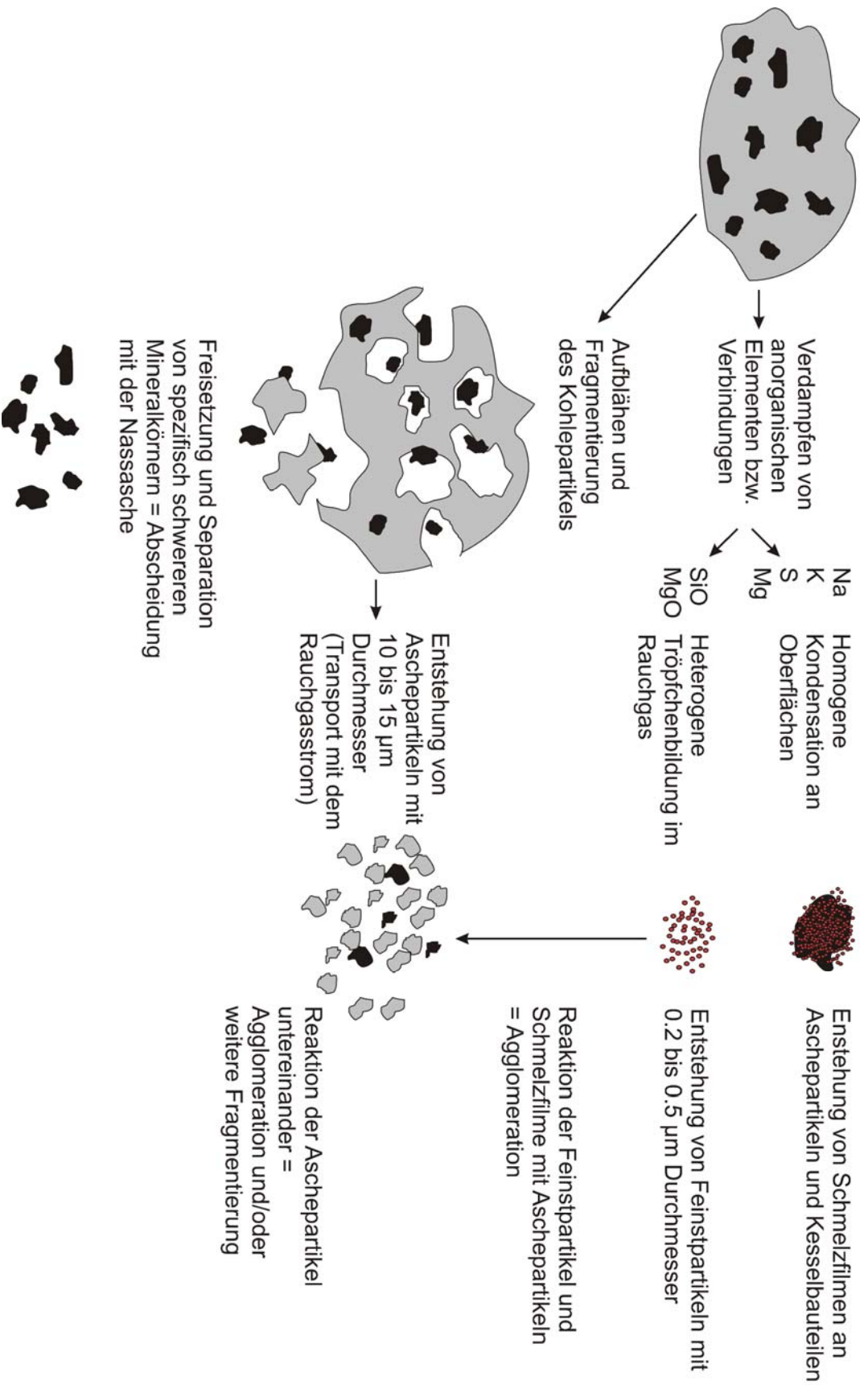


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Umsetzung eines Kohlepartikels mit Mineralkorninschlüssen und organisch gebundener Mineralstoffsubstanz bei der Verbrennung nach Benson et al. [9]

Reaktionen von Oxiden

SiO₂ liegt je nach Druck und Temperatur in verschiedenen Modifikationen, d.h. Gitterstrukturen vor. Das Kristallgitter wandelt sich unter Atmosphärendruck bei 573 °C von α-Quarz in β-Quarz, bei 870 °C von β-Quarz in β-Tridymit, bei 1470 °C von β-Tridymit in β-Christobalit und bei 1705 °C von β-Christobalit in SiO₂-Schmelze um [94]. Da die Umwandlung von β-Quarz in β-Tridymit und von β-Tridymit in β-Christobalit relativ träge verläuft [105], die Reaktions- bzw. Verweilzeiten der Kohlepartikel bei der Verbrennung jedoch sehr kurz sind, treten Tridymit und Christobalit im Kraftwerkskessel praktisch kaum auf. SiO₂ liegt daher bei der Kohleverbrennung meist in Form von Quarz vor.

SiO₂ kann sich bei den Prozessen der Asche- und Ansatzbildung in staubgefeuerten Braunkohlekraftwerken inert oder reaktiv verhalten. Inertes SiO₂ passiert den Kraftwerkskessel in Form von Quarzkörnern, die weder an Schmelz- noch an Phasenreaktionen beteiligt sind. Entweder verlassen diese Quarzkörner den Kessel über die Nassasche oder bleiben als kompakte Partikel an klebrigen Ansätzen haften und vergrößern somit deren Volumen. Im Extremfall kommt es zur Sandbombenbildung [92]. Reaktives SiO₂ kann z.B. in Form von Glas vorliegen. Es kann unter anderem durch Freisetzung aus Quarz und Silikaten während der Verbrennung entstehen. Ab Temperaturen von über 1550 °C wird durch reduzierende Bedingungen an der Flamme gasförmiges SiO freigesetzt, das beim Abkühlen zu SiO₂ oxidiert wird. Im kühleren Kesselbereich kondensiert das SiO₂ aus dem Rauchgas an Heizflächen, Wänden, Rohren etc. und bildet runde zum Teil agglomerierende hochreaktive Partikel [57, 83, 100]. Die Flugasche in mit Kohlestaub gefeuerten Kraftwerken ist meist zu 90 bis 95 % amorph, wobei der amorphe Anteil hauptsächlich aus silikatischen Gläsern besteht. Diese Gläser beeinflussen die Reaktivität von Aschepartikeln und führen durch Sinterungsvorgänge / Schmelzbildung zur Verfestigung von Ansätzen. Um die Mechanismen der Ansatzbildung erklären und vorhersagen zu können, wird daher an dieser Stelle auf die Struktur und das Verhalten silikatischer Glasphasen eingegangen [55].

Netzwerkbildende Si⁴⁺-Kationen bestimmen die Struktur der silikatischen Gläser, indem sie mit Sauerstoff durch kovalente Bindungen SiO₄-Tetraeder bilden. Durch die teilweise dreidimensionale Verknüpfung der Tetraeder weist das Glas eine Nahordnung auf. Kationen, wie z.B. Al³⁺ und Fe³⁺, können zwar selbst keine Netzwerke bilden, aber in das schon vorhandene SiO₄-Tetraeder-Netzwerk eingebaut werden. Netzwerkandler, wie z.B. Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ und Fe²⁺, haben die Fähigkeit, die dreidimensionalen Tetraederstrukturen silikatischer Gläser aufzubrechen und somit deren Viskosität herabzusetzen.

Das am häufigsten auftretende Eisenoxid in rheinischer Braunkohle ist Hämatit (Fe_2O_3). Während der Verbrennung kann das dreiwertige Eisen des Hämatits durch die CO-haltige Atmosphäre an der Flamme zu zweiwertigem Eisen reduziert werden, das dann in Form von hochreaktivem FeO im Rauchgas vorliegt. FeO kann, falls es anschließend nicht sofort wieder zu Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 oxidiert wird, Verbindungen mit Quarz, Silikaten und silikatischen Gläsern eingehen und als Netzwerkwandler die Bildung silikatischer Schmelzen begünstigen (siehe z.B. Phasendiagramm FeO-SiO₂ Abbildung 2.4 und [13]). Silikatische Schmelzen spielen besonders bei den Verschlackungsprozessen im Kraftwerkskessel eine entscheidende Rolle [32, 83].

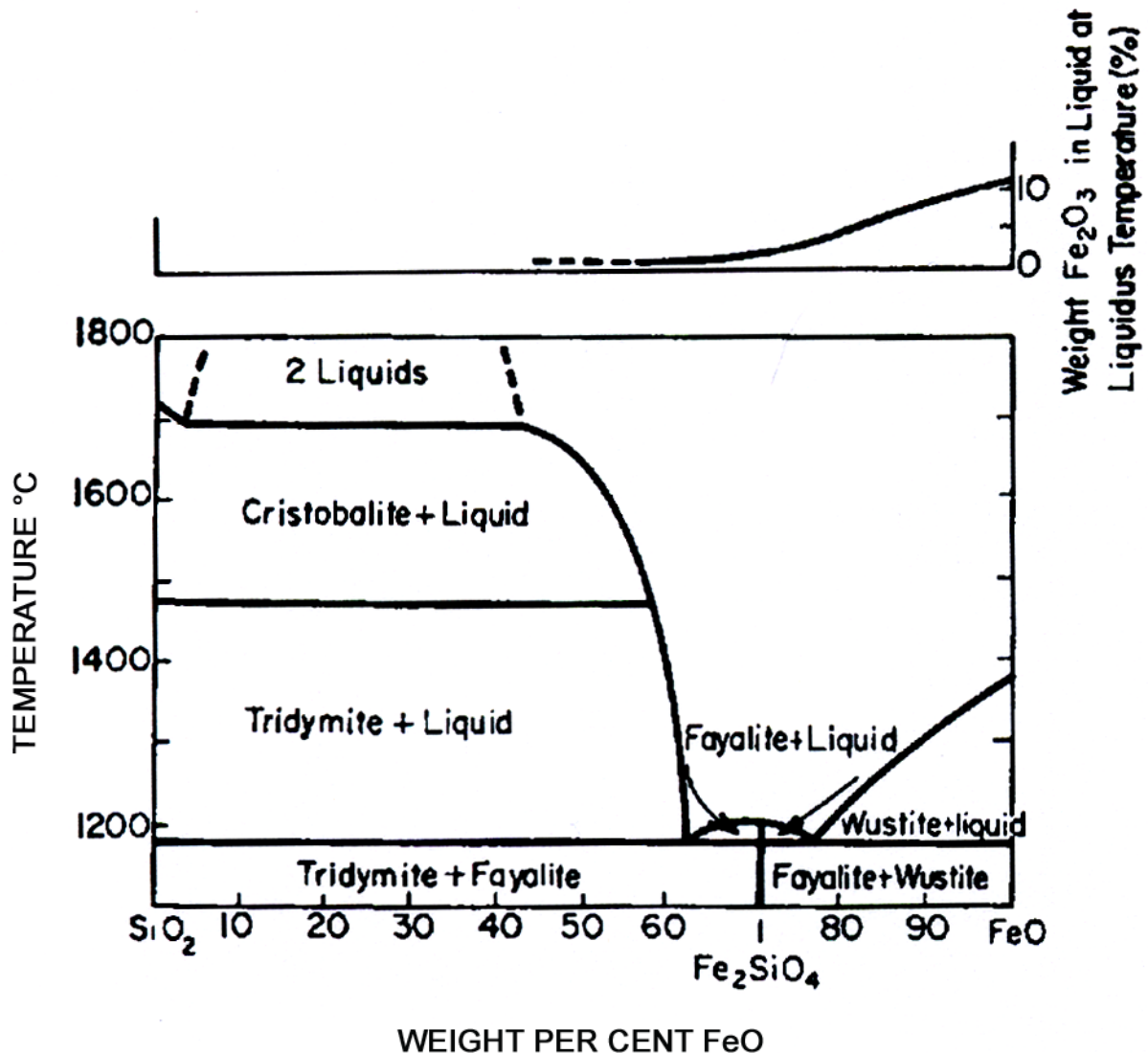
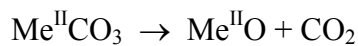


Abbildung 2.4: Das Phasendiagramm des Zweistoffsystems FeO - SiO₂ nach Bowen & Schairer [13]

Reaktionen von Karbonaten

Karbonate zersetzen sich an Luft und unter Atmosphärendruck bei unterschiedlichen Temperaturen gemäß folgender Reaktion [105]:



Kalzit (CaCO_3) dissoziiert ab ca. 900 °C in CaO und CO_2 . Magnesit (MgCO_3) zersetzt sich ab Temperaturen von ca. 540 °C in MgO und CO_2 . Siderit (FeCO_3) zerfällt ab ca. 500 bis 550 °C in FeO und CO_2 . Die Zersetzung von Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) verläuft in zwei Stufen. Die erste Zersetzungsreaktion findet bei ca. 675 bis 700 °C in MgO, CO_2 und CaCO_3 statt, die zweite beginnt bei ca. 910 °C, bei der CaCO_3 in CaO und CO_2 zerfällt [41]. Bei der Dissoziation von Kalzit und Dolomit entsteht Freikalk (CaO), der bevorzugt Reaktionen mit dem SO_2 bzw. SO_3 des Rauchgases zu Anhydrit (CaSO_4) eingeht. Ebenso reagiert er mit Tonmineralen zu Silikaten, wie z.B. Anorthit ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) [2]. Die Reaktionen von Freikalk spielen für die Ansatzbildung eine entscheidende Rolle. Zum einen führt die Bildung von Anhydrit an nachgeschalteten Heizflächen staubgefeuerter Braunkohlekessel zu massiven Verschmutzungsproblemen, zum anderen nimmt Kalzium in Verbindung mit Silikaten, Quarz und silikatischen Gläsern die Rolle eines Netzwerkwandlers ein und begünstigt somit die für Verschlackungsprozesse entscheidende silikatische Schmelzbildung (siehe z.B. Phasendiagramm CaO-SiO₂ Abbildung 2.5 und [81]). Bei der Dissoziation von Siderit entsteht hochreaktives FeO, das entweder durch Oxidation zu Magnetit (Fe_3O_4) oder Hämatit (Fe_2O_3) umgewandelt wird oder Verbindungen mit Quarz und Silikaten eingeht (Einfluss auf Ansatzbildung als Netzwerkwandler siehe wie bei Hämatit). Der bei der Dissoziation von Dolomit und Magnesit entstehende Periklas (MgO) hat eine Schmelztemperatur von ca. 2800 °C [105]. Aufgrund seiner hohen Stabilität geht er während der Kohleverbrennung, Asche- und Ansatzbildung kaum Reaktionen mit anderen Komponenten ein und kann als inert betrachtet werden. In silikatischen Gläsern nimmt Magnesium jedoch die Rolle eines Netzwerkwandlers ein.

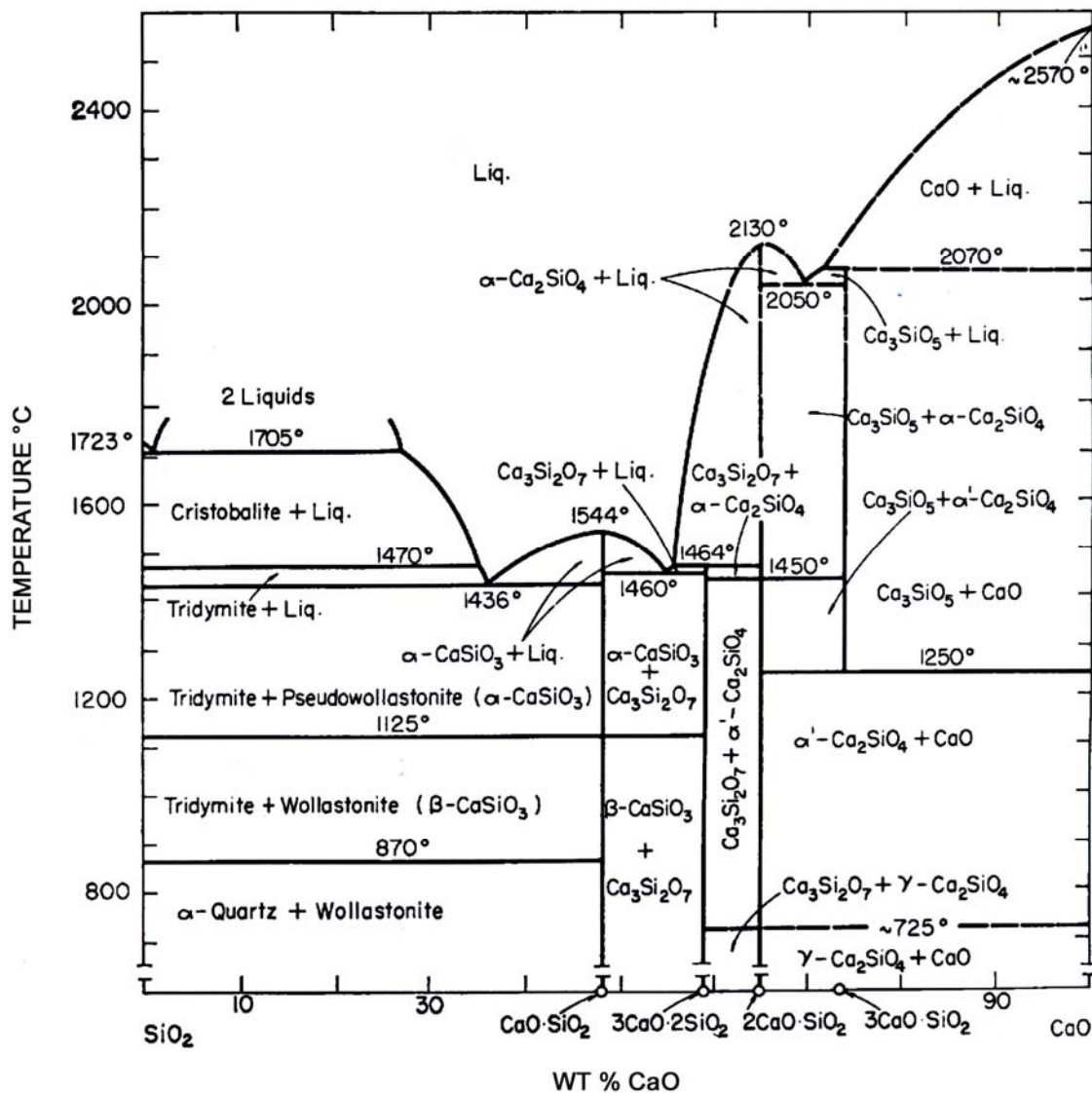


Abbildung 2.5: Das Phasendiagramm des Zweistoffsystems CaO - SiO₂ nach Phillips & Muan [81]

Reaktionen von Sulfiden

FeS₂ kommt in den zwei Modifikationen Markasit und Pyrit vor. Bei 400 °C geht Markasit in Pyrit über [69]. Unter Feuerungsbedingungen wird Pyrit, möglicherweise über das Zwischenprodukt Magnetkies (FeS), zu Hämatit (Fe₂O₃) oxidiert [2]. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind zum Teil stark exotherm, sodass es im Feuerungsraum zu lokalen Übertemperaturen kommt, die ein An- und Aufschmelzen von Aschepartikeln beschleunigen. Die „klebrigen“ Partikel begünstigen wiederum die Ansatzbildung. Zusätzlich kann es schon ab 940 °C zur Bildung von Schmelze im eutektischen System FeS-FeO (Abbildung 2.6 und [39, 84]) kommen [17, 92, 112].

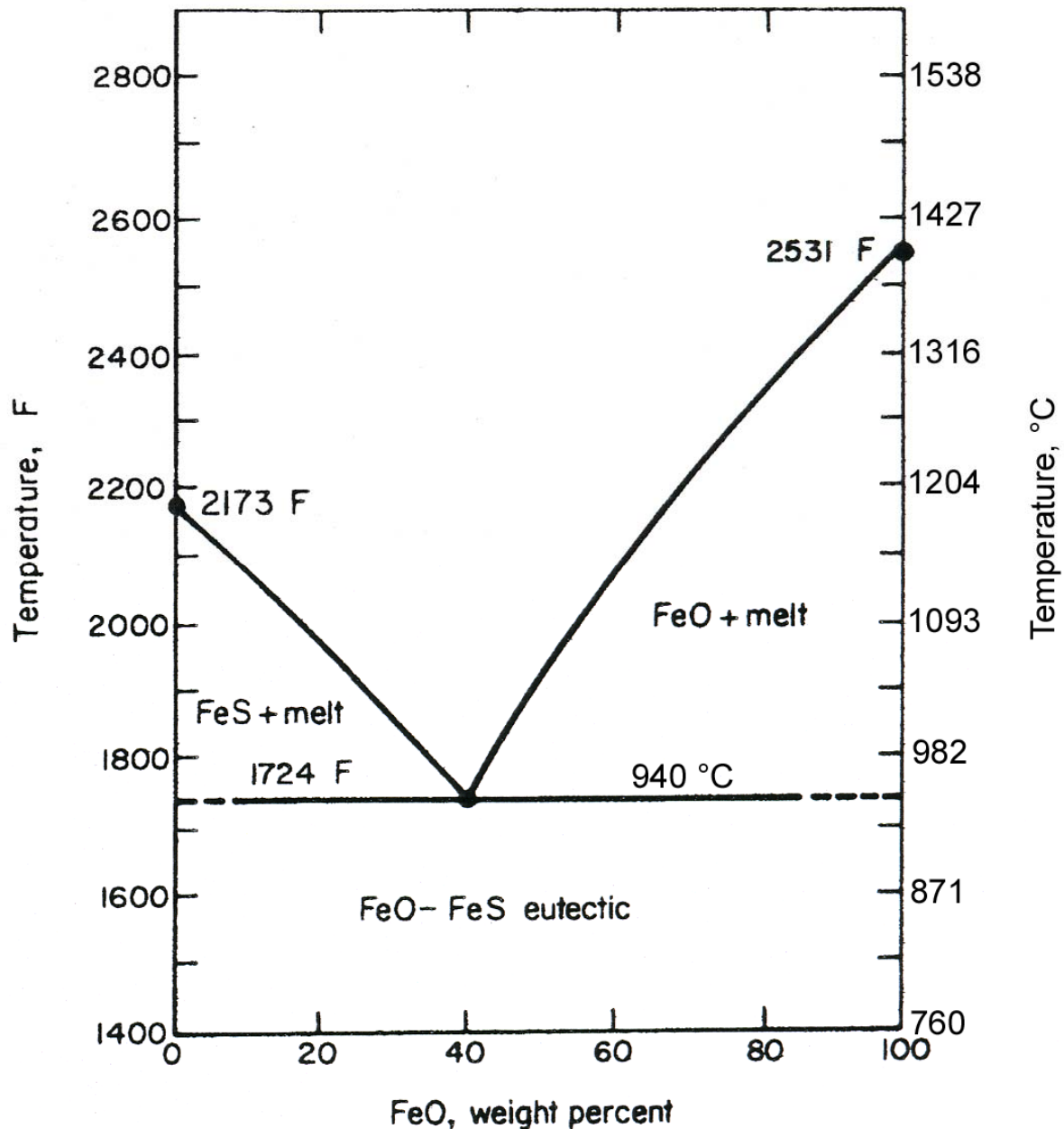


Abbildung 2.6: Das Phasendiagramm des Zweistoffsystems FeO - FeS nach Reid [84]

Reaktionen von Sulfaten

Kalziumsulfat durchläuft bei Temperaturerhöhung eine Reihe von Umwandlungen.

Die bei 42 °C und Anwesenheit von Wasser thermodynamisch stabile Form von Kalziumsulfat ist Gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Gips wandelt sich bei 120 bis 130 °C durch Abgabe von Kristallwasser in das Halbhydrat Bassanit ($\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$) um. Oberhalb von 180 bis 200 °C wird das Kristallwasser des Bassanits vollständig abgegeben und es entsteht zunächst metastabiler „löslicher“ Anhydrit III, der sich bei 350 bis 370 °C in „unlöslichen“ stabilen Anhydrit II umwandelt. Durch weitere Temperaturerhöhung kann es ab 1180 °C zur Bildung

des sogenannten Hochtemperaturanhydrits oder Anhydrit I kommen, der wahrscheinlich ab 1342 °C [59] / 1570 °C [76, 86, 105] schmilzt. Kalziumsulfat ist in Form von Anhydrit maßgeblich an Verschmutzungsprozessen im kühleren Kesselbereich beteiligt. Es ist meist Hauptbestandteil der verschmutzenden Ansätze und scheint die Funktion eines Bindemittels zu übernehmen [82].

Reaktionen von Silikaten

Durch Temperaturerhöhung wird bei Tonmineralen wie Illit $((K,H_2O)Al_2[(OH)_2/(Si_3Al)O_{10}])$, Montmorillonit $((Al,Mg)_2[(OH)_2/Si_4O_{10}](Na,Ca)_x \times nH_2O)$ und Kaolinit $(Al_4[(OH)_8/Si_4O_{10}])$ zunächst das in Zwischenschichten adsorbierte Wasser abgeschieden. Das kann bereits ab Temperaturen von 30 °C geschehen. Bei höheren Temperaturen kommt es dann zur vollständigen Dehydrierung der Minerale und Struktur- bzw. Phasenumwandlungen.

Kaolinit wird bei 550 bis 600 °C durch Austreiben des Kristallwassers in amorphes Metakaolinit $(Al_2O_3 \times 2SiO_2)$ umgewandelt. Bis ca. 950 °C ist Metakaolinit stabil. Bei höheren Temperaturen wandelt es sich entweder durch Einbau von Kationen in Silikate, wie Anorthit $(Ca[Al_2Si_2O_8])$ oder Pyroxene $((Ca,Na)(Mg,Fe,Al)[Si_2O_6])$, um oder es entsteht Mullit $(3Al_2O_3 \times 2SiO_2)$. Bei der Mullitbildung treten neben Mullit eine Reihe von Zwischenprodukten auf, wie Christobalit, amorphes SiO_2 und Al-Spinelle, die jedoch ab 1500 °C vollständig von Mullit verdrängt werden [37, 76].

Bei Illit und Montmorillonit wird das Kristallwasser ab Temperaturen von 370 °C bzw. 600 °C ausgetrieben. Oberhalb von 850 °C brechen die dehydrierten Strukturen der Tonminerale zusammen und es entstehen Spinelle. Diese wachsen mit steigender Temperatur und gehen schließlich ab ca. 1300 °C in amorphe Strukturen über. Gleichzeitig läuft zwischen 1100 und 1400 °C die Bildung von Mullit ab.

Das zur Gruppe der Glimmer gehörende Schichtsilikat Muskovit $(KAl_2[(OH)_2/Si_3AlO_{10}])$ durchläuft eine ähnliche Entwicklung wie Illit und Montmorillonit. Es weist ab ca. 1400 °C glasartige Bestandteile auf, die wiederum Kationen aufnehmen können, die die Schmelztemperatur herabsetzen. [37, 76].

Die Tektosilikate (Gerüstsilikate) Albit $(Na[AlSi_3O_8])$, Anorthit $(Ca[Al_2Si_2O_8])$, Orthoklas $(KAlSi_3O_8)$ und Mikroklin $(KAlSi_3O_8)$ gehören zur Gruppe der Feldspäte.

Der Schmelzpunkt von reinem Albit liegt bei 1118 °C, der von reinem Anorthit bei 1553 °C. Orthoklas geht bei ca. 1150 °C zunächst in Leucit $(KAlSi_2O_6)$ und SiO_2 -reiche Schmelze über. Leucit schmilzt schließlich ab Temperaturen von 1560 °C vollständig auf. Mikroklin

(KAlSi_3O_8) ist eine Tieftemperaturform des Kalifeldspats, die oberhalb von 500 °C in Orthoklas übergeht. Chemismus, Tracht und Habitus des Mikroklin sind dem des Orthoklas sehr ähnlich.

Albit und Anorthit bilden Mischkristalle, die als Plagioklase bezeichnet werden. Sie bilden unter Atmosphärendruck ein binäres System mit vollkommener Mischbarkeit. Die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der Mischkristalle liegen zwischen denen der beiden Endglieder.

Albit und Orthoklas bilden Mischkristalle, die als Alkalifeldspäte bezeichnet werden. Sie bilden unter Atmosphärendruck ein binäres System mit begrenzter Mischbarkeit. Zwischen Anorthit und Orthoklas besteht keine Mischbarkeit [69].

Wie schon die Vielzahl möglicher Phasenumwandlungen, Reaktionen und Wechselwirkungen zeigt, können Silikate in unterschiedlichster Art und Weise an der Asche- und Ansatzbildung im Kraftwerkskessel beteiligt sein. Ihr Einfluss auf die Ansatzbildung ist sehr komplex und im einzelnen schwer nachzuvollziehen. Daher sollen an dieser Stelle nur einige wenige Möglichkeiten angesprochen werden [107]:

- Im Feuerraum wird mit Temperaturen > 1200 °C die Schmelztemperatur einiger Silikate überschritten, sodass sich Schmelzen bilden, die maßgeblich an Verschlackungsprozessen im Kraftwerkskessel beteiligt sind.
- Aus Silikaten kann unter reduzierenden Bedingungen direkt an der Flamme SiO freigesetzt werden, das im kühleren Kesselbereich als hochreaktives SiO_2 auskondensiert und Verschmutzungsprozesse begünstigt.
- Aus Silikaten können während der Verbrennung hochreaktive Oxide und Hydroxide, z.B. der Alkalien und Erdalkalien, freigesetzt werden. Diese können entweder mit anderen Aschekomponenten oder dem Rauchgas reagieren und schmelzpunktniedrigend wirken oder aber als klebriger Initialschmelzfilm an Rohren und Kesselwänden kondensieren.
- Silikate können reaktive Elemente und Verbindungen einbauen und somit reaktionsunfähig machen.

Reaktion von Humaten

In der Kohle organisch gebundene Elemente, wie Ca, Al, Fe, Mg, Na, K und S werden bei der Verbrennung entweder elementar oder in Form von hochreaktiven Oxiden und Salzen freigesetzt [47, 64, 78, 97]. Einige dieser Verbindungen / Elemente können durch die Reaktion mit dem Wasser im Rauchgas zu flüchtigen, niedrigschmelzenden Hydroxiden

umgewandelt werden, die im „kälteren“ Bereich des Kessels als Initialschmelzfilm an Wänden und Heizflächen kondensieren [47]. Blomberg et al. [11] wies z.B. die Kondensation von KOH in einem mit Biomasse gefeuerten Kraftwerk nach. Die bei der Verbrennung freigesetzten Alkali- und Erdalkaliverbindungen bzw. Elemente können jedoch auch mit anderen Komponenten der Mineralstoffsubstanz bzw. Flugasche reagieren und deren Schmelztemperaturen herabsetzen [66, 103, 104].

2.3 Grundlagen der Ansatzbildung

Die Flugasche wird durch molekulare, thermische und Brown'sche Diffusion, sowie Wirbeldiffusion, Elektrostatik und Schwerkraft mit dem Rauchgas durch den Kessel transportiert [21]. Dort kann sie durch folgende Ablagerungsmechanismen zur Ansatzbildung führen:

- Partikelanflug und -aufprall
- Thermophorese
- Kondensation
- Chemische Reaktion

Partikelanflug und -aufprall sind die Mechanismen, durch die der größte Teil der Asche, vor allem Aschepartikel mit einem Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$, im Kraftwerkskessel abgelagert wird. Die anfliegenden Partikel besitzen genügend Masse / Trägheit, um den Gasstrom zu verlassen und prallen auf die Oberflächen von Rohren, Wänden und Heizflächen. Die Rate des Partikelanflugs ist abhängig von der Größe und Dichte der Partikel, den Strömungseigenschaften des Rauchgases und der Geometrie der für den Aufprall zur Verfügung stehenden Oberflächen. Ob die anfliegenden Partikel letztendlich an der Oberfläche haften bleiben, hängt zum einen stark von deren Aufprallgeschwindigkeit, Morphologie, chemischer Zusammensetzung und den damit verbundenen „Klebeeigenschaften“ ab. Zum anderen spielt die Morphologie, Temperatur und chemische Zusammensetzung der Oberfläche eine entscheidende Rolle [5, 98].

Thermophorese ist Partikeltransport aufgrund lokaler Temperaturgradienten in einem Gas oder im Partikel selbst. Thermophoretische Kräfte treten immer dann auf, wenn sich ein Partikel in einem Medium, in diesem Fall Rauchgas, mit starkem Temperaturgradient befindet, d.h. auf der „heißen“ Seite mit Gasmolekülen hoher kinetischer Energie und auf der

„kalten“ Seite mit Gasmolekülen niedriger kinetischer Energie in Kontakt kommt. Die energetische Kollision des Partikels mit den Gasmolekülen auf der „heißen“ Seite (z.B. Mitte Rauchgasstrom) bewirkt eine größere Kraft als die mit den Gasmolekülen auf der „kalten“ Seite (z.B. Kesselwand oder gekühlte Wärmetauscher). Die daraus resultierende Kraft bewirkt einen Transport des Partikels entgegen des Temperaturgradienten. Durch Thermophorese verursachte Ascheablagerungen sind meist feinkörniger ($< 10 \mu\text{m}$) als die, die durch Partikelanflug entstehen. Zudem sind sie meist gleichmäßiger auf den umströmten Oberflächen verteilt. Mit fortschreitender Ansatzbildung auf einer Oberfläche nimmt der Temperaturgradient zwischen Grenzschicht der Oberfläche und Rauchgasstrom aufgrund der isolierenden Wirkung der Ascheschicht ab. Dadurch wird auch der Effekt der Thermophorese verringert [33, 34, 40, 68, 87].

Kondensation ist der Übergang eines Stoffes vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand. Im Kraftwerk tritt Kondensation auf, wenn eine heiße Gasphase des Rauchgases an eine kühlere Phasengrenzfläche, z.B. die gekühlte Oberfläche eines Wärmetauschers, transportiert wird und dort unter Abgabe von Kondensationswärme in den flüssigen Aggregatzustand übergeht. Die bei der Kondensation freigesetzte Wärme wird dabei an die kühlere Phasengrenzfläche abgegeben. Kondensation kann in verschiedenen Formen auftreten:

- heterogene Kondensation in Form von Tropfen
- homogene Kondensation als Schmelzfilm

Dabei kann das Kondensat entweder direkt auf einer Oberfläche entstehen oder sich zunächst als Tröpfchen im Rauchgas bilden, das dann durch Thermophorese zur Oberfläche transportiert wird. Eine weitere Möglichkeit ist, dass sich das Kondensat auf im Rauchgas befindlichen kühleren Aschepartikeln bildet und deren Hafteigenschaften verbessert. Ablagerungen, die durch Kondensation entstehen, sind mit Partikelgrößen $< 0,5 \mu\text{m}$ sehr feinkörnig und gleichmäßig auf den umströmten Oberflächen verteilt. Sie erhöhen die Haft- bzw. „Klebeeigenschaften“ von Oberflächen und Aschepartikeln. Zudem kann Kondensation an schon bestehenden Ansätzen zu deren Verfestigung und stärkerem Wachstum beitragen [19, 47, 87].

Chemische Reaktionen spielen als Ablagerungsmechanismen für Aschen ebenfalls eine Rolle. Zum einen kann es zu Reaktionen zwischen Rauchgasphasen und bereits abgelagerter Asche kommen, zum anderen können Aschekomponenten im Ansatz miteinander reagieren. Die

häufigsten chemischen Reaktionen bei der Bildung von Ascheansätzen sind die Oxidation, Sulfatierung und Alkaliabsorption [5].

Die Struktur und die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Ansätze sind, neben der Mineralstoffsubstanz des Brennstoffs, vor allem von der Position im Kraftwerkskessel und der damit verbundenen Temperatur abhängig. Man unterteilt die Ansatzbildung daher in die Verschlackung und die Verschmutzung, wobei es einen fließenden Übergang zwischen beiden gibt. In Abbildung 2.7 sind schematisch die in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur auftretenden Ansatzformen in einem mit Braunkohlestaub befeuerten Zweizugkessel dargestellt .

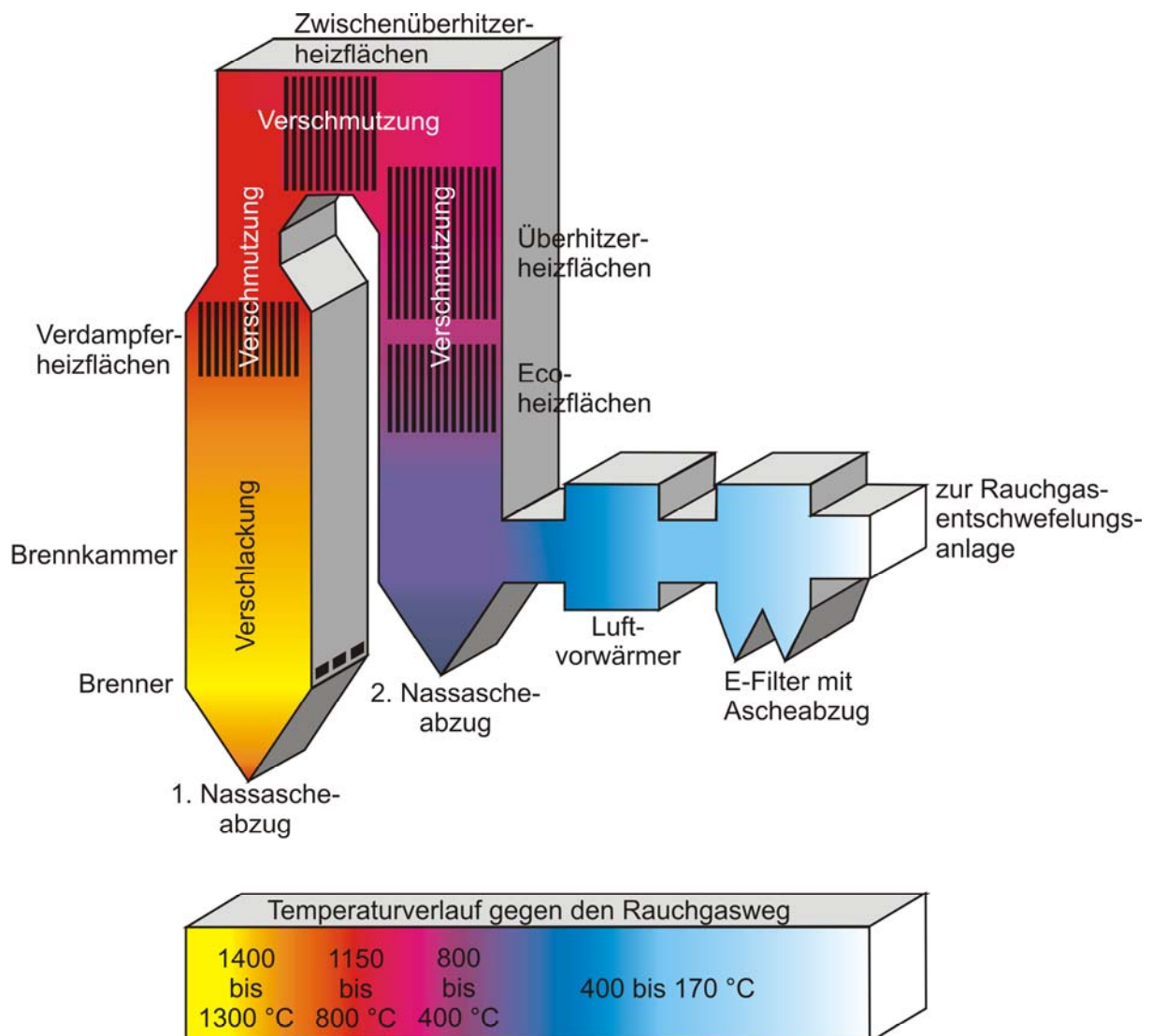


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines mit Braunkohle gefeuerten Zweizugkessels und die dort auftretenden Ansatzformen nach Glaser et al. [32]

Die Verschlackung ist eine Ansatzform, die überwiegend aus Schmelzfluss oder Teilschmelzen besteht. Die Ansätze sind hauptsächlich silikatisch und oxidisch zusammengesetzt und treten im Strahlungsteil der Feuerung (Feuerraum und erste Heizflächen), also bei Temperaturen $> 1000\text{ °C}$ auf. Die Wände und Heizflächen in diesem Kesselabschnitt sind auf Temperaturen von ca. 200 bis 400 °C gekühlt, sodass beim Anhaften der Flugasche auf den sauberen Oberflächen ein sofortiges Aufschmelzen nicht möglich ist. Die Verschlackung beginnt daher meist mit der Ablagerung von feinen „trockenen“ Aschepartikeln durch Partikelanflug und Thermophorese. Oft handelt es sich dabei um Oxide wie SiO_2 , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 und Silikate. Je dicker die Ascheschicht aufwächst, desto stärker wird ihre isolierende und reflektierende Wirkung. Die Oberflächentemperatur nimmt stark zu und es kommt zur Bildung silikatischer Schmelzen, die die Hauptbindephasen in Schlackeansätzen darstellen. Die Schmelzbildung wird meist durch Reaktionen von Alumosilikaten mit schmelzpunktniedrigenden Flussmitteln wie Oxiden des Na, Ca, Fe und Mg begünstigt. Das Gefüge der Ansätze wird neben der Schmelzbildung maßgeblich durch Abdampfen von Komponenten (z.B. Alkalien), Versinterung und Festkörperreaktionen beeinflusst. Je nach Kohlequalität und Kessel- bzw. Feuerungsparametern können metallisch glänzende Schlacken, glasige Schlacken mit eingeschlossenen Aschepartikeln, blasig-glasige Schlacken mit Gaseinschlüssen und partiell geschmolzene, versinterte Ascheablagerungen (z.B. Sandbomben) im Kessel beobachtet werden [9, 21].

Im Fall der rheinischen Braunkohle treten verschlackende Ansätze entweder in Form von unterschiedlich stark verfestigten Sandbomben oder als kompakte silikatisch-oxidische Schlackekörper auf. Durch Laborversuche (Temperversuche und Erhitzungsmikroskopie an Laboraschen) sowie Verbrennungsversuche in Technikums- und Großanlagen kann das Verschlackungspotential verschiedener rheinischer Braunkohlen mittlerweile relativ gut charakterisiert werden. Es hat sich gezeigt, dass das Fe/Si-Verhältnis der Rohkohle maßgeblich die Struktur der verschlackenden Ansätze bestimmt. Bei einem relativ niedrigen Fe/Si-Verhältnis fungiert SiO_2 in Form von inerten Quarzkörnern als auflockernder „nichtklebender“ Bestandteil in den Ansätzen, die dadurch leichter abzureinigen sind. Allerdings muss bei hohen Siliziumgehalten in der Rohkohle immer mit der Bildung voluminöser, schwerer Sandbomben gerechnet werden, die durch Anhaften von Quarzkörnern an „klebrigen“ Oberflächen entstehen. Eine regelmäßige Reinigung der Oberflächen mit Dampfbläsern ist daher unbedingt notwendig, um Schädigungen des Kessels durch herunterfallende Ansätze zu vermeiden. Überschreitet das Fe/Si-Verhältnis der Rohkohle

einen bestimmten Wert, so kommt es im Kessel zur Bildung dichter glasiger Schlackekörper, die sich nur schwer beseitigen lassen. SiO_2 und Eisenoxide bilden eutektische Systeme, die bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen zur Schmelzpunktniedrigung führen [13]. Durch den Einfluss von Fe^{2+} als Netzwerkwandler wird die Bildung niedrig schmelzender silikatischer Phasen (z.B. Pyroxene) begünstigt, die zur Versinterung und starken Verdichtung der Ansätze beitragen. Bei noch höheren Fe/Si-Verhältnissen nimmt das Verschlackungspotential der Kohle wieder ab.

Ebenso wie das Fe/Si-Verhältnis der Rohkohle, hat auch die Verbrennungsumgebung einen entscheidenden Einfluss auf die Verschlackung. Unter reduzierenden Bedingungen konnte ein deutlich höherer Anteil niedrigschmelzender Phasen in den Ansätzen beobachtet werden, der wahrscheinlich auf ein größeres Angebot an Fe^{2+} in der Flugasche zurückzuführen ist. Organisch gebundene Alkalien der Rohkohle zeigen keinen Einfluss auf die Verschlackung, da sie aufgrund ihrer Flüchtigkeit erst im kälteren Kesselbereich zur Abscheidung kommen (siehe Verschmutzung). An Tonminerale gebundenes Kalium führt jedoch zu einer starken Erhöhung des Anteils niedrigschmelzender Phasen in den Ansätzen, da es sofort silikatische Bindungen eingeht [32, 82, 92].

Die Verschmutzung ist eine Ansatzform, die überwiegend aus loser bis versinterter Flugasche besteht. Sie tritt an den kälteren Anlagenteilen des Kessels bei Temperaturen $< 1000\text{ °C}$ auf. Besonders bei der Verfeuerung von alkali- und erdalkalireichen Kohlen kann es im Kessel zu massiven Problemen durch Verschmutzung kommen. Aufgrund unterschiedlicher Ablagerungsmechanismen, die bei der Verschmutzung eine Rolle spielen, unterscheidet man die Hochtemperaturverschmutzung (Übergang zwischen Verschlackung und Verschmutzung) und die Niedertemperaturverschmutzung (Temperaturbereich zwischen 650 und 950 °C).

Bei der Hochtemperaturverschmutzung sind neben Partikelanflug, -aufprall und Thermophorese vor allem die Kondensation und chemische Reaktionen von großer Bedeutung. Diese beiden Ablagerungsmechanismen führen zur Bildung von Teilschmelze und „klebrigen“ Phasen, die maßgeblich am Aufbau der Ansätze beteiligt sind. Hochtemperaturverschmutzung tritt in Kesselbereichen auf, in denen Temperaturen herrschen (950 bis 1200 °C , Übergang zur Verschlackung), die den Stabilitätsbereich vieler Sulfate übersteigen. Die Aschepartikel der Ansätze sind daher meist durch silikatische Schmelzen miteinander verbunden. Die Ansätze bilden sich folgendermaßen: Durch Kondensation und Thermophorese lagern sich an sauberen gekühlten Oberflächen zunächst kleine reaktive

Partikel ($< 5 \mu\text{m}$, z.B. NaOH , Na_2SO_4) ab, die einen hohen Anteil an leichtflüchtigen Elementen wie Natrium, Kalium und Schwefel enthalten. Sie bilden eine dünne „klebrige“ Initialschicht, die das Anhaften „trockener“ Aschepartikel begünstigt. Die Phasen der Initialschicht können mit den Phasen der Flugasche reagieren und als Flussmittel zum Schmelzen größerer Partikel führen. Auf der Initialschicht bildet sich durch Partikelanflug, Thermophorese und Kondensation eine zweite wesentlich mächtigere Schicht (Sinterschicht), die durch ihre isolierende Wirkung mit zunehmender Dicke die Oberflächentemperatur des Ansatzes erhöht. Die Temperaturerhöhung hat zur Folge, dass die Kondensation von Phasen an der Ansatzoberfläche abnimmt. Sulfate sind meist nicht mehr stabil und zersetzen sich. Die Schmelztemperatur von Silikaten kann durch chemische Reaktionen im Ansatz erniedrigt oder generell überschritten werden und zur Bildung silikatischer Schmelzen führen. Es kommt zur silikatischen Versinterung des Ansatzes.

Bei der Niedertemperaturverschmutzung treten vor allem sulfatisch zusammengesetzte Ablagerungen auf. Benson et al. [9] und Hurley & Benson [48] beobachteten, dass sich die Ansätze ohne Beteiligung von Schmelze oder „Kleber“ allein durch Ablagerung von μm -großen CaO -Partikeln mittels Thermophorese, Partikelflug bzw. -einschlag und Wirbeldiffusion bilden. Die CaO Partikel werden nach ihrer Ablagerung durch chemische Reaktion mit SO_2 und SO_3 aus dem Rauchgas sulfatiert und treten in Form von CaSO_4 als verfestigendes Bindemittel in den Ansätzen auf.

Verschmutzende Ansätze, die sich bei der Verfeuerung rheinischer Braunkohle bilden, sind vorwiegend sulfatisch und oxidisch zusammengesetzt. Sie bestehen meist aus Anhydrit (CaSO_4), Oxiden (MgO , CaO , FeO , Fe_2O_3 , SiO_2), Ferriten des Magnesiums und Kalziums und Gläsern. Selten kommen auch Silikate als Saum um Quarzkörner und Alkalisulfate vor [32, 42, 82]. Anhydrit ist meist der Hauptbestandteil der Ansätze und scheint die Rolle eines Bindemittels zu übernehmen (siehe Niedertemperaturverschmutzung). Oftmals sind die Ansätze geschichtet und man findet eine weiße sulfatische Grundsicht direkt auf der Rohroberfläche [42, 82]. Anders als bei Boow [12] und Grand & Weymouth [35] beschrieben, besteht diese jedoch nicht aus Natriumsulfat sondern aus Kalziumsulfat. Welche Ablagerungsmechanismen und Reaktionen bei der verschmutzenden Ansatzbildung durch rheinische Braunkohle ablaufen, ist bisher ungeklärt. Man muss davon ausgehen, dass sowohl Mechanismen der Hochtemperaturverschmutzung (Kondensation) als auch der Niedertemperaturverschmutzung (Sulfatierung) eine Rolle spielen. Besonders im Hinblick auf steigende Natriumgehalte von Hambachkohlen könnte die Kondensation von NaOH als

Mechanismus bei Verschmutzungsprozessen von großer Bedeutung sein. Ebenso sollte beachtet werden, dass die bei der Verbrennung freigesetzten Alkali- und Erdalkaliverbindungen bzw. Elemente mit anderen Komponenten der Mineralstoffsubstanz bzw. Flugasche reagieren und deren Schmelztemperaturen herabsetzen können. Um potentielle Schmelzphasen in sulfatischen Ascheablagerungen identifizieren zu können, sind Kenntnisse über ansatzrelevante eutektische Systeme notwendig. Beschränkt man sich zunächst auf Ca-Na-S-O-haltige Phasendiagramme, so sind die Systeme $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ und $\text{CaSO}_4\text{-NaOH}$ dafür von großer Bedeutung [26, 29, 59, 60, 71].

Im Gegensatz zum Verschlackungspotential kann das Verschmutzungspotential rheinischer Braunkohle, das sich vor allem in den Hafteigenschaften der Asche widerspiegelt, bisher schwer vorhergesagt werden. Herkömmliche thermoanalytische Methoden, wie differentielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA/TG), geben zwar Aufschluss über Dehydrierung, Phasenumwandlungen und andere chemische Reaktionen, diese müssen aber nicht zwangsläufig mit einer Änderung der Hafteigenschaften der Asche verbunden sein. Die Erhitzungsmikroskopie ist ebenfalls eine ungeeignete Methode, da die ermittelten Erweichungs- bzw. Fließtemperaturen der Aschen weit über den Temperaturen liegen, bei denen Versinterungsprozesse in Ansätzen beginnen. Die von Zimmerlin et al. [113] entwickelte Methode zur Bestimmung der temperaturabhängigen Hafteigenschaften von Flugaschen scheint am ehesten geeignet, um das beginnende „Verkleben“ bzw. Verbacken von Aschepartikeln zu ermitteln. Dazu werden Drehmomentmessungen mit einem Rotationsviskosimeter in lockeren Ascheschüttungen durchgeführt. Über Drehmomentänderungen mit steigender Proben temperatur können die Schereigenschaften der Probe und somit das Einsetzen von Sintervorgängen bestimmt werden.

3. Experimentelles

3.1 Probenmaterial

3.1.1 Braunkohlen

Es wurden insgesamt 10 rheinische Braunkohlen aus den Tagebauen Hambach, Garzweiler und Inden verwendet, die von RWE Power in zerkleinerter Form (Korngröße ca. 1 cm) zur Verfügung gestellt wurden (Tabelle 3.1). Zum einen handelt es sich um die sieben routinemäßig bei der Verfeuerung eingesetzten Braunkohlen HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA und IND, die sich hinsichtlich ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und ihres Kesselverhaltens deutlich voneinander unterscheiden. Verschlackungs- und Verschmutzungsneigungen der Kohlen sind durch interne Studien und Erfahrungen im Kraftwerksbetrieb bekannt. Zum anderen wurden die drei Braunkohlen HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight in den Probenpool aufgenommen, die sich chemisch-mineralogisch fast ausschließlich durch ihren Natriumgehalt voneinander unterscheiden. Der Alkaligehalt der zur Verschmutzung neigenden Braunkohle HKN-pur wurde in einem speziellen Versuchsstand von RWE Power durch ein Wasch- und Entwässerungsverfahren [77] künstlich in zwei Stufen gesenkt, um die Kohlequalitäten HKN-light (1. Stufe) und HKN-ultralight (2. Stufe) herzustellen. Die Ansatzbildungsneigung der gewaschenen Kohlen HKN-light und HKN-ultralight ist aufgrund fehlender Erfahrungen im Kraftwerksbetrieb nicht bekannt. Die 10 zur Verfügung gestellten Braunkohlen wurden zunächst grundlegend charakterisiert. Es wurden der Heizwert, Wassergehalt, Aschegehalt, kristalline Phasenbestand und die chemische Zusammensetzung der Kohlen ermittelt (Tabelle 3.2 und 3.3).

Der Heizwert der Braunkohlen wurde seitens RWE Power gemäß DIN 51900-1 [25] bestimmt. Aus Tabelle 3.2 ist ersichtlich, dass die Kohlen aus dem Tagebau Hambach aufgrund ihrer größeren Lagerungstiefe einen höheren Heizwert als die Kohlen aus den Tagebauen Inden und Garzweiler aufweisen.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden 9 bis 10 g der Rohkohle eingewogen und in einen Pt-Tiegel gefüllt. Dieser wurde für 2 Tage bei 106 °C in einen Trockenofen gestellt. Anschließend wurde die getrocknete Probe gewogen und über den Masseverlust der Wassergehalt errechnet. Zur Verbesserung der Statistik wurde dieser Vorgang für jede

Kohlequalität dreimal durchgeführt und ein Mittelwert aus den so gewonnenen Wassergehalten gebildet [14]. Der Wassergehalt der Kohlen HKN-light und HKN-ultralight wurde nicht ermittelt, da er durch das Wasch- und Entwässerungsverfahren verfälscht wurde und somit nicht repräsentativ ist. Als Wert kann der der Kohle HKN-pur (Ausgangskohle) angenommen werden. Die Wassergehalte der Kohlen liegen zwischen 39,7 % und 51,0 % (Tabelle 3.2). Die Kohlen aus den Tagebauen Inden und Garzweiler zeigen, obwohl sie die geringere Lagerungstiefe haben, die geringsten Wassergehalte.

Tabelle 3.1: Braunkohlen des rheinischen Reviers

Bezeichnung	Tagebau	Kesselverhalten
HKNS+	Hambach	verschmutzend
HKNS-	Hambach	verschmutzend
HKS	Hambach	verschlackend
HKT	Hambach	verschlackend
HKR	Hambach	verschlackend
GMA	Garzweiler	unproblematisch
IND	Inden	unproblematisch
HKN-pur	Hambach	verschmutzend
HKN-light	Hambach	n.b.
HKN-ultralight	Hambach	n.b.

n.b. = nicht bekannt

Zur Bestimmung des Aschegehaltes wurden 3 bis 4 g der bei 106 °C getrockneten und < 0,1 mm gemahlene Braunkohle eingewogen und im Pt-Tiegel bei 815 °C bis zur Gewichtskonstanz verascht (Aufheizrate = 2 K/min). Anschließend wurde die Probe im Exikator auf Raumtemperatur abgekühlt und kurz darauf gewogen. Über den Gewichtsverlust konnte der Aschegehalt errechnet werden. Zur Verbesserung der Statistik wurde dieser Vorgang für jede Kohlequalität dreimal durchgeführt und ein Mittelwert aus den so gewonnenen Aschegehalten gebildet (angelehnt an DIN 51719 [23]). Die Aschegehalte der getrockneten Kohlen liegen zwischen Werten von 3,7 % und 15,0 % (Tabelle 3.2).

Besonders aschearm sind die zur Verschmutzung neigenden Kohlen HKNS+, HKNS-, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight. Den höchsten Aschegehalt weist die Kohle HKT auf.

Die chemische Zusammensetzung der bei 106 °C getrockneten Braunkohlen wurde von der Zentralabteilung für chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich ermittelt (Tabelle 3.3). Die quantitative Analyse der Elemente K, Na, Ba, Ca, Mg, Mn, Al, Fe, Si und Ti wurden mittels Atomemissionsspektalanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) durchgeführt. Dazu wurden jeweils 500 mg Kohle mit 0,5 g Lithiumboratgemisch innerhalb von 3 Stunden auf 1000 °C im Muffelofen erhitzt und ca. 30 min bei dieser Temperatur aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde mit 30 ml HCl (5 %) gelöst, auf 50 ml Volumen aufgefüllt und anschließend analysiert. Die C- und S-Gehalte wurden mit Infrarot-Spektroskopie (IR) nach Verbrennung der Kohle im Sauerstoffstrom (System LECO) bestimmt. Der Cl-Gehalt wurde durch Wickbold-Verbrennung und Ionenchromatographie (IC) ermittelt [36, 75, 102].

Der Kaliumgehalt in den Kohlen ist mit Werten von 0,01 bis 0,03 Gew.-% durchgehend sehr niedrig. Ausnahme ist HKT mit einem Kaliumgehalt von 0,10 Gew.-%. Der Natriumgehalt der Kohlen IND und GMA liegt mit 0,01 bis 0,02 Gew.-% in einem ähnlichen Bereich wie Kalium. Er ist damit um mehr als ein Zehnfaches niedriger als der der Kohlen aus dem Tagebach Hambach. Die Hambachkohlen weisen einen Natriumgehalt von 0,14 bis 0,31 Gew.-% auf. Aus den Analysen ist ersichtlich, dass der Natriumgehalt der Kohlen HKN-light und HKN-ultralight mit dem Wasch- und Entwässerungsverfahren erfolgreich gesenkt werden konnte.

Der Magnesiumgehalt der Kohlen IND und GMA ist mit 0,33 bzw. 0,47 Gew.-% ebenfalls niedriger als der der Hambachkohlen (0,58 bis 0,80 Gew.-%).

Neben Kohlenstoff, der mit 55,90 bis 65,80 Gew.-% den Hauptbestand der Kohlen ausmacht, ist vor allem Kalzium in den Kohlen enthalten. Der Kalziumgehalt liegt zwischen 1,36 (IND) und 2,38 Gew.-% (GMA). Der Schwefelgehalt der Kohlen liegt zwischen 0,51 (HKNS-) und 1,27 Gew.-% (HKNS+). Der Siliziumgehalt der Kohlen ist sehr unterschiedlich. HKNS+, HKNS- und IND weisen einen sehr geringen Siliziumgehalt auf (0,02 bis 0,08 Gew.-%). HKN-pur, HKN-light und GMA weisen mittlere Siliziumgehalte von 0,24 bis 0,84 Gew.-% auf. HKS, HKT, HKR und HKN-ultralight haben mit 1,16 bis 7,70 Gew.-% sehr hohe Siliziumgehalte. HKT weist zusätzlich hohe Gehalte an Aluminium auf (2,84 Gew.-%). Die Kohlen HKNS+ und HKNS- haben mit 0,06 Gew.-% einen sehr niedrigen Aluminiumgehalt. Die Kohlen HKR und IND enthalten mit 2,43 und 1,30 Gew.-% Fe₂O₃ sehr viel Eisen. Die Eisengehalte der anderen Kohlen liegen bei 0,36 bis 0,66 Gew.-%.

Der Bariumgehalt aller Kohlen ist mit 0,01 bis 0,04 Gew.-% gering. Ebenso verhält es sich mit dem Chlorgehalt. Auch der Mangan- und Titangehalt bewegen sich in einem ähnlichen Bereich. Ausnahmen sind HKR mit einem leicht erhöhten Mangangehalt von 0,07 Gew.-% und HKT mit einem leicht erhöhten Titangehalt von 0,16 Gew.-%.

Um aus der chemischen Zusammensetzung (Tabelle 3.3) das potentielle Verhalten der Kohlen und enthaltenen Mineralphasen beim Veraschen abschätzen zu können, wurden die molaren Verhältnisse für die Elemente Na, K, Ca, Cl, S und Si gebildet (Abbildung 3.1). Diese Verhältnisse geben Aufschluss darüber, ob z.B. Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 , CaSO_4 und Silikate während der Veraschung der verschiedenen Kohlequalitäten entstehen können oder mit verstärktem Abdampfen einzelner Bestandteile (z.B. hochreaktiver Alkalien) zu rechnen ist.

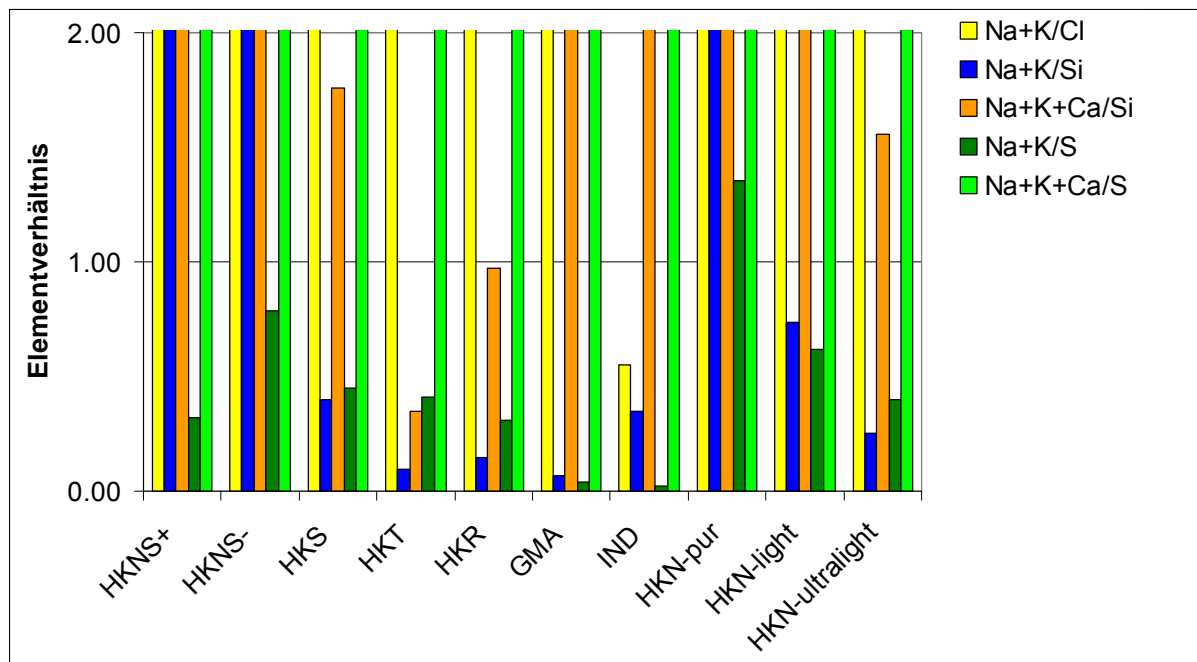


Abbildung 3.1: Molare Elementverhältnisse der Braunkohlen

Tabelle 3.2: Heizwert, Wasser- und Aschegehalt der Braunkohlen

	HKNS+	HKNS-	HKS	HKT	HKR	GMA	IND	HKN-pur	HKN-light	HKN-ultralight
Heizwert [kJ/kg]	11318	11085	10395	9991	10244	8630	7749	11476	10095	12039
Wassergehalt [%]	49,1	49,1	51,0	50,9	49,7	42,3	39,7	48,5	n.b.	n.b.
Aschegehalt [%] *	4,8	3,7	6,7	15,0	9,6	5,8	4,8	4,6	4,6	4,6

Standardabweichung = $\pm 0,5$ %, n.b. = nicht bestimmt, * = Aschegehalt der bei 106 °C getrockneten Kohlen

Tabelle 3.3: Chemische Zusammensetzung der Braunkohlen (trocken)

	HKNS+	HKNS-	HKS	HKT	HKR	GMA	IND	HKN-pur	HKN-light	HKN-ultralight
K ₂ O*	0,03	0,02	0,03	0,10	0,02	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03
Na ₂ O*	0,30	0,30	0,30	0,31	0,16	0,02	0,01	0,26	0,20	0,14
BaO*	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01
CaO*	1,68	1,40	1,96	1,82	1,82	2,38	1,36	1,37	1,54	1,40
MgO*	0,74	0,62	0,80	0,79	0,75	0,47	0,33	0,58	0,63	0,63
MnO*	0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,07	0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Al ₂ O ₃ *	0,06	0,06	0,23	2,84	0,62	0,13	0,34	0,32	0,28	0,26
Fe ₂ O ₃ *	0,40	0,36	0,69	0,40	2,43	0,66	1,30	0,64	0,46	0,37
SiO ₂ *	0,05	0,02	1,54	7,70	2,35	0,84	0,08	0,24	0,58	1,16
TiO ₂ *	<0,01	<0,01	0,02	0,16	0,04	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
SO ₃ ***	1,27 \pm 0,07	0,51 \pm 0,05	0,91 \pm 0,04	1,20 \pm 0,03	0,74 \pm 0,03	0,88 \pm 0,03	0,96 \pm 0,08	0,52 \pm 0,02	0,92 \pm 0,03	0,99 \pm 0,07
Cl**	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,04	0,04
C***	65,30 \pm 0,30	65,80 \pm 0,30	62,00 \pm 0,30	57,30 \pm 0,30	55,90 \pm 0,10	62,80 \pm 0,30	63,30 \pm 0,20	61,70 \pm 0,30	63,40 \pm 0,20	63,10 \pm 0,50

* in Gew.-%, der Oxide, relative Fehler für Gehalte > 1 Gew.-% \pm 3 %, < 0,1 Gew.-% \pm 20 %, sonst \pm 10 %

** in Gew.-% der Elemente, relativer Fehler beträgt 10 %

*** in Gew.-% der Elemente, angegebener Fehler ist der absolute Fehler

Das Na+K/Cl-Verhältnis

Alkalichloride sind im Vergleich zu Hydroxiden, Sulfaten oder Silikaten die flüchtigsten Alkaliverbindungen. Bis auf IND haben alle Kohlen einen deutlichen Unterschuss an Chlor ($\text{Na+K/Cl} > 1$), sodass die Alkalifreisetzung hauptsächlich durch Sulfate und Silikate bestimmt wird.

Na+K/Si-Verhältnis

Die Kohlen HKS, HKT, HKR, GMA, IND, HKN-light und HKN-ultralight haben ein Na/Si-Verhältnis < 1 . Diese Kohlen haben dadurch ein hohes Potential die Alkalien in stabilen Silikaten einzubinden. Bei der Kohle HKT kommt ein hoher Aluminiumgehalt hinzu, sodass sich besonders stabile Alumosilikate bilden können. HKNS+, HKNS- und HKN-pur haben ein großes Na/Si-Verhältnis, sodass auf jeden Fall ein großer Teil der Alkalien sulfatisch gebunden werden muss.

Na+K+Ca/Si-Verhältnis

Neben HKNS+, HKNS- und HKN-pur haben HKS, GMA, IND, HKN-light und HKN-ultralight relativ zu Silizium hohe Kalziumgehalte ($\text{Na+K+Ca/Si} > 1$), sodass ein Teil der Alkalien wieder aus den Silikaten verdrängt wird und anders, z.B. sulfatisch, abgebunden werden muss.

Na+K/S- und Na+K+Ca/S-Verhältnis

Bei den Kohlen HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA, IND, HKN-light und HKN-ultralight reicht der Schwefel aus, um die gesamten Alkalien abzubinden. Bei HKN-pur ist das nicht der Fall, d.h. freies Natrium wäre als Reaktionspartner vorhanden.

Nimmt man Kalzium hinzu, reicht der Schwefel bei allen Kohlen nicht mehr aus. Da Schwefel eine höhere Affinität zu Alkalien als zu Erdalkalien hat, sollte Kalzium, das nicht bereits silikatisch gebunden ist, als Freikalk auftreten. Letzteres ist vor allem bei den drei Kohlen HKNS+, HKNS- und HKN-pur zu erwarten.

Der kristalline Phasenbestand der Braunkohlen wurde qualitativ mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) bestimmt [51, 58, 73, 80]. Dazu wurde die bei 106 °C getrocknete Kohle gemörsert und auf einen mit doppelseitigem röntgenamorphem Klebeband versehenen Glasobjektträger (25 x 25 mm) aufgebracht. Die Messungen wurden mit einem Horizontal-Zweikreis-Diffraktometer des Typs Siemens D 500 nach Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Das Gerät hat einen Goniometerkreis mit $r = 173$ mm. Es ist mit einer Cu- α -Röntgenröhre, fokussiertem Sekundärmonochromator aus Graphit und einem NaJ-Szintillationszähler ausgestattet. Die Messungen wurden bei 40 kV Röhrenspannung,

30 mA Röhrenstrom, im Winkelbereich von 10 bis 70 2θ unter Verwendung von 1° -Divergenzblenden und einer $0,15^\circ$ -Detektorblende durchgeführt. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe der PDF-Datenbank „PDF Release 1998“ und der Software „Diffrac AT“.

In den Braunkohlen HKS, HKT und HKR wurde die Mineralphase Quarz (SiO_2) bestimmt. Zudem wurde in der HKR-Kohle Siderit (FeCO_3) nachgewiesen. Weitere kristalline Phasen konnten mit dieser Methode nicht identifiziert werden. Bei den Braunkohlen HKNS+, HKNS-, GMA, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight ist im Diffraktogramm nur ein sehr hoher amorpher Untergrund zu erkennen, welcher auf die nichtkristalline organische Substanz zurückzuführen ist.

3.1.2 Chemikalien und synthetisierte Silikate

Für die Schereigenschaftenbestimmungen und Auslagerungsversuche an Reinsubstanzen und synthetischen Mischungen wurden folgende Chemikalien und selbst synthetisierte Silikate verwendet (Tabelle 3.4):

Tabelle 3.4: Chemikalien und synthetisierte Silikate

Verbindung	Hersteller	Einwaage für Synthese [Gew.-% der Oxide]	Korngröße [mm]
Na_2SO_4	Alfa Aesar	k. S.	< 0,1
Na_2CO_3	Merck	k. S.	< 0,1
NaOH	Alfa Aesar	k. S.	< 0,1
CaSO_4	Alfa Aesar	k. S.	< 0,1
CaO	Alfa Aesar	k. S.	< 0,1
MgO	Alfa Aesar	k. S.	< 0,1
SiO_2	Alfa Aesar	k. S.	< 0,1
Al_2O_3	Alfa Aesar	k. S.	< 0,1
$\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$	IEF-2	65 CaO + 35 SiO_2	> 0,2
$\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	IEF-2	41 CaO + 15 MgO + 44 SiO_2	> 0,2
$\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7]$	IEF-2	41 CaO + 37 Al_2O_3 + 22 SiO_2	> 0,2

k. S. = keine Synthese am IEF-2 durchgeführt

Zur Herstellung der Silikate wurden entsprechend den Summenformeln für Larnit/Bredigit (Ca_2SiO_4), Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) und Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$) die Oxide CaO, MgO, Al_2O_3 und SiO_2 eingewogen (siehe Tabelle 3.4), gut vermischt und im Pt-Tiegel mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1680 °C im Muffelofen erhitzt. Die Mischungen wurde bei dieser Temperatur für 10 h ausgelagert, anschließend mit 1 K/min auf 1000 °C abgekühlt und dort nochmals für 1 h gehalten. Danach wurde der Ofen ausgeschaltet und die Proben kühlten langsam auf Raumtemperatur ab. Die qualitative Phasenanalyse mittels XRD bestätigte, dass die Synthese der Silikate erfolgreich durchgeführt wurde.

3.2 Herstellung von Laboraschen

3.2.1 450°C-Laboraschen

Von den 10 Braunkohlen HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight wurden 450°C-Laboraschen hergestellt, die als Probenmaterial für Schereigenschaftsbestimmungen und Auslagerungsversuche dienen. Die Kohlen wurden dazu mit 2 K/min in einem Veraschungsofen auf 450 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter Luftatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz verascht. Die 450°C-Laboraschen wurden zunächst grundlegend charakterisiert, indem die Korngrößenverteilung, chemische Zusammensetzung und der kristalline Phasenbestand bzw. Amorphanteil ermittelt wurden. Zudem wurden differentielle Thermoanalyse / Thermogravimetrie (DTA/TG) und Erhitzungsmikroskopie an den Aschen durchgeführt.

Die Korngrößenverteilung der Aschen wurde durch Sieben mit einem Siebsatz der Firma Retsch ermittelt.

Die chemische Zusammensetzung der 450°C-Laboraschen wurde von der Zentralabteilung für chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich ermittelt. Die quantitative Analyse der Elemente K, Na, Ba, Ca, Mg, Mn, Al, Fe, Si und Ti wurden mittels ICP-OES durchgeführt. Dazu wurden jeweils 100 mg Asche mit 0,5 g Lithiumboratgemisch innerhalb von 3 Stunden auf 1000 °C im Muffelofen erhitzt und ca. 30 min bei dieser Temperatur aufgeschlossen. Die Schmelze wurde mit 50 ml HCl (3 %) gelöst, auf 100 ml Volumen aufgefüllt und anschließend analysiert. Die C- und S-Gehalte wurden mit IR, der Cl-Gehalt mittels IC bestimmt.

Der kristalline Phasenbestand und röntgenamorphe Anteil der Aschen wurden quantitativ mittels XRD und Rietveldanalyse bestimmt [111]. Die Aschen wurden gemörsert und in einen Backloading-Probenhalter aus röntgenamorphem Kunststoff eingebracht. Transparenz- und Überstrahlungseffekte während der Messung wurden durch eine ausreichende Probendicke und -oberfläche vermieden. Die Messungen wurden mit einem Horizontal-Zweikreis-Diffraktometer des Typs Siemens D 500 nach Bragg-Brentano-Geometrie (dasselbe Gerät wie in Kapitel 3.1.1) bei 40 kV Röhrenspannung, 40 mA Röhrenstrom, im Winkelbereich von 10 bis 70 2θ unter Verwendung von $0,3^\circ$ -Divergenzblenden und einer $0,15^\circ$ -Detektorblende durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden mit Hilfe der PDF-Datenbank „PDF Release 1998 und 2002“, der Software „Diffrac AT“, „EVA“ und „TOPAS“ ausgewertet.

Die differentielle Thermoanalyse (DTA) ist eine Methode, bei der beim Aufheizen oder Abkühlen Temperaturdifferenzen einer Probe im Vergleich zu einer Referenzsubstanz gemessen werden. Die Referenzsubstanz weist im untersuchten Temperaturbereich keine thermischen Effekte auf. Mittels DTA können in der Probe ablaufende endotherme / exotherme physikalische Umwandlungen und chemische Reaktionen erfasst werden. Bei der differentiellen Thermogravimetrie (DTG) werden Massenänderungen der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur registriert, die auf Trocknung, Dehydrierung, Zersetzung oder chemische Reaktionen zurückzuführen sind [44, 95].

An den 450°C -Laboraschen wurden simultan DTA und DTG mit einem Gerät des Typs Netzsch STA 449C durchgeführt. Es wurden jeweils 55 bis 65 mg der Asche eingewogen, in einen Korundtiegel gefüllt und in das Gerät eingebracht. Als Referenz wurde ein leerer Korundtiegel genutzt. Während der Messung wurde die Probe mit einer Rate von 2 K/min unter Luftatmosphäre von 18 bis 1200°C aufgeheizt. Die ermittelten DTA/TG-Kurven wurden anschließend mit der Software „Proteus Analysis“ der Firma Netzsch ausgewertet.

Die Erhitzungsmikroskopie ist eine Methode, bei der ein Aschepressling mit definierter Form erhitzt und dabei im Mikroskop betrachtet wird. Formänderungen geben Aufschluss über das Schmelzverhalten der Asche.

In Anlehnung an DIN 51730 [24] wurde von jeder 450°C -Laborasche ein Pressling mit einem Durchmesser und einer Höhe von 5 mm hergestellt. Der Pressling wurde auf einer Pt-Folie liegend in den Ofen des Erhitzungsmikroskops eingebracht und manuell in 10-Kelvin-Schritten von 450°C auf 1400°C aufgeheizt. Während des Aufheizens wurde die Probe mit

einer Kamera gefilmt und temperaturabhängige Verformungen des Presslings aufgezeichnet. Die Temperatur, bei der das erste Abrunden der Kanten des Presslings einsetzt, ist die Erweichungstemperatur der Asche.

3.2.2 815°C-Laboraschen und 815°C-Temperaschen

Von den 10 Braunkohlen HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight wurden in Anlehnung an DIN 51719 [23] 815°C-Laboraschen hergestellt. Die Kohlen wurden dazu mit 2 K/min in einem Veraschungs-ofen auf 815 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur unter Luftatmosphäre bis zur Gewichtskonstanz verascht. Parallel dazu wurden aus bereits vorhandenen 450°C-Laboraschen 815°C-Temperaschen hergestellt indem diese in Luftatmosphäre bei 815 °C für 163 h ausgelagert wurden. Die Schereigenschaften der Temperaschen wurden ermittelt. Zudem wurde die chemische Zusammensetzung, der kristalline Phasenbestand und der amorphe Anteil der 815°C-Aschen qualitativ und quantitativ bestimmt (wie 450°C-Laboraschen, siehe Kapitel 3.2.1).

3.2.3 1300°C-Fallrohraschen

Von den 10 Braunkohlen HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight wurden 1300°C-Fallrohraschen hergestellt. Ziel war es, möglichst „kraftwerksnahe“ Aschen durch direkte Verbrennung der Kohlen bei hohen brennernahe Temperaturen und $\lambda > 1$ zu erzeugen. Die Kohlen wurden dazu bei 106 °C getrocknet, anschließend auf eine Korngröße $< 0,1$ mm gemahlen und dann im Fallrohr-ofen verascht. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Kohle wurde mit einer Förderrate von ca. 1,1 g/min zusammen mit einem Sauerstoff-Stickstoff-Gasgemisch (Flussrate $O_2 = 1,2 - 1,4$ l/min, Flussrate $N_2 = 3,0$ l/min) am oberen Ende des Korundfallrohres ($\varnothing = 40$ mm, $l = 850$ mm) direkt in den 1300°C-Temperaturbereich des Ofens eingebracht. Die bei der Verbrennung entstehenden Aschepartikel wurden in einem Korundtiegel am unteren Ende des Fallrohres aufgefangen und kühlt dort bei Temperaturen von ca. 700 °C ab. Nach Beendigung der Veraschung wurde die Asche im Ofen gelassen und kühlt dort auf Raumtemperatur ab.

Die chemische Zusammensetzung, der kristalline Phasenbestand und der amorphe Anteil der Aschen wurden qualitativ und quantitativ bestimmt (wie 450°C-Laboraschen, siehe Kapitel 3.2.1).

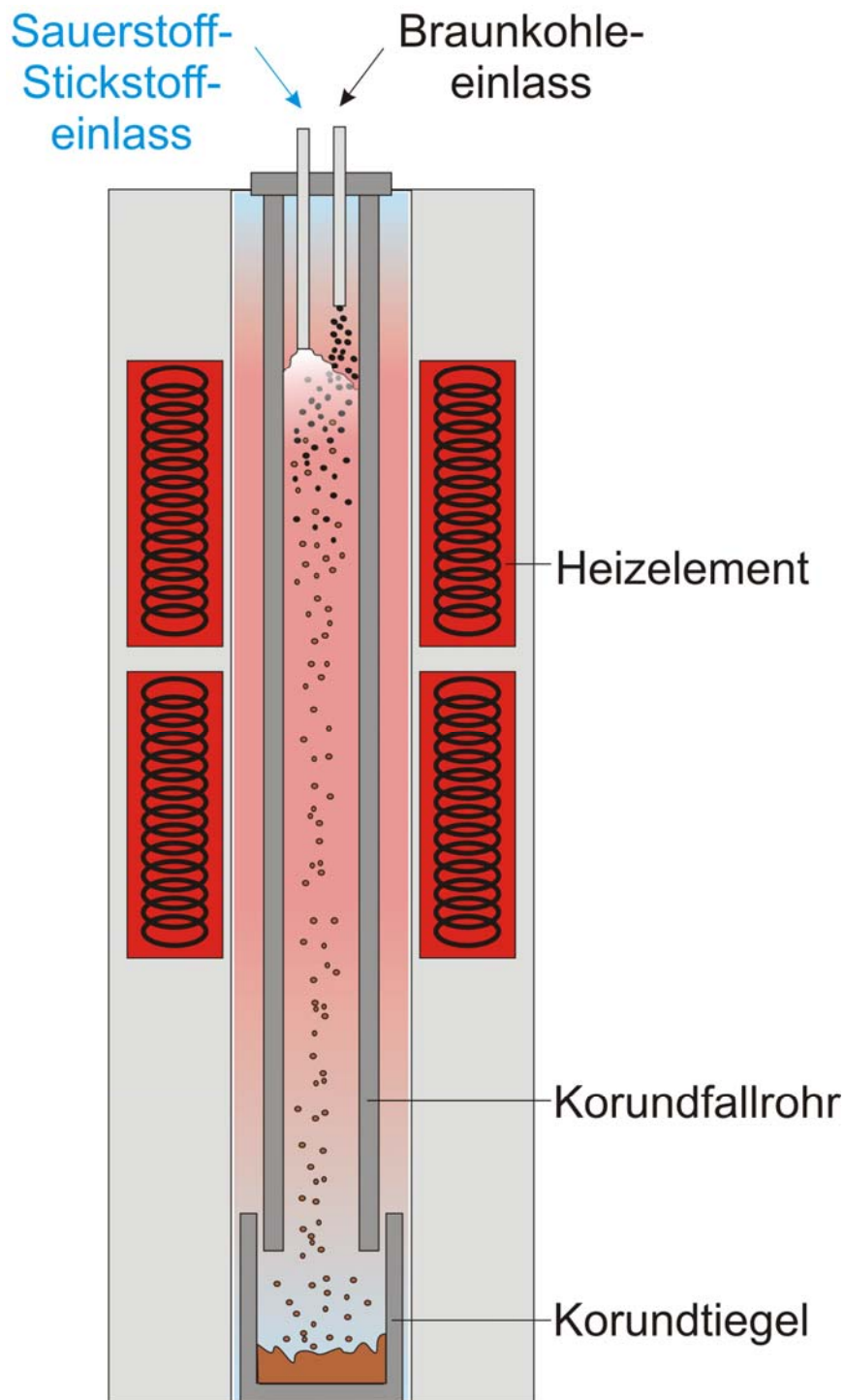


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Fallrohrforns

3.3 Methode zur Bestimmung der Schereigenschaften von Aschen

Scher- bzw. Haftkräfte zwischen Aschepartikeln sind messbar, indem Bindungen durch Zug- oder Scherbeanspruchung gelöst werden. Da diese Kräfte abhängig von der Bindungsform der Partikel sind, kann indirekt die Bildung von Versinterungen und Teilschmelzen bzw. der Übergang vom unkritischen zum kritisch „klebrigen“ Verhalten der Aschen ermittelt werden.

Für die Messungen wurde ein am IEF-2 des Forschungszentrums Jülich konstruiertes Hochtemperatur-Rotationsviskosimeter (HT-Rotationsviskosimeter) benutzt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt. Ein Rheometer des Typs RC1/Rheotec dient als Messeinheit. Als Rührkörper wird ein in Anlehnung an ASTM D2639 [4] angefertigter Rührer mit seitlich herausragenden Stiften verwendet. Er besteht aus der ODS-Legierung CBW MA 956. Das Probenmaterial befindet sich in einem ebenfalls aus ODS bestehenden Probentiegel mit einem Innendurchmesser von 27 mm und einem maximalen Füllvolumen von 23 cm³. Die Proben temperatur wird durch ein Ni/CrNi-Thermoelement im Tiegelboden gemessen. Es sind Messungen im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1300 °C möglich. Primäre Messgröße ist das Drehmoment M_d [mNm] des Rührkörpers, das aus der Umlagerung und Verdrängung des Probenmaterials resultiert und somit direkt mit dessen Schereigenschaften korrelierbar ist. Es sind Messungen bis zu einem Rührwiderstand von maximal 30 mNm möglich. Bei höheren Drehmomentwerten schaltet das Rheometer automatisch ab.

Zum einen wurden Reinsubstanzen und synthetische Mischungen aus Natrium- und Kalziumverbindungen untersucht, um ein besseres Verständnis über den Einfluss von Alkali- und Erdalkaliverbindungen bei Verklebungs- bzw. Ansatzbildungsprozessen zu erlangen (Kapitel 3.3.1 bis 3.3.3). Zum anderen wurden Messungen an den 450°C-Laboraschen und 815°C-Temperaschen der 10 Braunkohlen HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight durchgeführt, um deren Agglomerationsverhalten zu ermitteln (Kapitel 3.3.4 und 3.3.5).

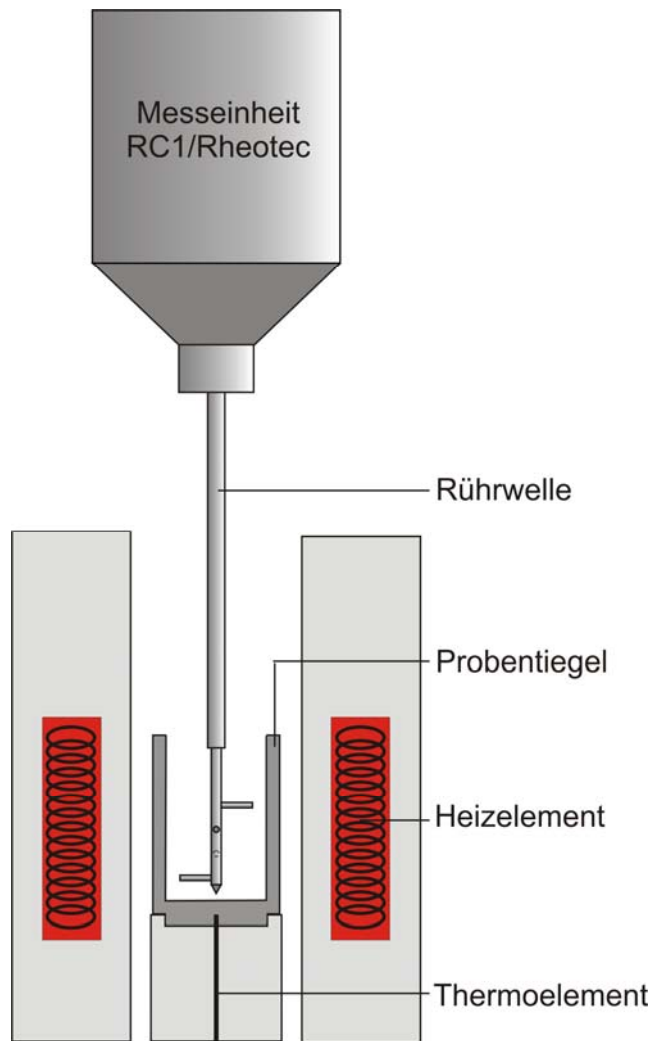


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des HT-Rotationsviskosimeters

3.3.1 Schereigenschaften von Reinsubstanzen

Als Grundlage für die Schereigenschaftsbestimmungen an synthetischen Mischungen wurden zunächst folgende Reinsubstanzen untersucht: Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaSO_4 , CaO , Ca_2SiO_4 . Für die Messungen an Zwei- und Dreistoffgemischen wurde später wegen der höheren Reaktivität NaOH anstelle von NaCO_3 eingesetzt.

Für die Versuche wurde das Probenmaterial lose und ohne Verdichtung in den Tiegel gefüllt. Die pro Versuch verwendete Probenmenge ist Tabelle 3.5 zu entnehmen. Die Versuche wurden an Luft mit einer konstanten Drehzahl von 10 U/min im Temperaturbereich von 200 bis 1000 °C durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 2 K/min. Für jede der Reinsubstanzen wurden mindestens drei Messungen mit gleichen Parametern durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Drehmomentverläufe zu überprüfen.

Tabelle 3.5: Probenmenge der Reinsubstanzen

Reinsubstanz	Probenmenge [g]
Na_2SO_4	18,4 – 22,3
Na_2CO_3	10,5 – 12,0
CaSO_4	11,0
CaO	15,3 – 16,6
Ca_2SiO_4	18,8

3.3.2 Schereigenschaften von synthetischen Zweistoffgemischen

Folgende Zweistoffsysteme wurden untersucht:

1. Na_2SO_4 - CaSO_4
2. Na_2SO_4 - CaO
3. NaOH - CaSO_4
4. NaOH - CaO

Für jedes System wurden 4 Mischungen mit 20, 40, 60 und 80 mol% der jeweiligen Natrium- bzw. Kalziumphase hergestellt. Die Gesamtprobenmenge pro Versuch betrug 15 g. Die Versuche wurden an Luft mit einer konstanten Drehzahl von 10 U/min im Temperaturbereich von 200 bis 1000 °C durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 2 K/min. Für jede Mischung wurde eine Messung durchgeführt.

3.3.3 Schereigenschaften von synthetischen Dreistoffgemischen

Folgende Dreistoffsysteme wurden untersucht:

1. Na_2SO_4 - CaSO_4 - Ca_2SiO_4
2. Na_2SO_4 - CaO - Ca_2SiO_4
3. NaOH - CaSO_4 - Ca_2SiO_4
4. NaOH - CaO - Ca_2SiO_4

Für jedes System wurden 4 Mischungen mit 20, 40, 60 und 80 mol% der jeweiligen Natrium- bzw. Kalziumphase hergestellt und 20 Gew.-% Ca_2SiO_4 hinzugefügt. Die

Gesamtprobenmenge pro Versuch betrug 15 g. Die Versuche wurden an Luft mit einer konstanten Drehzahl von 10 U/min im Temperaturbereich von 200 bis 1000 °C durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 2 K/min. Für jede Mischung wurde eine Messung durchgeführt.

3.3.4 Schereigenschaften von 450°C-Laboraschen

Es wurden Messungen an den 450°C-Laboraschen aller 10 Braunkohlen durchgeführt. Für die Versuche wurde das Probenmaterial lose und ohne Verdichtung in den Tiegel gefüllt. Die pro Versuch und Asche verwendete Probenmenge ist Tabelle 3.6 zu entnehmen. Die Versuche wurden an Luft im Temperaturbereich von 200 bis 900 °C mit einer Aufheizrate von 2 K/min und einer konstanten Drehzahl von 10 U/min durchgeführt. Für jede der Aschen wurden mindestens drei Messungen mit gleichen Parametern durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Drehmomentverläufe in Abhängigkeit der Temperatur zu überprüfen.

Tabelle 3.6: Probenmenge für die Versuche mit 450°C-Laboraschen

450°C-Laborasche	Aschemenge [g]
HKNS+	2,8 – 3,0
HKNS-	2,0 – 2,1
HKS	2,1 – 2,2
HKT	4,0 – 4,6
HKR	3,1 – 3,4
GMA	2,8
IND	2,8 – 3,0
HKN-pur	1,9 – 2,0
HKN-light	2,0
HKN-ultralight	1,7 – 2,0

3.3.5 Schereigenschaften von 815°C-Temperaschen

Es wurden Messungen an den 815°C-Temperaschen aller 10 Braunkohlen durchgeführt (Versuchsdurchführung wie bei 450°C-Laboraschen in Kapitel 3.3.4.). Die pro Versuch und Asche verwendete Probenmenge ist Tabelle 3.7 zu entnehmen.

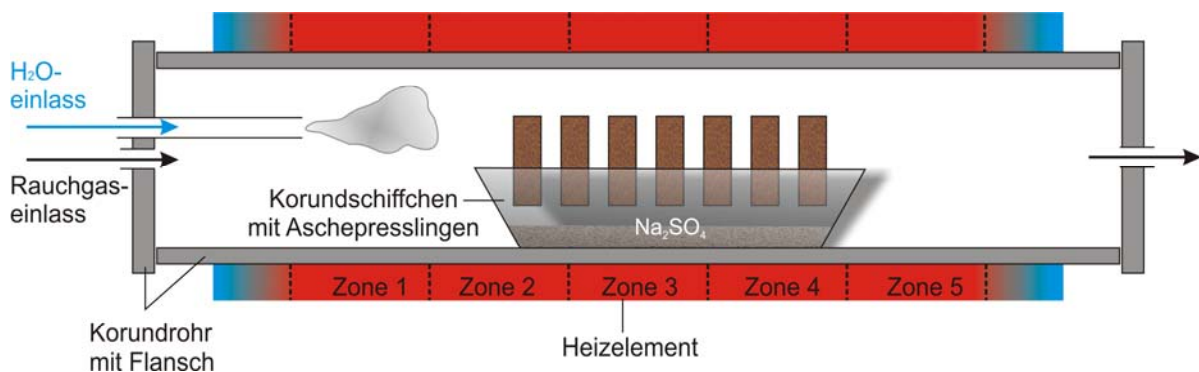
Tabelle 3.7: Probenmenge für die Versuche mit 815°C-Temperaschen

815°C-Temperasche	Aschemenge [g]
HKNS+	5,3 – 5,6
HKNS-	5,5
HKS	6,5 – 6,3
HKT	5,6
HKR	6,0
GMA	3,0
IND	3,3 -3,6
HKN-pur	6,0
HKN-light	6,0
HKN-ultralight	6,0

3.4 Auslagerungsversuche

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die chemische Zusammensetzung der Rohkohle, die Zeit, die Temperatur und die Gasatmosphäre auf den Phasenbestand und die Mikrostruktur von rheinischen Braunkohleaschen haben, wurden verschiedene Auslagerungsversuche mit 450°C-Laboraschen und synthetischen Aschemischungen durchgeführt.

Alle Auslagerungen wurden in einem Röhrenofen der Firma AGNI durchgeführt (siehe Abbildung 3.4).

**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des Auslagerungsrofens

Der Ofen besteht aus einem Korundrohr mit $\varnothing_{\text{innen}} = 40 \text{ mm}$ und $l = 900 \text{ mm}$, das von 5 Heizzonen umgeben ist, die einzeln oder gekoppelt über Eurothermregler gesteuert werden können. Das Korundrohr kann beidseitig durch Flansche abgedichtet werden, über die ein geregelter Ein- und Auslass von Gasen und Flüssigkeiten möglich ist. Die Durchflussrate von Gasen wird über einen Durchflussregler des Typs Multi Gas Controller 647B von MKS Instruments reguliert. Die Dosierung von Flüssigkeiten (hier Wasser) wird mit einem Durchflussregler des Typs Flomega von Brooks Instrument durchgeführt.

3.4.1 Auslagerung von 450°C-Laboraschen

Da es besonders bei der Verfeuerung von alkali- und erdalkalireichen Braunkohlen zu massiven Verschmutzungsproblemen im Kessel kommen kann, wird vermutet, dass Verbindungen der Elemente Na und Ca maßgeblich an Ansatzbildungsprozessen beteiligt sind. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, dass mit steigenden Natriumgehalten in der Rohkohle eine Zunahme der Verschmutzungsneigung von Hambachkohlen im Kesselbetrieb beobachtet werden kann. Um ein Verständnis über ansatzrelevante Aschereaktionen zu entwickeln, wurden Auslagerungsversuche mit den Aschen der hinsichtlich ihres Kesselverhaltens unterschiedlichen Kohlequalitäten HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight bei unterschiedlichen Temperaturen, Gasatmosphären und Zeiten durchgeführt. Bei der anschließenden Phasen- und Mikrostrukturanalyse der ausgelagerten Aschen wurde besonders darauf geachtet, in welcher Form Alkalien und Erdalkalien gebunden sind.

Für die Versuche wurden aus jeweils 2,5 bis 3,0 g der Aschen Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von ca. 5 bis 10 mm gepresst. Die Presslinge wurden in Korundschiffchen gestellt und jeweils bei 600, 815, 1000 und 1200 °C für unterschiedliche Zeit in unterschiedlichen Gasatmosphären ausgelagert. Die 5 Heizzonen des Ofens wurden für die Versuche miteinander gekoppelt, sodass für alle dasselbe Heizprogramm gefahren wurde, d.h. während der Auslagerung im gesamten Ofen gleiche Temperaturen herrschten. Das Korundrohr wurde mit Ausnahme der Versuche an Luft beidseitig durch Flansche abgedichtet, über die Gas bzw. Wasserdampf eingelassen wurden. Alle Versuche sind im Folgenden detailliert beschrieben.

Versuche in Rauchgas

Die Presslinge wurden in synthetischem Rauchgas (Flussrate = 10 ml/min) mit einer Heizrate von 2 K/min auf die jeweilige Endtemperatur (600, 815, 1000 und 1200 °C) erhitzt und dort für 120 h ausgelagert. Das verwendete synthetische Rauchgas besteht aus 80 % N₂, 6 % O₂, 14 % CO₂ und 2 g/m³ SO₂.

Versuche in Na₂SO₄-gesättigtem Rauchgas

Die Presslinge wurden in Na₂SO₄-gesättigtem synthetischem Rauchgas (Flussrate = 10 ml/min, Zusammensetzung s. o.) ausgelagert, um ein Abdampfen der meist als Sulfate vorliegenden Alkalien aus den Aschen zu verhindern. Die Na₂SO₄-Sättigung des Rauchgases wurde erreicht, indem 1 bis 1,5 g Na₂SO₄-Pulver auf dem Boden des Proben-Korundschiiffchens verteilt in den Ofen eingebracht wurden. Dabei hatte das Na₂SO₄ keinen Kontakt mit den Aschepresslingen. Die Proben wurden mit einer Heizrate von 2 K/min auf die jeweilige Endtemperatur (600, 815, 1000 und 1200 °C) erhitzt und dort für 120 h gehalten. Bei 815 °C wurden zusätzlich Versuche mit einer Haltezeit von 1 und 24 h durchgeführt.

Versuche in Na₂SO₄-gesättigtem und H₂O-haltigem Rauchgas

Die Presslinge wurden in Na₂SO₄-gesättigtem, H₂O-haltigem synthetischem Rauchgas (Flussrate = 10 ml/min, Na₂SO₄ auf dem Boden des Proben-Korundschiiffchens, s. o.). Der H₂O-Gehalt des Rauchgases wurde durch Einleitung von Wasserdampf in den Ofen (Flussrate = 5 g H₂O pro h) reguliert. Er soll die unter realen Kraftwerksbedingungen in den Kessel eingeleiteten Brüden simulieren. Es wurde eine Heizrampe von 2 K/min bis zur jeweiligen Endtemperatur (600, 815, 1000 und 1200 °C) gefahren, die dann für 120 h gehalten wurde. Bei 815 °C wurden zusätzlich Versuche mit einer Haltezeit von 1 h durchgeführt.

Versuche in Luft

Die Presslinge wurden in Luft mit einer Heizrate von 2 K/min auf die jeweilige Endtemperatur (600, 815, 1000 und 1200 °C) erhitzt und dort für 120 h ausgelagert. Die Luftzufuhr war durch den an beiden Seiten geöffneten Ofen gewährleistet.

Nach Ablauf der Auslagerungszeit wurden die Ascheproben sofort aus dem noch heißen Ofen gezogen und an Luft abgekühlt. Die Presslinge wurden halbiert. Eine Hälfte diente der Ermittlung des kristallinen Phasenbestands und des amorphen Anteils der ausgelagerten

Aschen (siehe Kapitel 3.2.1). Die andere Hälfte wurde unter Vakuum in Epoxidharz eingebettet. Durch trockenes Schleifen und anschließendes Polieren mit einem Benzin-Parafinöl-Gemisch wurden die Proben zu Dickschliffen präpariert. Die Dickschliffe wurden mit Aceton gesäubert, mit Graphit bedampft und mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) auf ihre Mikrostruktur hin untersucht [93]. Die Analysen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO 440 - Stereoscan, das mit einem EDX-System der Firma Oxford Instruments ausgestattet ist, durchgeführt.

3.4.2 Auslagerung von 450°C-Laboraschen mit NaOH-Kondensation

Man geht davon aus, dass es durch Kondensation von NaOH aus dem Rauchgas an Kesselwänden, Zwischenüberhitzerrohren, Bündelheizflächen etc. zur Bildung von Initialschmelzschichten kommt, welche das Anbacken und Verkleben anfliegender Aschepartikel begünstigen. Besonders in Hinblick auf die steigenden Natriumgehalte von Hambachkohlen könnte die Kondensation von NaOH somit ein bedeutender Mechanismus bei Verschmutzungsprozessen im Kessel sein. Ebenso sollte beachtet werden, dass die bei der Verbrennung freigesetzten Alkaliverbindungen mit anderen Komponenten der Mineralstoffsubstanz bzw. Flugasche reagieren und deren Schmelztemperaturen herabsetzen können. Um Reaktionen zwischen NaOH und Aschepartikeln zu untersuchen, wurden NaOH-Kondensationsversuche an 450°C-Laboraschepresslingen durchgeführt. Von Interesse war dabei, ob die Kondensation von NaOH an den Aschen zur Bildung natriumhaltiger Phasen führt und welcher Art diese sind.

Für die Auslagerungsversuche wurden aus den 450°C-Laboraschen Tabletten mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von ca. 2 mm gepresst. Jeweils drei Presslinge derselben Asche wurden halbiert und als lockere „Schüttung“ in einen aus ODS-Legierung CBW MA 956 bestehenden Probenträger gefüllt. Der Probenträger wurde in den hinteren Abschnitt des Röhrenofens (Heizzone 3, 4 und 5, Abbildung 3.5) eingebracht. Ca. 4 bis 6 g wasserhaltiges NaOH (Pellets der Firma Merck) wurden ausgeheizt, um einem Kriechen und Überschäumen der Chemikalie während des Versuchs entgegenzuwirken und anschließend im Pt-Tiegel in den vorderen Abschnitt des Ofens (Heizzone 1 und 2, Abbildung 3.5) eingebracht. Der Ofen wurde so programmiert, dass die Temperatur in Zone 1 und 2 (Standort des NaOH) generell 200 K höher als in Zone 3, 4 und 5 (Standort der Aschepresslinge) war. Mit einer Heizrate von 2 K/min wurde der Ofen zunächst auf eine Temperatur von 318 °C

(Zone 1, 2) gefahren und dort für 30 Minuten gehalten, um durch langsames Aufschmelzen dem „Kriechen“ von NaOH entgegenzuwirken. Anschließend wurde mit derselben Heizrate auf 850 °C (Zone 1, 2) bzw. 650 °C (Zone 3, 4, 5) geheizt und dort für 24 h gehalten. Im Idealfall sollte das NaOH in den heißeren Zonen 1 und 2 (815 °C) verdampfen und anschließend in den kälteren Zonen 3, 4 und 5 (650 °C) an der Asche kondensieren und reagieren.

Während des Versuchs wurden 5 ml/min Rauchgas durch eine direkt in den Probenträger führende Kapillare eingelassen, sodass sich die Aschepresslinge unter Rauchgasatmosphäre befanden. Gleichzeitig wurden am vorderen Flansch des Ofens 7 ml/min N₂ als Schutz- und Transportgas für das NaOH eingeleitet, um Reaktionen von NaOH mit CO₂ aus dem Rauchgas zu Na₂CO₃ zu vermeiden.

Die Proben kühlt nach Versuchende im Ofen ab. Es wurden die chemische Zusammensetzung und der qualitative Phasenbestand der ausgelagerten Aschen ermittelt (siehe Kapitel 3.2.1). Es wurden Dickschliffe angefertigt, an denen Mikrostrukturanalysen mittels REM/EDX durchgeführt wurden (siehe Kapitel 3.4.1).

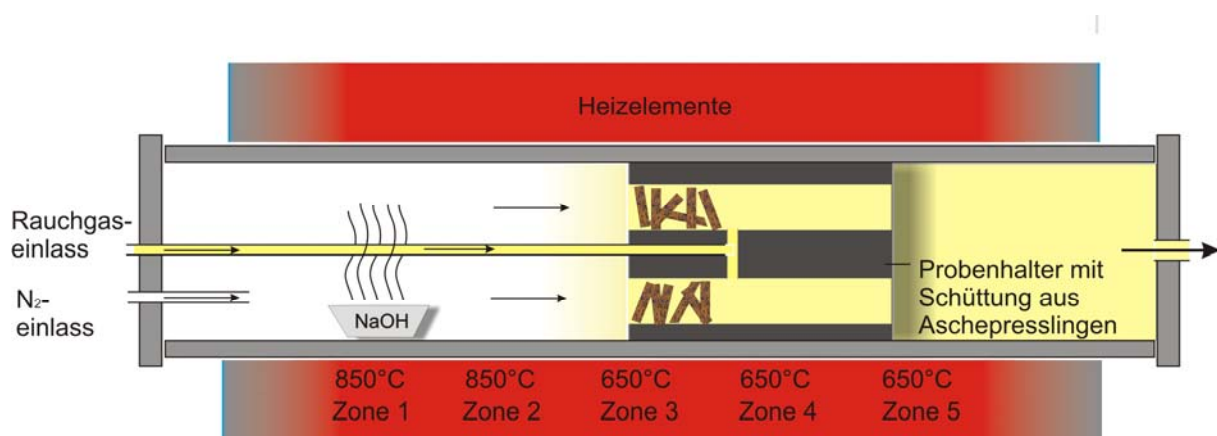


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus bei der Auslagerung mit NaOH-Kondensation

3.4.3 Auslagerung von synthetischen Mischungen

Die Phasen- und Mikrostrukturanalysen von Ascheansätzen aus dem Kraftwerk zeigen stets das Bild von bereits durchreagierten, „toten“ Ansätzen. Man sieht Reaktionsprodukte. Die ursprünglichen Reaktionspartner sind kaum oder gar nicht mehr identifizierbar. Um zu klären, in welcher Form Alkali- und Erdalkaliverbindungen unmittelbar bei der Bildung von

Ascheansätzen vorliegen und welche chemischen Reaktionen während Versinterungs- und Ansatzbildungsprozessen zwischen ihnen ablaufen, wurden vereinfachte synthetische Mischungen aus verschiedenen Natriumverbindungen, Kalziumverbindungen und Silikaten hergestellt und ausgelagert. Ein Vergleich von Phasenzusammensetzung und Mikrostruktur der ausgelagerten synthetischen Mischungen mit denen von realen Ansätzen sollte Aufschluss über Reaktionspartner und Reaktionen bei der Ansatzbildung geben.

Die synthetischen Mischungen basieren auf der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung von 815°C-Laboraschen der Kohlen HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA und IND. Die Aschen wurden seitens RWE gemäß DIN 51719 [23] hergestellt und analysiert. Die chemische Zusammensetzung der Aschen wurden mittels Röntgen-Fluoreszenzanalyse [6] bestimmt. Die Phasenquantifizierungen wurden mit XRD und anschließender Rietveldanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind den Tabelle A.1 und A.2 im Anhang zu entnehmen.

Der Phasenpool für die synthetischen Mischungen beschränkt sich auf die Chemikalien Na_2SO_4 , NaOH , CaSO_4 , CaO , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ und $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$. Es wurden folgende Mischungen durch sorgfältiges Vermengen hergestellt:

1. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$
2. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$
3. $\text{NaOH} + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$
4. $\text{NaOH} + \text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$

Während in allen Mischungen die „Füllsilikate“ Ca_2SiO_4 und/oder $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ und/oder $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$ enthalten sind, variieren die Natrium- und Kalziumverbindungen, um zu klären, welche Rolle die Bindungsart von Alkalien und Erdalkalien bei ansatzrelevanten Aschereaktionen spielt.

Zur Berechnung der Einwaage der Mischungen wurde der Natriumgehalt der 815°C-Laboraschen (siehe Tabelle A.1 im Anhang) in NaOH bzw. Na_2SO_4 umgerechnet (Tabelle 3.8). Aus dem Phasenbestand der 815°C-Laboraschen (siehe Tabelle A.2 im Anhang) wurden die für die synthetischen Mischungen relevanten Oxide (CaO), Sulfate (CaSO_4) und Silikate ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaSiO}_3$, $\text{CaMgSiO}_4 + \text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ und $\text{CaAlSi}_2\text{O}_8 + \text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$) ausgewählt und zusammen mit dem Anteil an berechnetem NaOH bzw. Na_2SO_4 auf 100 Gew.-% normiert.

Tabelle 3.8: Natrium-Gehalte der 815°C-Laboraschen von RWE

	Na ₂ O [Gew.-%]	NaOH [Gew.-%] *	Na ₂ SO ₄ [Gew.-%] *
HKN S+	3,98	5,0	9,0
HKN S-	6,40	8,2	14,5
HKS	4,62	5,9	10,5
HKT	3,47	4,5	8,0
HKR	1,78	2,3	4,0
GMA	0,53	0,7	1,2
IND	0,35	0,5	0,9

* aus Na₂O-Gehalt [Gew.-%] berechnet

Aus jeweils 2,5 g der synthetischen Mischungen wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 5 bis 10 mm gepresst. Diese wurden in Korundschiffchen gestellt und in synthetischem Rauchgas (Flussrate = 10 ml/min) bei 815 °C für 24 Stunden ausgelagert. Die Heizrate betrug 2 K/min. Nach Ablauf der Auslagerungszeit wurden die Proben sofort aus dem noch heißen Ofen gezogen und an Luft abgekühlt. Die Presslinge wurden halbiert. Eine Hälfte diente der Ermittlung des kristallinen Phasenbestands (siehe wie Kapitel 3.2.1). Die andere Hälfte wurde zum Dickschliff präpariert und diente der Mikrostrukturanalyse mittels REM/EDX (siehe wie Kapitel 3.4.1).

4. Ergebnisse und Diskussion der Veraschungen

4.1 450°C-Laboraschen

Die Korngrößenbestimmung der Aschen ergab, dass HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight zu 100 % aus Aschepartikel < 0,1 mm bestehen. HKR enthält 84 % der Kornfraktion < 0,1 mm. Die restlichen 16 % der Asche gehören der Kornfraktion von 0,1 bis 10 mm an. Sie bestehen aus Hämatit (Fe_2O_3) und Magnetit (Fe_3O_4). GMA enthält 87 % der Kornfraktion < 0,1 mm. 13 % der Asche gehören der Kornfraktion von 0,1 bis 10 mm an und bestehen aus Quarz (SiO_2).

Mit Ausnahme von HKR und GMA sind die Aschen in Bezug auf ihre Korngrößenverteilung sehr homogen. Es ist nicht mit einer korngrößenbedingten Separierung verschiedener Elemente oder Phasen und dadurch bevorzugt ablaufenden Reaktionen in den Aschen zu rechnen. Generell werden aufgrund der geringen Korngröße der Partikel und dem somit hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnis Reaktionen zwischen allen Aschebestandteilen begünstigt. Bei der Verfeuerung der Kohlen HKR und GMA ist hingegen von einer frühzeitigen Fraktionierung der Aschebestandteile im Kessel auszugehen. Die besonders großen und schweren Aschepartikel mit einer Korngröße von 0,1 bis 10 mm können bereits mit der Nassasche abgeschieden werden oder verhalten sich bei Ansatzbildungsprozessen aufgrund ihres kleinen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses nicht reaktiv. Dementsprechend kann bei HKR ein Teil des Eisens bzw. Hämatits / Magnetits und bei GMA ein Teil des Siliziums bzw. Quarz als inert betrachtet werden.

Die chemische Zusammensetzung der Aschen ist Tabelle 4.1 zu entnehmen. Es fällt auf, dass der Alkaligehalt von GMA und IND sehr viel niedriger ist als der der übrigen Aschen. Besonders der Natriumgehalt beträgt mit 0,14 und 0,16 Gew.-% weniger als ein Zehntel des Natriumgehaltes der Hambachaschen. HKS hat mit 8,51 Gew.-% den höchsten Natriumgehalt, gefolgt von HKNS-, HKNS+ und HKN-pur. Durch das Wasch- und Entwässerungsverfahren ist eine deutlich Abnahme des Alkaligehaltes von HKN-pur über HKN-light zu HKN-ultralight zu sehen.

Der Magnesiumgehalt der Aschen GMA und IND ist mit 5,85 bzw. 6,51 Gew.-% ebenfalls um fast die Hälfte geringer als der der Hambachaschen (11,02 bis 14,03 Gew.-%). Eine Ausnahme bildet HKT mit dem niedrigsten Magnesiumgehalt von 5,01 Gew.-%.

Kalzium-, Schwefel- und Kohlenstoffgehalte der Aschen sind sehr unterschiedlich. Der Kalziumgehalt der Aschen liegt bei 12,04 (HKT) bis 30,80 Gew.-% (HKNS-), der Schwefelgehalt bei 9,25 (HKT) bis 26,00 Gew.-% (HKNS+) und der Kohlenstoffgehalt bei 0,64 (HKT) bis 4,95 Gew.-% (GMA).

Der Siliziumgehalt der Aschen fällt ebenfalls sehr unterschiedlich aus. Die Aschen lassen sich in Gruppen unterteilen. HKNS+, HKNS- und IND weisen einen sehr geringen Siliziumgehalt auf (0,51 bis 1,48 Gew.-%). HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight haben mittlere Siliziumgehalte (3,85 bis 5,56 Gew.-%). HKS, HKT, HKR und GMA haben mit 19,47 bis 44,51 Gew.-% sehr hohe Siliziumgehalte.

HKT ist die Asche mit dem höchsten Siliziumgehalt und weist zusätzlich den höchsten Gehalt an Aluminium auf (17,01 Gew.-%). HKNS+ und HKNS- haben mit 1,13 und 1,25 Gew.-% den niedrigsten Aluminiumgehalt.

IND enthält mit 26,17 Gew.-% das meiste Eisen, HKT mit 2,15 Gew.-% das wenigste. Die Eisengehalte der anderen Aschen liegen bei 7,15 bis 11,01 Gew.-%.

Der Bariumgehalt liegt für den größten Teil der Aschen zwischen 0,22 bis 0,26 Gew.-%. GMA und IND haben mit 0,50 und 0,53 Gew.-% leicht erhöhte Bariumgehalte. HKT weist mit 0,12 Gew.-% den niedrigsten Wert auf.

Der Chlorgehalt in den Aschen ist durchgehend sehr niedrig. Er liegt bei Werten von 0,06 bis 0,41 Gew.-%. Ebenso verhält es sich mit dem Mangan- und Titangehalt.

Der Phasenbestand der 450°C-Laboraschen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Es kommen Kalzit (CaCO_3), Quarz (SiO_2), Periklas (MgO), Hämatit / Magnetit (Fe_2O_3 / Fe_3O_4), Magnesiumferrit (MgFe_2O_4), Anhydrit (CaSO_4), teilweise Hydroxyllestadit ($\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$) und ein amorpher Anteil in den Aschen vor.

Die chemische Zusammensetzung der Asche spiegelt sich teilweise im kristallinen Phasenbestand wider. Aufgrund der Komplexität der Aschezusammensetzung ist eine 1:1-Korrelation von Elementgehalt und Phasenanteil zwar nicht möglich, dennoch sind folgende Trends erkennbar:

Aschen mit einem hohen Kohlenstoffgehalt weisen einen hohen Kalzitanteil auf (siehe z.B. HKNS-, GMA). Aschen mit einem niedrigen Kohlenstoffgehalt haben hingegen nur einen geringen Kalzitanteil (siehe z.B. HKT, HKR, IND). Ähnlich verhält es sich mit dem Siliziumgehalt und Quarzanteil, Magnesiumgehalt und Periklasanteil, Eisengehalt und Hämatit + Magnetit + Magnesiumferritanteil sowie dem Schwefelgehalt und Anhydritanteil in

den Aschen. HKT hat den höchsten Aluminiumgehalt und gleichzeitig den höchsten Amorphanteil. Eine Korrelation ist hier nur sehr begrenzt möglich. Tatsache ist jedoch, dass Al in keiner der Aschen als Bestandteil einer kristallinen Phase nachgewiesen werden konnte. Ebenso verhält es sich mit den Elementen Na, K, Ba, Mn und Ti. Folglich müssen diese Elemente trotz teilweise sehr hoher Konzentrationen, insbesondere des Natriums, im Amorphanteil oder gelöst in den nachgewiesenen kristallinen Phasen enthalten sein. Eine andere Möglichkeit ist, dass diese Elemente kristalline Phasen mit sehr geringen Kristallgrößen bilden und somit nicht mittels XRD nachgewiesen werden können. Chlor ist in den Aschen HKNS+ und HKNS- in der kristallinen Phase Hydroxyllestadit enthalten. Einen Zusammenhang zwischen Chlorgehalt und Phasenanteil ist jedoch nicht erkennbar. In allen anderen Aschen ist Hydroxyllestadit nicht nachweisbar. Daher muss Cl im Amorphanteil als Spurenelement des kristallinen Phasenbestandes oder als kristalline Phase mit Korngrößen unterhalb der Nachweisgrenze der XRD vorkommen.

Die Erhitzungsmikroskopie (Tabelle 4.2) zeigt für alle Aschen Erweichungstemperaturen ≥ 1200 °C, also sehr viel höhere Temperaturen als die, bei denen bereits verschmutzungsrelevante Sinterprozesse stattfinden können. Die niedrigste Erweichungstemperatur hat GMA mit 1200 °C, die höchste hat HKNS- mit 1340 °C. Anhand der Erweichungstemperaturen ist nicht erkennbar, ob die jeweilige Asche zur Verschlackung oder Verschmutzung neigt oder aber als ansatzbildungsunkritisch eingestuft werden kann.

Die DTG-Kurven aller Aschen zeigen deutlich eine Gewichtsabnahme, die je nach Probe bei Temperaturen von 442 bis 550 °C beginnt und bei 679 bis 771 °C beendet ist (siehe Tabelle 4.3 und Abbildung A.1 bis A.10 im Anhang). Bei den Aschen HKS, HKT, HKR und IND tritt ein zweiter Gewichtsverlust bei höheren Temperaturen auf.

Die DTA-Kurven zeigen, dass endotherme Reaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen in den Aschen ablaufen (Tabelle 4.4 und Abbildung A.1 bis A.10 im Anhang).

Die DTA- und DTG-Signale können auf Entwässerungsprozesse, Karbonat- und Sulfatzersetzungen sowie Oxid- und Silikatbildungen in den Aschen zurückgeführt werden. Eine eindeutige Zuordnung der ablaufenden Reaktionen zu den Messsignalen ist jedoch aufgrund der Komplexität des Multikomponentensystems „Braunkohleasche“ nicht möglich.

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzung der 450°C-Laboraschen

	HKNS+	HKNS-	HKS	HKT	HKR	GMA	IND	HKN- pur	HKN- light	HKN- ultralight
K ₂ O*	0,46	0,53	0,34	0,63	0,25	0,17	0,15	0,56	0,47	0,39
Na ₂ O*	5,94	7,16	8,51	2,30	2,70	0,14	0,16	5,00	3,78	2,57
BaO*	0,26	0,26	0,22	0,12	0,22	0,50	0,53	0,26	0,25	0,26
CaO*	29,68	30,80	24,92	12,04	21,84	28,56	26,18	27,72	28,42	29,54
MgO*	13,36	14,03	11,02	5,01	8,85	5,85	6,51	12,69	11,69	11,52
MnO*	0,13	0,11	0,14	0,04	0,26	0,16	0,45	0,09	0,10	0,10
Al ₂ O ₃ *	1,13	1,25	2,84	17,01	7,56	1,74	5,86	5,48	5,48	5,86
Fe ₂ O ₃ *	7,58	7,15	8,58	2,15	11,01	7,87	26,17	7,44	9,44	10,30
SiO ₂ *	1,01	0,51	19,47	44,51	24,61	37,66	1,48	3,85	5,56	5,35
TiO ₂ *	0,08	0,09	0,22	1,10	0,45	0,20	0,25	0,25	0,27	0,28
SO ₃ ***	26,00 ± 0,25	17,55 ± 0,15	11,18 ± 0,03	9,25 ± 0,05	9,78 ± 0,13	12,45 ± 0,33	21,38 ± 0,25	16,83 ± 0,15	17,25 ± 0,13	15,43 ± 0,43
Cl**	0,29	0,40	0,29	0,06	0,29	0,41	0,41	0,11	0,10	0,14
C***	3,33 ± 0,03	4,78 ± 0,10	3,87 ± 0,02	0,64 ± 0,00	2,89 ± 0,04	4,95 ± 0,17	1,80 ± 0,06	4,47 ± 0,04	4,18 ± 0,08	4,37 ± 0,11

* in Gew.-%, der Oxide, relative Fehler für Gehalte > 1 Gew.-% ± 3 %, < 0,1 Gew.-% ± 20 %, sonst ± 10 %

** in Gew.-% der Elemente, relativer Fehler beträgt 10 %

*** in Gew.-% der Elemente, angegebener Fehler ist der absolute Fehler

Tabelle 4.2: Mit Erhitzungsmikroskopie ermittelte Erweichungstemperaturen der 450°C-Laboraschen

	HKNS+	HKNS-	HKS	HKT	HKR	GMA	IND	HKN- pur	HKN- light	HKN- ultralight
T _{Erweichung} [°C]	1320	1340	1320	1250	1310	1200	1330	1310	1310	1300

Standardabweichung = ± 5 °C

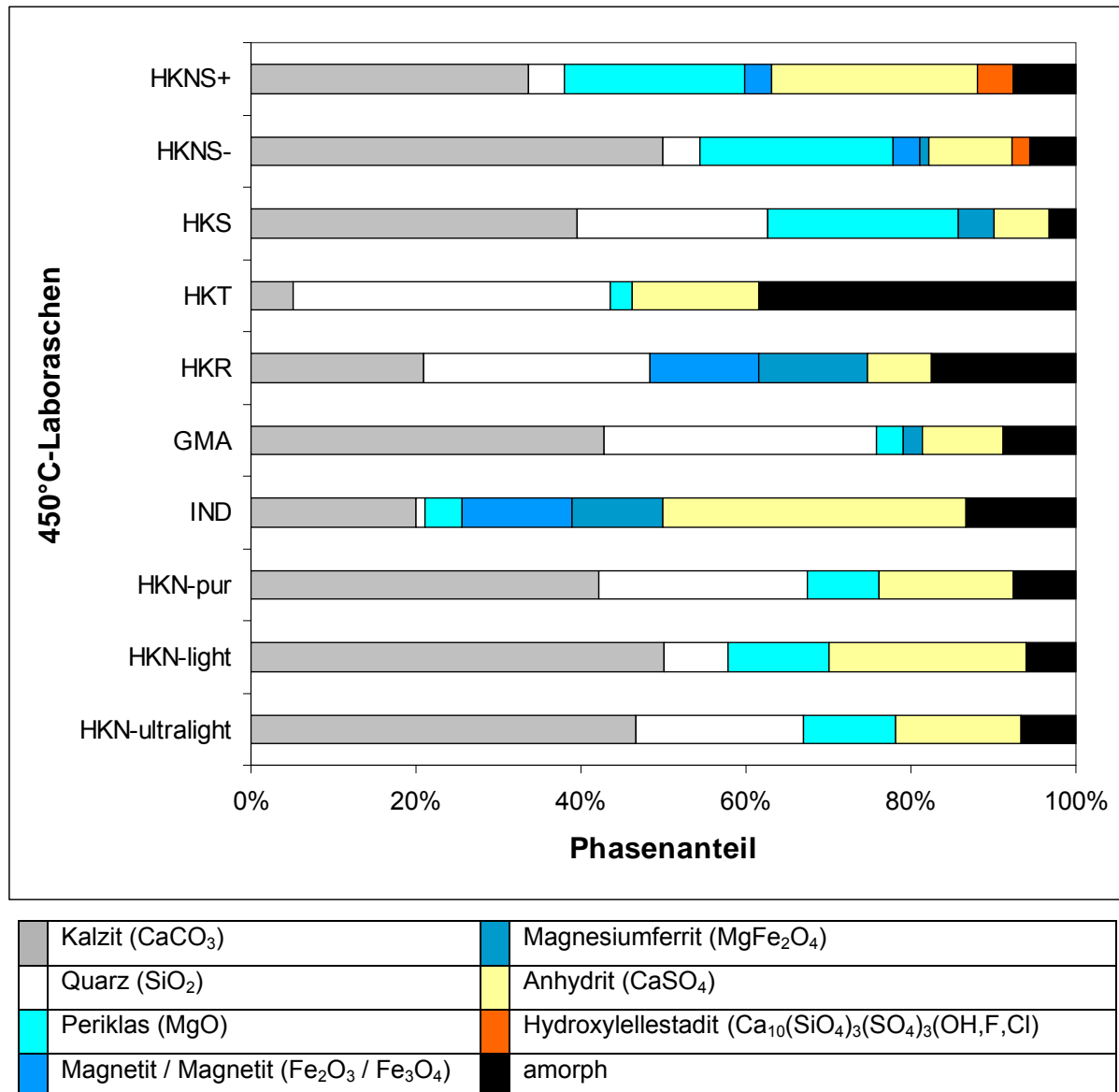


Abbildung 4.1: Kristalliner Phasenbestand und Amorphanteil der 450°C-Laboraschen

Tabelle 4.3: Gewichtsverlust der 450°C-Laboraschen während der DTG

Asche	Temperaturbereich [°C]	Gewichtsverlust [%]
HKNS+	498 - 740	13
HKNS-	550 - 756	18
HKS ^a	532 - 744	15
HKT ^b	477 - 679	2
HKR ^c	490 - 722	11
GMA	501 - 755	20
IND ^d	442 - 687	7
HKN-pur	520 - 771	12
HKN-light	529 - 767	12
HKN-ultralight	508 - 768	11

zweite Gewichtsabnahme beginnend bei ^a 1008 °C, ^b bei 938 °C, ^c bei 1065 °C, ^d bei 1068 °C

Tabelle 4.4: Endotherme Reaktionen der 450°C-Laboraschen während der DTA

Asche	Temperatur der endotherme Reaktion [°C]
HKNS+	610, 726, 892
HKNS-	743
HKS ^a	363, 619, 940, 1078
HKT ^b	870
HKR ^c	333, 637, 894, 923, 1102
GMA	625, 749, 888,
IND ^d	649, 936,
HKN-pur	631, 752
HKN-light	637, 751
HKN-ultralight	645, 757

4.2 815°C-Laboraschen

Da sich die 815°C-Laborasche und -Temperasche sehr ähnlich sind, werden hier nur die Ergebnisse zu den Laboraschen gezeigt und diskutiert. Die chemische Zusammensetzung und der kristalline Phasenbestand bzw. Amorphanteil der 815°C-Laboraschen sind in Tabelle 4.5 und Abbildung 4.2 dargestellt.

Ein Vergleich der 450°C- und 815°C-Laboraschen zeigt, dass sich die Aschen gleicher Kohlen in ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung teilweise sehr stark voneinander unterscheiden. Das ist vor allem auf die erhöhte Verbrennungstemperatur und somit veränderten thermochemischen Bedingungen zurückzuführen.

Aus Tabelle 4.5 ist ersichtlich, dass sowohl der Kohlenstoff- als auch der Chlorgehalt in den 815°C-Laboraschen stark abnehmen. Alle anderen Elementgehalte sind denen der 450°C-Laboraschen ähnlich. Abweichungen und „Ausreißer“ kommen durch Inhomogenitäten in der Rohkohle zustande. So sind zum Beispiel in der 815°C-Laborasche von GMA ca. 12 Gew.-% mehr CaO und ca. 24 Gew.-% weniger SiO₂ enthalten als in der entsprechenden 450°C-Laborasche. Ebenso verhält es sich mit der 815°C-Laborasche von HKN-ultralight, die ca. 10 Gew.-% mehr SiO₂ als die entsprechende 450°C-Laborasche aufweist.

Der Karbonat-, Quarz- und Amorphanteil in den 815°C-Laboraschen nimmt im Vergleich zu den 450°C-Laboraschen stark ab. Dafür nimmt der Anhydritanteil in allen Aschen zu und es bildet sich eine Vielzahl neuer Phasen. In den besonders natriumreichen Aschen HKNS+, HKNS- und HKS kommt es zur Bildung von Natriumsulfat (Na₂SO₄) und Glauberit (Na₂Ca(SO₄)₂). Aluminium wird in die kristallinen Verbindungen Ferrosinell (FeAl₂O₄), Brownmillerit (Ca₂FeAlO₅), Yeelimit (Ca₃Al₆O₁₂ x CaSO₄) und Gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) eingebaut. Silizium liegt sowohl in oxidischer (Quarz) als auch in silikatischer Form vor (Insel- und Gruppensilikate, z.B. Larnit, Bredigit: Ca₂SiO₄). Magnesium findet sich neben Periklas und Magnesiumferrit auch in den Karbonaten Ankerit (Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂) und Dolomit (CaMg(CO₃)₂) sowie in den Silikaten Monticellit (CaMgSiO₄), Merwinit (Ca₃Mg(SiO₄)₂) und Akermanit (Ca₂MgSi₂O₇) wieder.

Die Abnahme bzw. Zersetzung von Kalzit spiegelt sich unmittelbar in der Abnahme des Kohlenstoffgehaltes der Aschen wider (siehe chemische Analyse, Tabelle 4.5). Während Kohlenstoff bei der Karbonatzersetzung in Form von gasförmigem CO₂ aus der Asche entweicht, steht CaO als Reaktionspartner für die Bildung anderer Phasen zur Verfügung. Die Zersetzung von Kalzit kann folglich zur Bildung von Freikalk (CaO) und Brownmillerit (Ca₂FeAlO₅) beigetragen haben. Fest steht, dass oben genannte Phasen besonders in den kalziumreichen Aschen vorkommen. Ebenso kann das Kalzium aber auch in Silikate eingebunden worden sein oder zur verstärkten Bildung von Anhydrit geführt haben. Da die Kalzitzerersetzung in einem Multikomponentensystem unter thermodynamischen

Ungleichgewichtsbedingungen stattfindet, liegt die Zersetzungstemperatur mit 600 bis 800 °C sehr viel niedriger als unter Gleichgewichtsbedingungen (900 bis 910 °C).

Auch das Auftreten von Ankerit ($\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) in den 815°C-Laboraschen kann nur durch thermodynamische Reaktionsungleichgewichte erklärt werden. Obwohl ihre Zersetzungstemperaturen bei 675 bis 700 °C liegen, sind sie in den Aschen nachweisbar.

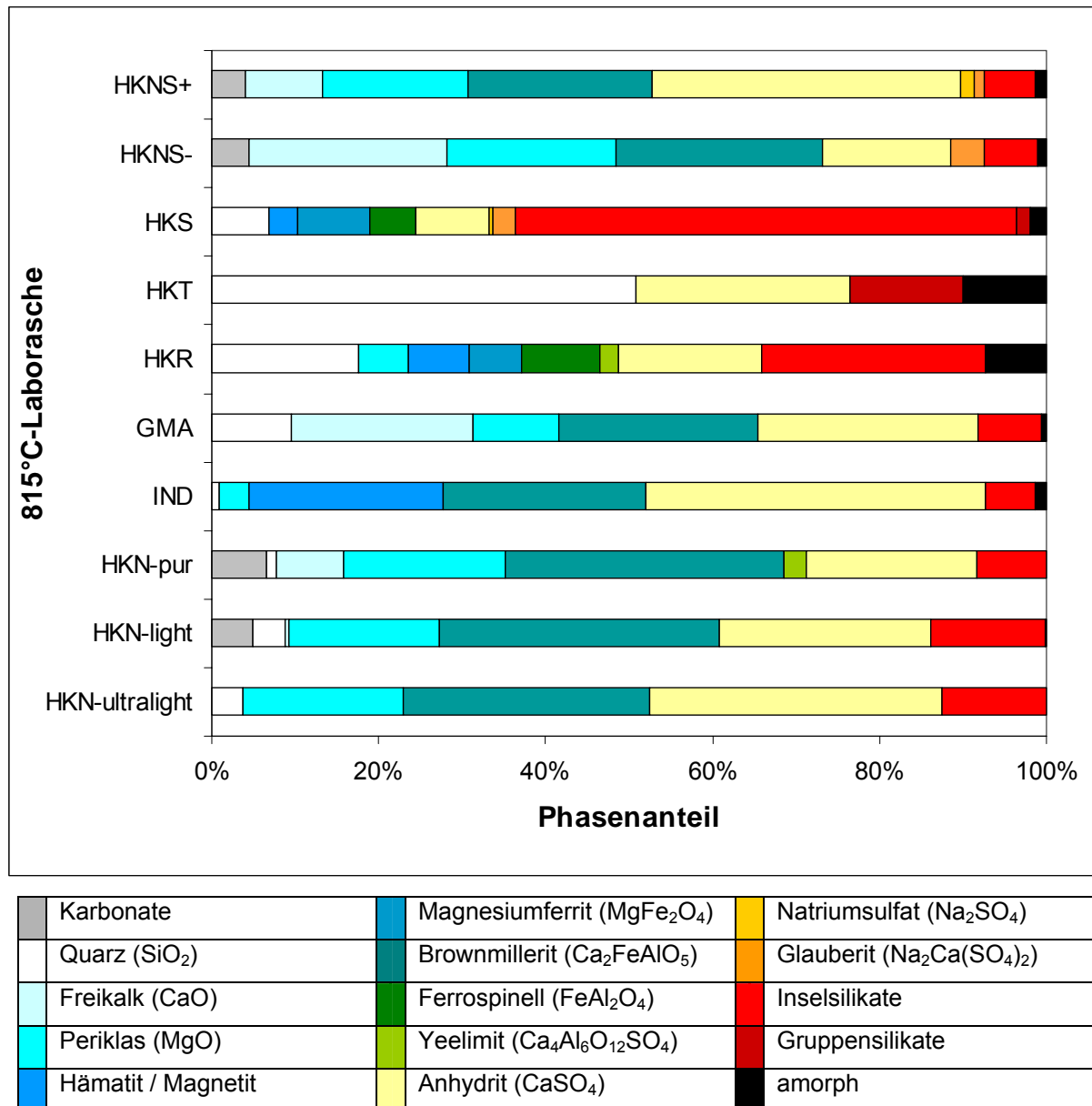


Abbildung 4.2: Kristalliner Phasenbestand und Amorphanteil der 815°C-Laboraschen

Tabelle 4.5: Chemische Analyse der 815°C-Laboraschen

	HKNS+	HKNS-	HKS	HKT	HKR	GMA	IND	HKN- pur	HKN- light	HKN- ultraight
K ₂ O*	1,21	1,33	0,93	3,15	0,80	0,91	0,24	0,62	0,46	0,45
Na ₂ O*	8,51	10,80	6,62	2,70	2,57	0,38	0,26	5,40	3,78	2,57
BaO*	0,49	0,32	0,27	0,12	0,25	0,68	0,56	0,29	0,29	0,28
CaO*	33,04	35,56	29,40	11,76	22,96	40,74	28,28	32,20	32,34	30,94
MgO*	10,47	11,07	9,37	4,67	7,47	6,57	5,87	14,70	13,19	11,86
MnO*	0,15	0,14	0,19	0,05	0,61	0,23	0,53	0,11	0,11	0,10
Al ₂ O ₃ *	1,42	1,46	3,59	17,96	8,13	2,08	6,80	6,24	5,67	6,05
Fe ₂ O ₃ *	9,44	8,72	10,73	2,29	20,31	11,15	29,74	8,58	10,30	11,01
SiO ₂ *	1,41	0,60	23,11	42,80	25,04	13,91	1,71	5,56	7,92	15,19
TiO ₂ *	0,12	0,11	0,28	1,20	0,53	0,23	0,28	0,30	0,30	0,30
SO ₃ ***	29,25 ± 0,25	21,85 ± 0,08	14,18 ± 0,05	9,83 ± 0,10	11,10 ± 0,20	16,95 ± 0,20	22,95 ± 0,15	20,58 ± 0,08	19,78 ± 0,33	18,73 ± 0,2
Cl**	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04	0,00	0,02	0,01
C***	0,22 ± 0,01	0,41 ± 0,04	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,09 ± 0,01	0,29 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01

* in Gew.-% der Oxide, relative Fehler für Gehalte > 1 Gew.-% ± 3 %, < 0,1 Gew.-% ± 20 %, sonst ± 10 %

** in Gew.-% der Elemente, relativer Fehler beträgt 10 %

*** in Gew.-% der Elemente, angegebener Fehler ist der absolute Fehler

Die Abnahme bzw. Zersetzung von Quarz und dem Amorphanteil in den 815°C-Laboraschen führt zur Freisetzung verschiedener Elemente und Verbindungen, die im Zusammenspiel mit Periklas (MgO), Hämatit (Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄), Magnesiumferrit (MgFe₂O₄), Anhydrit (CaSO₄), Hydroxylellestadit (Ca₁₀(SiO₄)₃(SO₄)₃(OH,F,Cl) und Kalzium aus der Karbonatzersetzung zur Bildung der neuen karbonatischen, oxidischen, sulfatischen und silikatischen Phasen geführt haben. Im einzelnen können die Mineralphasenreaktionen aufgrund ihrer Komplexität jedoch nicht nachvollzogen werden.

4.3 1300°C-Fallrohraschen und 1200°C-Temperaschen

Die chemische Zusammensetzung und der kristalline Phasenbestand bzw. Amorphanteil der 1300°C-Fallrohraschen ist in Tabelle 4.6 und Abbildung 4.3 dargestellt.

Ein Vergleich der 1300°C-Fallrohraschen mit den 450°C-Laboraschen zeigt, dass sich die Aschen gleicher Kohlen in ihrer chemischen Zusammensetzung stark voneinander unterscheiden. Das ist, wie auch schon bei den 815°C-Laboraschen, vor allem auf die unterschiedliche Verbrennungstemperatur und somit unterschiedlichen thermochemischen Bedingungen zurückzuführen. Inhomogenitäten in der Rohkohle können zusätzlich zu Abweichungen der Elementgehalte der Aschen gleicher Kohlen führen.

Generell ist bei allen 1300°C-Fallrohraschen eine Abnahme des Schwefel-, Chlor- und Kohlenstoffgehaltes gegenüber den 450°C-Laboraschen zu beobachten. Eine Ausnahme bildet HKR mit einer starken Cl-Zunahme. Auch der Alkaligehalt nimmt in einigen 1300°C-Aschen deutlich ab (z.B. HKNS+, HKS, HKN-pur). Der Aluminium- und Siliziumgehalt aller Aschen bleibt gleich oder nimmt sogar zu. Ebenso verhält es sich mit dem Eisen-, Barium-, Mangan- und Titangehalt. Der Kalziumgehalt nimmt in den meisten Aschen zu, lediglich bei HKR und HKN-ultralight ist eine Kalziumabnahme zu verzeichnen. Der Magnesiumgehalt der 1300°C-Aschen von HKNS+, HKNS-, HKS, HKN-light, und HKN-ultralight ist dem der entsprechenden 450°C-Laboraschen ähnlich. Nur bei HKR und GMA ist eine leichte Abnahme, bei HKT, IND und HKN-pur eine leichte Zunahme des Magnesiumgehaltes zu verzeichnen.

Der Phasenbestand der 1300°C-Fallrohraschen in Abbildung 4.3 zeigt, dass durch direkte Verbrennung der Kohle die Phasen Kalzit, Quarz, Freikalk, Periklas, Hämatit, Magnetit,

Magnesiumferrit, Brownmillerit, Anhydrit, Natriumsulfat und Glauberit in den Aschen enthalten sind. Ebenso kommen Insel- (Larnit, Bredigit, Monticellit, Merwinit), Gruppen- (Akermanit, Gehlenit), Gerüst- (Nephelin $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$, Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Kettensilikate (Pyroxene) sowie ein Amorphanteil in den Aschen vor. Alle diese Phasen könnten bei der Verfeuerung entstehen und sind somit potentielle Reaktionspartner bei der verschmutzenden Ansatzbildung.

Um abzuschätzen, welchen Effekt die Verweilzeit auf Mineralphasenbildungen hat bzw. welche Reaktionen in Braunkohleaschen ablaufen, soll ein Vergleich zwischen den 1300°C-Fallrohraschen und den bei 1200 °C für 120 h ausgelagerten Temperaschen gezogen werden (siehe Kapitel 7.1). In Abbildung 4.4 ist der Phasenbestand der 1200°C-Temperaschen dargestellt.

In den Temperaschen kommen, abgesehen von Kalzit, die gleichen kristallinen Phasen vor wie in den Fallrohraschen. Außerdem sind teilweise Dolomit, Ferrosinell und Yeelimit in den Aschen enthalten. Der Anteil der jeweiligen Phase kann in der Temperasche und entsprechenden Fallrohrasche sehr unterschiedlich ausfallen. So zeigen die Fallrohraschen generell höhere Anteile an Kalzit, Quarz, Freikalk und Anhydrit. In den Temperaschen sind diese Phasen hingegen gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen enthalten. Dafür treten hier verstärkt Silikate auf, die wahrscheinlich durch Zersetzung und Reaktionen der oben genannten Mineralphasen entstanden sind. Ausnahmen bilden die Temperaschen HKNS+ und HKNS- mit relativ hohen Anteilen an Freikalk und Anhydrit. Das ist vor allem auf das fehlende Siliziumangebot in der Kohle bzw. Asche zurückzuführen, wodurch die Silikatbildung von vornherein unterbunden wird.

Fazit ist, dass bei 1300 °C durch direkte Verbrennung von Braunkohle Mineralphasen wie Kalzit, Freikalk, Quarz und Anhydrit in der Flugasche enthalten sind. Die Existenz der Phasen ist auf kurze Verweil- und Reaktionszeiten der Partikel und somit auf thermodynamisches Ungleichgewicht zurückzuführen. Die Phasen müssen als Reaktionspartner bei Ansatzbildungsprozessen in Betracht gezogen werden.

Tabelle 4.6: Chemische Analyse der 1300°C-Fallrohraschen

	HKNS+	HKNS-	HKS	HKT	HKR	GMA	IND	HKN- pur	HKN- light	HKN- ultralight
K ₂ O*	0,30	0,63	0,18	0,67	0,19	0,33	0,05	0,42	0,34	0,71
Na ₂ O*	3,78	7,29	1,89	2,57	1,76	0,49	0,32	3,11	1,15	2,84
BaO*	0,22	0,29	0,26	0,16	0,18	0,32	0,77	0,28	0,27	0,21
CaO*	38,22	38,36	29,12	15,12	16,80	27,72	36,96	35,84	32,62	24,78
MgO*	14,03	14,86	11,69	6,51	7,01	5,01	8,35	14,70	12,69	10,52
MnO*	0,12	0,13	0,17	0,05	1,28	0,12	0,53	0,11	0,10	0,09
Al ₂ O ₃ *	2,84	2,46	8,32	19,66	6,05	2,08	9,83	6,99	6,99	6,62
Fe ₂ O ₃ *	9,44	7,29	9,44	2,00	40,18	5,86	38,75	9,01	8,58	7,72
SiO ₂ *	2,35	1,54	29,32	53,07	20,54	49,65	2,14	12,84	24,18	42,59
TiO ₂ *	0,12	0,12	0,27	1,09	0,35	0,18	0,37	0,30	0,30	0,28
SO ₃ ***	27,25 ± 0,23	14,73 ± 0,05	5,70 ± 0,02	1,79 ± 0,01	2,68 ± 0,01	7,60 ± 0,03	3,78 ± 0,02	12,52 ± 0,17	6,55 ± 0,02	7,33 ± 0,04
Cl**	0,04	0,06	0,01	0,01	3,22	0,01	0,01	0,02	< 0,001	1,31
C***	0,07 ± 0,01	3,54 ± 0,10	0,63 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,13 ± 0,01	1,36 ± 0,05	1,31 ± 0,03	0,18 ± 0,01

* in Gew.-% der Oxide, relative Fehler für Gehalte > 1 Gew.-% ± 3 %, < 0,1 Gew.-% ± 20 %, sonst ± 10 %

** in Gew.-% der Elemente, relativer Fehler beträgt 10 %

*** in Gew.-% der Elemente, angegebener Fehler ist der absolute Fehler

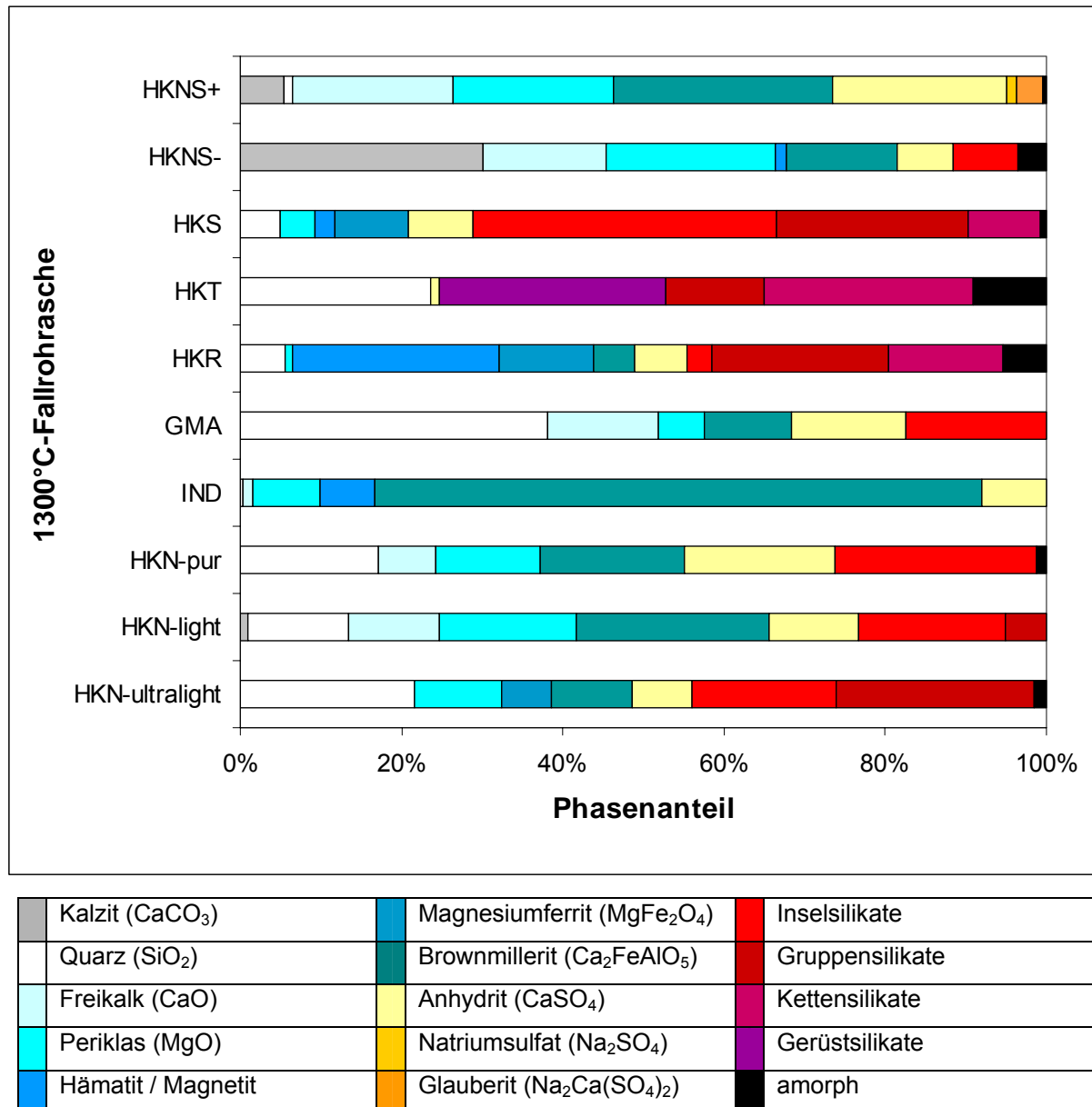
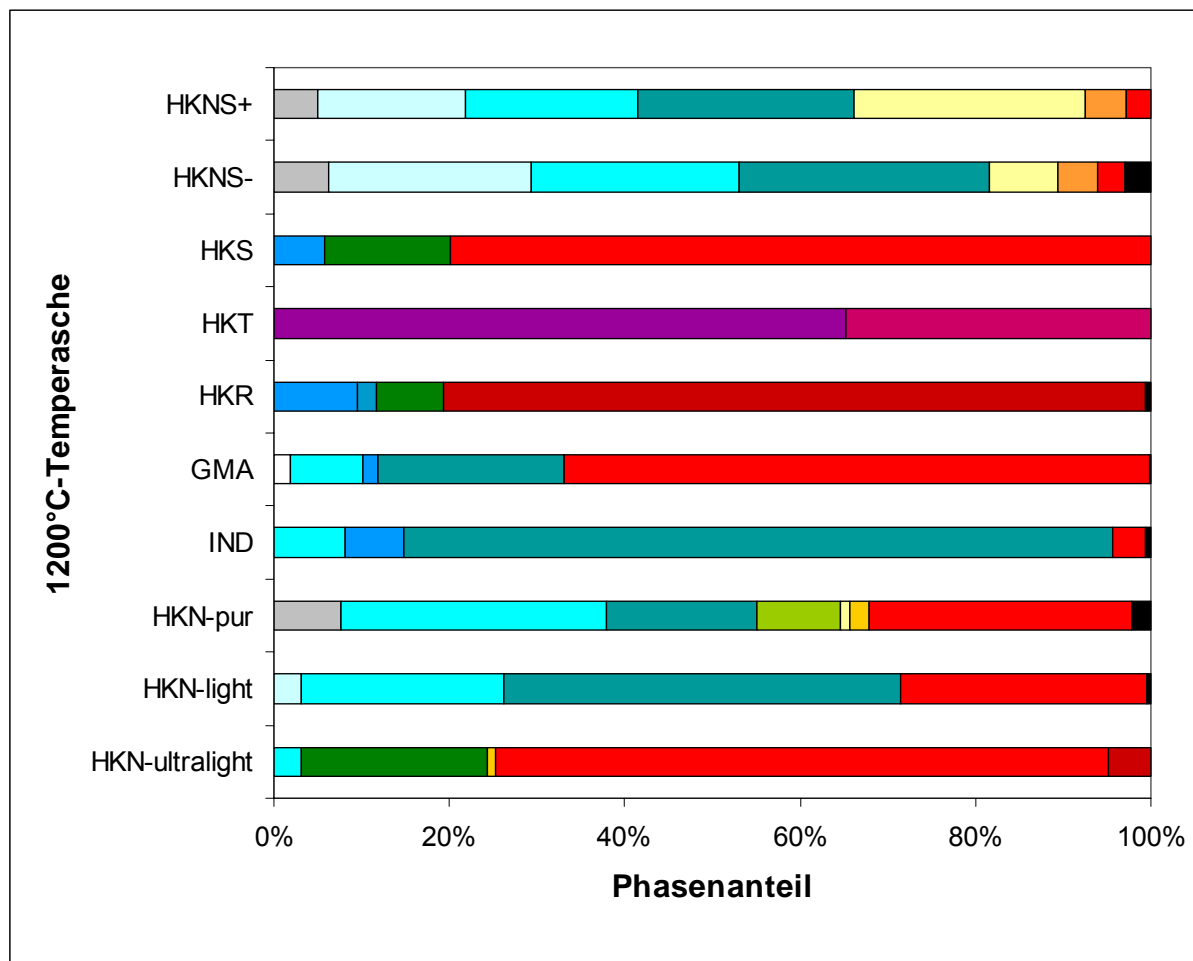


Abbildung 4.3: Kristalliner Phasenbestand und Amorphanteil der 1300°C-Fallrohraschen



Dolomit (CaMg(CO ₃) ₂)	Magnesiumferrit (MgFe ₂ O ₄)	Natriumsulfat (Na ₂ SO ₄)
Quarz (SiO ₂)	Brownmillerit (Ca ₂ FeAlO ₅)	Ca-Na-Sulfate
Freikalk (CaO)	Ferrosinell (FeAl ₂ O ₄)	Inselsilikate
Periklas (MgO)	Yeelimit (Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄)	Gruppensilikate
Hämatit / Magnetit	Anhydrit (CaSO ₄)	Kettensilikate
amorph	Gerüstsilikate	

Abbildung 4.4: Kristalliner Phasenbestand und Amorphanteil der 1200°C-Temperaschen

5. Ergebnisse und Diskussion der Schereigenschaften von Aschen

5.1 Schereigenschaften von Reinsubstanzen

Wie die Messungen zeigen, sind die temperaturabhängigen Drehmomentverläufe der Chemikalien Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaSO_4 , CaO und Ca_2SiO_4 sehr gut reproduzierbar (siehe Bsp. CaSO_4 in Abbildung 5.1). Für jede Verbindung wurde daher eine Durchschnittskurve aus jeweils drei Messungen gebildet. Die gemittelten Drehmomentverläufe aller Chemikalien sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Na_2SO_4 zeigt konstante Drehmomentwerte im Bereich von 200 bis 250 °C, welche dann bis ca. 420 - 430 °C kontinuierlich ansteigen. Bei noch höheren Temperaturen kommt es zum Abbruch der Messung durch einen zu hohen Rührwiderstand. Na_2CO_3 zeigt ein konstantes Drehmoment im Bereich von 200 bis 510 °C. Dann kommt es zum abrupten Drehmomentanstieg und Abbruch der Messung durch einen zu hohen Rührwiderstand. CaSO_4 zeigt einen kontinuierlichen Anstieg des Drehmoments bis ca. 700 °C. Ab 700 °C ist ein ebenso kontinuierlicher Drehmomentabfall bis zum Ende der Messung zu erkennen. CaO und Ca_2SiO_4 zeigen über den gesamten Temperaturbereich relativ konstante Drehmomentwerte.

Teilweise ist eine Korrelation des Drehmomentverlaufs der Chemikalien mit Zersetzungsreaktionen und Phasenumwandlungen möglich. So stimmt im Fall von Na_2SO_4 die Temperatur des Drehmomentanstiegs bei ca. 250 °C mit der Umwandlungstemperatur von der rhombischen in die hexagonale Form (ca. 235 bis 253 °C [70]) überein. Besonders auffällig ist jedoch, dass nur bei den natriumhaltigen Phasen Na_2SO_4 und Na_2CO_3 deutlich unterhalb der jeweiligen Schmelztemperatur ein sehr starker Anstieg des Drehmoments erfolgt. Der Drehmomentanstieg kann auf Versinterungs- und Verklebungsprozesse einzelner Partikel im Gemenge zurückgeführt werden. Na_2SO_4 und Na_2CO_3 sind somit aufgrund ihrer Schereigenschaften als verschmutzungskritische Bestandteile von Braunkohleaschen einzustufen. Im totalen Gegensatz dazu stehen die Drehmomentverläufe von CaO und Ca_2SiO_4 . Diese Reinsubstanzen sind als verschmutzungskritisch einzuschätzen. Über die Verschmutzungsneigung von CaSO_4 ist zunächst keine Aussage möglich. Sie soll jedoch durch die folgenden Versuche an synthetischen Zwei- und Dreistoffgemischen (siehe Kapitel 5.2 und 5.3) evaluiert werden.

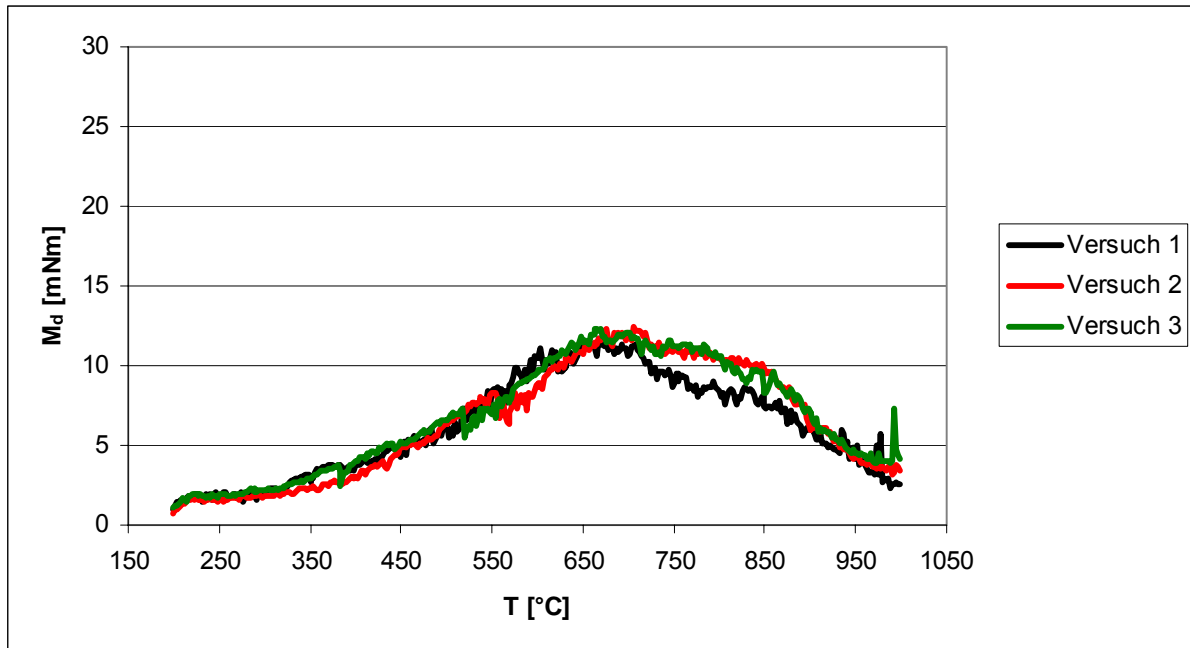


Abbildung 5.1: Drehmomentverläufe von CaSO_4

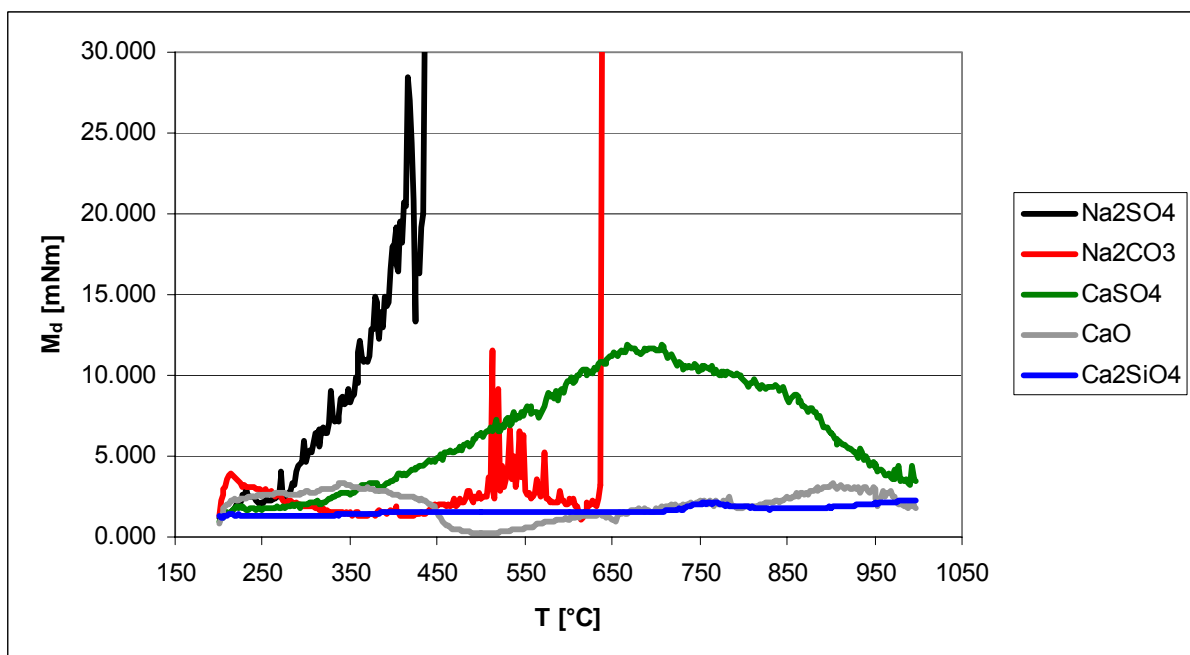


Abbildung 5.2: Drehmomentverläufe von Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaSO_4 , CaO und Ca_2SiO_4

5.2 Schereigenschaften von synthetischen Zweistoffgemischen

Die Messungen im Zweistoffsystem Na_2SO_4 - CaSO_4 zeigen, dass sich die temperaturabhängigen Drehmomentverläufe der Mischungen mit 20, 40 und 60 mol% CaSO_4 ähneln (Abbildung 5.3). Das Drehmoment ist zunächst konstant niedrig und steigt dann

plötzlich steil an, bis es zum Abbruch der Messung durch einen zu hohen Rührwiderstand kommt. Die Temperatur, bei der der plötzliche Drehmomentanstieg erfolgt, wird als Drehmomentanstiegstemperatur T_{MdA} bezeichnet. Sie spiegelt das Einsetzen von Verklebungs- und Versinterungsprozessen in den Mischungen wider. In Tabelle 5.1 sind die verschiedenen Drehmomentanstiegstemperaturen dargestellt. Es fällt sofort auf, dass T_{MdA} mit steigendem CaSO_4 -Anteil in den Mischungen zunimmt.

Die Mischung mit 80 mol% CaSO_4 zeigt einen sofortigen kontinuierlichen Anstieg des Drehmoments von 200 bis ca. 460 °C. Darauf folgt eine ebenso kontinuierliche Drehmomentabnahme bis zum Versuchsende. Für diese Mischung lässt sich keine Drehmomentanstiegstemperatur ermitteln. Die Kurve ähnelt in ihrem Verlauf der von reinem CaSO_4 (siehe Kapitel 5.1). Es ist anzunehmen, dass die durch das Na_2SO_4 hervorgerufenen Trends vom CaSO_4 -Anteil in der Mischung überlagert werden.

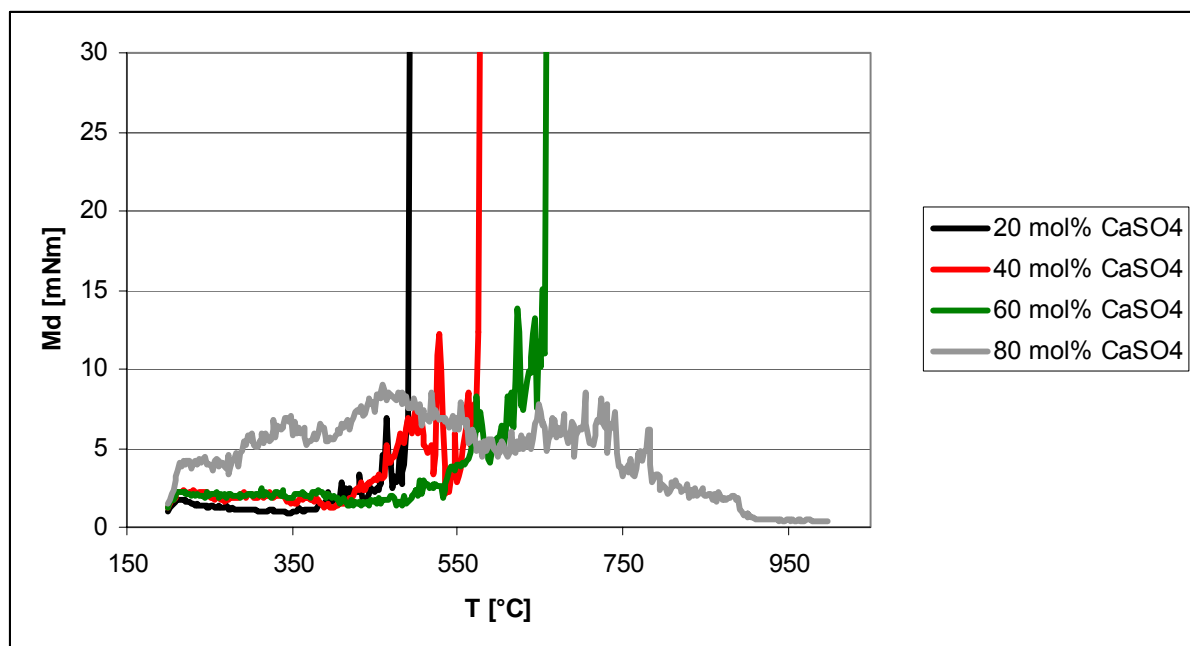


Abbildung 5.3: Drehmomentverläufe des Zweistoffsystems Na_2SO_4 - CaSO_4

Im Zweistoffsystem Na_2SO_4 - CaO sind sich die Drehmomentverläufe aller Mischungen ähnlich (Abbildung 5.4). Das Drehmoment ist zunächst konstant niedrig und steigt dann plötzlich steil an, bis es zum Abbruch der Messung durch einen zu hohen Rührwiderstand kommt. Die unterschiedlichen Drehmomentanstiegstemperaturen sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Es fällt auf, dass T_{MdA} mit steigendem CaO -Anteil in den Mischungen zunimmt.

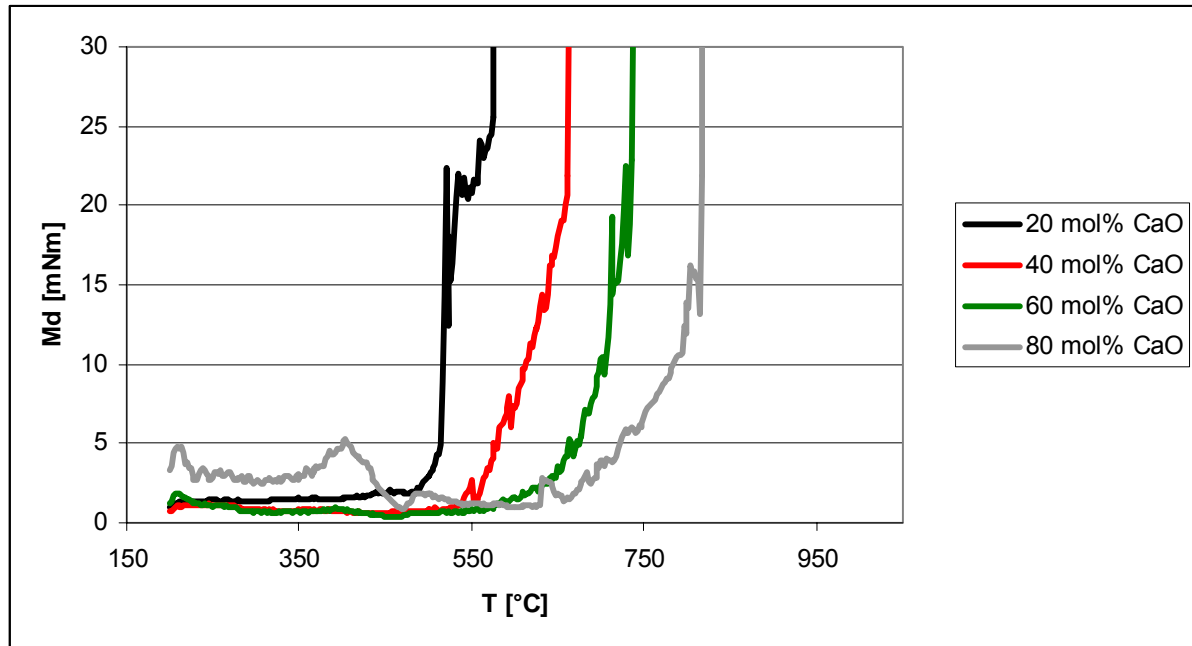


Abbildung 5.4: Drehmomentverläufe des Zweistoffsystems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}$

Im Zweistoffsystem NaOH-CaSO_4 zeigt die Mischung mit 20 mol% CaSO_4 zunächst eine Drehmomentabnahme. Im Bereich von 230 bis 260 °C bleiben die Drehmomentwerte konstant und steigen dann abrupt an (siehe Abbildung 5.5). Es kommt zum Abbruch der Messung durch einen zu hohen Rührwiderstand. Der Drehmomentverlauf der Mischung mit 40 mol% CaSO_4 ist relativ konstant, bis es zum Abbruch der Messung durch einen zu hohen Rührwiderstand bei 400 °C kommt, welcher mit T_{MdA} gleichgesetzt werden kann. Das Drehmoment der Mischung mit 60 mol% CaSO_4 ist zunächst niedrig und steigt dann plötzlich steil an, bis es zum Abbruch der Messung durch einen zu hohen Rührwiderstand kommt. Die entsprechenden Drehmomentanstiegstemperaturen sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Es fällt auf, dass T_{MdA} mit steigendem CaSO_4 -Anteil in den Mischungen zunimmt. Der Drehmomentverlauf der Mischung mit 80 mol% CaSO_4 zeigt einen sofortigen kontinuierlichen Anstieg bis ca. 520 °C. Darauf folgt eine Drehmomentabnahme bis 840 °C, die von vereinzelt starken Drehmomentzunahmen unterbrochen wird. Bei 840 °C endet der Versuch durch einen zu hohen Rührwiderstand. Es lässt sich keine Drehmomentanstiegstemperatur ermitteln. Die Kurve ähnelt in ihrem Verlauf der von reinem CaSO_4 (siehe Kapitel 5.1). Es ist anzunehmen, dass die durch das NaOH hervorgerufenen Trends zunächst vom CaSO_4 -Anteil überlagert werden. Bei höheren Temperaturen setzen sich dann die Schereigenschaften von NaOH durch.

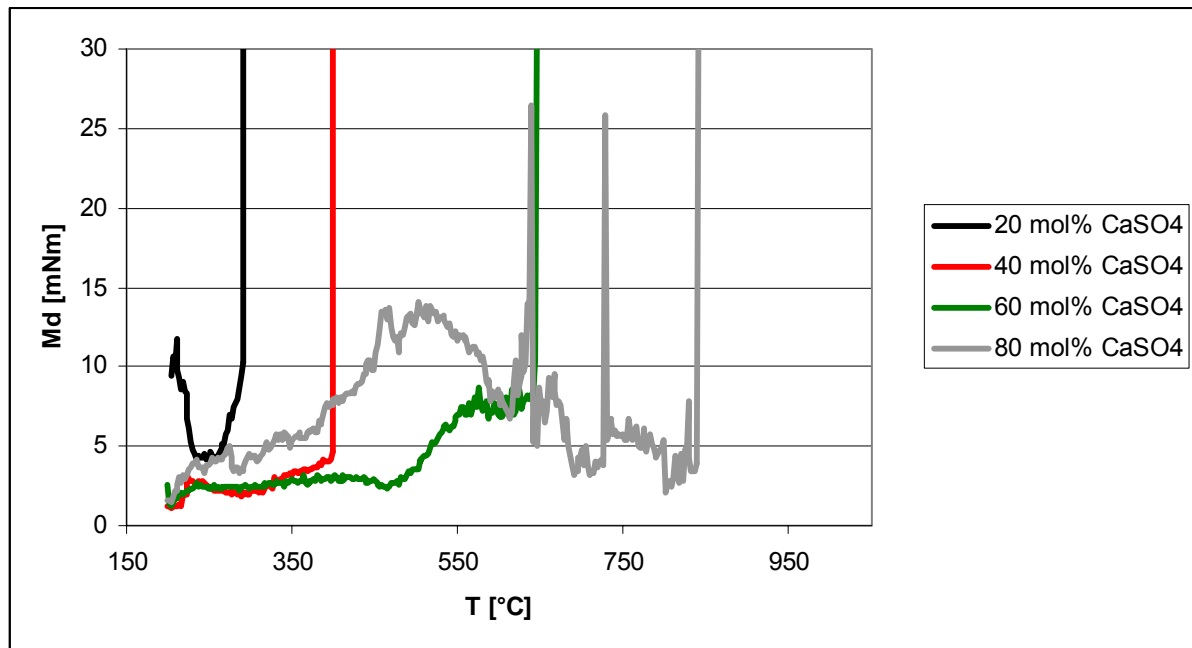


Abbildung 5.5: Drehmomentverläufe des Zweistoffsystems NaOH-CaSO₄

Tabelle 5.1: Drehmomentanstiegstemperatur $T_{M_{dA}}$ der Zweistoffgemische

	$T_{M_{dA}}$ 20 mol% Ca-Phase [°C]	$T_{M_{dA}}$ 40 mol% Ca-Phase [°C]	$T_{M_{dA}}$ 60 mol% Ca-Phase [°C]	$T_{M_{dA}}$ 80 mol% Ca-Phase [°C]
Na ₂ SO ₄ -CaSO ₄	350	400	490	n.b.
Na ₂ SO ₄ -CaO	490	530	570	630
NaOH-CaSO ₄	260	400	480	n.b.
NaOH-CaO	200	200	200	220

n.b. = nicht bestimmbar

Im Zweistoffsystem NaOH-CaO zeigen die Mischungen mit 20, 40 und 60 mol% CaO einen sofortigen Anstieg des Drehmoments und Abbruch der Messung durch zu hohe Rührwiderstände (Abbildung 5.6). Die Drehmomentanstiegstemperaturen aller 3 Mischungen entsprechen somit 200 °C. Auch die Mischung mit 80 mol% CaO zeigt ab 220 °C einen Anstieg des Drehmoments. Der Abbruch der Messung ist bei 340 °C.

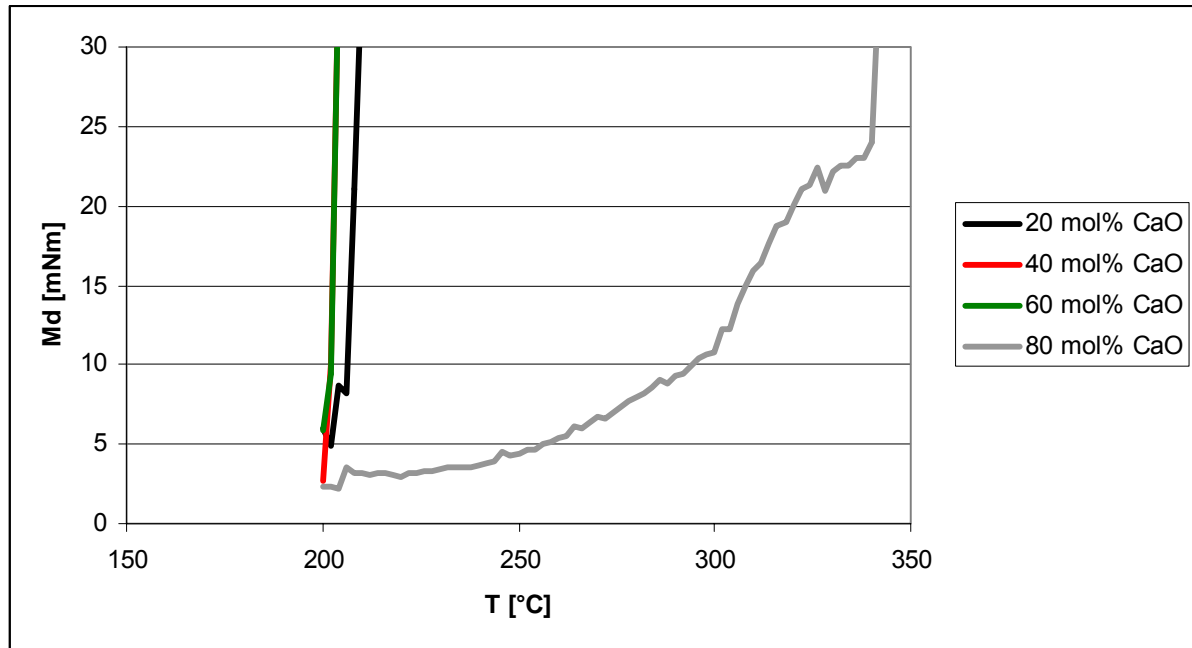


Abbildung 5.6: Drehmomentverläufe des Zweistoffsystems NaOH-CaO

In Abbildung 5.7 sind die Drehmomentanstiegstemperaturen $T_{M_{dA}}$ aller Messungen in Zweistoffgemischen dargestellt. Vergleicht man diese miteinander, so kommt man zu folgenden Aussagen:

1. Für alle Mischungen mit 20, 40 und 60 mol% der Ca-haltigen Phase können Drehmomentanstiegstemperaturen < 650 °C ermittelt werden. Gleiches gilt für die Mischungen mit 80 mol% CaO. Teilweise liegt $T_{M_{dA}}$ deutlich unterhalb der Schmelztemperatur der entsprechenden Reinsubstanz bzw. der eutektischen Temperatur im jeweiligen Zweistoffsystem. Die Mischungen sind aufgrund ihrer Schereigenschaften als verschmutzungskritisch einzustufen.
2. Je mehr natriumhaltige Phase in der jeweiligen Mischung enthalten ist, desto niedriger ist die Drehmomentanstiegstemperatur, d.h. Na₂SO₄ und NaOH begünstigen maßgeblich die Versinterungs- und Verklebungsprozesse im Gemenge und verschieben deren Beginn zu niedrigeren Temperaturen hin.
3. Die Drehmomentanstiegstemperaturen in Mischungen mit NaOH sind niedriger als in denen mit Na₂SO₄. Die niedrigsten $T_{M_{dA}}$ treten im System NaOH-CaO auf. Aber auch im System NaOH-CaSO₄ hat NaOH einen starken Einfluss auf die Schereigenschaften der Mischung (siehe 80 mol% CaO). NaOH ist daher als verschmutzungskritischste, hoch reaktive Komponente in Braunkohleaschen einzustufen.

4. NaOH erniedrigt T_{MdA} in Mischungen mit CaO sehr viel stärker als in Mischungen mit CaSO_4 . Das kann damit erklärt werden, dass während der Messung in den Mischungen mit NaOH und CaSO_4 folgende Reaktion abläuft:



Hochreaktives NaOH wird in weniger reaktives Na_2SO_4 umgewandelt, was sich im Drehmomentverlauf widerspiegelt.

5. In den Mischungen mit 80 mol% CaSO_4 kann keine T_{MdA} ermittelt werden, da bereits ab 200 °C ein kontinuierlicher Anstieg des Drehmoments erfolgt. Die Schereigenschaften des CaSO_4 überlagern die der jeweiligen Natriumverbindung. Dadurch wird deutlich, dass ein abrupter Drehmomentanstieg hauptsächlich durch Reaktionen der Natriumverbindungen in den Mischungen verursacht wird und CaSO_4 allein somit zunächst als verschmutzungsunkritisch einzustufen ist.

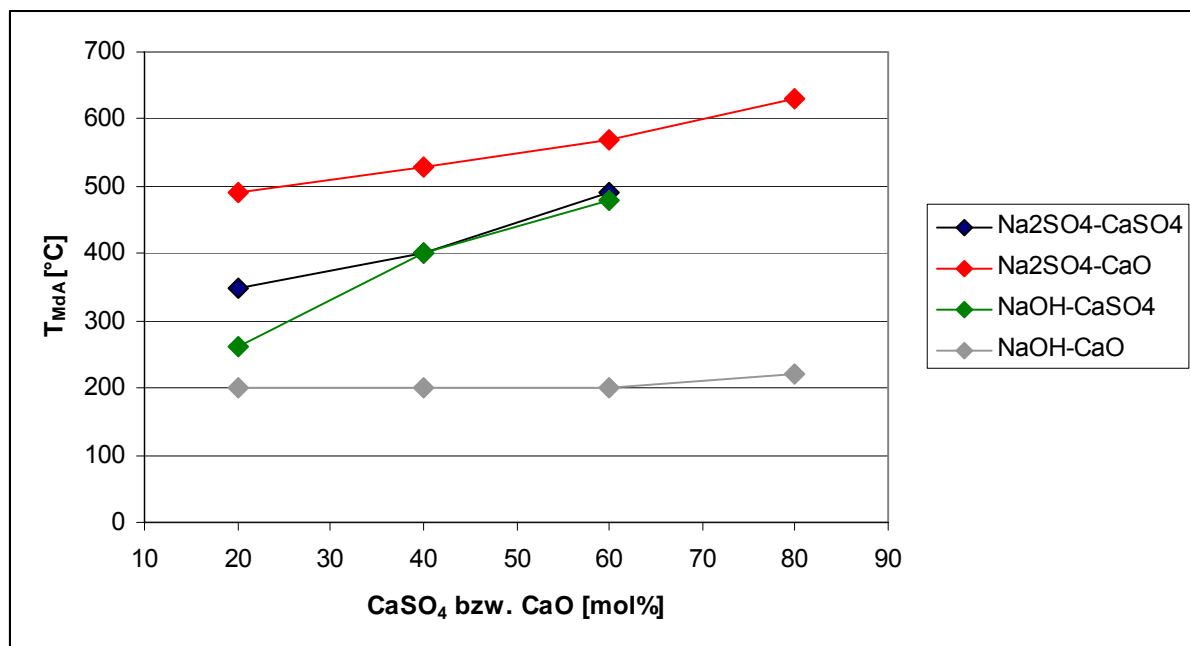


Abbildung 5.7: Drehmomentanstiegstemperaturen T_{MdA} der Zweistoffgemische

5.3 Schereigenschaften von synthetischen Dreistoffgemischen

Die Messungen der Dreistoffsystemen Na_2SO_4 - CaSO_4 - Ca_2SiO_4 , Na_2SO_4 - CaO - Ca_2SiO_4 , NaOH - CaSO_4 - Ca_2SiO_4 und NaOH - CaO - Ca_2SiO_4 ergeben ähnliche Drehmomentverläufe wie die der Messungen der entsprechenden Zweistoffsystemen (siehe Kapitel 5.2 und Abbildung A.11 bis A.14 im Anhang). Die ermittelten Drehmomentanstiegstemperaturen sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Drehmomentanstiegstemperatur T_{MdA} der Dreistoffgemische

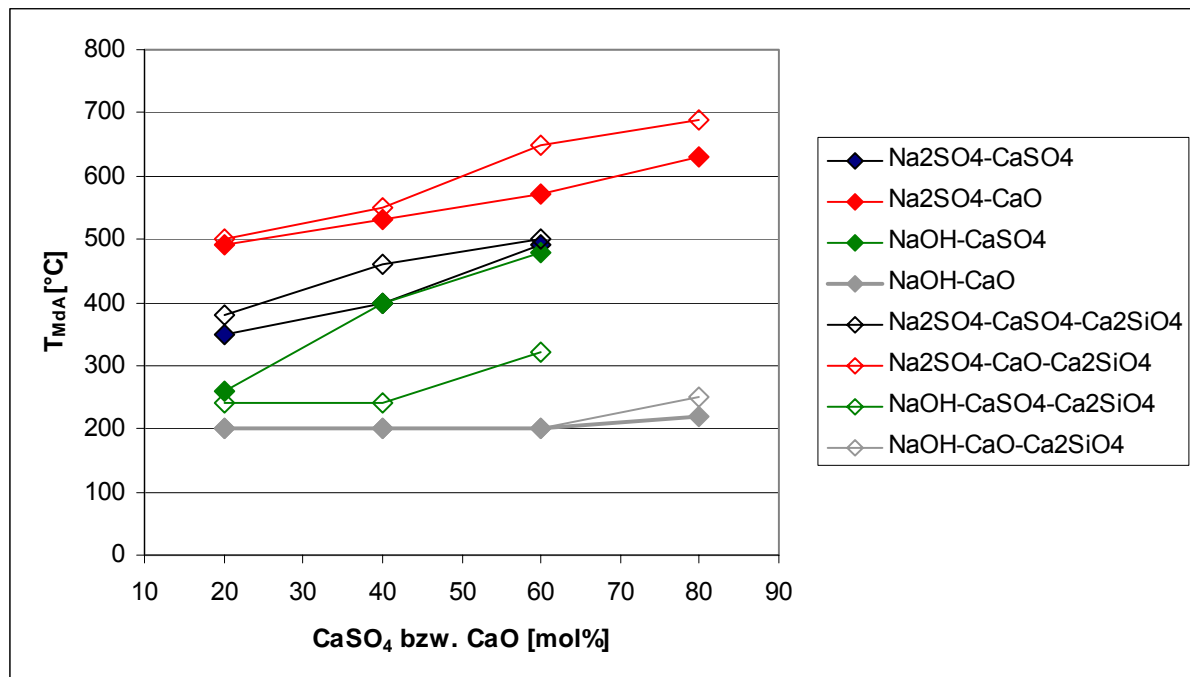
	T_{MdA} 20 mol%	T_{MdA} 40 mol%	T_{MdA} 60 mol%	T_{MdA} 80 mol%
	Ca-Phase [°C]	Ca-Phase [°C]	Ca-Phase [°C]	Ca-Phase [°C]
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4^*$	380	460	500	n.b.
$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO}^*$	500	550	650	690
NaOH-CaSO_4^*	240	240	320	n.b.
NaOH-CaO^*	200	200	200	250

* = enthält 20 Gew.-% Ca_2SiO_4

n.b. = nicht bestimmbar

Vergleicht man die Messungen der Zweistoff und Dreistoffsystemen miteinander (siehe Abbildung 5.8) kommt man zu folgenden Aussagen:

1. Bei Mischungen mit Na_2SO_4 kommt es zu einer Erhöhung der Drehmomentanstiegstemperatur durch die Zugabe von Kalziumsilikat. Das Silikat hat einen reinen „Fülleffekt“ und wirkt der Versinterung entgegen.
2. Bei Mischungen mit NaOH bleibt die Drehmomentanstiegstemperatur trotz Zugabe von Kalziumsilikat gleich oder wird erniedrigt. Das zeigt nochmals die hochreaktive verklebende Wirkung des NaOH.

**Abbildung 5.8:** Drehmomentanstiegstemperaturen T_{MdA} der Zwei- und Dreistoffgemische

5.4 Schereigenschaften von 450°C-Laboraschen

Die Messungen an den 450°C-Laboraschen zeigen, dass der temperaturabhängige Drehmomentverlauf für eine Aschequalität von Versuch zu Versuch variiert, jedoch trotz der Schwankungen im Vergleich mit anderen Aschequalitäten signifikant ist (siehe Abbildung 5.9, Beispiel HKNS-).

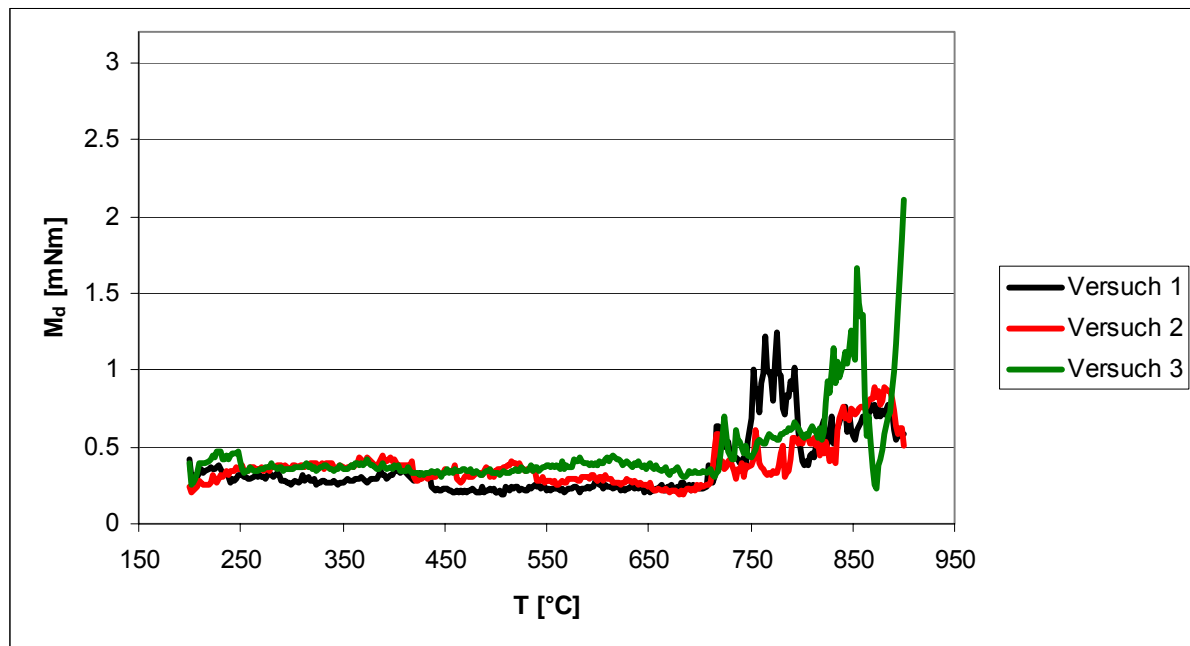


Abbildung 5.9: Drehmomentverläufe der 450°C-Laborasche HKNS-

Um die unterschiedlichen Drehmomentverläufe der Aschen besser zu veranschaulichen, wurde daher pro Aschequalität eine Durchschnittskurve aus jeweils drei Messungen gebildet. In Abbildung 5.10, 5.11 und 5.12 sind die gemittelten Drehmomentverläufe der 450°C-Laboraschen dargestellt.

Bei den Aschen der zur Verschlackung neigenden Kohlequalitäten HKS, HKT und HKR ist keine temperaturabhängige Änderung des Drehmoments M_d im untersuchten Temperaturbereich messbar (siehe Abbildung 5.10). Ebenso verhält es sich mit den Aschen der unkritischen Kohlequalitäten GMA und IND sowie den bezüglich ihres Kesselverhaltens unbekanntenen Aschen von HKN-light und HKN-ultralight (siehe Abbildung 5.11). Die Aschen der zur Verschmutzung neigenden Kohlequalitäten HKNS+, HKNS- und HKN-pur zeigen hingegen Drehmomentverläufe mit zunächst konstant niedrigen Werten, die dann plötzlich stark ansteigen (Abbildung 5.12). HKNS- zeigt bereits ab 704 °C einen Anstieg des Drehmoments, HKNS+ ab 752 °C und HKN-pur ab 756 / 818 °C. Die partiellen „Einbrüche“

der Drehmomentwerte während des Anstiegs sind auf ein zeitweises Freirühren und somit schlechten Kontakt zwischen Rührkörper und Probenmaterial zurückzuführen.

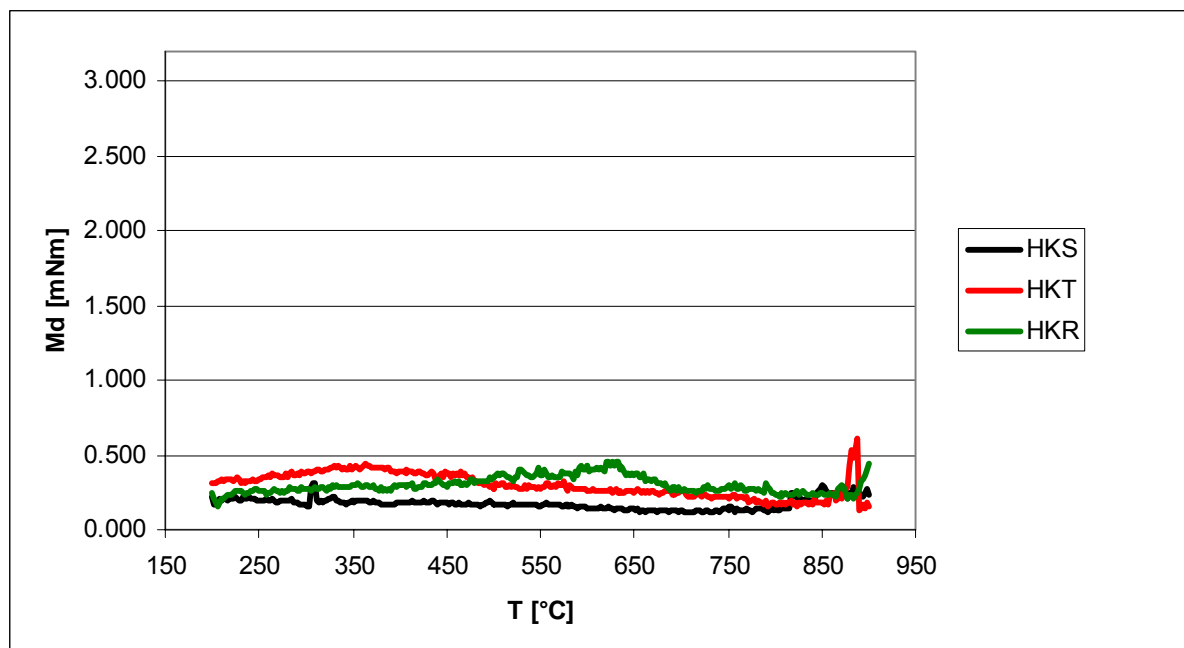


Abbildung 5.10: Drehmomentverläufe der 450°C-Laboraschen der zur Verschlackung neigenden Kohlequalitäten HKS, HKT und HKR

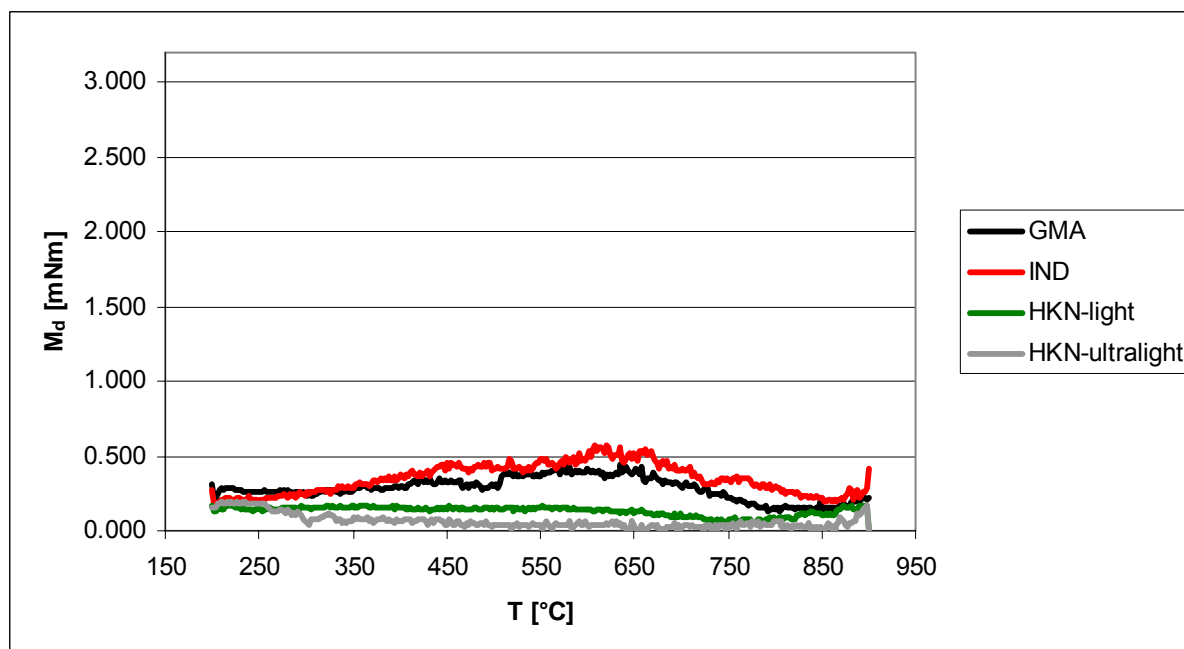


Abbildung 5.11: Drehmomentverläufe der 450°C-Laboraschen der unkritischen oder hinsichtlich ihres Kesselverhaltens unbekanntenen Kohlequalitäten GMA, IND, HKN-light und HKN-ultralight

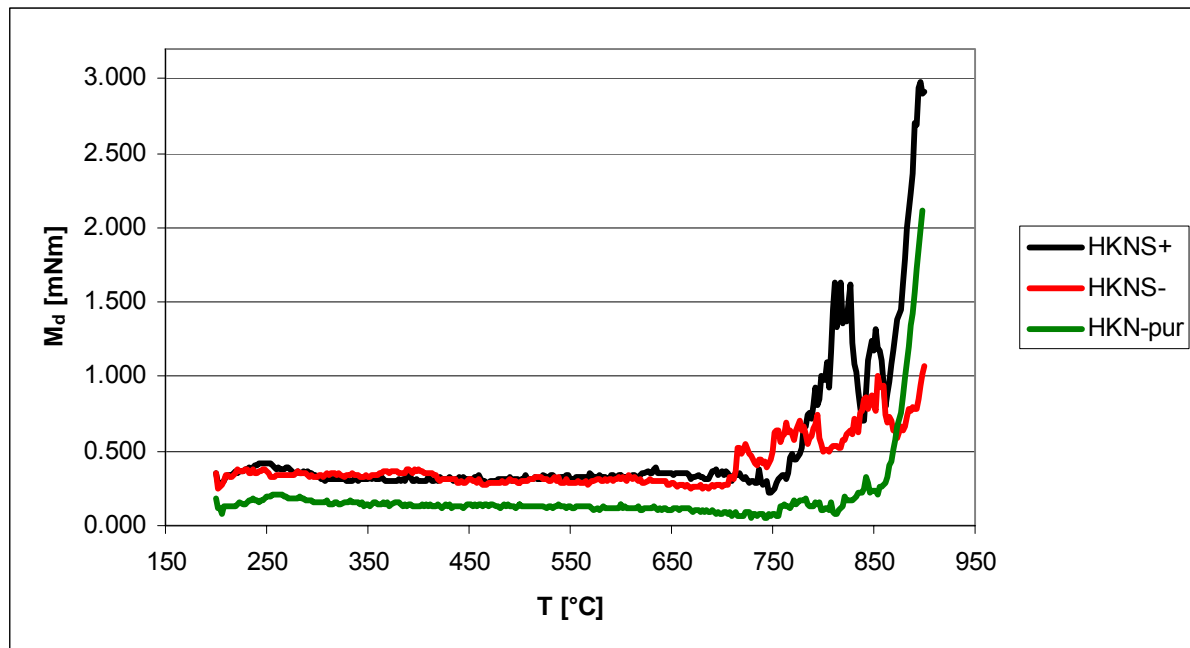


Abbildung 5.12: Drehmomentverläufe der 450°C-Laboraschen der zur Verschmutzung neigenden Kohlequalitäten HKNS+, HKNS- und HKN-pur

Der Anstieg des Drehmoments kann mit dem Einsetzen von Versinterungs- und Verklebungsprozessen in den Aschen korreliert werden. Da er nur bei den Aschen der zur Verschmutzung neigenden Kohlen beobachtet wird, kann die Bestimmung der Schereigenschaften von 450°C-Laboraschen als geeignete Methode zur Abschätzung des Verschmutzungspotentials von Braunkohlen angesehen werden.

Vergleicht man die Drehmomentverläufe der bis auf ihren Natriumgehalt identischen Aschen HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight miteinander, so zeigt sich, dass nur HKN-pur, also die natriumreichste Asche, einen Drehmomentanstieg aufweist. Dadurch wird deutlich, dass Natrium eine entscheidende Rolle bei Agglomerationsprozessen in Braunkohleaschen spielt.

Wie bereits die temperaturabhängigen Drehmomentverläufe von synthetischen Zwei- und Dreistoffgemischen zeigen (Kapitel 5.2 und 5.3), sind für die Schereigenschaften von Aschen sowohl die Menge als auch die Bindungsform des Natriums entscheidend. Natrium kann in den Aschen silikatisch (z.B. als Nephelin NaAlSiO_4) oder sulfatisch (z.B. als Natriumsulfat Na_2SO_4) gebunden sein. Im Temperaturbereich von 200 bis 900 °C (= Messbereich) wird für die untersuchten Braunkohleaschen davon ausgegangen, dass in Silikaten gebundenes Natrium inert ist. Die Bildung silikatischer Schmelzen, die zum Verkleben und Versintern der Aschepartikel führen könnte, ist unwahrscheinlich, da die Schmelztemperaturen der Silikate weit oberhalb von 900 °C liegen. Sulfatisch gebundenes Natrium wird hingegen als reaktiv

angesehen, d.h. es kann die Hafteigenschaften der Aschepartikel durch Schmelzbildung begünstigen. Allein die Schmelztemperatur von Natriumsulfat liegt mit 884 °C im relevanten Temperaturbereich. Schmelztemperaturniedrigungen durch Bildung eutektischer Systeme mit anderen Aschekomponenten sind ebenfalls möglich.

Umfangreiche Forschungen auf dem Gebiet der Alkalifreisetzung und -einbindung haben gezeigt, dass Natrium rein thermodynamisch eine höhere Affinität zu Silizium als zu Schwefel hat, d.h., Natrium wird bevorzugt in silikatischer (inert) Form gebunden. Ebenso verhält es sich mit den Erdalkalien Kalzium und Magnesium. Die Affinität der Erdalkalien zu Silizium ist jedoch höher als die der Alkalien, sodass Natrium durch Kalzium und Magnesium aus den Silikaten verdrängt werden kann und dann in reaktiver Form vorliegt [72, 79, 106, 108].

Um den Anteil von reaktivem und inertem Natrium in den Aschen abzuschätzen, wurden Na/Si-Molverhältnisse und Mg+Ca/Si-Molverhältnisse für alle 450°C-Laboraschen gebildet (Tabelle 5.3). Bei einem Na/Si-Verhältnis > 1 reicht das Silizium rein stöchiometrisch nicht aus, um das gesamte Natrium in silikatischer Form zu binden. Daher muss auf jeden Fall ein Teil des Natriums in reaktiver Form in den Aschen vorliegen. Ein Mg+Ca/Si-Verhältnis > 1 kann das Auftreten von reaktivem Natrium durch Verdrängung aus den Silikaten zusätzlich begünstigen.

HKNS- hat mit 26,98 das höchste Na/Si-Verhältnis, gefolgt von HKNS+ mit einem Na/Si-Verhältnis von 11,44 und HKN-pur mit einem Na/Si-Verhältnis von 2,51. Alle drei Aschen zeigen zusätzlich sehr hohe Ca+Mg/Si-Verhältnisse. HKN-light zeigt ein Na/Si-Verhältnis von 1,32. Die Na/Si-Verhältnisse aller anderen Aschen liegen bei Werten < 1 .

Die Na/Si-Verhältnisse und Drehmomentverläufe der Aschen lassen sich direkt miteinander korrelieren. Ab einem Na/Si-Verhältnis > 2 ist ein Drehmomentanstieg in den Aschen messbar und es gilt: Je höher das Na/Si-Verhältnis ist, desto niedriger ist die Drehmomentanstiegstemperatur T_{MDA} (siehe HKNS-, HKNS+, HKN-pur). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass je höher der Anteil an reaktivem, nicht silikatisch gebundenem Natrium in der Asche ist, desto höher ist das Verschmutzungs bzw. Versinterungspotential. Das wiederum untermauert auch die Schereigenschaften der synthetischen Zwei- und Dreistoffgemische (Kapitel 5.2 und 5.3). Der direkte Einfluss von Natrium auf die Schereigenschaften von Aschen kann somit belegt werden.

Tabelle 5.3: Molverhältnisse der 450°C-Laboraschen

450°C-Laborasche	Na/Si	Ca+Mg/Si
HKNS+	11,44	51,28
HKNS-	26,98	104,69
HKS	0,85	2,21
HKT	0,10	0,46
HKR	0,21	1,48
GMA	0,01	1,04
IND	0,21	25,53
HKN-pur	2,51	12,59
HKN-light	1,32	8,58
HKN-ultralight	0,93	9,10

5.5 Schereigenschaften von 815°C-Temperaschen

Für die 815°C-Temperaschen wurden pro Aschequalität Durchschnittskurven aus jeweils drei Messungen gebildet. Es zeigt sich, dass bei keiner der 815°C-Temperaschen ein deutlicher über den allgemeinen Schwankungsbereich von M_d hinausgehender Drehmomentanstieg zu beobachten ist. Erwähnenswert ist jedoch, dass die Aschen der Kohlequalitäten HKNS+, HKNS- und HKN-pur einen Trend zum Drehmomentanstieg aufweisen (Abbildung 5.13), was wiederum in Übereinstimmung mit den Messungen der 450°C-Laboraschen steht (siehe Kapitel 5.4). Die 815°C-Temperasche von HKNS+ zeigt diesen Trend bei 742 °C (450°C-Laborasche bei 752 °C), die von HKNS- bei 622 °C (450°C-Laborasche bei 704 °C) und die von HKN-pur bei 695 °C (450°C-Laborasche bei 756 / 818 °C).

Die abgeschwächte Form des Drehmomentanstiegs und die im Vergleich zu den 450°C-Laboraschen verschobene Reihenfolge der Drehmomentanstiegstemperaturen von HKNS+, HKNS- und HKN-pur zeigen, dass das Ausgangsmaterial (815°C-Temperasche) bereits vor der Messung weitestgehend durchreagiert ist. Schon bei der Herstellung der 815°C-Temperaschen müssen Reaktionen ablaufen bzw. abgeschlossen sein, die das Verkleben und Versintern der Aschen begünstigen.

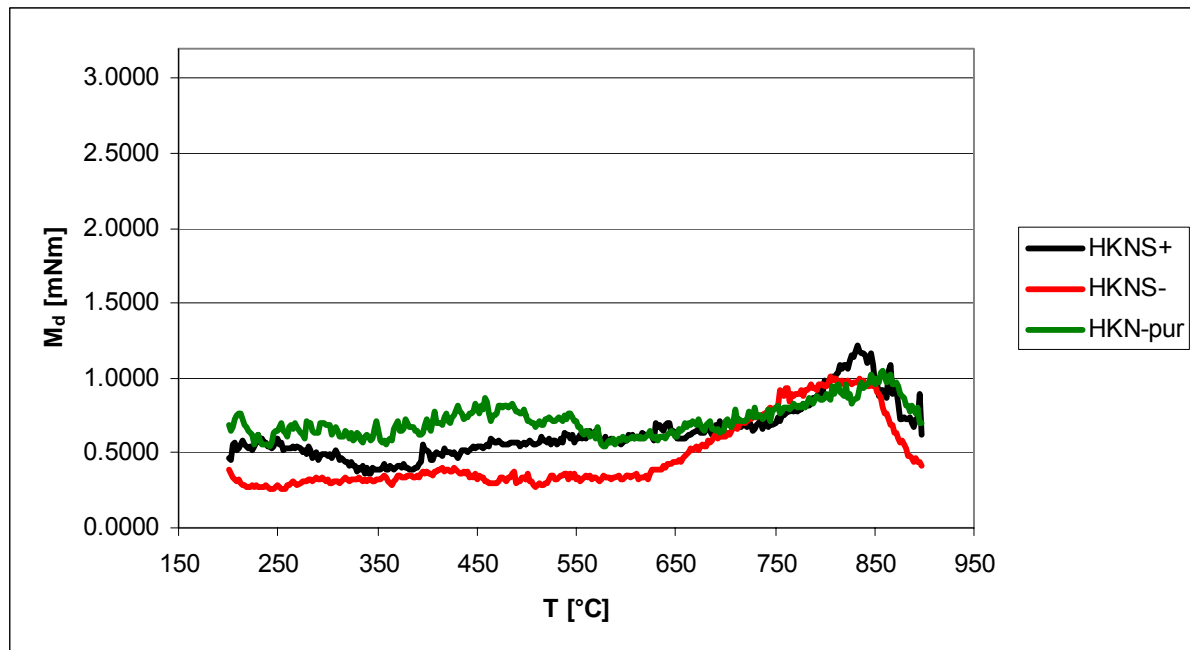


Abbildung 5.13: Drehmomentverläufe der 815°C-Laboraschen der zur Verschmutzung neigenden Kohlequalitäten HKNS+, HKNS- und HKN-pur

Durch einen Vergleich der chemischen Zusammensetzung und des Phasenbestandes der 450°C- und 815°C-Laboraschen (gleiche Zusammensetzung wie 815°C-Temperaschen) von HKNS+, HKNS- und HKN-pur lässt sich klären, welche verschmutzungsrelevanten Aschereaktionen in Frage kommen. Ebenso geben die DTA/TG-Messungen an 450°C-Laboraschen Aufschluss über ablaufende Reaktionen (siehe Kapitel 4.1 und 4.2).

Die chemische Analyse zeigt, dass im Vergleich zu den 450°C-Aschen keine Abnahme des Natriumgehaltes in den 815°C-Aschen stattfindet. Auch das für den Anteil des reaktiven Natriums repräsentative Na/Si-Molverhältnis ändert sich in den 815°C-Aschen kaum. Somit ist eine Änderung der Drehmomentverläufe aufgrund von Natriumverlust von vornherein ausgeschlossen.

Ein Vergleich des Phasenbestandes der 450°C- und 815°C-Aschen zeigt, dass es mit steigender Temperatur zur Zersetzung bzw. Abnahme des Kalzit-, Quarz-, Hydroxyllestadit- und Amorphanteils kommt. Dafür bilden sich Freikalk, Brownmillerit, Yeelimit, Natriumsulfat, Glauberit und Inselsilikate.

Die DTA/TG zeigt, dass in der Asche von HKNS+ endotherme Reaktionen bei 610 und 726 °C ablaufen. In der Asche von HKNS- finden endotherme Reaktionen bei 743 °C und in der Asche von HKN-pur bei 637 und 751 °C statt. Auffällig ist auch der Gewichtsverlust der Aschen im Temperaturbereich von ca. 500 bis 770 °C um bis zu 18 %.

Folgende Annahmen zu Aschereaktionen können gemacht werden:

Das in den 450°C-Laboraschen enthaltene CaCO_3 zerfällt aufgrund von thermodynamischem Ungleichgewicht bereits bei Temperaturen unterhalb von 815 °C zu CaO und CO_2 . Das gasförmige CO_2 entweicht und CaO bleibt zurück. Geht man davon aus, dass Na in hochreaktiver Form (z.B. amorph) in den 450°C-Laboraschen vorliegt, so könnten während der Drehmomentmessungen ähnliche Reaktionen wie im Zweistoffsystem CaO-NaOH (Kapitel 5.2) ablaufen. Die Natriumphase fungiert als „Kleber“, Aschepartikel agglomerieren und ein Drehmomentanstieg wird sichtbar.

Das Auftreten eines abgeschwächten Drehmomentanstiegs bei den 815°C-Temperaschen lässt sich folglich dadurch erklären, dass das Natrium hier bereits in sulfatisch gebundener und somit weniger reaktiver Form vorliegt. Zudem kommen Silikate in den Temperaschen vor, die, wie schon die Messungen an synthetischen Dreistoffgemischen gezeigt haben (Kapitel 5.3), die Funktion eines inerten Füllstoffes einnehmen und im Fall von sulfatisch gebundenem Natrium der Versinterung entgegenwirken.

6. Impedanzspektroskopie an 450°C-Laboraschen / Universität Bonn

Die Impedanzspektroskopie ist eine geeignete Methode um das Sinter- und Schmelzbildungsverhalten von Feststoffen zu charakterisieren. Beweglichkeit und Transportmechanismen von Molekülen, Ionen und Elektronen können durch die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften des Materials im Frequenzbereich von einigen mHz bis zu einigen MHz untersucht werden [67]. Das zu untersuchende Material wird dazu zwischen zwei Elektroden platziert, an die eine sinusförmige Wechselspannung (U) angelegt wird. Dadurch wird ein sinusförmiger Wechselstrom (I) in der Probe erzeugt. Aus Wechselstrom und Wechselspannung ergibt sich ein Wechselstromwiderstand, der der Impedanz Z entspricht. Während U und I bei Leitern (z.B. Metallen) in Phase sind, also rein reelle Größen darstellen, treten bei der thermisch induzierten Halbleitung (z.B. bei Aschen) Phasenverschiebungen zwischen ihnen auf. Ladungsträger und Probenmatrix gehen Wechselwirkungen miteinander ein und ändern somit das dielektrische Verhalten.

Dipole und polare Moleküle in der Probe versuchen sich gemäß des anliegenden elektrischen Feldes auszurichten, was im starren Kristallsystem eines Feststoffs nur sehr begrenzt, z.B. durch Fehlstellen, oder gar nicht möglich ist. Treten hingegen Erweichungen und Teilschmelzen in der Probe auf, so sind die Ladungsträger aufgrund ihrer erhöhten Beweglichkeit polarisierbar. Die Polarisierbarkeit einer Probe, welche auch als Kapazität (C) bezeichnet wird, kann somit mit dem Auftreten von Gefügeänderungen durch Erweichung, Sinterung und Schmelzbildung korreliert werden. Kapazitive Effekte sind auch messbar, wenn keine Vernetzung zwischen Teilschmelzen in der Probe stattfindet. Tritt jedoch eine Vernetzung von Schmelzen und ein damit einhergehender begünstigter Transport von Ladungsträgern in der Probe auf, so spiegelt sich das in einer sprunghaften Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bzw. Abnahme des elektrischen Widerstandes (R) wider. Besonders wenn beide Elektroden direkt durch Schmelze miteinander verbunden sind, ist mit einer sprunghaften Abnahme des elektrischen Widerstandes (R) bzw. der Impedanz (Z) zu rechnen. Die Bildung und Vernetzung von Schmelzen in Aschen kann somit optimal durch Messung der beiden Größen Leitfähigkeit (bzw. Widerstand R) und Polarisation (bzw. Kapazität C) erfasst werden.

6.1 Experimentelles

An den im IEF-2 hergestellten 450°C-Laboraschen der Kohlequalitäten HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA, IND HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight wurden seitens des Mineralogisch-Petrologischen Instituts der Universität Bonn impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt [74]. Die Ascheproben wurden durch intensives Mörsern homogenisiert und in der Korngrößenverteilung egalisiert. Aus jeweils 0,7 bis 0,9 g der homogenisierten Asche wurden Tabletten mit einem Durchmesser von 10 bis 11 mm und einer Höhe von 1 bis 5 mm gepresst. Ein Verdichtungsdruck von 0,5 GPa reichte aus, um einen mechanisch stabilen Pressling für die elektrischen Messungen zu erhalten.

Die Messungen wurden in einem SiC-Rohröfen mit Graphitelektroden unter Argon-Atmosphäre im Temperaturbereich von 400 bis ca. 1250 °C durchgeführt. Die Temperatur des Ofens wurde durch ein Ni/CrNi-Thermoelement gemessen und mittels Eurothermregler bis auf ± 1 °C konstant geregelt. Die Probentemperatur wurde durch ein zweites Thermoelement, welches sich etwa 0,2 mm unterhalb des Presslings befand, mit einer Genauigkeit von 0,5 % des Anzeigewertes gemessen.

Im Temperaturintervall von 400 bis 1250 °C wurde nach jeder Temperaturerhöhung die Frequenzabhängigkeit des elektrischen Widerstandes mit einem kommerziellen Impedanzmesssystem (HP4192A) im Frequenzbereich von 800 Hz bis 1 MHz gemessen. Die aus komplexen Strom- und Spannungswerten bestehenden Messdaten wurden in Impedanzen (komplexe Wechselstromwiderstände) umgerechnet und anschließend mittels eines Least-Square-Verfahrens an physikalisch sinnvolle Ersatzschaltbilder angepasst. Da dafür eine aus zwei parallel geschalteten RC-Gliedern bestehende Serienschaltung genutzt wurde, konnten aus der Modellierung die Parameter „Widerstand“ (R) und „Kapazität“ (C) des Ersatzschaltbildes bestimmt und interpretiert werden.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Die ermittelten Modellwiderstände und Modellkapazitäten für alle Aschen sind in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 6.1 und 6.3 dargestellt.

Die in Abbildung 6.1 dargestellten Widerstandsänderungen lassen sich grob in zwei hinsichtlich ihres elektrischen Verhaltens unterschiedliche Temperaturbereiche aufteilen. Zum einen gibt es den Niedertemperaturbereich von 500 bis ca. 800 °C, zum anderen den Hochtemperaturbereich oberhalb von 800 °C. Im Niedertemperaturbereich ist eine

überwiegend kontinuierliche Abnahme des Widerstandes zu beobachten, die durch die Temperaturerhöhung und damit generell höhere Beweglichkeit der Ladungsträger verursacht wird. Bemerkenswert ist, dass die 450°C-Laboraschen der verschiedenen Kohlequalitäten bei gleichen Temperaturen teilweise sehr unterschiedliche Widerstandswerte aufweisen. So unterscheiden sich z.B. die Widerstände der Aschen bei ca. 500 °C um mehr als 3 Größenordnungen voneinander. Ursache dafür ist die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Aschen und somit auch die unterschiedliche Beweglichkeit von Ladungsträgern. Es fällt auf, dass natriumreiche Aschen niedrige Widerstände und natriumarme Aschen hohe Widerstände zeigen. Des weiteren ist eine Korrelation zwischen dem Na/Si-Verhältnis der 450°C-Laboraschen (siehe Tabelle 5.3) und dem jeweiligen Widerstand bei 470 bis 550 °C (siehe Tabelle A.3 und A.4 im Anhang) möglich. Aus Abbildung 6.2 ist ersichtlich, dass der Widerstand um so niedriger ist, je höher das Na/Si-Verhältnis der Asche ist.

Im Hochtemperaturbereich, d.h. > 800 °C, sind sprunghafte Änderungen des Widerstandes zu sehen, die die Neubildung stabiler Phasen, Sinterung und Schmelzbildung anzeigen. An signifikanten Widerstandsabnahmen bei hohen Temperaturen ist eine Vernetzung von partiellen Schmelzen in den Aschen zu erkennen. Hier erweicht die Probe.

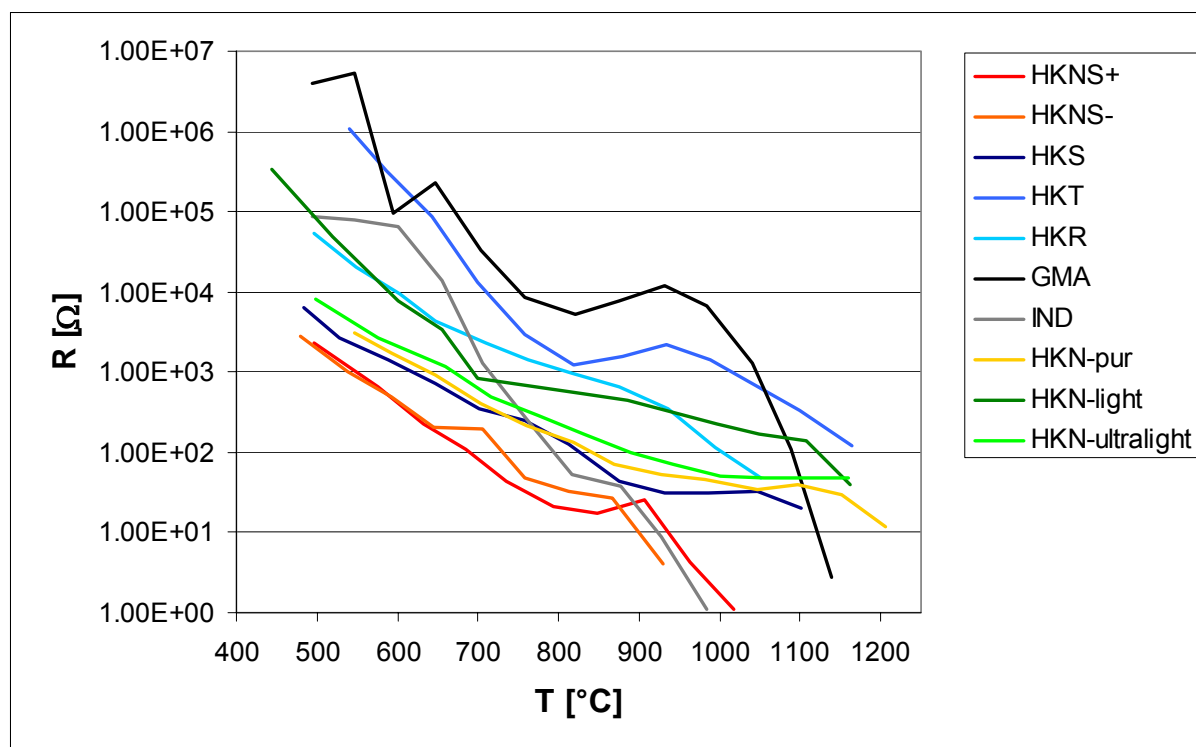


Abbildung 6.1: Widerstands-Temperatur-Abhängigkeit der 450°C-Laboraschen

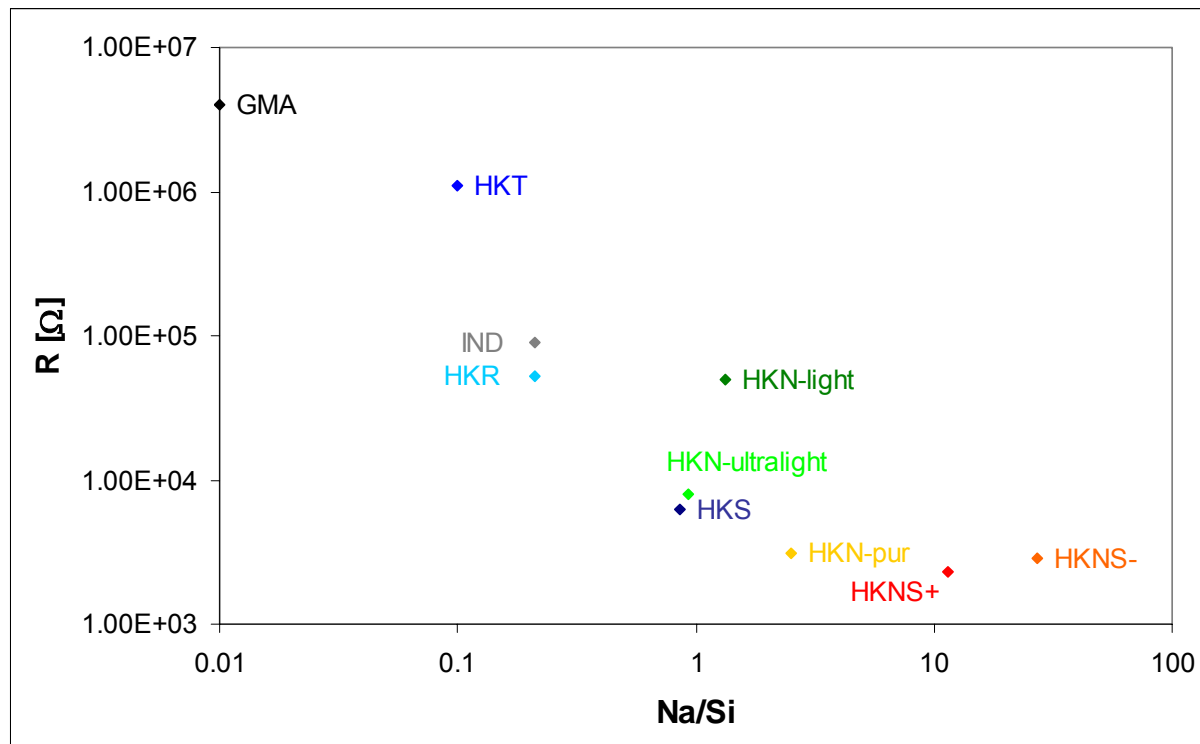


Abbildung 6.2: Abhängigkeit des bei 470 bis 550° C ermittelten Widerstandes (R) vom Na/Si-Verhältnis der 450°C-Laborasche (logarithmische Skalierung)

In Abbildung 6.3 ist die temperaturbedingte Änderung der kapazitiven Eigenschaften dargestellt. Man sieht, dass sich die Kapazitäten der verschiedenen Aschen bei ca. 500 °C teilweise um mehr als 3 Größenordnungen unterscheiden. So zeigen die Aschen der Kohlequalitäten HKT, GMA, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight kleine, für Festkörper ohne Schmelzanteil typische Kapazitätswerte von 10^{-11} Farad (F). In diesen Aschen gibt es bei 500 °C keinen Hinweis auf die Anwesenheit von partiellen Schmelzen. Die Aschen der Kohlequalitäten HKNS+, HKNS-, HKS und HKR zeigen bei ca. 500 °C hingegen Kapazitätswerte von 10^{-8} bis 10^{-7} F. Diese Werte sind charakteristisch für Festkörper, in denen fluide Phasen in Form von dünnen Schmelzfilmen an Korngrenzen und Mikrotröpfchen in Poren auftreten.

Mit zunehmender Temperatur steigt die Kapazität aller Aschen an, wobei die Werte der Aschen von HKNS+, HKNS-, HKS und HKR im Mittel um 2 bis 3 Größenordnungen höher liegen als die der Aschen von HKT und GMA. Erstere enthalten folglich einen höheren Anteil an polarisierbaren Phasen bzw. Schmelze. Die Aschen der Kohlequalitäten IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight erreichen bei 660 bis 760 °C ähnliche Kapazitätswerte wie die der Aschen von HKNS+, HKNS-, HKS und HKR. Das lässt auf die Bildung eines ähnlich hohen Schmelzanteils in den Aschen bei diesen Temperaturen schließen. Im

Temperaturbereich von 800 bis 900 °C zeigen die Aschen der Kohlequalitäten HKNS+, HKT, GMA, IND und HKN-light eine Abnahme der Kapazität. Diese kann mit einer Abnahme des Schmelzanteils zugunsten der Bildung von festen Phasen gleichgesetzt werden.

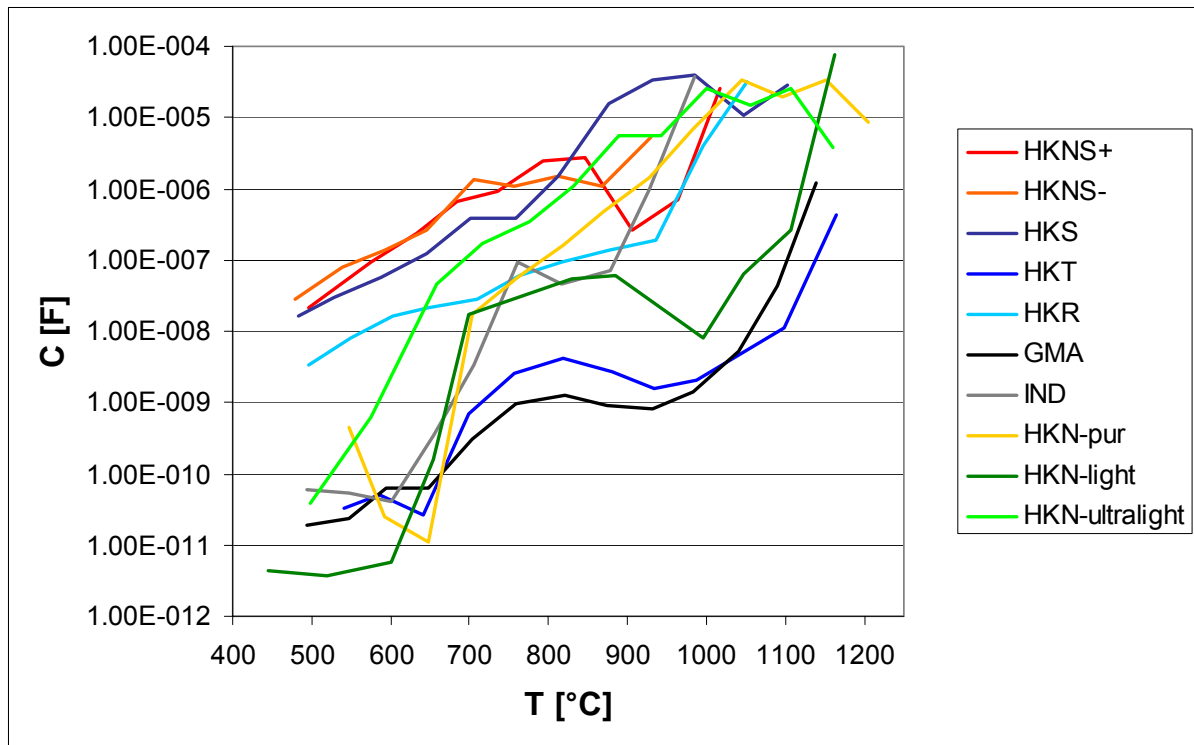


Abbildung 6.3: Kapazitäts-Temperatur-Abhängigkeit der 450°C-Laboraschen

Trägt man die Kapazität linear gegen die Temperatur auf, so werden Kapazitätssprünge, die mit dem Eintreten von Sinterungs- und Schmelzbildungsprozessen korreliert werden können, deutlich sichtbar (siehe Abbildung 6.4). Die Temperaturen, bei denen diese Kapazitätssprünge erstmals auftreten werden als Sintertemperaturen bezeichnet und sind in Tabelle 6.1 dargestellt. Sie können teilweise mit dem Na/Si-Verhältnis der entsprechenden 450°C-Laborasche korreliert werden. Mit steigendem Na/Si-Verhältnis in der Asche ist generell eine Abnahme der Sintertemperatur zu beobachten (siehe Abbildung 6.5).

Die mittels Impedanzspektroskopie an 450°C-Laboraschen gewonnenen Ergebnisse zeigen, wie auch schon die Ergebnisse der Schereigenschaftenbestimmungen (Kapitel 5.4), dass die Menge an nicht silikatisch gebundenem Natrium einen gravierenden Einfluss auf Sinterprozesse in Aschen hat und somit maßgeblich an der verschmutzenden Ansatzbildung beteiligt ist. Je höher der Anteil an nicht silikatisch gebundenem Natrium in der Asche ist, desto höher ist ihr Verschmutzungspotential.

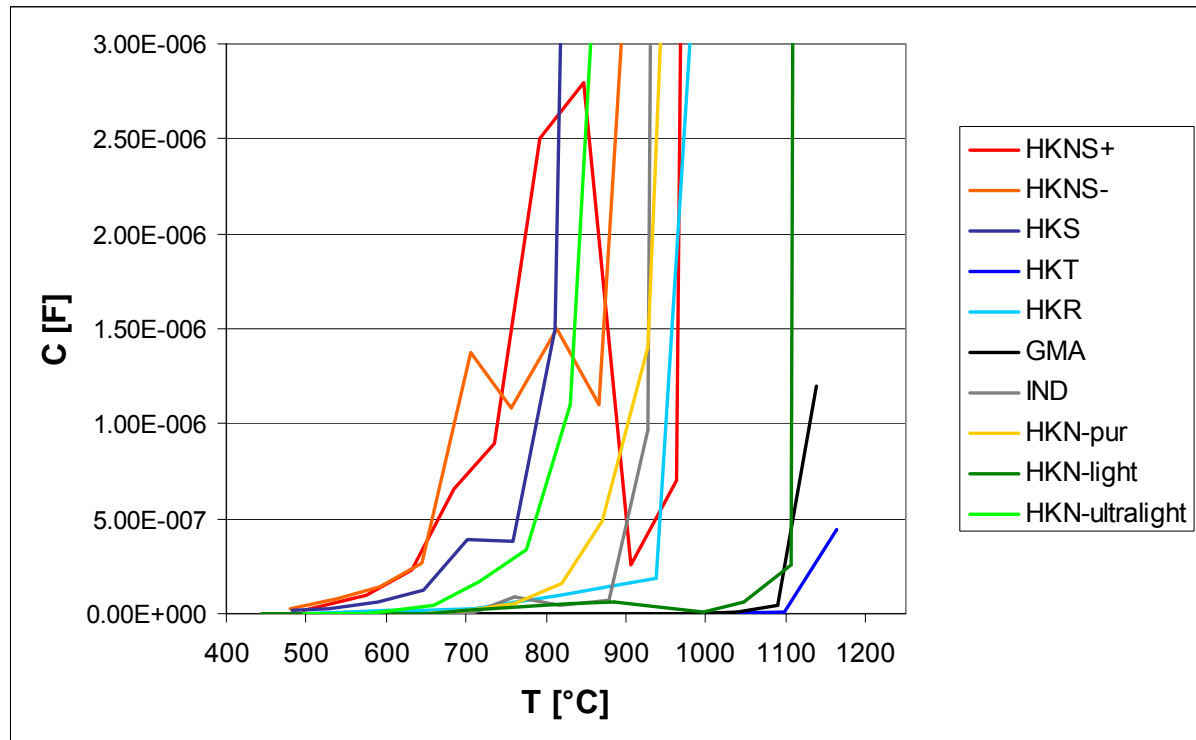


Abbildung 6.4: Temperaturabhängige Kapazitätssprünge der 450°C-Laboraschen, linear skaliert und bei Kapazitätswerten $> 3 \cdot 10^{-6}$ F abgeschnitten

Tabelle 6.1: Aus Kapazitätssprüngen ermittelte Sintertemperaturen der 450°C-Laboraschen

450°C-Laborasche	T_{Sinter} [°C]
HKNS+	632
HKNS-	645
HKS	646
HKT	1099
HKR	937
GMA	1089
IND	878
HKN-pur	819
HKN-light	1107
HKN-ultralight	775

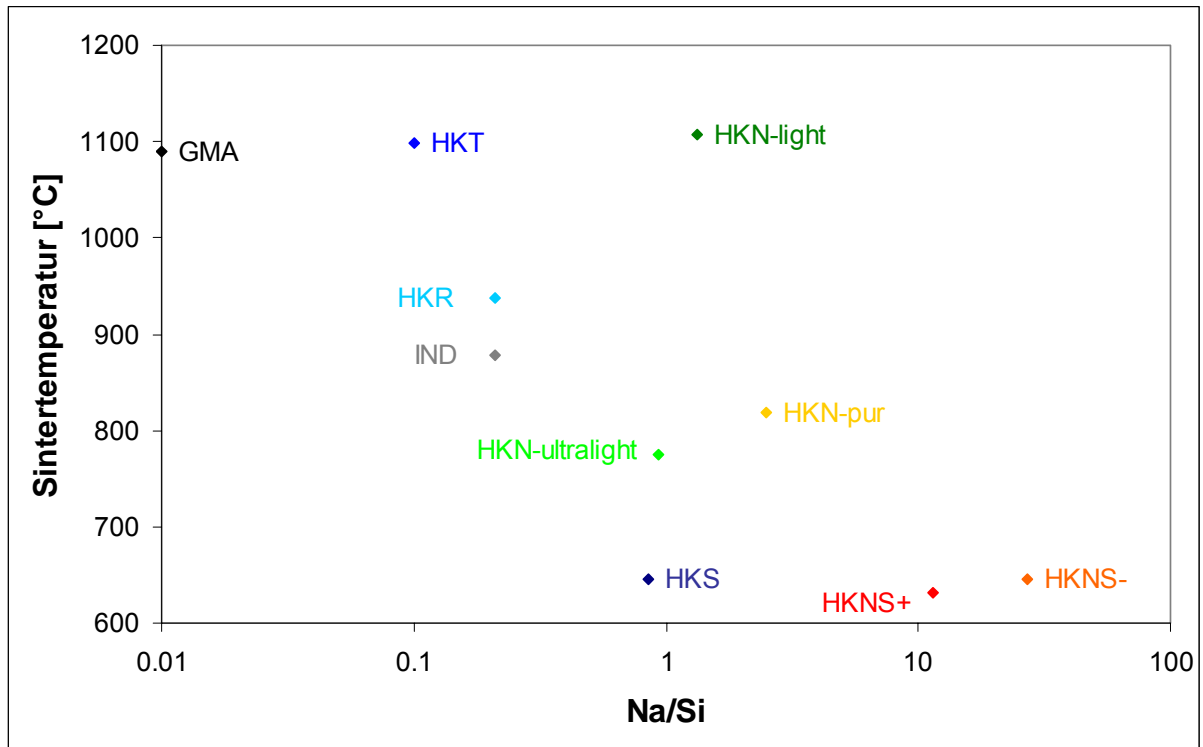


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der Sinteremperatur vom Na/Si-Verhältnis der 450°C-Laborasche (logarithmische Skalierung)

7. Ergebnisse und Diskussion der Auslagerungsversuche

7.1 Auslagerung von 450°C-Laboraschen

Die ausgelagerten Aschen der Kohlen HKNS+ und HKNS- sind sich in ihrem Phasenbestand sehr ähnlich. Wie aus Abbildung 7.1 und 7.2 ersichtlich wird, bestehen sie hauptsächlich aus Karbonaten (Ankerit, Dolomit, Kalzit), Oxiden (Quarz, Freikalk, Periklas, Magnetit, Magnesiumferrit, Brownmillerit, Ferrosinell) und Sulfaten (Anhydrit, Natriumsulfat, Glauberit, Cesanit-ähnliche Phase ($\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}$)). Außerdem kommt ein geringer Anteil an Inselsilikaten (Larnit, Bredigit, Merwinit), Gruppensilikaten (Gehlenit, Akermanit) und amorpher Phase in den Aschen vor. Mit steigender Temperatur ist in den Aschen eine Abnahme des Karbonatanteils zugunsten von Oxiden und Sulfaten zu beobachten. In den Aschen, die in rauchgashaltigen Atmosphären ausgelagert wurden, kommt generell ein höherer Anteil an Karbonaten und Kalziumnatriumsulfaten (Glauberit, Cesanit-ähnliche Phase) vor als in denen, die in Luft ausgelagert wurden. Die Bildung dieser Phasen scheint in den rauchgashaltigen Atmosphären begünstigt zu werden. Ein besonders hoher Anteil an Kalziumnatriumsulfaten tritt in Na_2SO_4 -gesättigter, H_2O -haltiger Rauchgasatmosphäre auf. Vergleicht man jedoch den Karbonatanteil der bei 815 °C in Na_2SO_4 -gesättigter, H_2O -haltiger Rauchgasatmosphäre ausgelagerten Aschen nach 1 und 120 h, so ist eine deutliche Abnahme bzw. Zersetzung der Phase mit zunehmender Auslagerungsdauer zu verzeichnen.

Die Mikrostrukturanalyse der ausgelagerten Aschen von HKNS+ und HKNS- zeigt (Abbildung 7.3 bis 7.5), dass diese unabhängig von der Temperatur und Gasatmosphäre aus einer relativ feinkörnigen homogenen Matrix zusammengesetzt sind, in der verschiedene Phasen von ca. 5 - 10 µm Durchmesser zu erkennen sind. Es handelt sich hierbei um Ca-Fe-Mg-O-haltige Phasen (enthalten oft auch Al), Ca-S-O-haltige Phasen (enthalten oft auch Mg und Na), Mg-O-haltige Phasen und Ca-O-haltige Phasen (nicht bei 1000 und 1200 °C). Die feinkristalline Matrix wird von rundlichen, ca. 90 - 100 µm großen Bereichen unterbrochen, die aus Ca-S-Si-O-haltigen Phasen bestehen. Diese Ca-S-Si-O-haltigen Phasen, welche zum Teil auch Na enthalten, sind wahrscheinlich durch die Zersetzung von Quarzkörnern entstanden, deren ursprüngliche Form teilweise in der Aschestruktur erhalten geblieben ist (bei 815 °C noch kornförmig, rund).

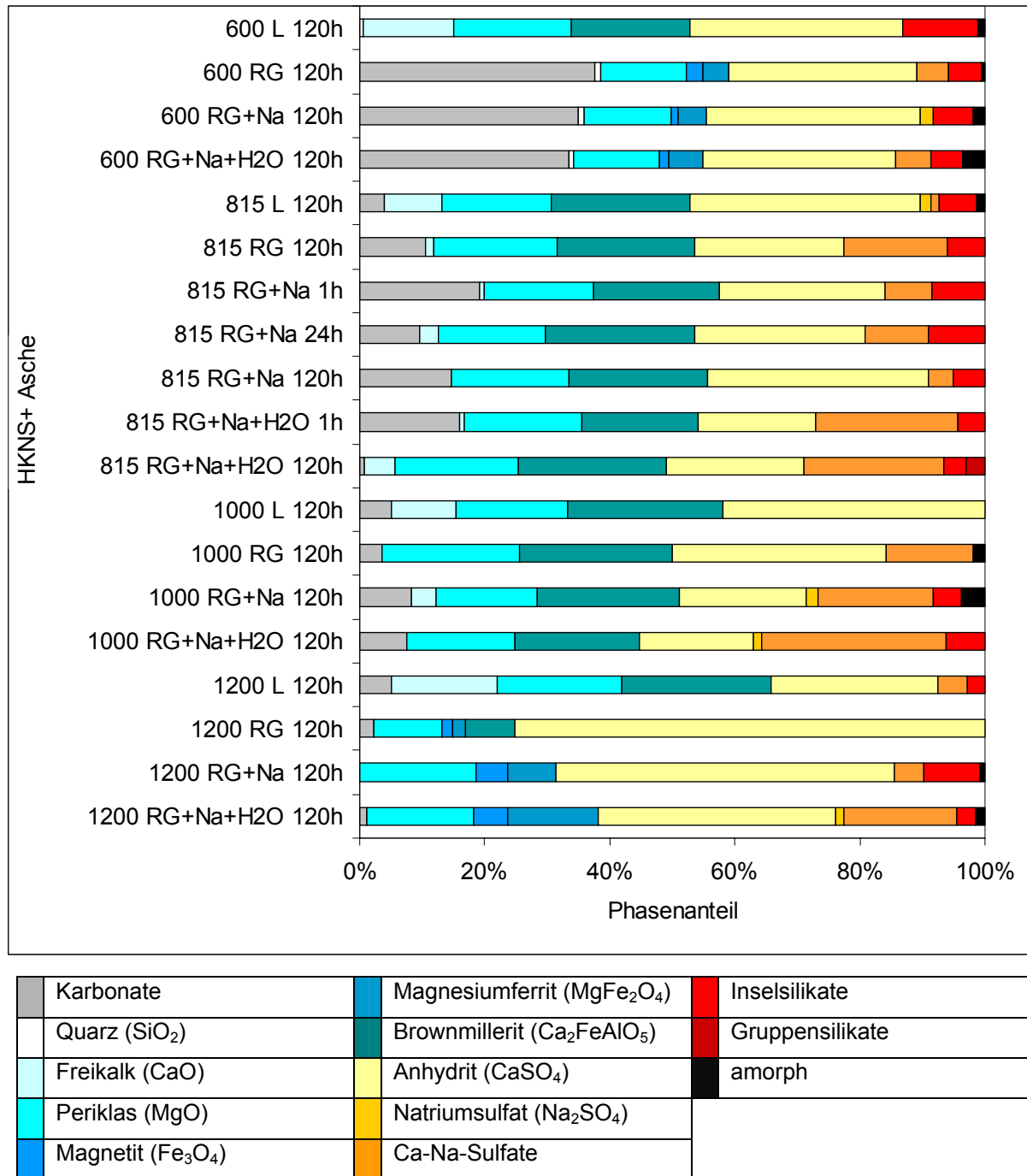


Abbildung 7.1: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von HKNS+

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na_2SO_4 -gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na_2SO_4 -gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

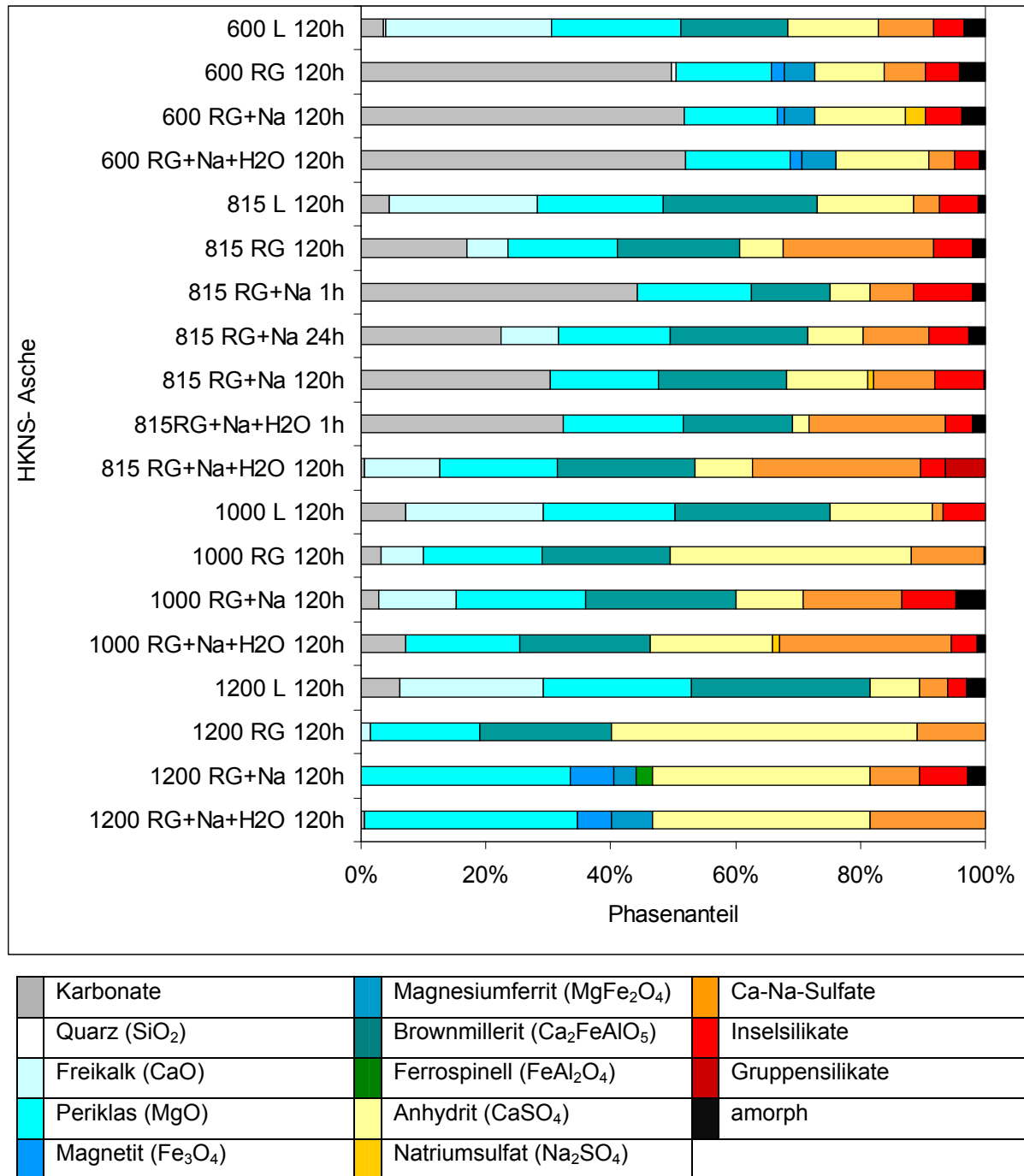


Abbildung 7.2: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von HKNS-

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na_2SO_4 -gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na_2SO_4 -gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

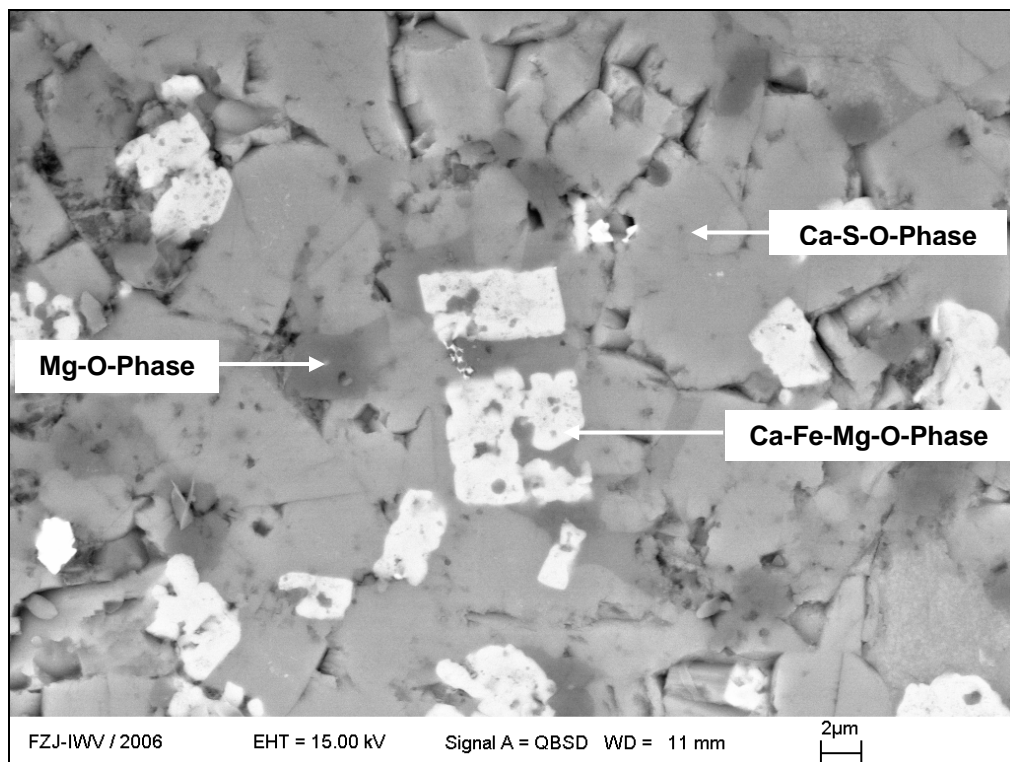


Abbildung 7.3: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKNS+ nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre, Phasen der feinkristallinen Matrix

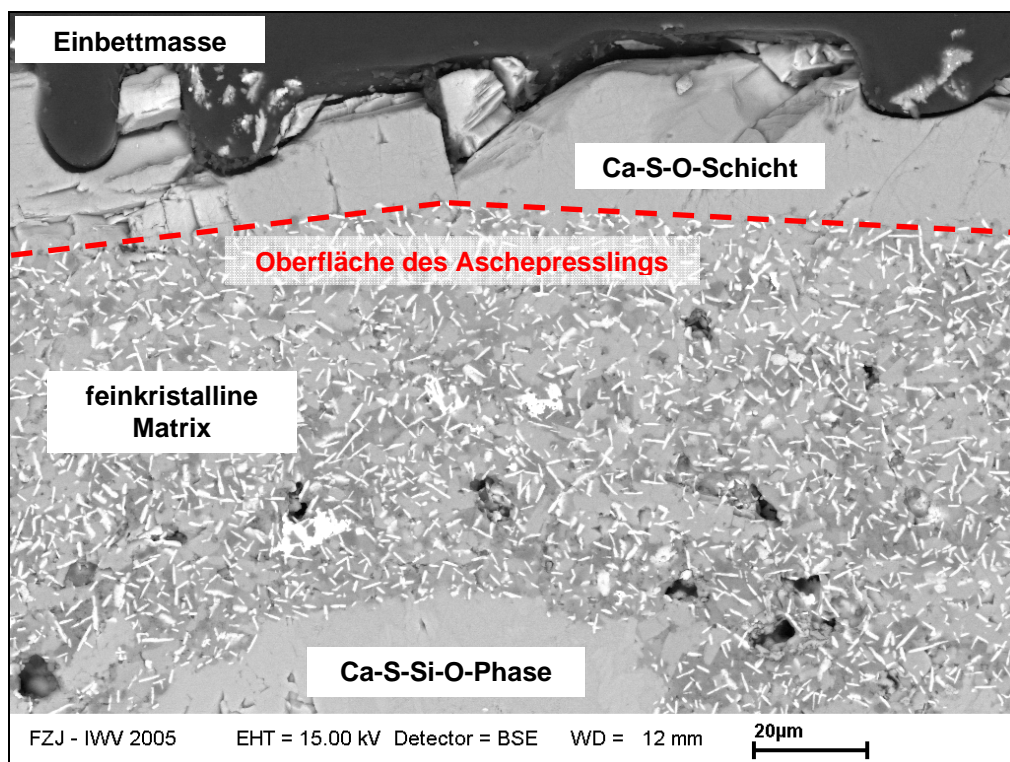


Abbildung 7.4: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKNS+ nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

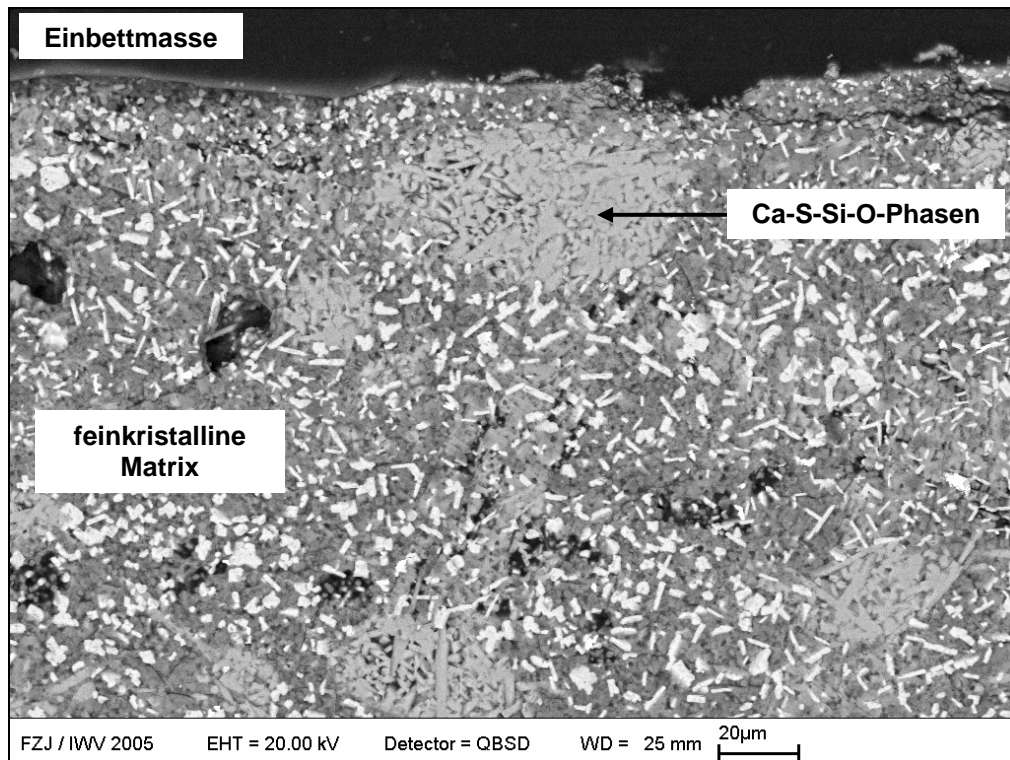


Abbildung 7.5: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKNS+ nach 120 Stunden Auslagerung bei 1200 °C in Rauchgasatmosphäre

Auffällig ist, dass nur bei den Aschen von HKNS+ und HKNS-, die für 120 h bei 815 und 1000 °C in rauchgashaltigen Atmosphären ausgelagert wurden, die Bildung einer kristallinen Ca-S-O-Schicht an der Oberfläche der Presslinge zu beobachten ist (siehe Abbildung 7.4). Es handelt sich dabei um Anhydrit. Da Ca und S nach 1 h Auslagerung unter gleichen Bedingungen noch homogen in der Probe verteilt sind, ist anzunehmen, dass Ca aus der Asche langsam an die Oberfläche des Presslings transportiert wird und dort mit dem SO_2 bzw. SO_3 des Rauchgases zu CaSO_4 reagiert.

Die Mikrostrukturanalyse und Phasenanalyse zeigen, dass Natrium in den Aschen vorwiegend an sulfatische und sulfatisch-silikatische Phasen gebunden ist. Der Ca-Gehalt ist in der kristallinen Kruste und in den mit Si angereicherten Bereichen sehr hoch. Im Gegensatz dazu findet man dort nur sehr geringe Mg-Gehalte.

Die Phasenqualifizierung und -quantifizierung der ausgelagerten Aschen der Kohle HKS (Abbildung 7.6) zeigen, dass diese hauptsächlich aus Inselsilikaten (Larnit, Bredigit, Merwinit, Monticellit) und einem generell geringen Anteil an Oxiden (Quarz, Periklas, Magnetit, Magnesiumferrit, Brownmillerit, Spinell), Sulfaten (Anhydrit, Natriumsulfat, Glauberit, Cesanit-ähnliche Phase) und amorpher Phase bestehen. In einigen Aschen kommen zudem Kalzit und Gruppensilikate (Gehlenit, Akermanit) vor. Aschen, die bei 600 °C in rauchgashaltiger Atmosphäre ausgelagert wurden, enthalten einen besonders hohen Kalzitanteil. Ansonsten hat die Gasatmosphäre keinen sichtbaren Einfluss auf den Phasenbestand. Der Anteil von Quarz und Sulfaten nimmt mit steigender Temperatur ab. Ab 815 °C treten in den Aschen Magnesiumeisenspinelle auf. Na-haltige Phasen (Sulfate) sind nur in sehr wenigen Aschen nachweisbar und lassen keinen Trend erkennen.

Die Mikrostrukturanalyse (Abbildung 7.7) zeigt, dass alle bei 815 °C ausgelagerten Aschen aus Quarzkörnern (Si-O-haltige Phase, Ø ca. 20 - 40 µm), Anhydrit (Ca-S-O-haltige Phase, Ø ca. 10 µm) und einer sehr feinkristallinen Matrix bestehen. Die Quarzkörner weisen durchgehend Ca-Mg-Si-O-haltige Reaktionssäume auf, welche auf eine beginnende Zersetzung von Quarz hindeuten. Die Matrix setzt sich aus den Elementen Na, Ca, Mg, Al, Fe, Si, S und O zusammen. Einzelnen Phasen sind nicht identifizierbar. In den bei 1000 und 1200 °C ausgelagerten Aschen (Abbildung 7.8) kommen hauptsächlich Ca-Si-O-haltige Phasen (Silikate) vor, die zum Teil auch Na, Mg, Al und Fe enthalten. Quarzkörner treten nur in geringen Mengen auf und sind stark alteriert. S-haltige Phasen kommen nicht vor. Ebenso wie die Phasenanalyse zeigt auch die Mikrostrukturanalyse, dass die Zersetzung von Quarz und Sulfaten zugunsten von Silikaten bei Auslagerungstemperaturen von 1000 und 1200 °C sehr weit fortgeschritten bzw. abgeschlossen ist. Durch Entgasungsprozesse weisen die bei 1000 und 1200 °C ausgelagerten Proben große Poren auf.

Die Mikrostrukturanalyse und Phasenanalyse zeigen, dass Natrium in den Aschen, die bei 815 °C ausgelagert wurden, vorwiegend an sulfatisch/silikatische Phasen gebunden ist. Bei Auslagerungstemperaturen von 1000 und 1200 °C ist das Natrium silikatisch gebunden.

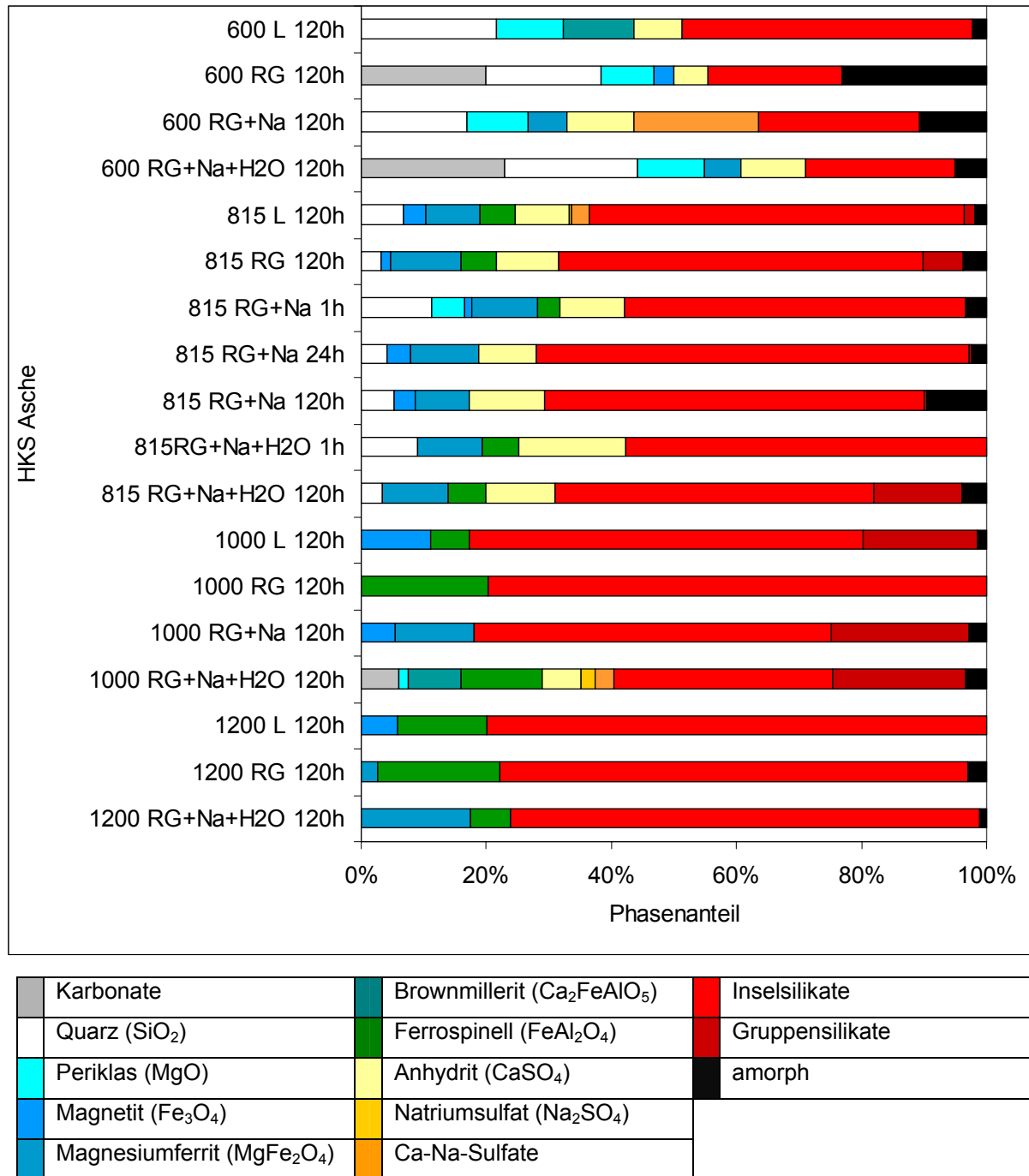


Abbildung 7.6: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von HKS

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na_2SO_4 -gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na_2SO_4 -gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

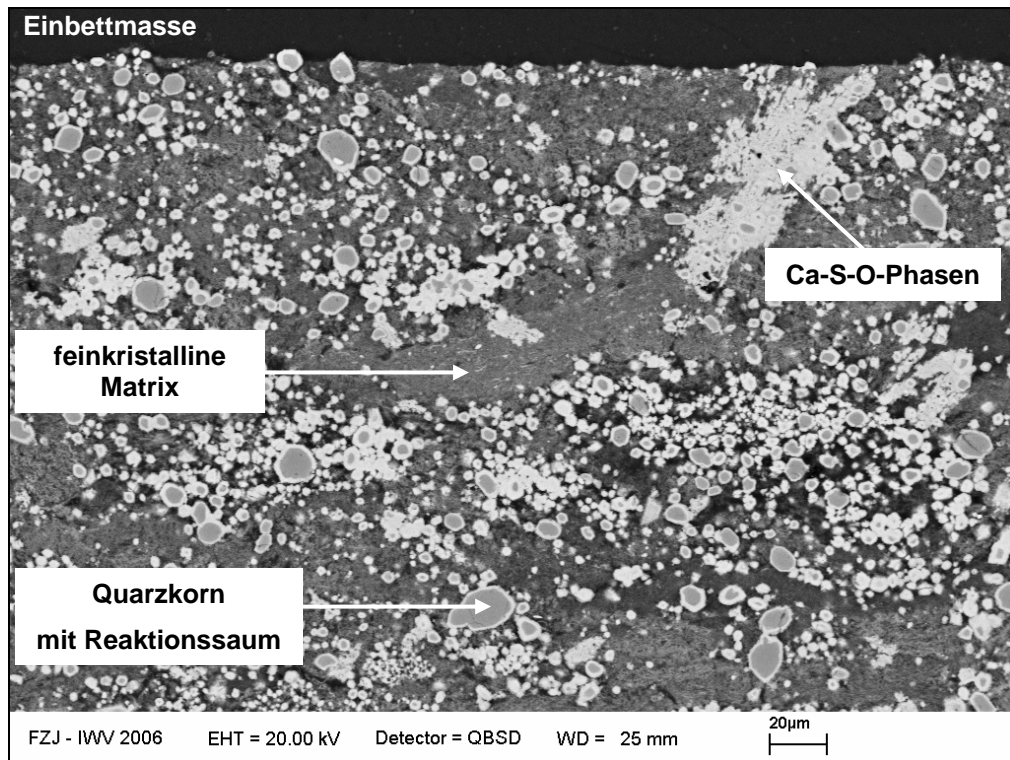


Abbildung 7.7: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKS nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Na₂SO₄-gesättigter Rauchgasatmosphäre

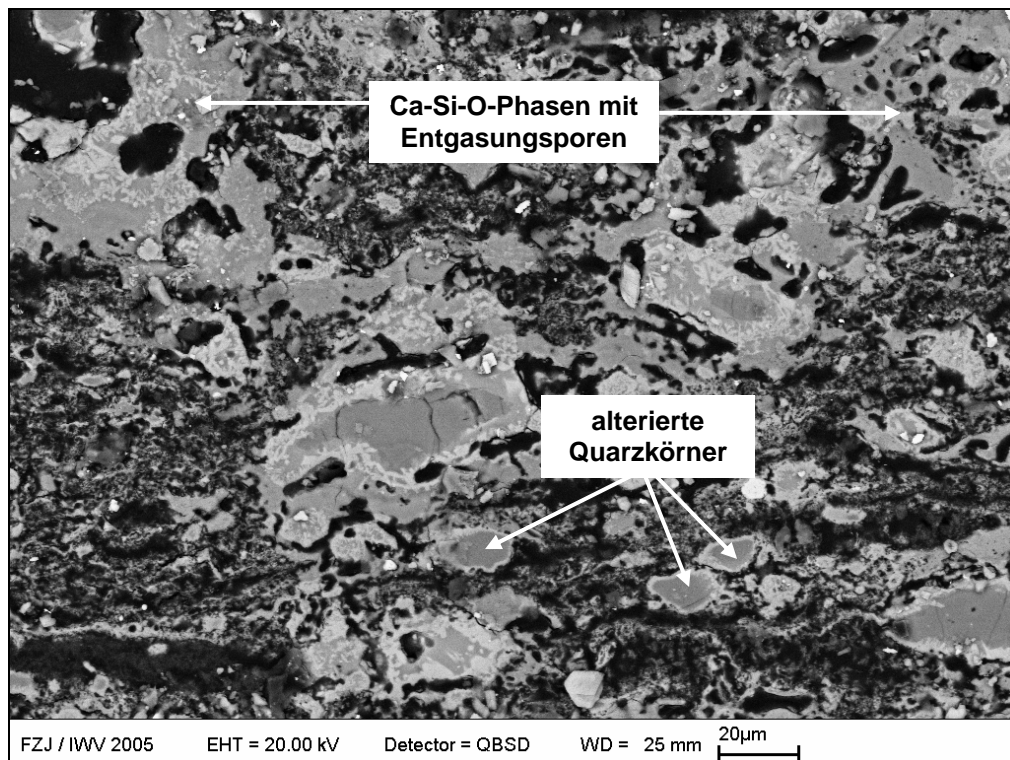
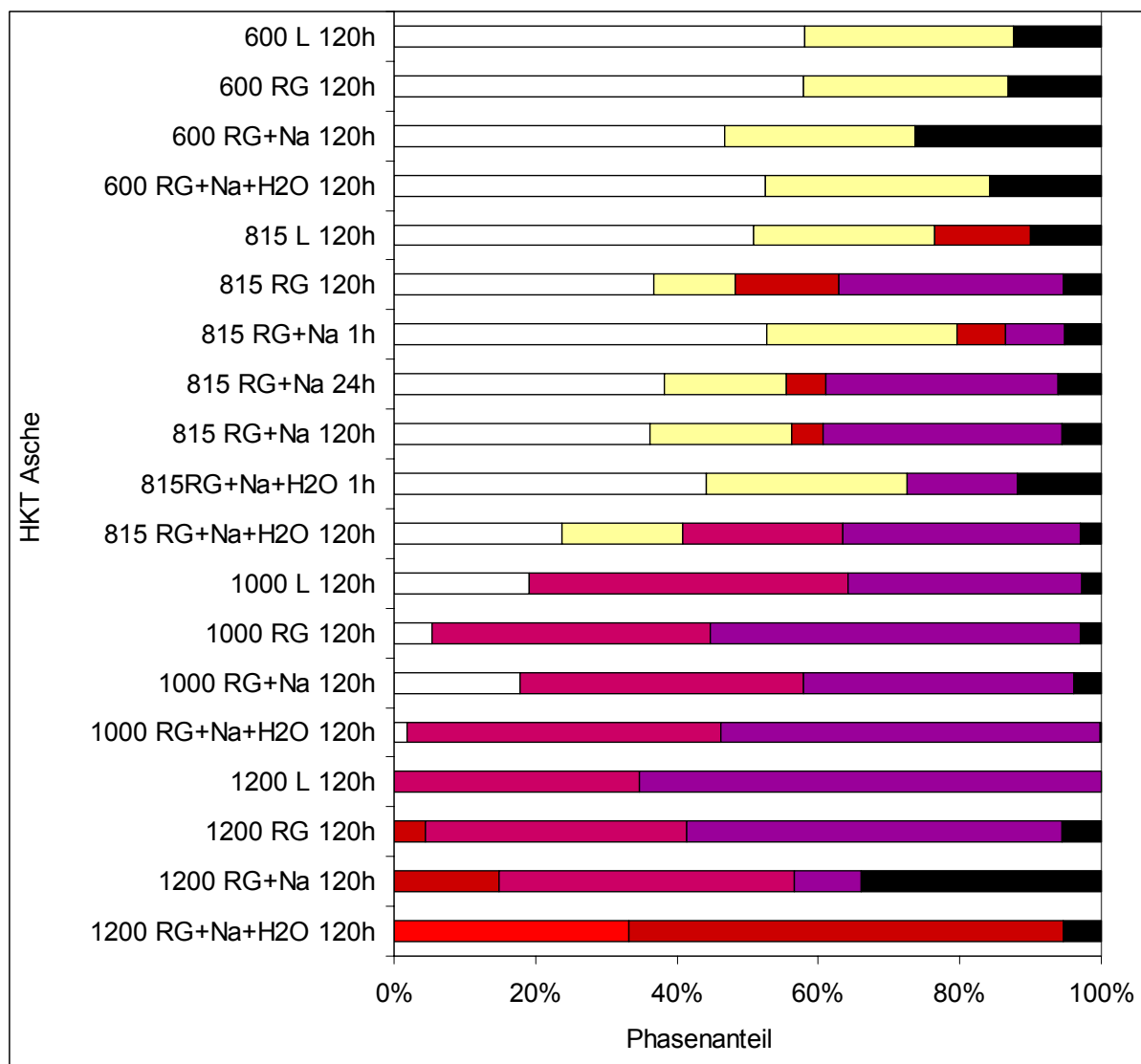


Abbildung 7.8: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKS nach 120 Stunden Auslagerung bei 1200 °C in Rauchgasatmosphäre

Die Phasenqualifizierung und -quantifizierung der ausgelagerten Aschen der Kohle HKT (Abbildung 7.9) zeigen eine starke Änderung des Phasenbestandes mit der Temperatur von Oxiden (Quarz), Sulfaten (Anhydrit) und amorpher Phase zu Inselsilikaten (Larnit, Bredigit), Gerüstsilikaten (Albit, Anorthit, Nephelin $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Lazurit $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S,SO}_4,\text{Cl})_{1-2}$), Gruppensilikaten (Akermanit, Gehlenit) und Kettensilikaten (Pyroxene). Auffällig ist, dass es ab 815 °C nur in den rauchgashaltigen Atmosphären (nicht an Luft!) zur Bildung der Na-haltigen Phase Nephelin kommt.

Die Änderung des Phasenbestandes mit zunehmender Auslagerungstemperatur spiegelt sich auch in der Mikrostruktur der Aschen wider. Die bei 815 °C ausgelagerten Aschen (Abbildung 7.10) bestehen aus vielen großen Quarzkörnern (Si-O-haltige Phase, \varnothing ca. 50 - 200 μm) in einer relativ feinkörnigen Matrix. Die Matrix besteht aus den Elementen Na, Ca, Mg, Al, Fe, Si, S und O. Die Elementverteilung ist inhomogen, sodass Anreicherungen von Natrium meist in Verbindung mit Al und Si auftreten (Nephelin) und Mg oft in Verbindung mit Ca und S vorkommt. Bei Auslagerungstemperaturen von 1000 und 1200 °C scheinen die Aschepartikel geschmolzen und wieder auskristallisiert zu sein (Abbildung 7.11). Es kommen kompakte Al-Ca-Mg-Si-O-haltige Phasen (Silikate) vor, in denen zum Teil Natrium und Eisen enthalten sind. S-haltige Phasen und Quarz sind in den 1000°C- und 1200°C-Aschen nicht nachweisbar. Durch Entgasungsprozesse weisen die bei 1000 und 1200 °C ausgelagerten Proben große Poren auf. Besonderheiten und Unterschiede in der Mikrostruktur in Bezug auf die Gasatmosphäre konnten nicht beobachtet werden. Die Mikrostrukturanalyse und Phasenanalyse zeigen, dass Natrium in den Aschen, unabhängig von der Auslagerungstemperatur, an silikatische Phasen gebunden ist (d.h. bei 815, 1000 und 1200 °C).



Quarz (SiO ₂)	Gerüstsilikate
Anhydrit (CaSO ₄)	amorph
Inselsilikate	
Gruppensilikate	
Kettensilikate	

Abbildung 7.9: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von HKT

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na₂SO₄-gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na₂SO₄-gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

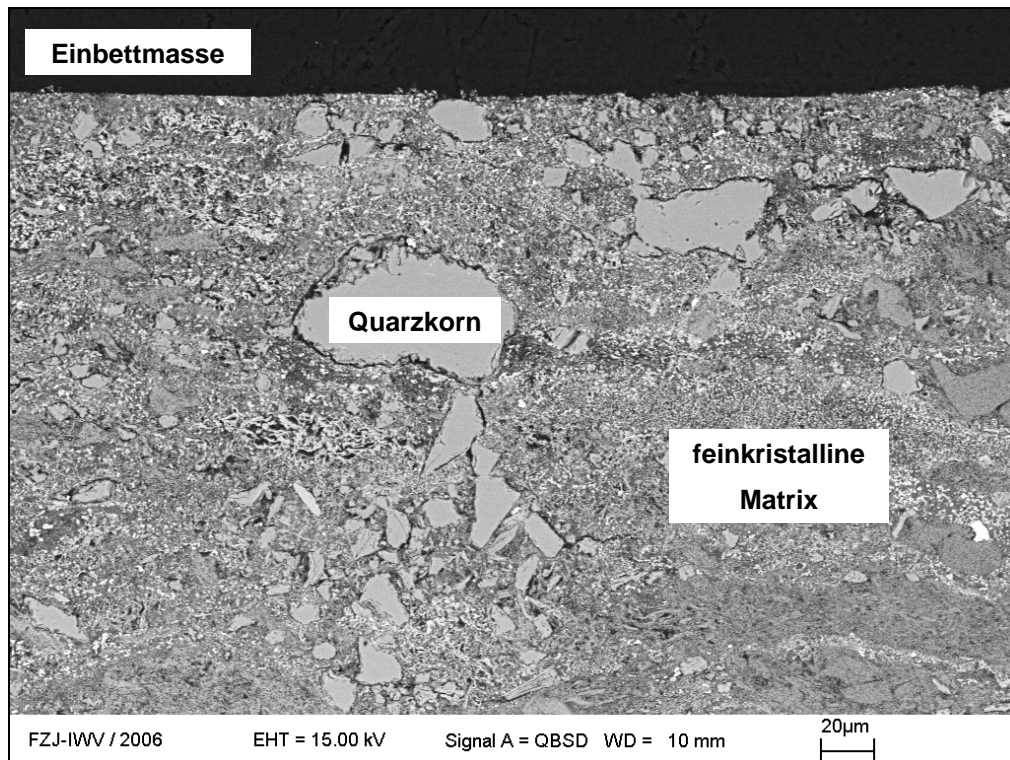


Abbildung 7.10: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKT nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

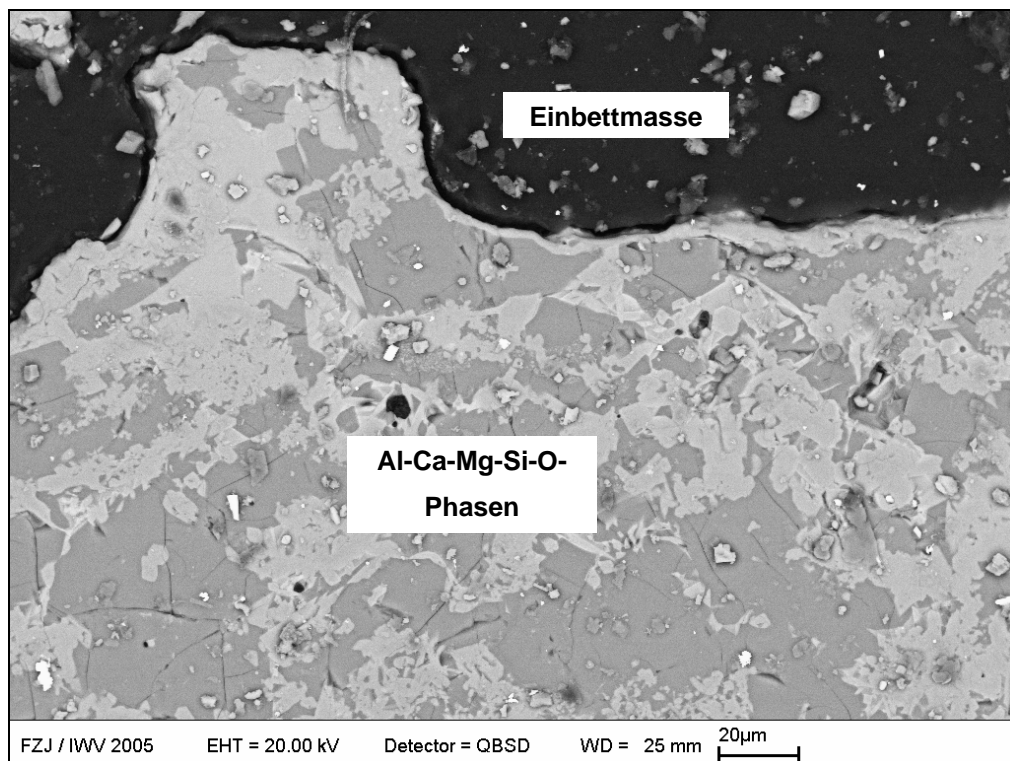
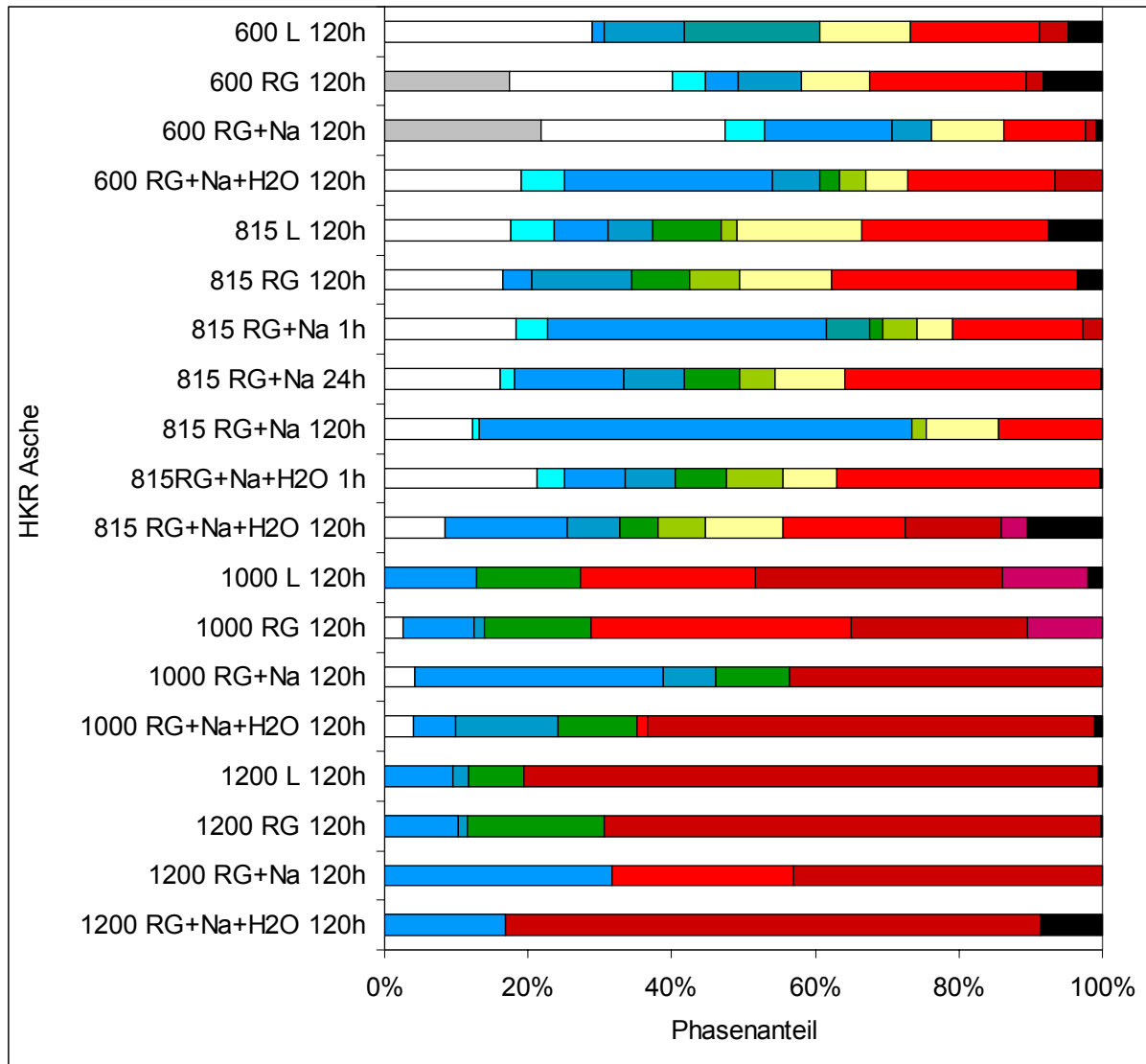


Abbildung 7.11: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKT nach 120 Stunden Auslagerung bei 1200 °C in Rauchgasatmosphäre

Die Phasenqualifizierung und -quantifizierung der ausgelagerten Aschen der Kohle HKR (Abbildung 7.12) zeigen eine starke Änderung des Phasenbestandes mit der Temperatur. Der Anteil an Quarz, Anhydrit und Inselsilikaten (Larnit, Bredigit, Monticellit, Merwinit) nimmt mit steigender Temperatur zugunsten von Gruppensilikaten (Gehlenit, Akermanit) und Kettensilikaten (Pyroxene) ab. Der Amorphanteil der Aschen ist unabhängig von Temperatur und Gasatmosphäre durchgehend niedrig. Yeelimit ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$) tritt nur in Aschen auf, die bei 815 °C ausgelagert wurden (Ausnahme bei 600 °C in Na_2SO_4 -gesättigtem, H_2O -haltigem Rauchgas). Eisenoxide (Hämatit, Magnetit, Magnesiumferrit, Brownmillerit, Ferrosinell) treten im gesamten Temperaturbereich auf. Die Auslagerungsatmosphäre hat bis auf die Begünstigung der Karbonatbildung bei 600 °C in reinem und Na_2SO_4 -gesättigtem Rauchgas keinen gravierenden Einfluss auf den Phasenbestand der Aschen.

Auch die Mikrostruktur der Aschen ändert sich stark mit zunehmender Auslagerungstemperatur. Die bei 815 °C ausgelagerten Aschen (Abbildung 7.13 und 7.14) bestehen aus Quarzkörnern (Si-O-haltige Phase, \varnothing ca. 50 - 80 μm), Eisenoxiden (Ca-Fe-O-haltige-Phase, \varnothing bis zu 500 μm), Sulfaten (Al-Ca-Mg-S-O-haltige Phase, \varnothing ca. 10 μm) und einer feinkörnigen Matrix. Die Quarzkörner weisen durchgehend Ca-Mg-Si-O-haltige Reaktionssäume auf, welche auf eine beginnende Zersetzung von Quarz hindeuten. Die Matrix, in der keine einzelnen Phasen erkennbar sind, besteht aus den homogen verteilten Elementen Na, Ca, Mg, Al, Fe, Si, S und O. Die bei 1000 °C ausgelagerten Aschen weisen eine ähnliche Mikrostruktur auf. Jedoch sind die Reaktionssäume der Quarzkörner Ca-Mg-Na-Si-O-haltig und in den Aschen keinerlei S-haltige Phasen nachweisbar. Bei einer Auslagerungstemperatur von 1200 °C scheinen die Aschepartikel geschmolzen und wieder auskristallisiert zu sein (Abbildung 7.15). Es kommen kompakte kristalline Al-Ca-Mg-Si-O-haltige Phasen (Silikate) und Eisenoxide in den Aschen vor. In den Al-Ca-Mg-Si-O-haltigen Phasen ist zum Teil Natrium enthalten. S-haltige Phasen und Quarz sind in den 1200°C-Aschen nicht nachweisbar. Durch Entgasungsprozesse weisen die bei 1200 °C ausgelagerten Proben große Poren auf. Besonderheiten und Unterschiede in der Mikrostruktur in Bezug auf die Gasatmosphäre konnten nicht beobachtet werden.

Die Mikrostrukturanalyse zeigt, dass Natrium in den bei 815 °C ausgelagerten Aschen sulfatisch und in den bei 1000 bzw. 1200 °C ausgelagerten Aschen silikatisch gebunden ist.



Karbonate	Brownmillerit (Ca ₂ FeAlO ₅)	Gruppensilikate
Quarz (SiO ₂)	Ferrosinell (FeAl ₂ O ₄)	Kettensilikate
Periklas (MgO)	Yeelimit (Ca ₄ Al ₆ O ₁₂ SO ₄)	amorph
Hämatit/Magnetit Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	Anhydrit (CaSO ₄)	
Magnesiumferrit (MgFe ₂ O ₄)	Inselsilikate	

Abbildung 7.12: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von HKR

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na₂SO₄-gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na₂SO₄-gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

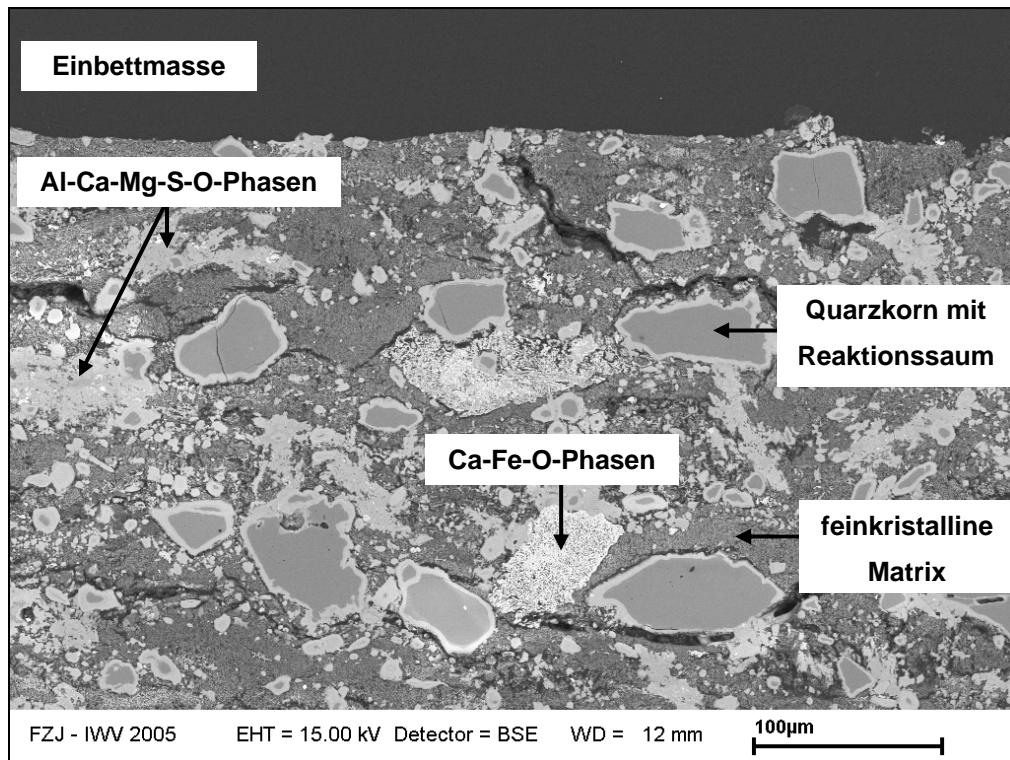


Abbildung 7.13: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKR nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

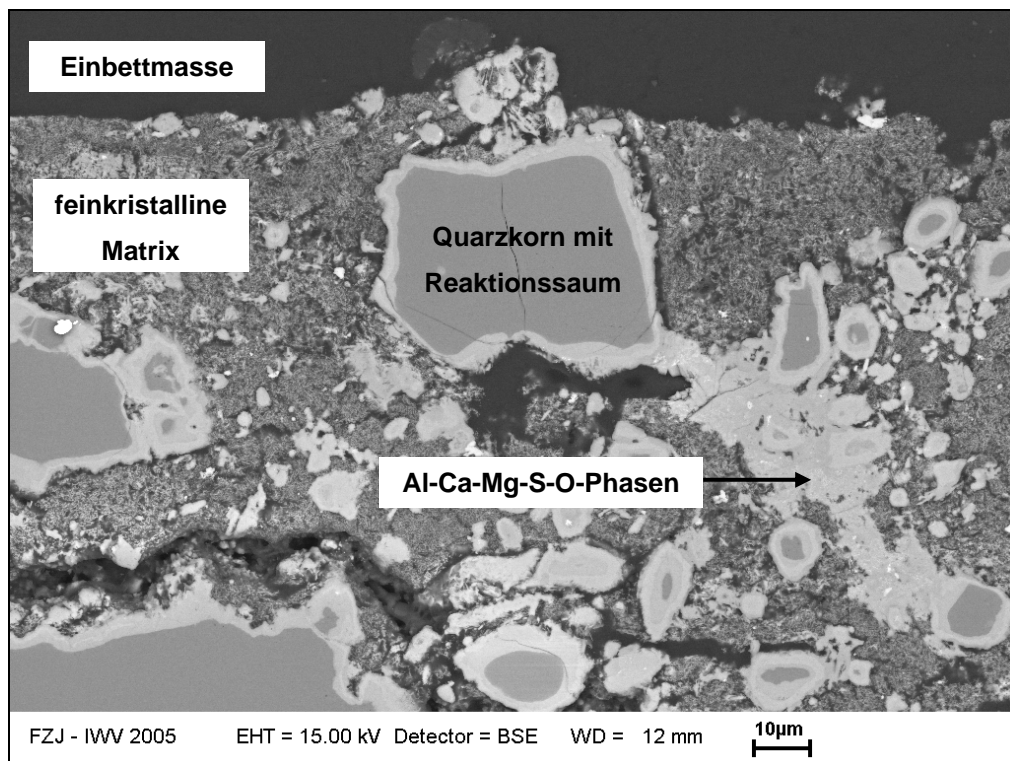


Abbildung 7.14: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKR nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

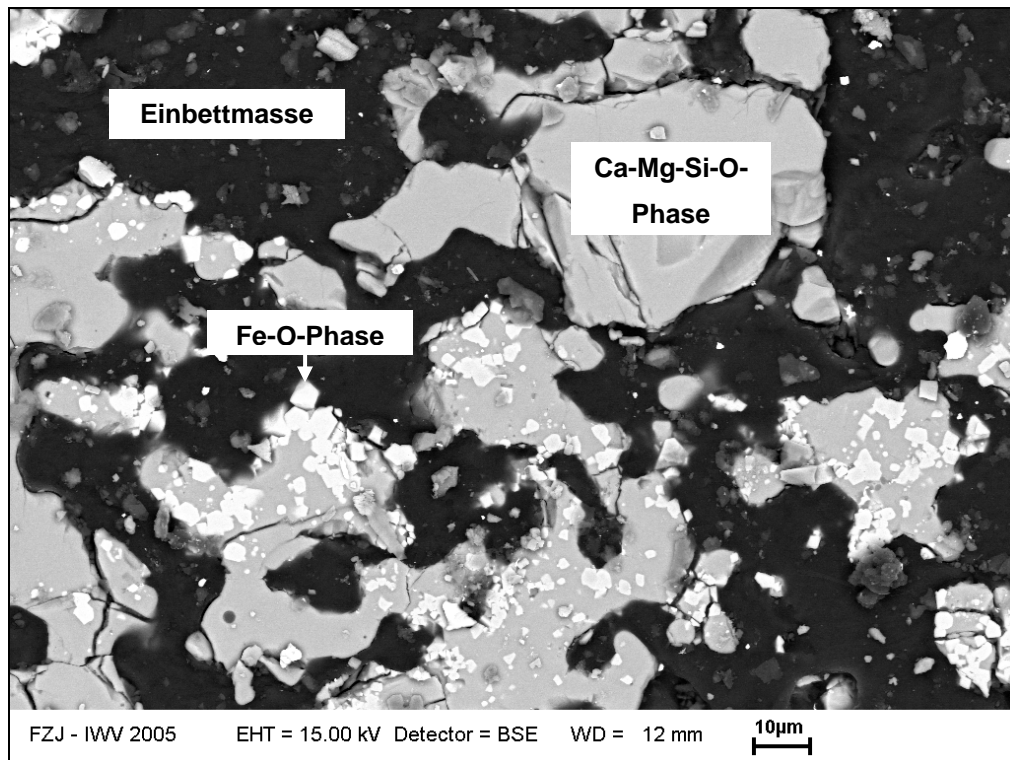


Abbildung 7.15: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKR nach 120 Stunden Auslagerung bei 1200 °C in Rauchgasatmosphäre

Die Phasenqualifizierung und -quantifizierung der ausgelagerten Aschen der Kohlequalität GMA (Abbildung 7.16) zeigen, dass es zu einer starken Änderung des Phasenbestandes mit steigender Temperatur kommt. Der Anteil an Oxiden (Quarz, Freikalk, Periklas, Hämatit, Magnetit, Magnesiumferrit, Brownmillerit), Anhydrit und teilweise Kalzit nimmt zugunsten der Insel-, Gerüst-, Gruppen- und Kettensilikate ab. Die Bildung von Gerüst-, Gruppen- und Kettensilikaten scheint in den rauchgashaltigen Atmosphären bei 1000 und 1200 °C begünstigt zu werden, da hier ein besonders hoher Anteil auftritt. Silicocarnotit ($\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$) kommt nur in Aschen vor, die bei 1000 °C in Luft und Na_2SO_4 -gesättigtem, H_2O -haltigem Rauchgas ausgelagert wurden. In den bei 600 °C in rauchgashaltigen Atmosphären ausgelagerten Aschen kommt ein besonders hoher Karbonatanteil vor. Bei 815 °C findet in Na_2SO_4 -gesättigter Rauchgasatmosphäre eine Zersetzung von Karbonat über längere Zeit statt (siehe 1 h und 120 h Auslagerung). Der Amorphanteil der Aschen ist unabhängig von Temperatur und Gasatmosphäre durchgehend niedrig.

In der Mikrostruktur der Aschen spiegelt sich die Änderung des Phasenbestandes mit zunehmender Auslagerungstemperatur stark wider. Die bei 815 °C ausgelagerten Aschen (Abbildung 7.17) bestehen aus relativ großen Quarzkörnern (Si-O-haltige Phase, \varnothing ca. 50 - 100 μm) in einer Matrix aus feinkörnigen Oxiden (Ca-Fe-O-haltige Phasen, \varnothing ca. 5 - 10 μm), Silikaten (Mg-Al-Si-O-haltige Phasen, \varnothing ca. 10 - 20 μm) und Sulfaten (Ca-Mg-S-O-haltige Phasen, \varnothing ca. 10 μm). Viele Phasen der Matrix lassen sich im einzelnen nicht identifizieren, da sie zu klein sind. Alle Quarzkörner weisen Al-Ca-S-Si-O-haltige Reaktionssäume auf. Die bei 1000 °C ausgelagerten Aschen zeigen eine ähnliche Mikrostruktur wie die bei 815 °C ausgelagerten Aschen. Jedoch weisen die Quarzkörner Ca-Si-O-haltige Reaktionssäume auf und auch generell sind keine S-haltigen Phasen in den Aschen zu finden. In den bei 1200 °C ausgelagerten Aschen scheinen die Aschepartikel geschmolzen und wieder auskristallisiert zu sein (Abbildung 7.18). Es kommen kompakte kristalline Ca-Si-O-haltige Phasen (Silikate) und Eisenoxide in den Aschen vor. In den Ca-Si-O-haltigen Phasen ist zum Teil auch Al, Fe, Mg und Na enthalten. S-haltige Phasen und Quarz sind in den 1200°C-Aschen nicht nachweisbar. Durch Entgasungsprozesse weist die Asche große Poren auf.

Die Mikrostrukturanalyse zeigt, dass Natrium in den Aschen nur in geringen Mengen enthalten ist. Es ist an Quarzkörner und/oder an silikatische Phasen gebunden.

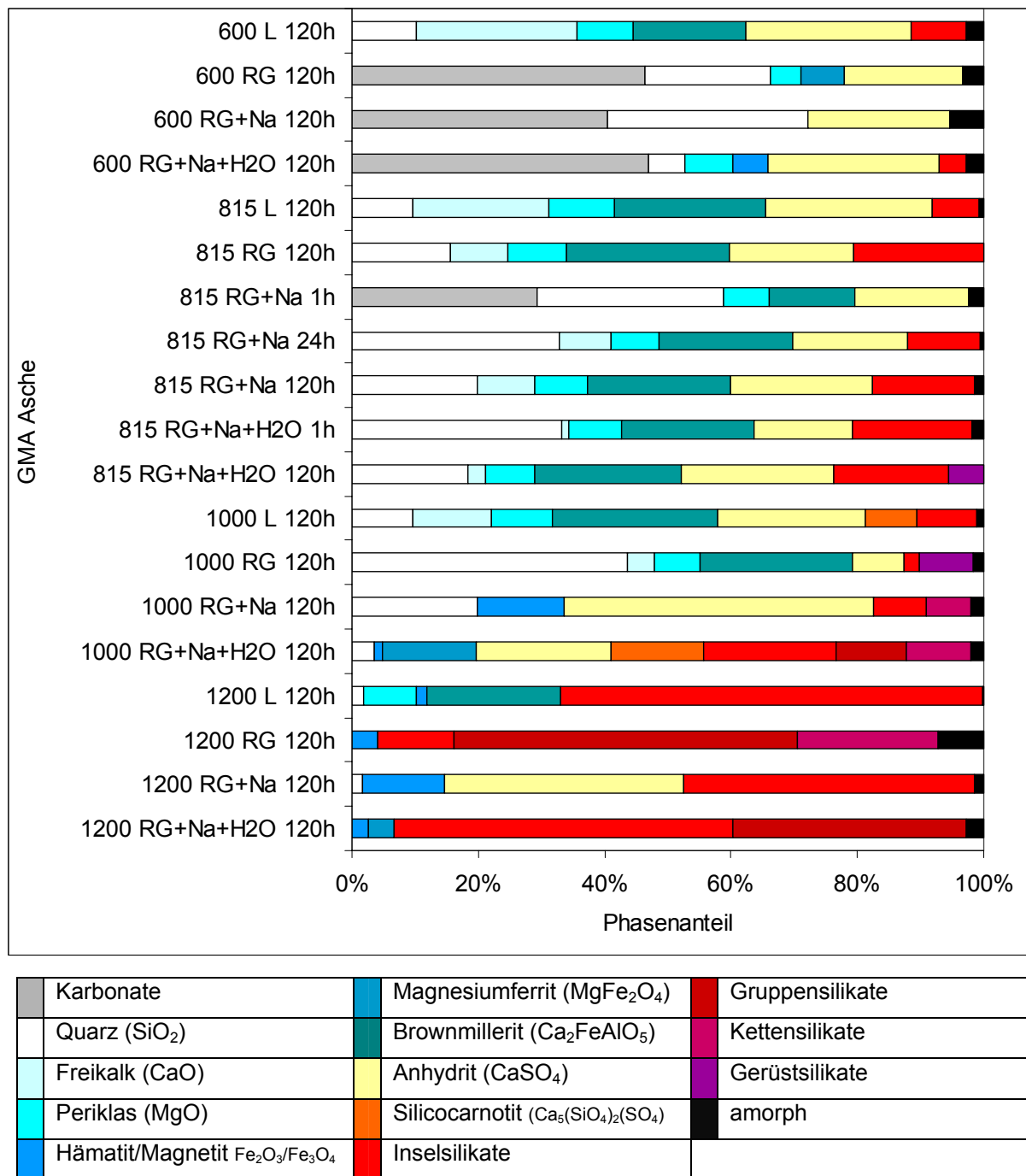


Abbildung 7.16: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von GMA

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na₂SO₄-gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na₂SO₄-gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

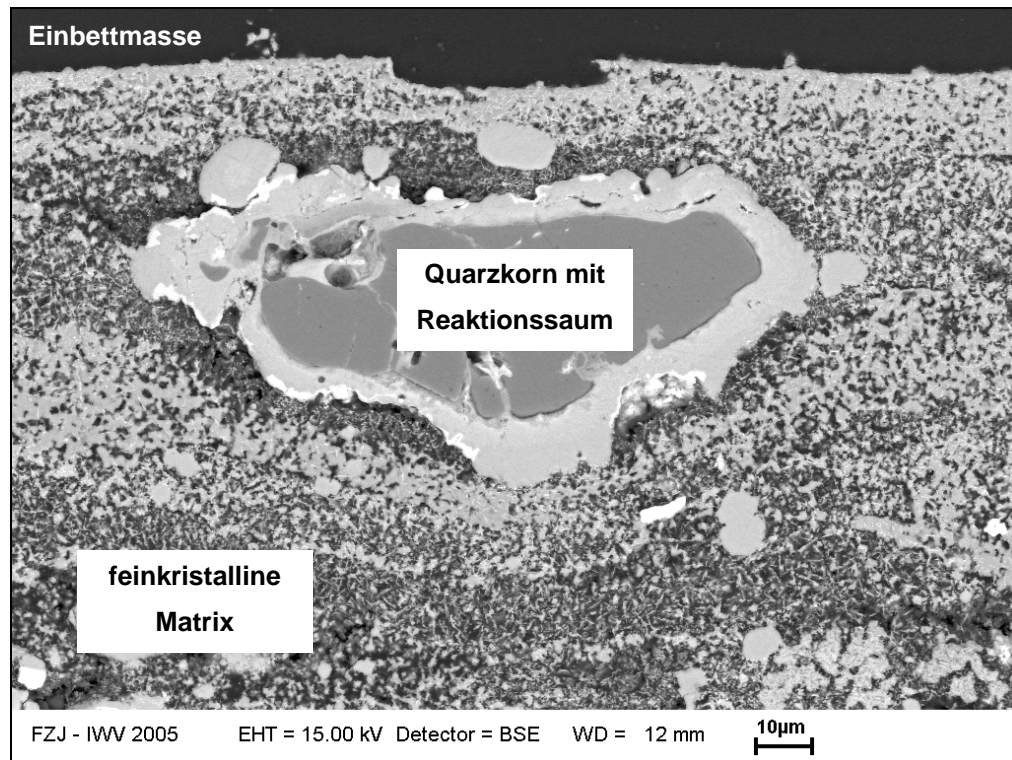


Abbildung 7.17: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von GMA nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

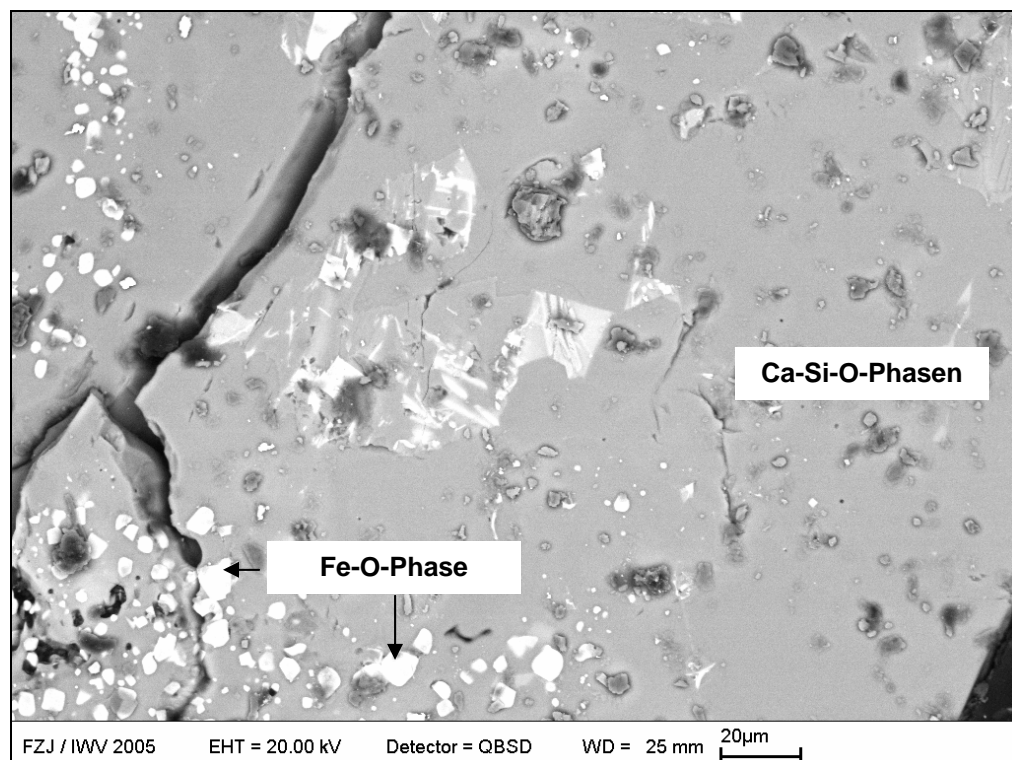


Abbildung 7.18: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von GMA nach 120 Stunden Auslagerung bei 1200 °C in Rauchgasatmosphäre

Die ausgelagerten Aschen der Kohlequalität IND (Abbildung 7.19) bestehen unabhängig von Temperatur und Gasatmosphäre vorwiegend aus Oxiden (Quarz, Freikalk, Periklas, Magnetit, Magnesiumferrit, Brownmillerit) und Anhydrit. Es tritt durchgehend nur ein geringer Anteil an Inselsilikaten (Larnit, Bredigit, Merwinit) und amorpher Phase in den Aschen auf. In den bei 600 °C in den rauchgashaltigen Atmosphären ausgelagerten Aschen kommt generell ein höherer Anteil an Kalzit vor, als in denen die an Luft ausgelagert wurden. Die Kalzitbildung wird folglich bei 600 °C in Rauchgas begünstigt. Bei 815 °C findet in Na₂SO₄-gesättigtem, H₂O-haltigem Rauchgas jedoch eine Zersetzung von Karbonat mit zunehmender Auslagerungsdauer statt. Yeelimit ist nur in den bei 1000 °C in reinem Rauchgas und in den bei 1200 °C in Na₂SO₄-gesättigtem Rauchgas ausgelagerten Aschen stabil. In Aschen, die bei 1200 °C in Na₂SO₄-gesättigtem, H₂O-haltigem Rauchgas ausgelagert wurden, tritt eine dem Cesanit ähnliche Phase auf.

Während sich der Phasenbestand der Aschen in Abhängigkeit von der Temperatur kaum ändert, ist das bei der Mikrostruktur durchaus der Fall. Die bei 815 °C ausgelagerten Aschen (Abbildung 7.20) bestehen aus einigen großen Quarzkörnern (Si-O-haltige Phase, Ø ca. 40 - 100 µm) in einer feinkristallinen Matrix aus Oxiden (Fe-Mg-Al-O-haltige Phasen, Ø ca. 10 µm), Anhydrit (Ca-S-O-haltige Phase, Ø ca. 5 µm) und aufgrund ihrer geringen Größe nicht identifizierbaren Phasen. Alle Quarzkörner weisen einen Ca-Si-O-haltigen Reaktionssaum auf, der auf eine beginnende Zersetzung von Quarz hindeutet. In den bei 1000 °C ausgelagerten Aschen sind die Quarzkörner bereits weitestgehend zu Ca-S-Si-O- und Ca-Si-O-haltigen Phasen umgewandelt, während die feinkristalline Matrix unverändert zusammengesetzt ist. In den bei 1200 °C ausgelagerten Aschen kommt es dann zu einem starken Strukturwandel (Abbildung 7.21). Die Aschepartikel scheinen geschmolzen und wieder auskristallisiert zu sein. Die Asche besteht aus kompakt auskristallisierten Ca-Si-O-, Mg-O-, Al-Ca-Fe-O-, und Ca-S-O-haltigen Verbindungen.

Die Mikrostrukturanalyse und Phasenanalyse zeigen, dass Natrium in den Aschen nur in geringen Mengen enthalten ist und dann an oxidische (Quarz) sulfatische oder silikatische Phasen gebunden wird.

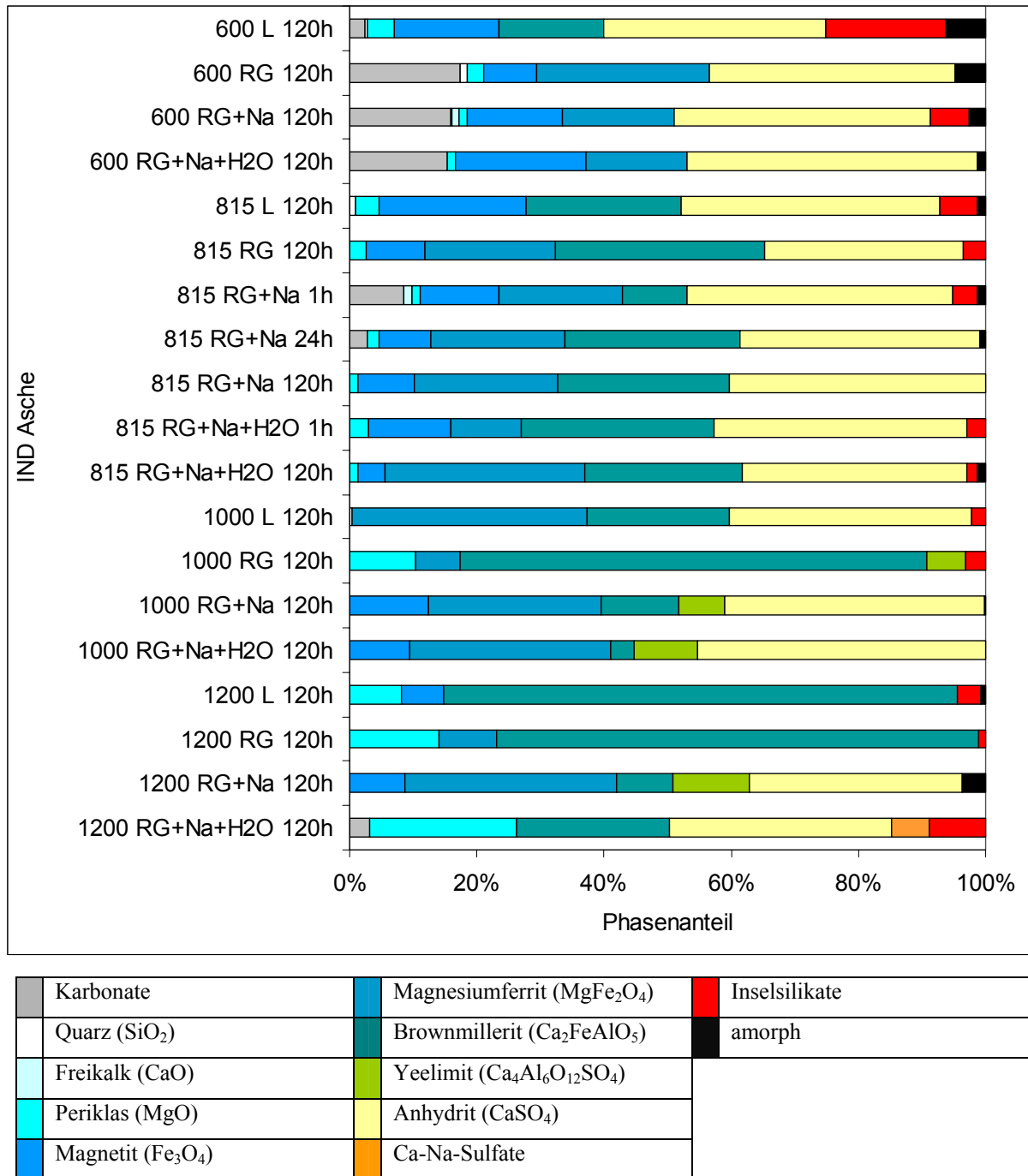


Abbildung 7.19: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von IND

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na_2SO_4 -gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na_2SO_4 -gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

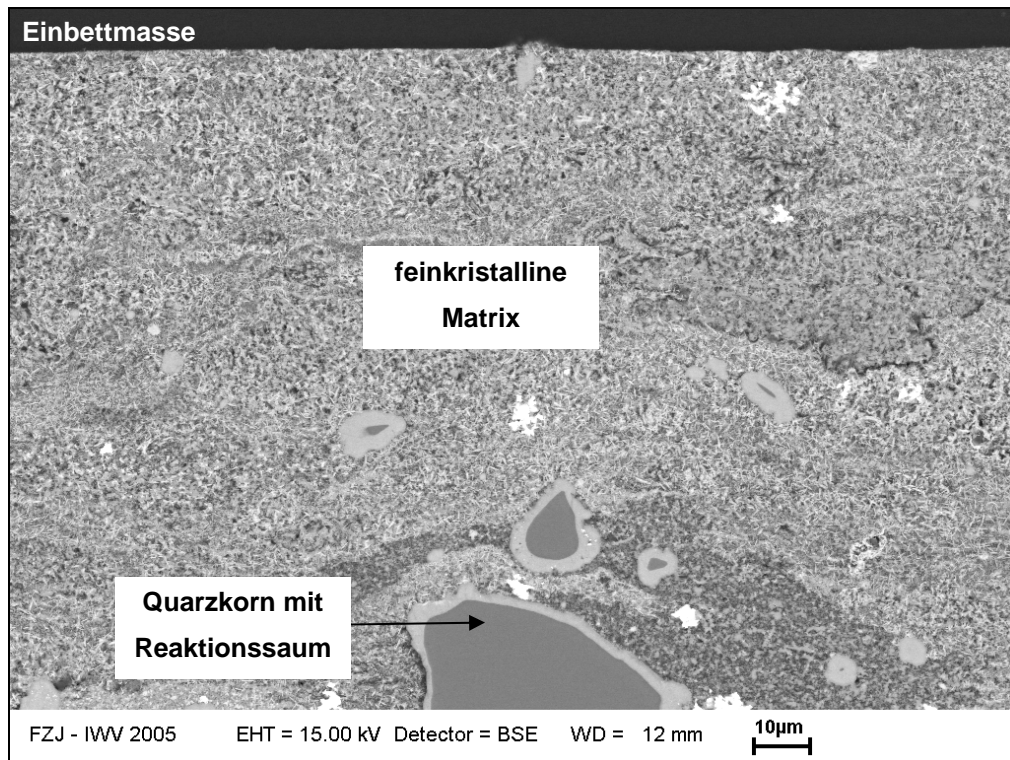


Abbildung 7.20: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von IND nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

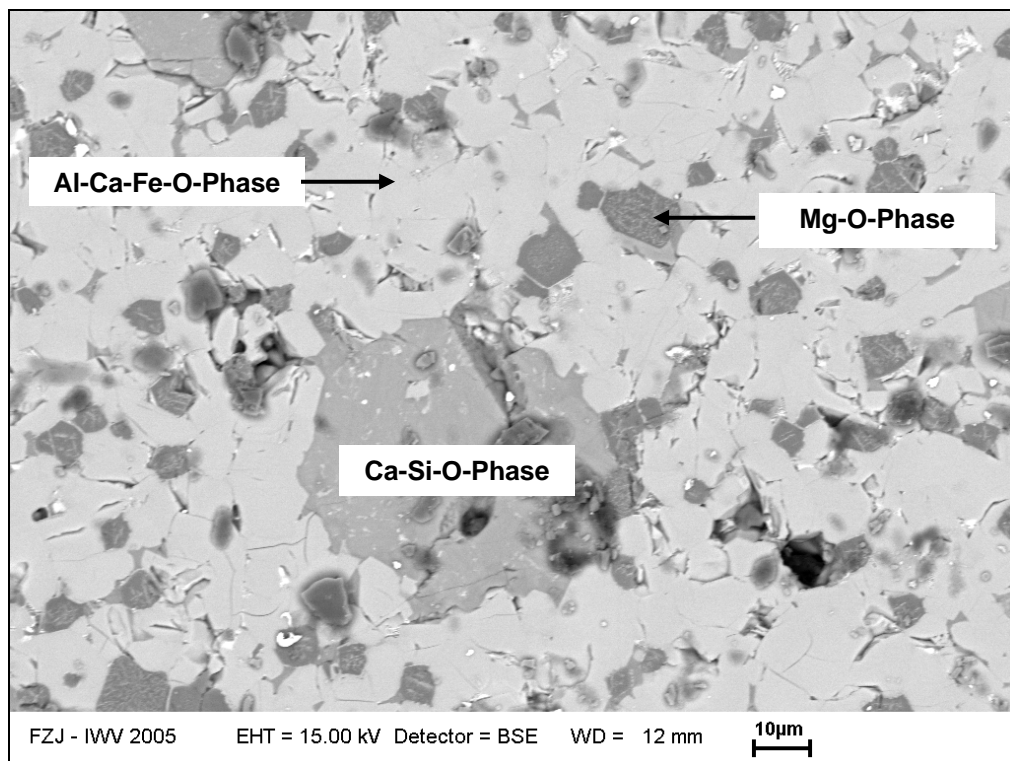


Abbildung 7.21: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von IND nach 120 Stunden Auslagerung bei 1200 °C in Rauchgasatmosphäre

Der Phasenbestand der ausgelagerten Aschen der HKN75-Kohlen pur, light und ultralight ist sich, wie aus Abbildung 7.22 bis 7.24 ersichtlich ist, sehr ähnlich. Unabhängig von der Gasatmosphäre ist mit steigender Temperatur eine Abnahme des Anhydritanteils und Zunahme des Inselsilikatanteils in den Aschen zu verzeichnen. Bei 600 °C kommt es in den bei rauchgashaltigen Atmosphären ausgelagerten Aschen zur Begünstigung der Karbonatbildung. In Aschen, die bei 1000 und 1200 °C in Na₂SO₄-gesättigtem, H₂O-haltigem Rauchgas ausgelagert wurden, ist eine verstärkte Bildung von Natriumsulfat zu beobachten. Ab Temperaturen von 815 °C treten vereinzelt Kalziumnatriumsulfate und Yeelimit auf.

Auch die Mikrostruktur der Aschen ähnelt sich. In Abhängigkeit von der Gasatmosphäre konnten keine strukturellen Besonderheiten in den Aschen beobachtet werden. Allein die Auslagerungstemperatur hat einen sichtbaren Einfluss.

Alle bei 815 °C ausgelagerten Aschen (Abbildung 7.25) enthalten Quarzkörner mit einer Größe von bis zu 300 µm Durchmesser, die von einer sulfatischen feinkristallinen Matrix umgeben sind. Die Quarzkörner weisen Ca-S-Si-O-haltige Reaktionssäume auf. Die Reaktionssäume enthalten teilweise Al (nur HKN-pur) und Na (HKN-pur, HKN-light, HKN-ultralight). In den 815°C-Aschen der Kohlequalitäten HKN-light und HKN-ultralight sind einige Quarzkörner schon vollständig zu Ca-S-Si-O-haltigen Phasen zersetzt, wohingegen das in den 815°C-Aschen von HKN-pur nicht der Fall ist.

Ähnlich den 815°C-Aschen enthalten auch die bei 1000 °C ausgelagerten Aschen Quarzkörner bzw. deren Zersetzungsprodukte und eine feinkristalline sulfatische Matrix. In den 1000 °C-Aschen der Kohlequalität HKN-pur sind die Quarzkörner vollständig zu Ca-Si-O- und Ca-S-Si-O-haltigen Phasen zersetzt, wobei die Form des ehemaligen Quarzkorns noch erkennbar ist. In den 1000°C-Aschen der Kohlequalitäten HKN-light und HKN-ultralight findet man neben vollständig zersetzten Körnern auch noch Quarze mit Reaktionssäumen. Auffällig ist, dass diese Quarzkörner teilweise Natrium enthalten und die sie umgebenden Reaktionssäume Mg (letzteres nur bei HKN-ultralight). Eine weitere Besonderheit ist, dass die ansonsten feinkristalline Matrix im Fall von HKN-pur und HKN-ultralight kompakt auskristallisierte Bereiche aus Ca-Na-S-O-haltigen Phasen enthält (Abbildung 7.26).

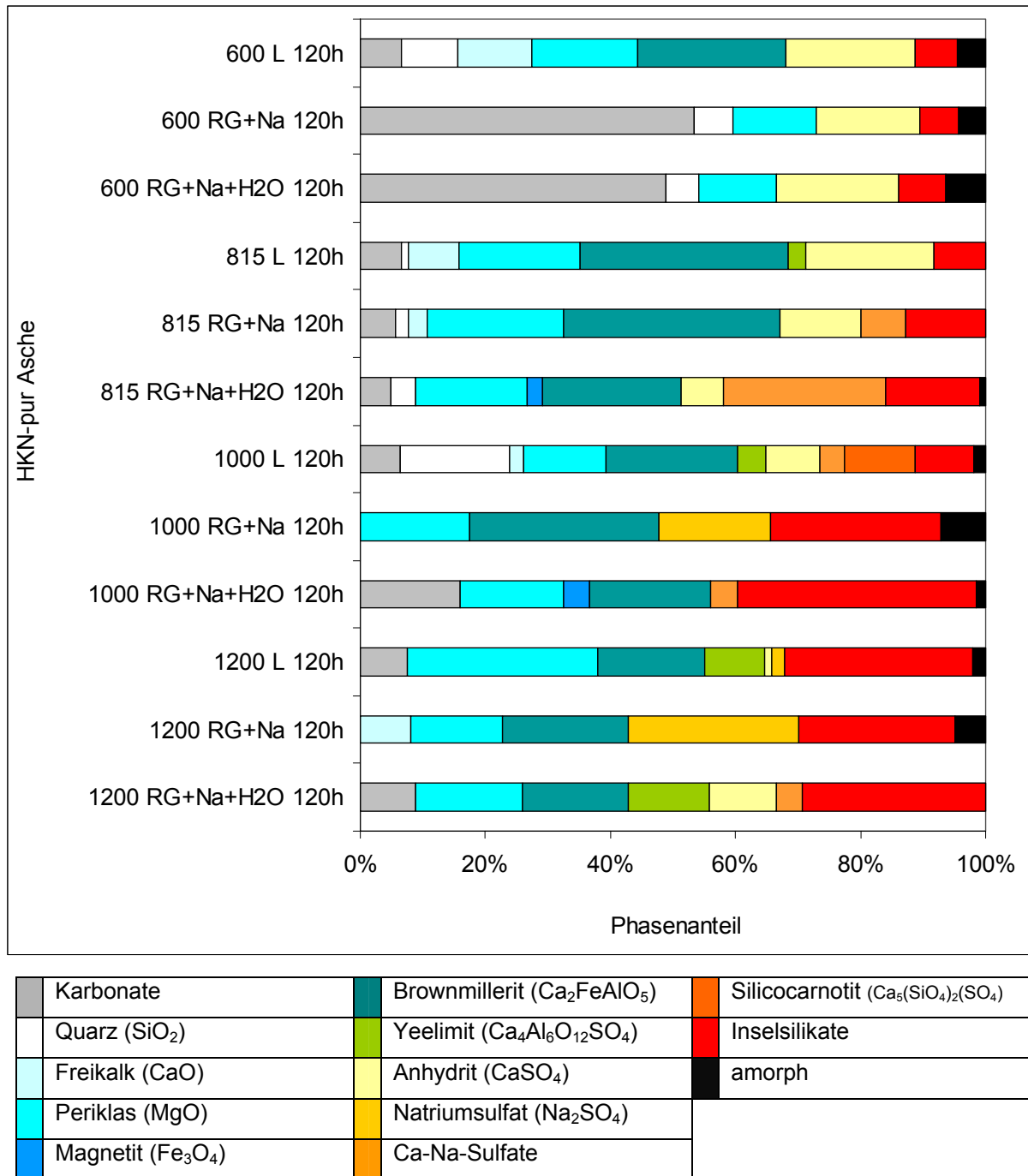


Abbildung 7.22: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von HKN-pur

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na_2SO_4 -gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na_2SO_4 -gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

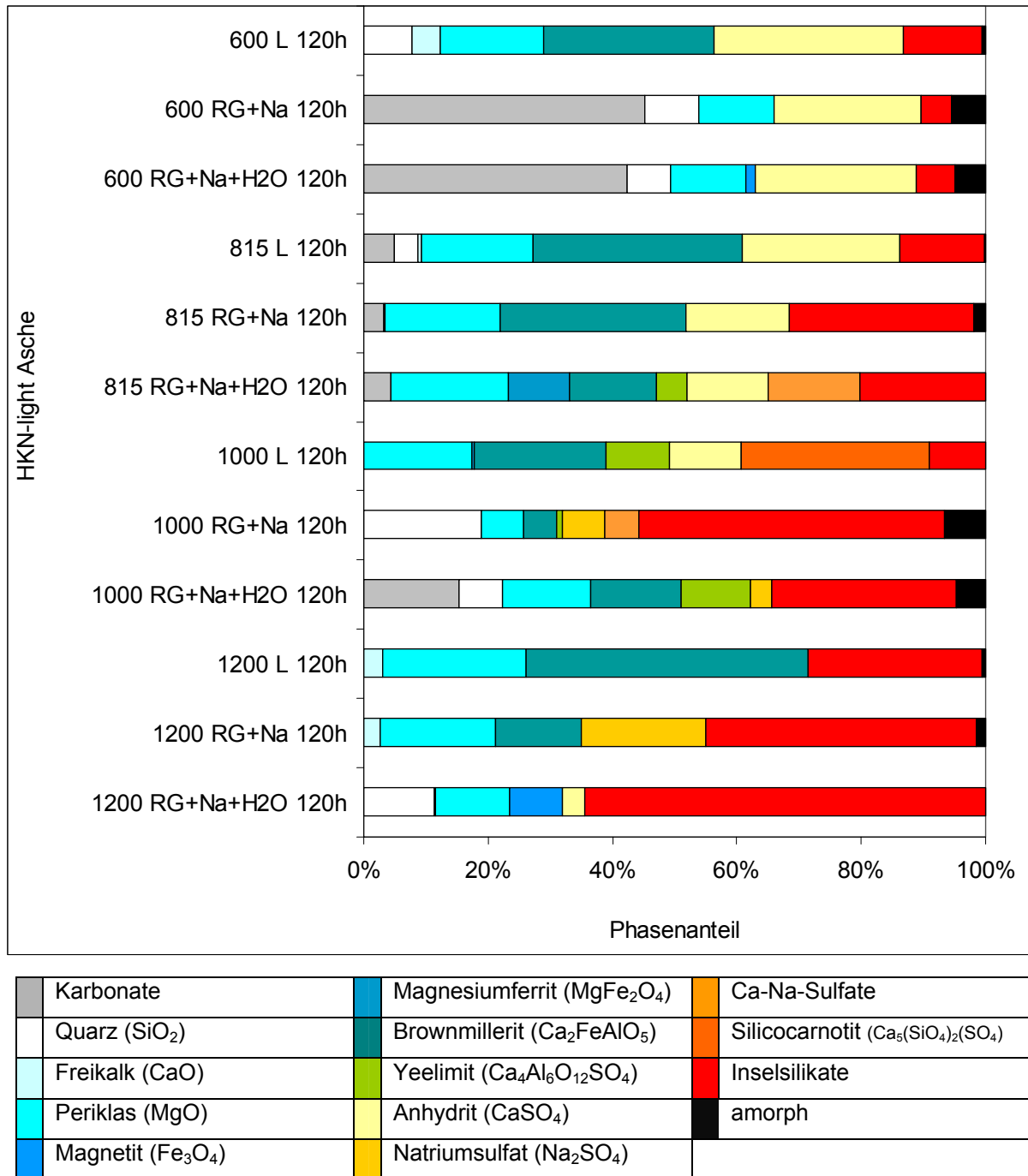


Abbildung 7.23: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von HKN-light

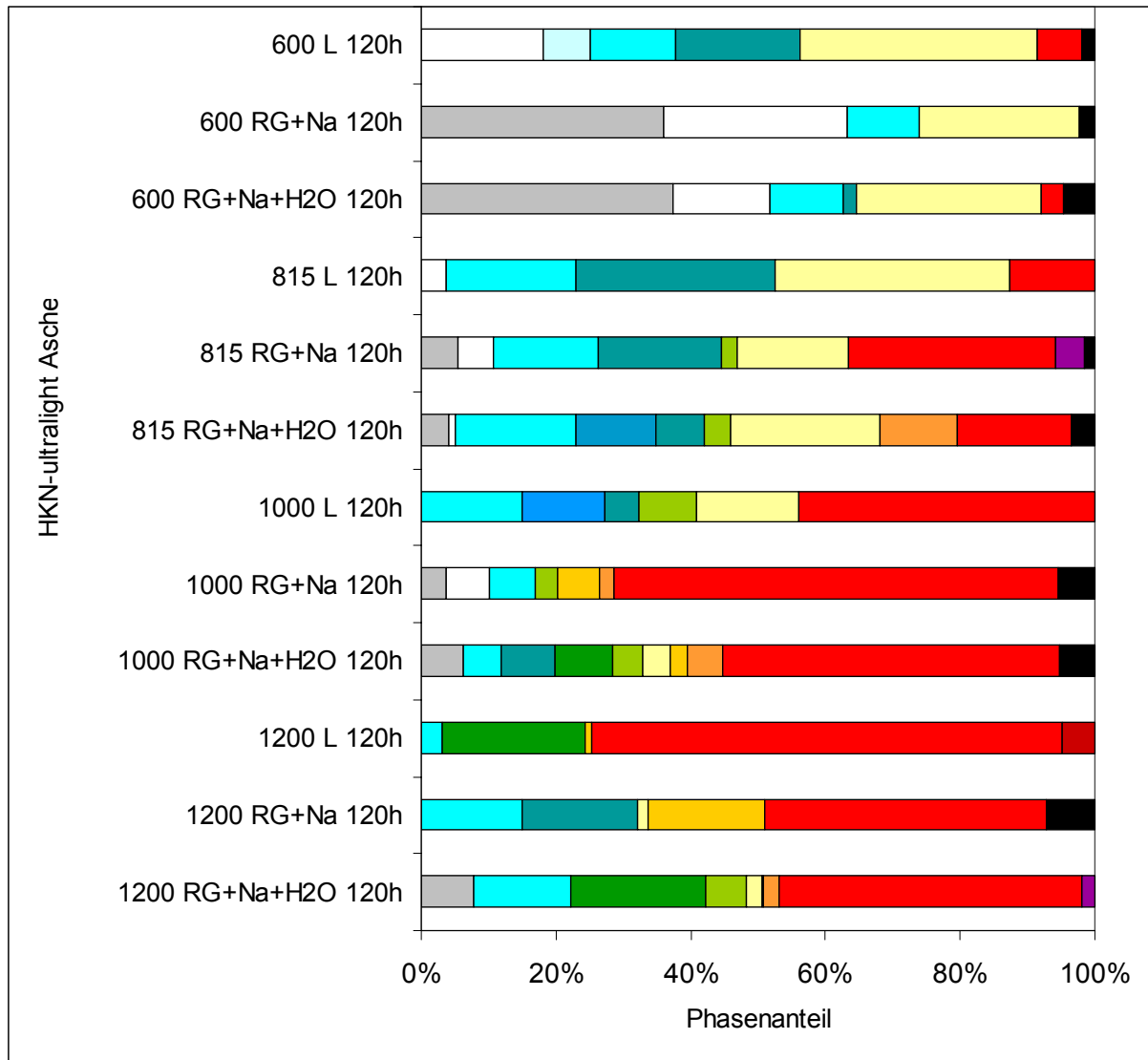
600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na_2SO_4 -gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H₂O = Na_2SO_4 -gesättigtes und H₂O-haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden



Karbonate	Magnesiumferrit ($MgFe_2O_4$)	Natriumsulfat (Na_2SO_4)
Quarz (SiO_2)	Brownmillerit (Ca_2FeAlO_5)	Ca-Na-Sulfate
Freikalk (CaO)	Ferrosinell ($FeAl_2O_4$)	Inselsilikate
Periklas (MgO)	Yeelimit ($Ca_4Al_6O_{12}SO_4$)	Gruppensilikate
Magnetit (Fe_3O_4)	Anhydrit ($CaSO_4$)	Gerüstsilikate
amorph		

Abbildung 7.24: Phasenbestand der ausgelagerten Aschen von HKN-ultralight

600, 815, 1000, 1200 = Auslagerungstemperatur in °C

RG = Rauchgas

RG+Na = Na_2SO_4 -gesättigtes Rauchgas

RG+Na+H2O = Na_2SO_4 -gesättigtes und H_2O -haltiges Rauchgas

1h, 120h = Auslagerungsdauer in Stunden

In den bei 1200 °C ausgelagerten Aschen bildet sich im Fall von HKN-pur und HKN-light eine kompakte kristalline Ca-Si-O-haltige Schicht an der Oberfläche des Presslings, welche zum Teil auch Na enthält (Abbildung 7.27). Ansonsten bestehen die Aschen aus einer feinkristallinen Matrix, in der, anders als bei den 815°C- und 1000°C-Aschen, einzelne Phasen zu erkennen sind. Es kommen Na-S-O- (nur in HKN-pur), Na-(Al)-O- (nur in HKN-light und HKN-ultralight), Ca-Na-S-O-, Mg-O-, Al-Ca-Fe-O- und Ca-Si-O-haltige Phasen in den Aschen vor. Die Ca-Si-O-haltigen Phasen enthalten in den Aschen von HKN-light und HKN-ultralight teilweise sehr viel Natrium. In den Aschen von HKN-pur und HKN-light ist Quarz vollständig zersetzt, während in den Aschen von HKN-ultralight durchaus große Quarzkörner mit Reaktionssaum enthalten sind.

Die Mikrostrukturanalyse und Phasenanalyse zeigen, dass Natrium in den bei 600 °C ausgelagerten Aschen vorwiegend sulfatisch gebunden ist. Bei Auslagerungstemperaturen von 815, 1000 und 1200 °C kann es sulfatisch, sulfatisch-silikatisch, silikatisch und oxidisch gebunden sein. Es ist kein Trend erkennbar.

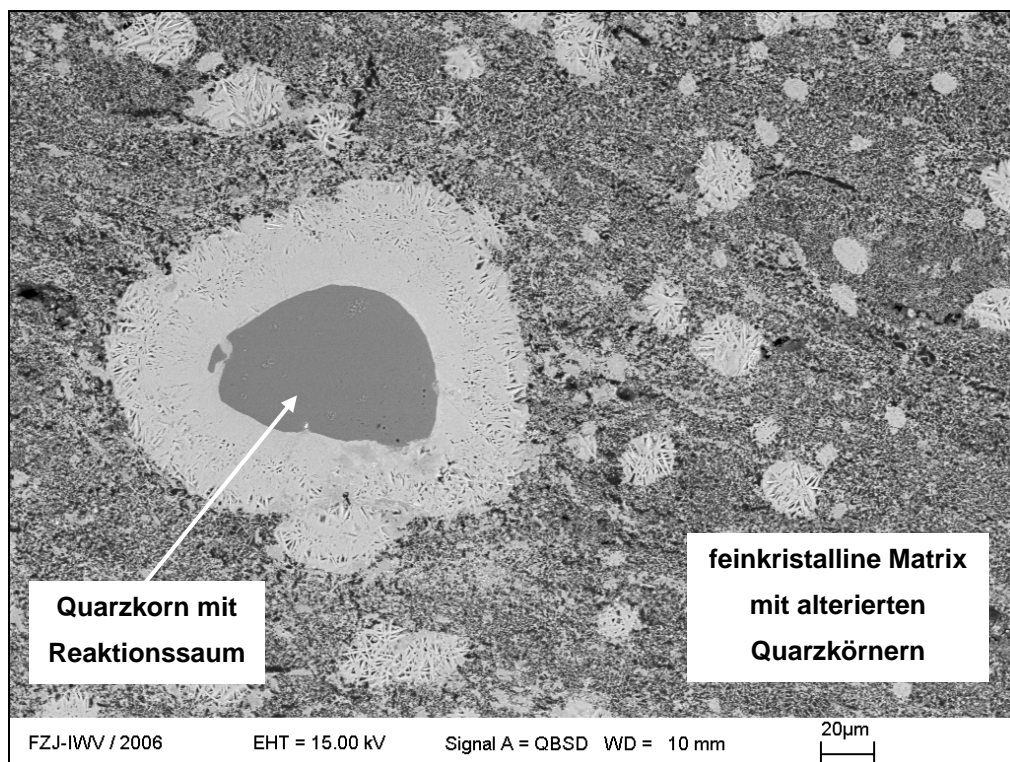


Abbildung 7.25: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKN-light nach 120 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

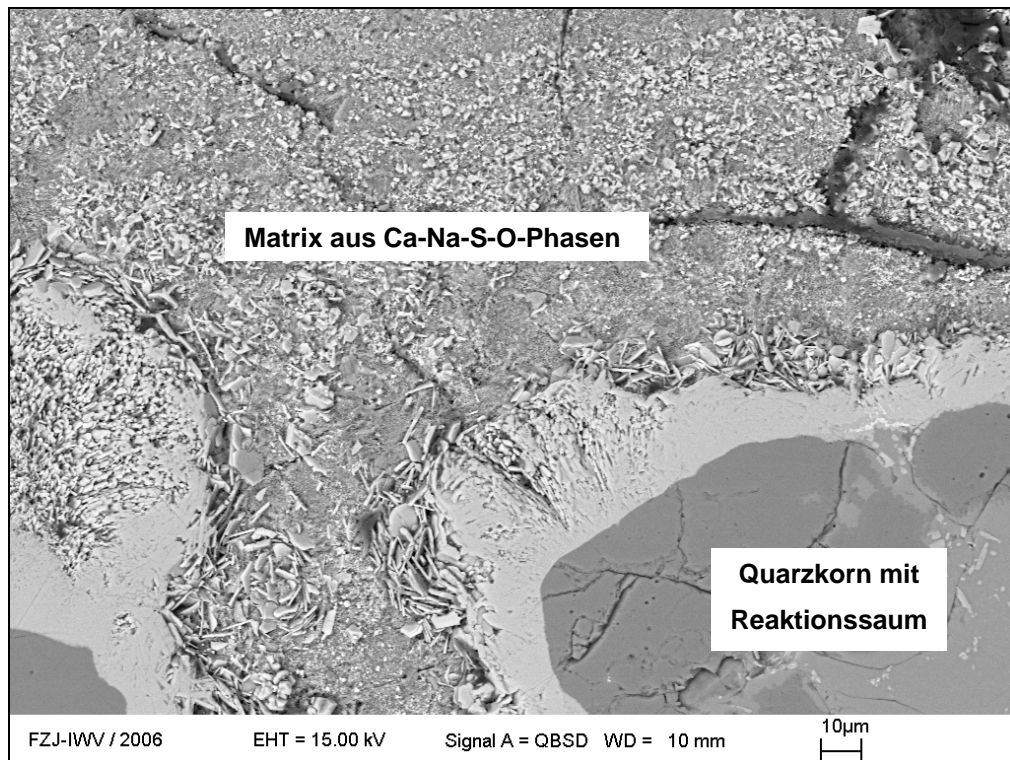


Abbildung 7.26: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKN-ultralight nach 120 Stunden Auslagerung bei 1000 °C in Rauchgasatmosphäre

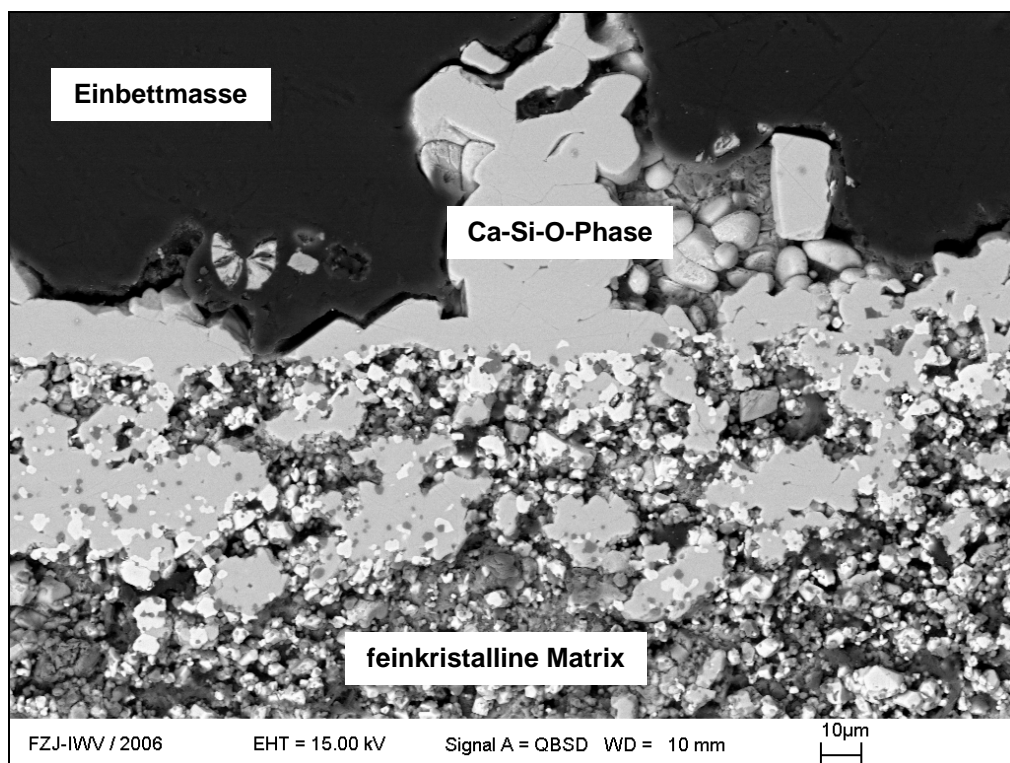


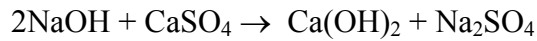
Abbildung 7.27: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKN-pur nach 120 Stunden Auslagerung bei 1200 °C in Rauchgasatmosphäre

Die Versuche zeigen, dass nur die in Rauchgasatmosphäre bei 815 und 1000 °C für 120 h ausgelagerten Aschen der Kohlequalitäten HKNS+ und HKNS- die Bildung einer Anhydritschicht an der Presslingsoberfläche aufweisen. Man kann davon ausgehen, dass diese durch Ca-Transport aus der Asche an die Oberfläche des Presslings und dortige Reaktion mit dem SO₂ bzw. SO₃ des Rauchgases zu CaSO₄ entsteht. Da dieses Phänomen nur bei Aschen beobachtet wird, die aus hinsichtlich ihres Kesselverhaltens zur Verschmutzung neigenden Kohlequalitäten hergestellt wurden, ist anzunehmen, dass die Kristallisation von Anhydrit ein entscheidender Verfestigungsmechanismus bei der verschmutzenden Ansatzbildung ist.

Wie die Phasenanalyse der für die Auslagerungsversuche benutzten 450°C-Laboraschen zeigt, liegt Ca hauptsächlich in Form von Kalzit (CaCO₃) und Anhydrit (CaSO₄) in den Aschen vor (Kapitel 4.1). Kalzit zersetzt sich unter Gleichgewichtsbedingungen bereits ab ca. 900 °C, bei Ungleichgewichtsbedingungen und im Phasengemisch eventuell sogar bei niedrigeren Temperaturen. Der mit steigender Temperatur und Auslagerungsdauer abnehmende Karbonatgehalt der in rauchgashaltigen Atmosphären ausgelagerten Aschen von HKNS+ und HKNS- spricht dafür, dass reaktives Ca aus der Karbonatzersetzung frei wird.

Da Erdalkalien rein thermodynamisch eine höhere Affinität zu Silizium als zu Schwefel besitzen [72, 79, 106, 108], wird Ca bevorzugt in silikatischer Form gebunden und steht somit nicht mehr für den Transport bzw. die Reaktion mit dem SO₂/SO₃ des Rauchgases zur Verfügung. Vergleicht man die molaren Ca/Si-Verhältnisse der 450°C-Laboraschen miteinander (siehe Tabelle 7.1), so zeigt sich, dass HKNS+ und HKNS- mit Abstand die höchsten Werte aufweisen. Folglich ist die Anhydritkristallisation an der Oberfläche des Aschepresslings nur bei einem sehr hohen Überschuss an nicht silikatisch gebundenem Ca möglich.

Da die ausgelagerten 450°C-Laboraschen der Kohlequalität IND trotz eines ebenfalls sehr hohen Ca/Si-Verhältnisses keine Anhydritschicht zeigen, ist anzunehmen, dass der Ca-Transport von weiteren Faktoren abhängig ist. Angesichts des steigenden Alkaligehalts der zur Verschmutzung neigenden Hambachkohlen und der Ergebnisse der Schereigenschaftenbestimmungen (Kapitel 5.4 und 5.5) wird angenommen, dass Na eine entscheidende Rolle bei Ansatzbildungsprozessen spielt. Der Na-Gehalt der Kohle könnte sich beispielsweise derart auf die Kristallisation von Anhydrit bzw. Kalziumnatriumsulfat in Ansätzen auswirken, dass NaOH aus dem Rauchgas auf einem bereits bestehenden Ansatz kondensiert und die in Gleichung 7.1 und Abbildung 7.28 dargestellten Reaktionen mit Aschepartikeln eingeht.



Gleichung 7.1

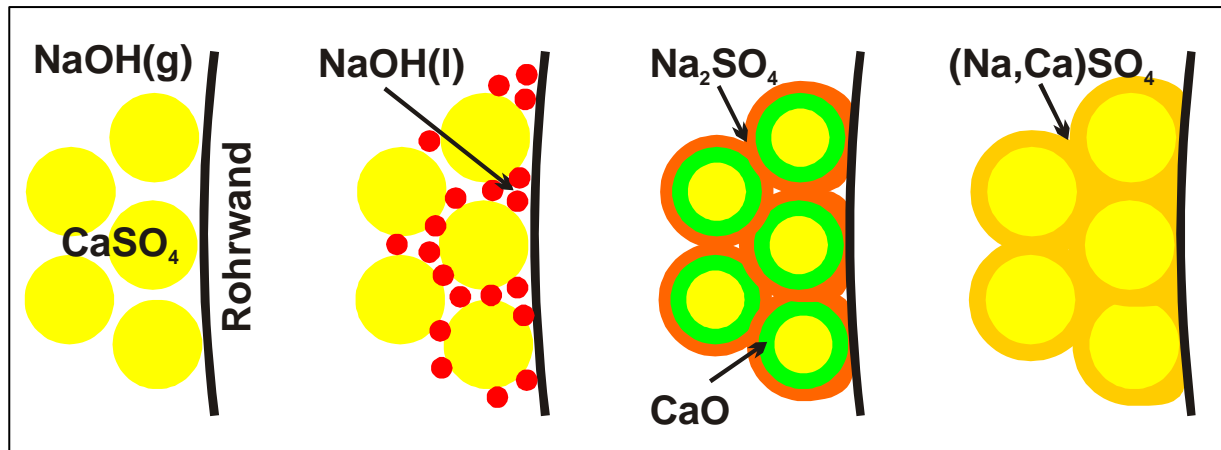
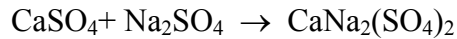
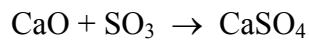
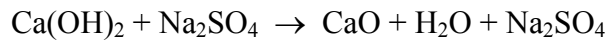


Abbildung 7.28: Modell zu den Mechanismen der verschmutzenden Ansatzbildung

Tabelle 7.1: Molares Ca/Si-Verhältnis der 450°C-Laboraschen

450°C-Laborasche	Ca/Si
HKNS+	45,11
HKNS-	91,67
HKS	1,96
HKT	0,41
HKR	1,36
GMA	1,16
IND	27,10
HKN-pur	11,00
HKN-light	7,81
HKN-ultralight	8,44

Auslagerungsversuche mit 450°C-Laboraschen, die für 24 h in Rauchgas bei 650 °C der Kondensation von NaOH ausgesetzt wurden (Kapitel 7.2), belegen, dass ähnliche Reaktionen ablaufen müssen. Sowohl die unter diesen Bedingungen ausgelagerten Aschen der Kohlequalitäten HKNS+ und HKNS- als auch die der Kohlequalität IND zeigen die Bildung einer kristallinen aus Kalziumnatriumsulfat und Anhydrit bestehenden Schicht an der

Oberfläche der Aschepresslinge. Folglich führt eine Erhöhung des Na-Angebots zur Begünstigung der Anhydrit- bzw. Kalziumnatriumsulfatkristallisation.

Verbrennungsversuche mit den bis auf ihren Na-Gehalt identischen Kohlen HKN-pur, -light und ultralight verstärken diese Vermutung. So wurde bei der Verfeuerung der Kohlen in der Mikrobrennkammer MB 1500 (siehe auch Kapitel 8 und [74]) eine Zunahme der Ansatzraten mit steigendem Na-Gehalt der Rohkohle beobachtet. In der Versuchsverbrennungsanlage (VVA) des RWE-Kraftwerks Niederaußem (siehe auch Kapitel 9 und [74]) bewirkte die Zunahme des Na-Gehaltes der Rohkohle eine Zunahme des CaSO_4 -Anteils in den Ascheansätzen.

Fazit ist, dass ein deutlicher Überschuss an nicht silikatisch gebundenem Ca und ein zusätzlich hoher Gehalt an „freiem“, nicht silikatisch gebundenem Na in Braunkohleaschen die Kristallisation von Anhydrit bzw. Kalziumnatriumsulfat begünstigen, welche ein entscheidender Verfestigungsmechanismus bei der verschmutzenden Ansatzbildung sein könnte.

7.2 Auslagerung von 450°C-Laboraschen mit NaOH-Kondensation

Die chemische Analyse der ausgelagerten Aschen zeigt im Vergleich zu den als Ausgangsmaterial verwendeten 450°C-Laboraschen keine Änderung im Elementgehalt. Anders als erwartet ist keine Zunahme des Na-Gehaltes zu verzeichnen. Na-haltige Phasen an der Oberfläche der ausgelagerten Aschepresslinge, die mittels REM/EDX nachgewiesen wurden, belegen jedoch, dass NaOH mit der Asche reagiert haben muss. Die qualitative Phasenanalyse (XRD) und Mikrostrukturanalyse (REM/EDX) ergaben folgendes:

HKNS+ enthält die kristallinen Phasen Periklas (MgO), Freikalk (CaO), Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), Oldhamit (CaS), Anhydrit (CaSO_4) und Kalziumnatriumsulfat (Cesanit ($\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}$) ähnlich). Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass Natrium in Ca-S-O-Verbindungen, Ca-Mg-S-O-Verbindungen und Ca-S-Si-O-Verbindungen vorkommt. Auffällig ist die Bildung einer kristallinen Ca-Na-S-O-Schicht an der Oberfläche des Aschepresslings (Abbildung 7.29).

HKNS- enthält die kristallinen Phasen Kalzit (CaCO_3), Periklas (MgO), Freikalk (CaO), Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), Oldhamit (CaS) und Kalziumnatriumsulfat (Cesanit

($\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}$) ähnlich). Mittels XRD ist kein Anhydrit nachzuweisen. Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass Natrium in Ca-S-O-Verbindungen, Ca-Mg-S-O-Verbindungen und Ca-S-Si-O-Verbindungen (teilweise mit Mg und Al) vorkommt. Auffällig ist, wie bei HKNS+ auch, die Bildung einer kristallinen Ca-Na-S-O-Schicht an der Oberfläche des Aschepresslings.

HKS enthält die kristallinen Phasen Quarz (SiO_2), Periklas (MgO), Magnesiumferrit (MgFe_2O_4) und Dikalziumsilikat (Ca_2SiO_4). Mittels XRD ist keine Na-haltige Phase nachweisbar. Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass Natrium in Ca-Si-O-Reaktionssäumen um Quarz und Ca-Mg-Si-O-Verbindungen vorkommt.

HKT enthält die kristallinen Phasen Quarz (SiO_2), Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Bredigit ($\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$), Akermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) und Nephelin (NaAlSiO_4). Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass Natrium in Al-Ca-Mg-Si-O-Verbindungen vorkommt.

HKR enthält die kristallinen Phasen Magnesit ($(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$), Quarz (SiO_2), Periklas (MgO), MnMgAl-Oxid ($\text{Mn}_{0,55}\text{Mn}_{1,48}\text{Mg}_{0,31}\text{Al}_{0,62}\text{O}_4$), Mayenit ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) und Dikalziumsilikat (Ca_2SiO_4). Mittels XRD ist keine Na-haltige Phase nachweisbar. Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass Natrium in Al-Ca-Mg-S-Si-O-Verbindungen, Ca-Si-O-Verbindungen und Al-Ca-Mg-Si-O-Verbindungen vorkommt.

GMA enthält die kristallinen Phasen Kalzit (CaCO_3), Quarz (SiO_2), Periklas (MgO), Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), Anhydrit (CaSO_4) und Olhamit (CaS). Mittels XRD ist keine Na-haltige Phase nachweisbar. Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass das Natrium in der Asche in Si-O-Verbindung enthalten ist.

IND enthält die kristallinen Phasen Kalzit (CaCO_3), Quarz (SiO_2), Periklas (MgO), Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), Magnesiumferrit (MgFe_2O_4), Anhydrit (CaSO_4) und Olhamit (CaS). Mittels XRD ist keine Na-haltige Phase nachweisbar. Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass das Natrium in Ca-S-O-Verbindungen, Al-Ca-Mg-S-O-Verbindungen und Ca-S-Si-O-Verbindung enthalten ist. Auffällig ist die Bildung einer kristallinen Ca-Na-S-O-Schicht an der Oberfläche des Aschepresslings (Abbildung 7.30).

HKN-pur enthält die kristallinen Phasen Kalzit (CaCO_3), Quarz (SiO_2), Periklas (MgO), Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), Anhydrit (CaSO_4), Kalziumnatriumsulfat (Cesanit ($\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}$) ähnlich) und Dikalziumsilikat (Ca_2SiO_4). Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass Natrium in Ca-S-O-Verbindung, Ca-Mg-S-O-Verbindungen, Al-Ca-Mg-S-O-Verbindungen und Ca-S-Si-O-Verbindungen enthalten ist.

HKN-light enthält die kristallinen Phasen Quarz (SiO_2), Periklas (MgO), Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), Anhydrit (CaSO_4) und Kalziumnatriumsulfat (Cesanit ($\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}$) ähnlich). Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass Natrium in Al-Ca-Mg-S-O-Verbindungen mit etwas Fe vorkommt.

HKN-ultralight enthält die kristallinen Phasen Kalzit (CaCO_3), Quarz (SiO_2), Periklas (MgO), Brownmillerit ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$), Anhydrit (CaSO_4) und Kalziumnatriumsulfat (Cesanit ($\text{Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{OH}$) ähnlich). Mikrostrukturelle Untersuchungen der Probe ergaben, dass Natrium in Al-Ca-Mg-S-O-Verbindungen, Ca-S-Si-O-Verbindungen, Al-Ca-Fe-Mg-S-Si-O-Verbindungen, Ca-Si-O-Verbindungen und Al-Si-O-Verbindungen vorkommt.

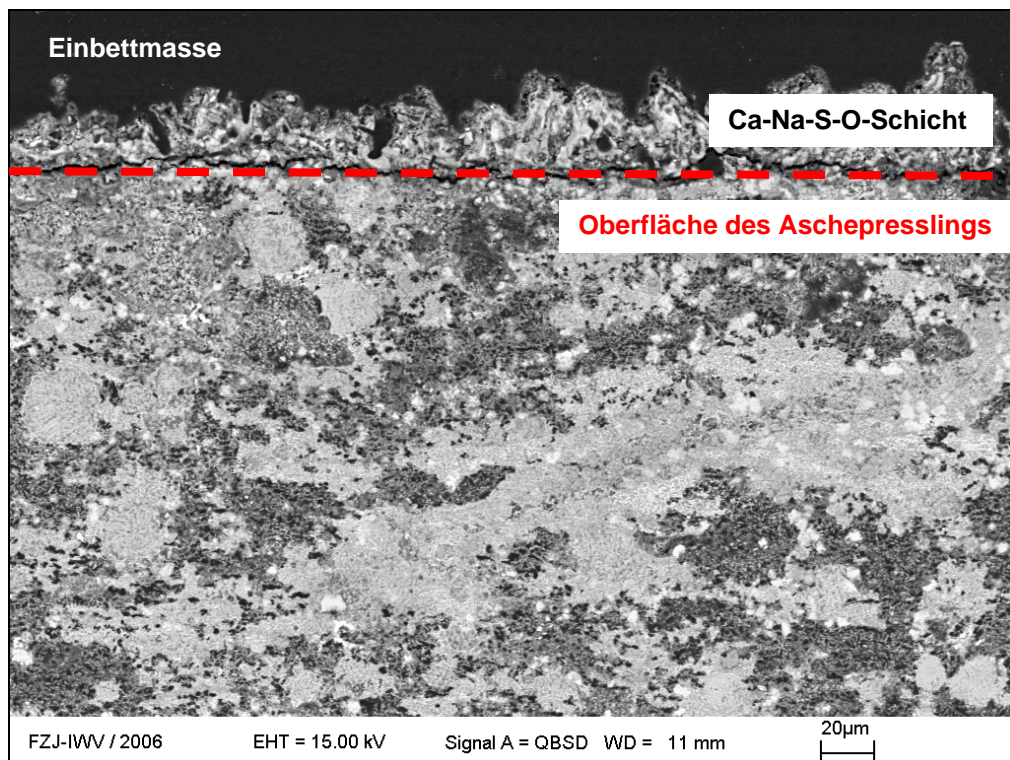


Abbildung 7.29: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von HKNS+ nach 24 Stunden Auslagerung bei 650 °C in Rauchgasatmosphäre mit NaOH-Kondensation

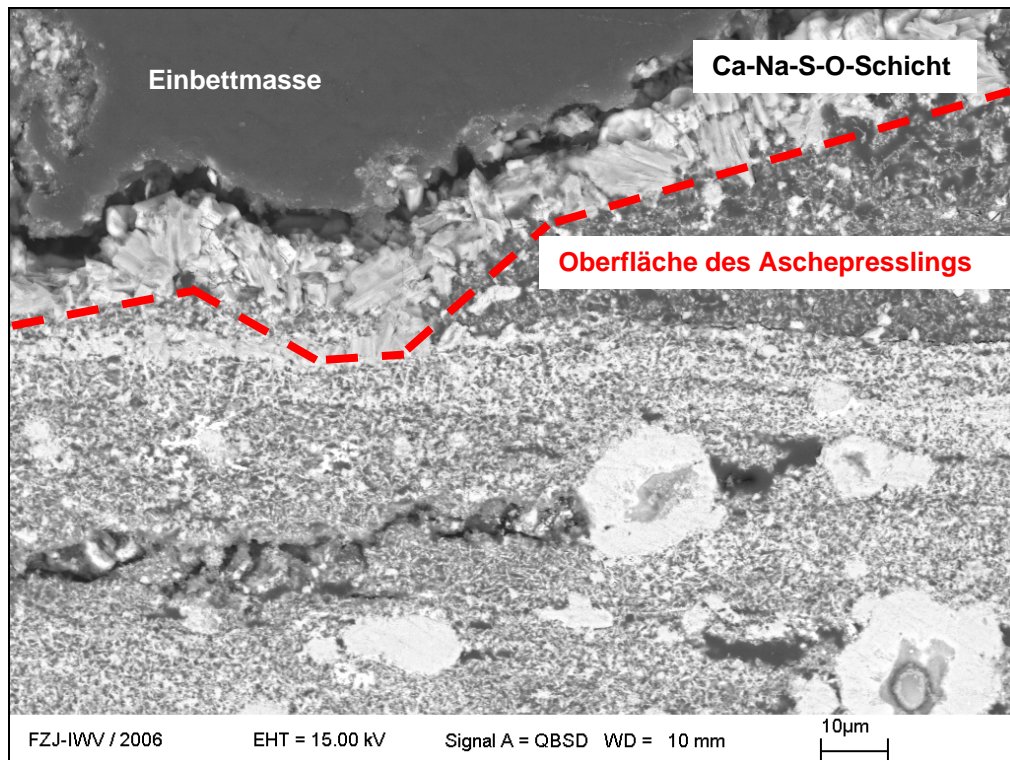


Abbildung 7.30: Elektronenrückstreubild der 450°C-Laborasche von IND nach 24 Stunden Auslagerung bei 650 °C in Rauchgasatmosphäre mit NaOH-Kondensation

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Korrelation zwischen dem Ansatzverhalten der Kohlen im Kraftwerksbetrieb, dem Ca/Si-Verhältnis der für den Auslagerungsversuch benutzten 450°C-Laboraschen und der Form der Na-Einbindung in den ausgelagerten Aschen möglich ist:

- Aschen von zur Verschmutzung neigenden und unkritischen Kohlequalitäten, die ein Ca/Si-Verhältnis > 7 aufweisen (HKNS+, HKNS-, HKN-pur, IND) binden Natrium vorwiegend in sulfatischer und sulfatisch-silikatischer Form ein.
- Aschen von zur Verschlackung neigenden und unkritischen Kohlequalitäten, die ein Ca/Si-Verhältnis < 2 aufweisen (HKS, HKT, HKR, GMA) binden Natrium vorwiegend in sulfatisch-silikatischer und silikatischer Form ein.

Die hinsichtlich ihres Kesselverhaltens unbekannte Kohlequalität HKN-light kann aufgrund des Ca/Si-Verhältnisses der 450°C-Laborasche und der sulfatisch und sulfatisch-silikatischen Na-Einbindung der ersten Gruppe zugeordnet werden. Sie würde somit als verschmutzend oder unkritisch eingestuft werden.

Eine Zuordnung der Kohlequalität HKN-ultralight ist schwierig. Obwohl die 450°C-Laborasche ein Ca/Si-Verhältnis > 7 zeigt, ist das Natrium in der ausgelagerten Asche sowohl in sulfatischer und sulfatisch-silikatischer Form als auch in silikatischer und oxidischer Form eingebunden.

Nur bei Aschen der Kohlequalitäten HKNS+, HKNS- und IND ist die Bildung einer kristallinen Ca-Na-S-O-Schicht auf der Oberfläche der Aschepresslinge zu beobachten. Es handelt sich dabei um Kalziumnatriumsulfat und Anhydrit. Die Bildung der Schicht belegt, dass durch eine Erhöhung des Na-Angebots die Sulfatkristallisation in Aschen begünstigt wird, welche von vornherein einen sehr hohen Anteil an nicht silikatisch gebundenem Ca enthalten (siehe auch Kapitel 7.1).

7.3 Auslagerung von synthetischen Mischungen

Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf Untersuchungen zur verschmutzenden Ansatzbildung liegt, werden in diesem Kapitel nur die phasenanalytischen und mikrostrukturellen Ergebnisse der ausgelagerten synthetischen Mischungen der verschmutzenden Kohlequalität HKNS- dargestellt und diskutiert.

HKNS- Mischung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Die Phasenanalyse zeigt neben den 4 Ausgangsphasen Na_2SO_4 , CaSO_4 , Ca_2SiO_4 und $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ die neu gebildete Phase $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$, ein Reaktionsprodukt aus Kalzium- und Natriumsulfat. Die Mikrostrukturanalyse (Abbildung 7.31) zeigt, dass das Ca-Na-Sulfat eine Matrix mit größeren CaSO_4 -Einschlüssen zwischen den Silikaten bildet. Es gibt keine Reaktionen zwischen den Silikaten und der Matrix.

HKNS- Mischung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Die Phasenanalyse zeigt auch nach der Auslagerung die 4 Ausgangsphasen Na_2SO_4 , CaO , Ca_2SiO_4 und $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Anhand des Phasenbestandes ist keine Reaktion oder Phasenneubildung zu erkennen. Die Mikrostrukturanalyse (Abbildung 7.32) zeigt jedoch, dass es teilweise zur Bildung von Reaktionssäumen um $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ kommt, die aus Ca, Na, Si, S, und O bestehen.

HKNS- Mischung $\text{NaOH} + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Die Phasenanalyse zeigt nach der Auslagerung eine Umwandlung des NaOH in Na_2SO_4 , wobei CaSO_4 wahrscheinlich als Schwefelquelle dient. Das dadurch freigewordene Kalzium liegt anschließend als CaO in der Probe vor. Die Silikate sind in unveränderter Form nachweisbar. Die Mikrostrukturanalyse (Abbildung 7.33) zeigt dementsprechend Silikate in

einer Ca-Na-Sulfatmatrix. Diese enthält Reste von CaSO_4 , die mittels XRD nicht nachweisbar sind. Auffällig sind die um $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ gebildeten Reaktionssäume aus Ca, Na, Si und O.

HKNS- Mischung $\text{NaOH} + \text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Mit der Phasenanalyse kann nach der Auslagerung nur Freikalk (CaO) und Kalzit (CaCO_3) nachgewiesen werden. Weitere Phasen konnten bisher nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Es ist aber festzustellen, dass weder NaOH noch Ca_2SiO_4 und $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ in ihrer ursprünglichen Form vorliegen und somit Reaktionen stattgefunden haben müssen. Die Mikrostrukturanalyse (Abbildung 7.34) bestätigt das. Besonders Ca_2SiO_4 ist vollständig in Ca-Na-Si-O-haltige Phasen und Ca-Na-O-Verbindungen umgewandelt. $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ zeigt stark ausgeprägte Ca-Na-Si-O-haltige Reaktionssäume.

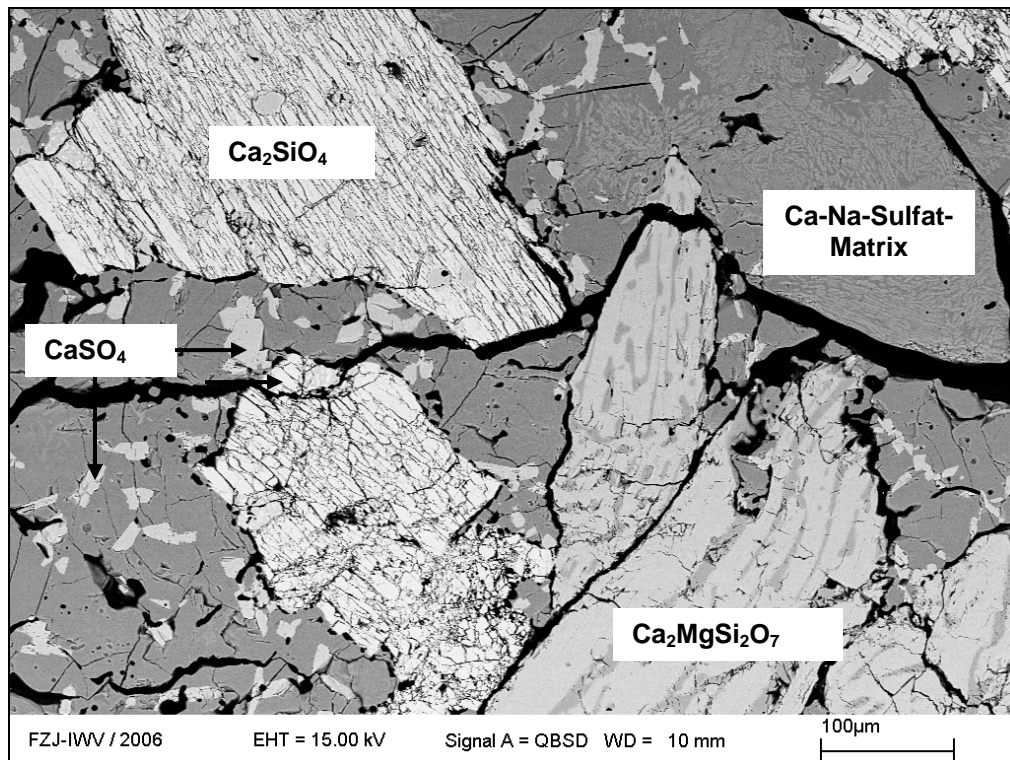


Abbildung 7.31: Elektronenrückstreubild der Mischung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ nach 24 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

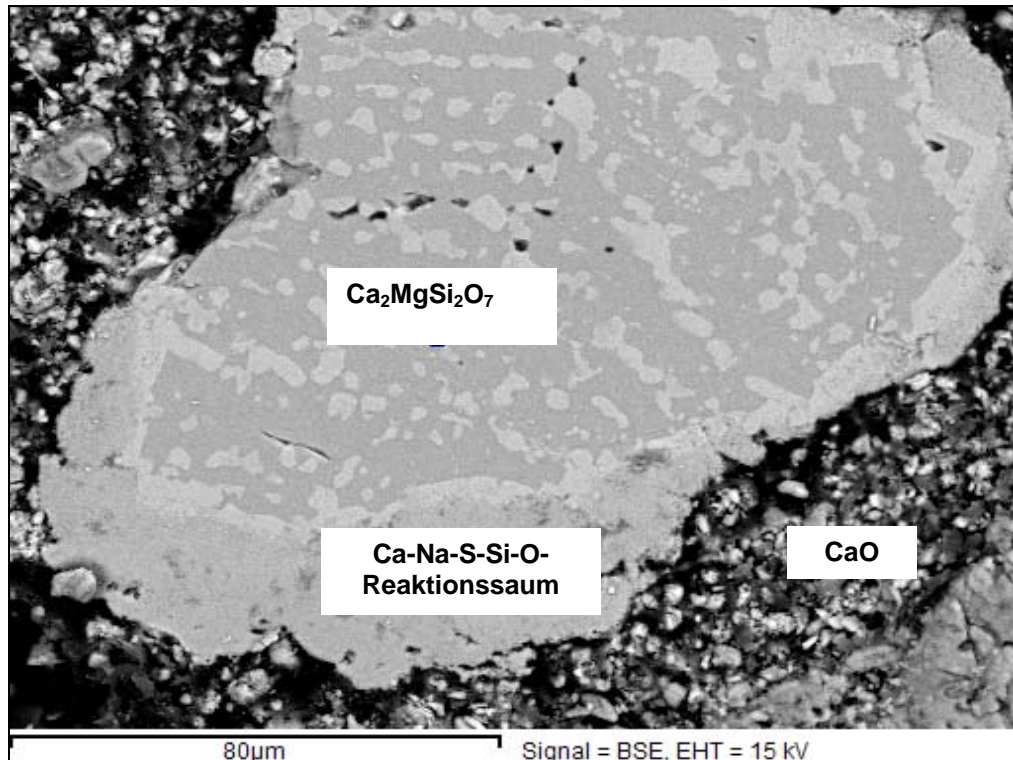


Abbildung 7.32: Elektronenrückstreubild der Mischung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ nach 24 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

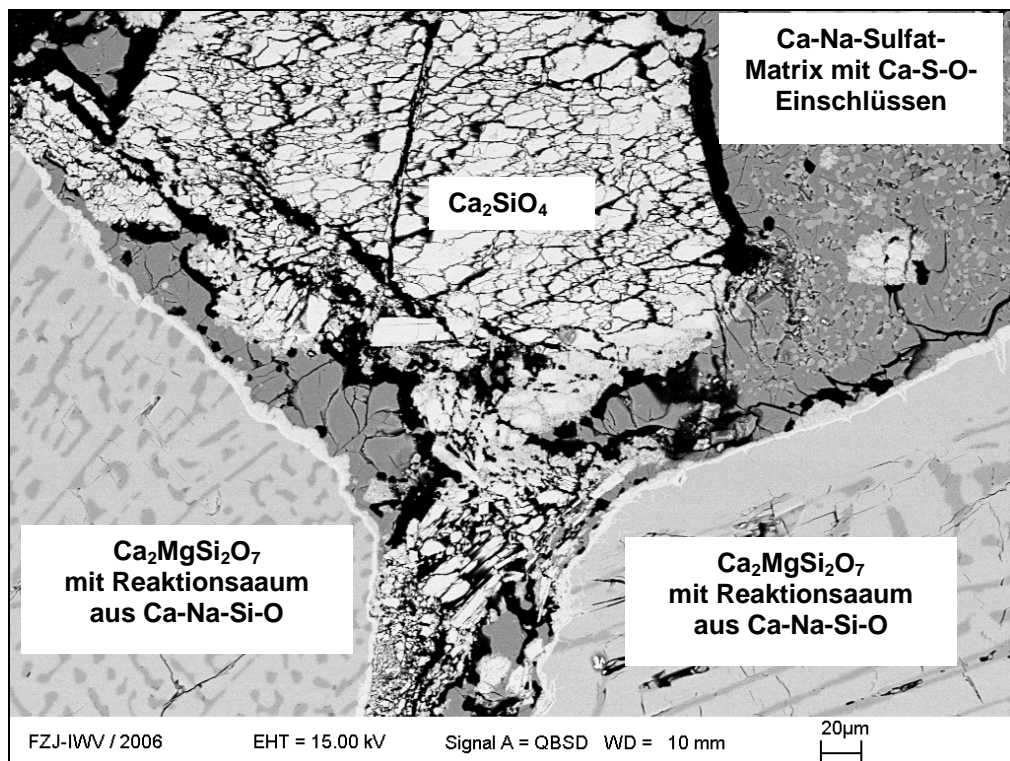


Abbildung 7.33: Elektronenrückstreubild der Mischung $\text{NaOH} + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ nach 24 Stunden Auslagerung bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre

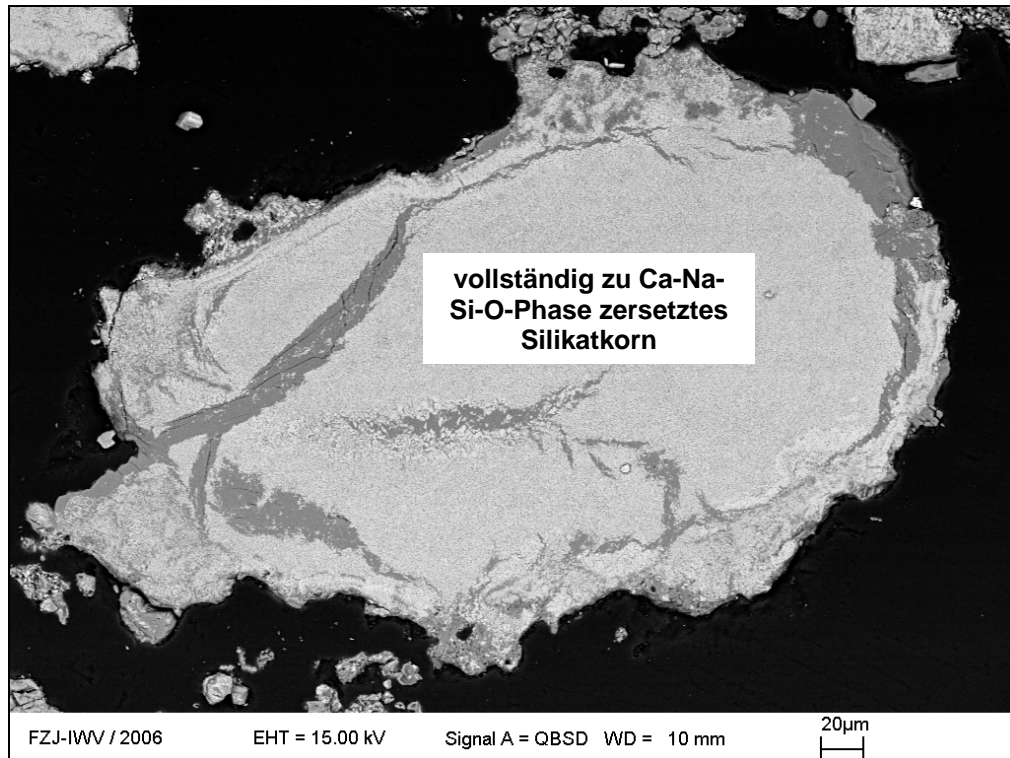


Abbildung 7.34: Elektronenrückstreubild der Mischung $\text{NaOH} + \text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ nach 24 Stunden Auslagerung bei $815\text{ }^\circ\text{C}$ in Rauchgasatmosphäre

Vergleicht man die Asche von HKNS-, die für 24 h in Rauchgas der NaOH-Kondensation ausgesetzt wurde (Kapitel 7.2), mit den synthetischen Mischungen, so fällt auf, dass diese am ehesten mit der Mischung $\text{NaOH} + \text{CaSO}_4 + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ übereinstimmt. Es sind jeweils die Phasen Freikalk und Kalziumnatriumsulfat bzw. eine Ca-Na-Sulfatmatrix zu finden. Anhydrit ist weder in der Asche noch in der synthetischen Mischung mittels XRD nachweisbar, kann jedoch durch REM/EDX als Ca-S-O-haltige Phase in der Mikrostruktur nachgewiesen werden.

Des weiteren zeigt ein Vergleich der Ansatzproben aus der Mikrobrennkammer MB 1500 Zittau (siehe Kapitel 8) mit den synthetischen Mischungen, dass auch hier die ausgelagerte Mischung mit NaOH, CaSO_4 , Ca_2SiO_4 und $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ dem realen Ansatz am nächsten kommt. Man findet neben einer feinen Ca-Na-Sulfatmatrix, CaSO_4 und Silikate bzw. Quarzkörner mit Ca-Na-Si-O-Reaktionssäumen.

Folglich könnten Natrium und Kalzium ursprünglich in Form von NaOH bzw. CaSO_4 als Reaktionspartner in den Aschen vorgelegen haben.

8. Ansatzproben aus der Mikrobrennkammer MB 1500 der FH Zittau/Görlitz

Die Mikrobrennkammer MB 1500 des Instituts für Prozesstechnik, Prozessautomatisierung und Messtechnik (IPM) der Fachhochschule Zittau/Görlitz ist so konzipiert, dass sie das reale großtechnische Feuerungsverhalten von Braunkohlen möglichst detailgetreu abbildet [74]. Sie stellt in Bezug auf die Erforschung von Ansatzbildungsprozessen in Braunkohlekraftwerken ein wichtiges Verbindungsglied zwischen Labor und Technikumsanlage (VVA, siehe Kapitel 9) dar. Durch Feuerungsversuche in der Mikrobrennkammer kann die Ansatzbildung an Nachschaltheizflächen, d.h. im verschmutzenden Milieu des Kessels, unter definierten Bedingungen nachgestellt werden. Eingehende Untersuchungen der so erzeugten Ansätze können Aufschluss über den Einfluss bestimmter Feuerungsparameter bei der Ansatzbildung und die während der Bildung ablaufenden Prozesse geben.

Wichtige technische Daten und der schematische Aufbau der Mikrobrennkammer MB 1500 sind in Tabelle 8.1 und Abbildung 8.1 dargestellt.

Die Ansatzsonde der MB 1500 (siehe Abbildung 8.1) besteht aus 4 konzentrisch angeordneten Keramikröhrchen mit $l = 22 \text{ mm}$ und $\varnothing = 5 \text{ mm}$, die unterhalb der ersten Ausbrandluftebene (ABL-Ebene 1) dem Rauchgasstrom der Mikrobrennkammer ausgesetzt werden.

Tabelle 8.1: Technische Daten der Mikrobrennkammer MB 1500 [74]

Innendurchmesser	124 mm
Gesamtlänge	1720 mm
Länge Brennkammer	750 mm
Länge Nachbrennkammer / Zusatzheizung	570 mm
Thermische Leistung	5 – 15 kW
Leerrohrgeschwindigkeit	ca. 1,0 m/s
Gasverweilzeit	ca. 1,5 s
Verbrennungstemperatur	800 – 1500 °C
Rauchgastemperatur Ansatzsonde (Zusatzheizung)	800 – 1100 °C

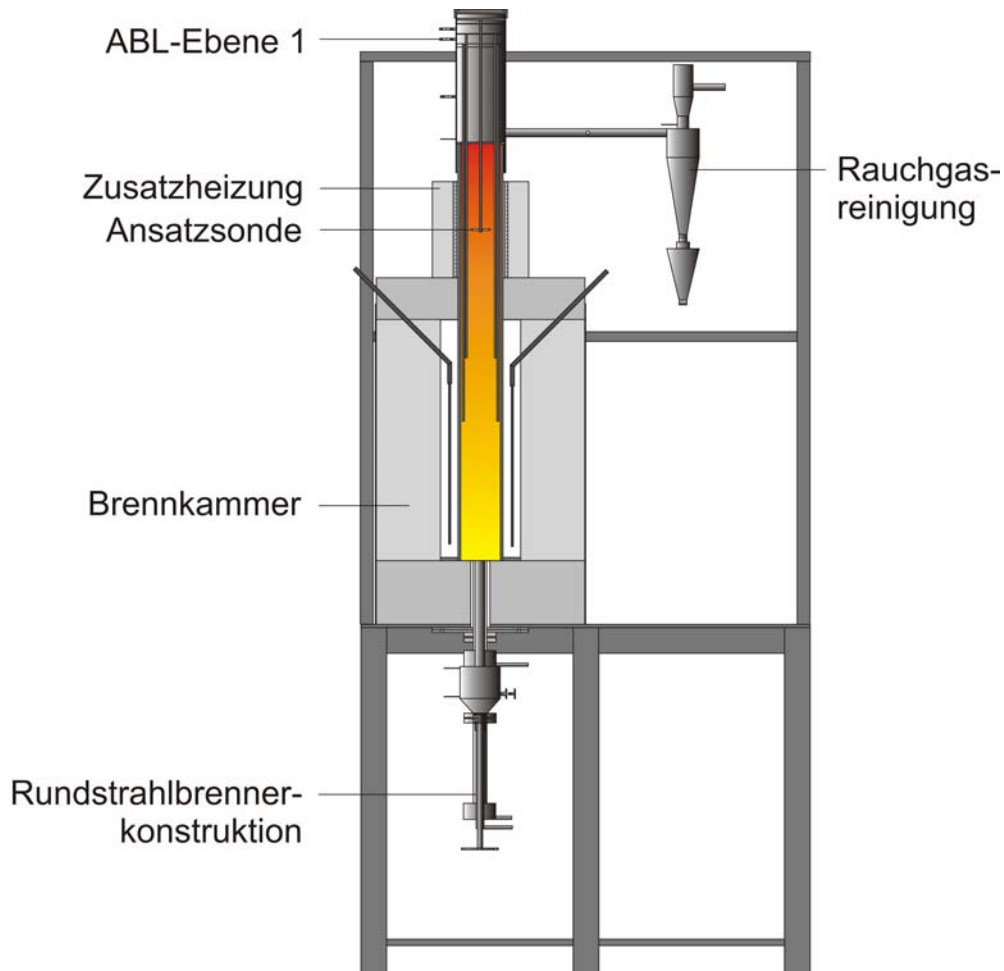


Abbildung 8.1: Schematischer Aufbau der Mikrobrennkammer MB 1500 [74].

Für die Versuche wurden die von RWE zur Verfügung gestellten Trockenbraunkohlen (TBK) HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, GMA, IND, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight am IPM auf $< 200 \mu\text{m}$ gemahlen und jeweils unter folgenden Bedingungen in der MB 1500 verfeuert:

- Durchgang TBK: 1,2 kg/h
- Versuchsdauer: 4 – 5 h
- Rauchgastemperatur an der Ansatzsonde: 900 °C
- Brennkammertemperatur: 1150 – 1200 °C
- Gesamtluftverhältnis (O_2 im Rauchgas): $\sim 1,15$

Für jede Kohlequalität wurden 2 Versuche durchgeführt, wobei das Luftverhältnis am Brenner (λ_{Brenner}) zwischen $\sim 0,95$ und $\sim 1,05$ variiert wurde. Die so erzeugten Ansätze wurden seitens RWE zum Dünnschliff präpariert.

In Hinblick auf die Verteilung von Natrium wurden die Dünnschliffe der Ansatzproben von HKNS+, HKNS-, HKS, HKT, HKR, HKN-pur, HKN-light und HKN-ultralight am IEF-2 mittels REM und EDX mikrostrukturell untersucht (LEO 440 – Stereoscan mit EDX-System der Firma Oxford Instruments). Die Ansätze der Kohlequalitäten GMA und IND wurden aufgrund ihrer sehr geringen Natriumgehalte von vornherein von den Untersuchungen ausgeschlossen.

Pro Kohlequalität wurden die Elementgehalte von mindestens 10 natriumhaltigen Ansatzphasen halbquantitativ mittels EDX bestimmt. Anschließend wurde das Versinterungs- bzw. Schmelzpotential aller Phasen abgeschätzt, die die Elemente Ca, Na und S enthalten, indem die entsprechenden Ca- und Na-Gehalte in die während der Ansatzbildung möglichen Reaktionspartner NaOH und CaSO₄ umgerechnet wurden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Elementgehalte je nach Konzentration durch Oberflächenunebenheiten der Probe, gleichzeitige Analyse mehrerer Phasen etc. mit Fehlern von mehr als 70 % behaftet sein können. Sie dienen somit allein der Evaluierung von Trends und können nicht als Absolutwerte betrachtet werden.

Für jede Kohlequalität wurden die Ergebnisse der Ansätze, die bei $\lambda_{\text{Brenner}} > 1$ und $\lambda_{\text{Brenner}} < 1$ hergestellt wurden, zusammengefasst. Sie sind im Folgenden ungeachtet der unterschiedlichen Luftführung dargestellt:

Die zur Verschmutzung neigenden Kohlequalitäten HKNS+, HKNS- und HKN-pur sind sich hinsichtlich der Natriumverteilung in den Ansätzen sehr ähnlich. Zum einen findet man Verbindungen mit sehr hohen Natriumgehalten (HKNS+: 3 - 11 Atom % Na, HKNS-: 5 - 10 Atom % Na, HKN-pur: 7 - 16 Atom %), die eine feinkristalline Na-Ca-S-O-Matrix bilden. In der Matrix treten neben Ca, Na und S teilweise auch hohe Gehalte an Al, Fe und Mg auf. Einzelne Bestandteile der Matrix sind aufgrund ihrer geringen Größe nicht zu identifizieren (siehe Abbildung 8.2).

Zum anderen kommen Verbindungen mit geringen Natriumgehalten in den Ansätzen vor (HKNS+: < 2 Atom % Na, HKNS-: < 3 Atom % Na, HKN-pur: < 4 Atom % Na). Dabei handelt es sich um Ca-Fe-Mg-O- und Fe-O-Mineralkörner ($\varnothing \leq 20 \mu\text{m}$, Oxide), Al-Ca-Mg-Si-O-Verbindungen als Reaktionssaum um Quarz oder als Mineralkorn ($\varnothing \leq 40 \mu\text{m}$, Silikate) und Ca-S-Si-O-Verbindungen. Letztere bilden eine feinkristalline Matrix, in der einzelne Bestandteile aufgrund ihrer geringen Größe nicht zu identifizieren sind. Die Matrix enthält neben Ca, S, Si und wenig Na teilweise sehr hohe Gehalte an Al, Mg und Fe (siehe Abbildung 8.3).

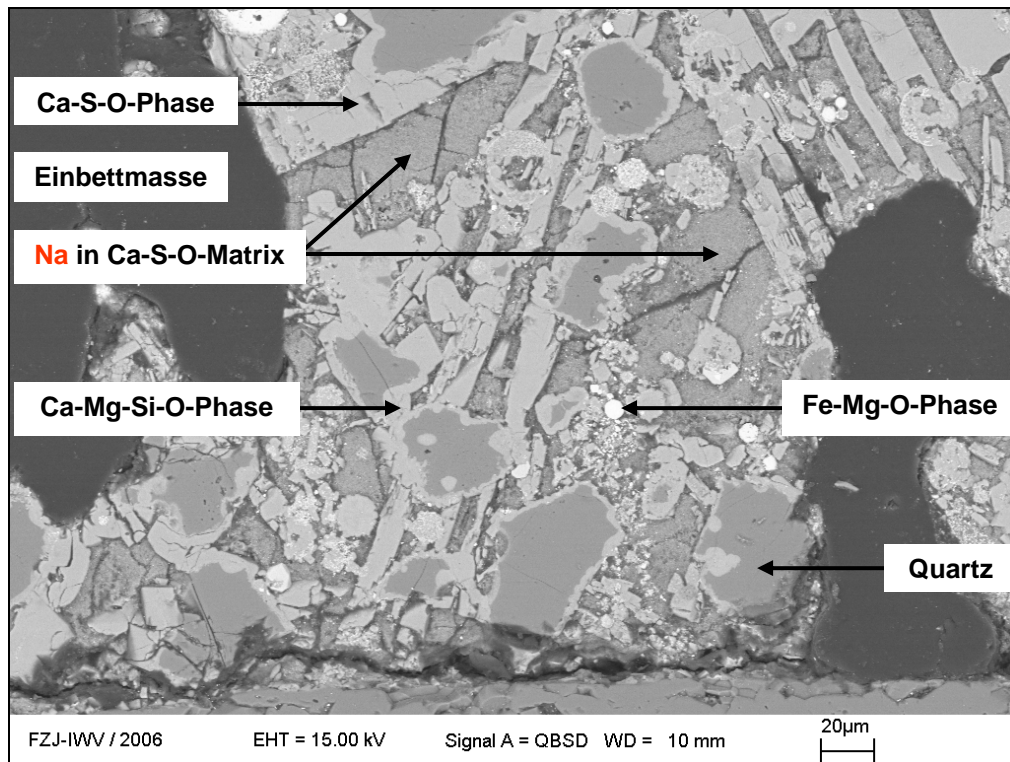


Abbildung 8.2: Ansatzprobe von HKNS- mit hohem Na-Gehalt in Ca-S-O-Matrix

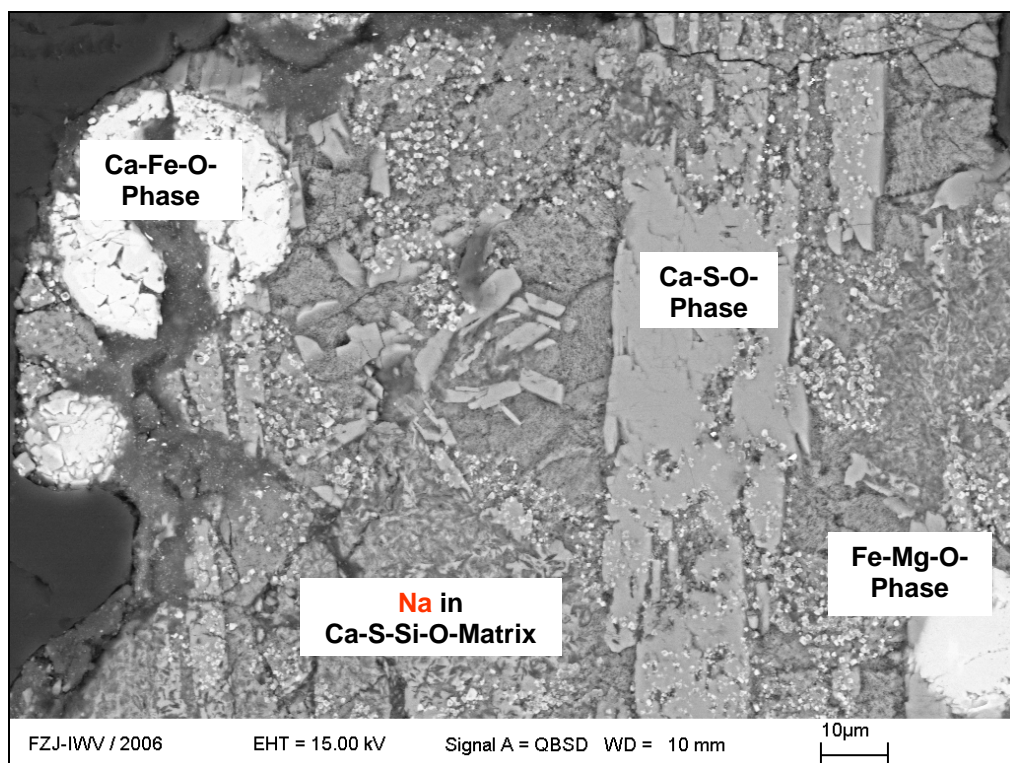


Abbildung 8.3: Ansatzprobe von HKNS- mit niedrigem Na-Gehalt in Ca-S-Si-O-Matrix

Rechnet man die Na- und Ca-Gehalte der einzelnen Messpunkte für Phasen, die Ca, Na und S enthaltenden, in Mol% NaOH und CaSO₄ um, bildet einen Mittelwert für jede Verbindung (Tabelle 8.2) und ordnet diese dem Phasendiagramm NaOH-CaSO₄ zu (Abbildung 8.4), so sieht man deutlich, dass die feinkristalline Na-reiche Ca-S-O-Matrix im Vergleich zur Na-armen Ca-S-Si-O-Matrix das höhere Versinterungspotential besitzt. Eine Teilschmelzbildung ist hier schon ab Temperaturen von ca. 300 °C möglich (siehe eutektische Temperatur). Die Ca-S-Si-O-Matrix zeigt nach diesem Modell hingegen ein sehr viel geringeres Versinterungspotential. Erste Teilschmelzen könnten bei den jeweiligen NaOH-CaSO₄-Mischungen ab ca. 900 °C auftreten.

In den Ansätzen der Kohlequalität HKS kommen Verbindungen vor, deren Natriumgehalte teilweise sehr nah beieinander liegen und die sich daher nur grob in zwei Gruppen einteilen lassen:

1. Verbindungen mit relativ hohem Natriumgehalt (2 - 6 Atom % Na) sind Ca-Mg-S-Si-O-Reaktionssäume um Quarz und Ca-S-O-Mineralkörner (Ø ca. 10 µm), sowie Verbindungen, die eine feinkristalline Ca-S-Si-O-Matrix bilden, in der einzelne Bestandteile aufgrund ihrer Größe nicht zu identifizieren sind. Die Matrix weist neben Ca, Na, S und Si teilweise auch hohe Gehalte an Al, Fe und Mg auf.
2. Verbindungen mit relativ geringem Natrium-Gehalt (≤ 2 Atom %) sind Quarzkörner (Ø ca. 20 µm), Ca-Mg-Si-O- (Silikate) und Fe-Mg-O-Verbindungen (Oxide).

Der Na-Gehalt bzw. errechnete NaOH-Gehalt einiger Verbindungen der 1. Gruppe (Ca-S-O-Mineral, Ca-S-Si-O-Matrix) kann von Messpunkt zu Messpunkt sehr stark variieren, was sich in einer hohen Standardabweichung vom gebildeten Mittelwert widerspiegelt (siehe Tabelle 8.2). Ordnet man den Mittelwert \pm Standardabweichung dem Phasendiagramm NaOH-CaSO₄ zu, so erhält man, anders als bei den Ansätzen der verschmutzenden Kohlequalitäten HKNS+, HKNS- und HKN-pur, Überschneidungen zwischen den NaOH-CaSO₄-Mischungen einzelner Verbindungen, was eine Abschätzung des Versinterungspotentials erschwert. Es ist jedoch zu sehen, dass die errechneten NaOH-CaSO₄-Mischungen der Ca-S-O-Mineralkörner und Ca-S-Si-O-Matrix zum Teil auf der NaOH-reichen Seite des Phasendiagramms liegen und damit bei einer eutektischen Temperatur von 300 °C. Somit könnten sie am ehesten Phasen mit „verklebender“ Funktion darstellen.

Tabelle 8.2: Aus Na- und Ca-Gehalten errechnetes CaSO₄ [mol%] im System NaOH-CaSO₄

	Ca-S-O- Matrix*	Ca-S-O- Mineral*	Ca-S-Si-O- Matrix*	Ca-S-Si-O- Saum*
HKNS+	22 ± 8	-	89	-
HKNS-	32 ± 2	-	77 ± 6	-
HKS	-	55 ± 20	57 ± 19	72
HKT	-	-	-	-
HKR	48 ± 19	-	75 ± 12	64
HKN-pur	26 ± 8	-	-	-
HKN-light	-	97	-	91
HKN-ultralight	-	90	-	-

*Mittelwert von CaSO₄ [mol%] aus allen errechneten NaOH-CaSO₄-Mischungen ± Standardabweichung für die genannte Verbindung

rot gekennzeichnete Werte = ab 300 °C schmelzende NaOH-CaSO₄-Mischungen

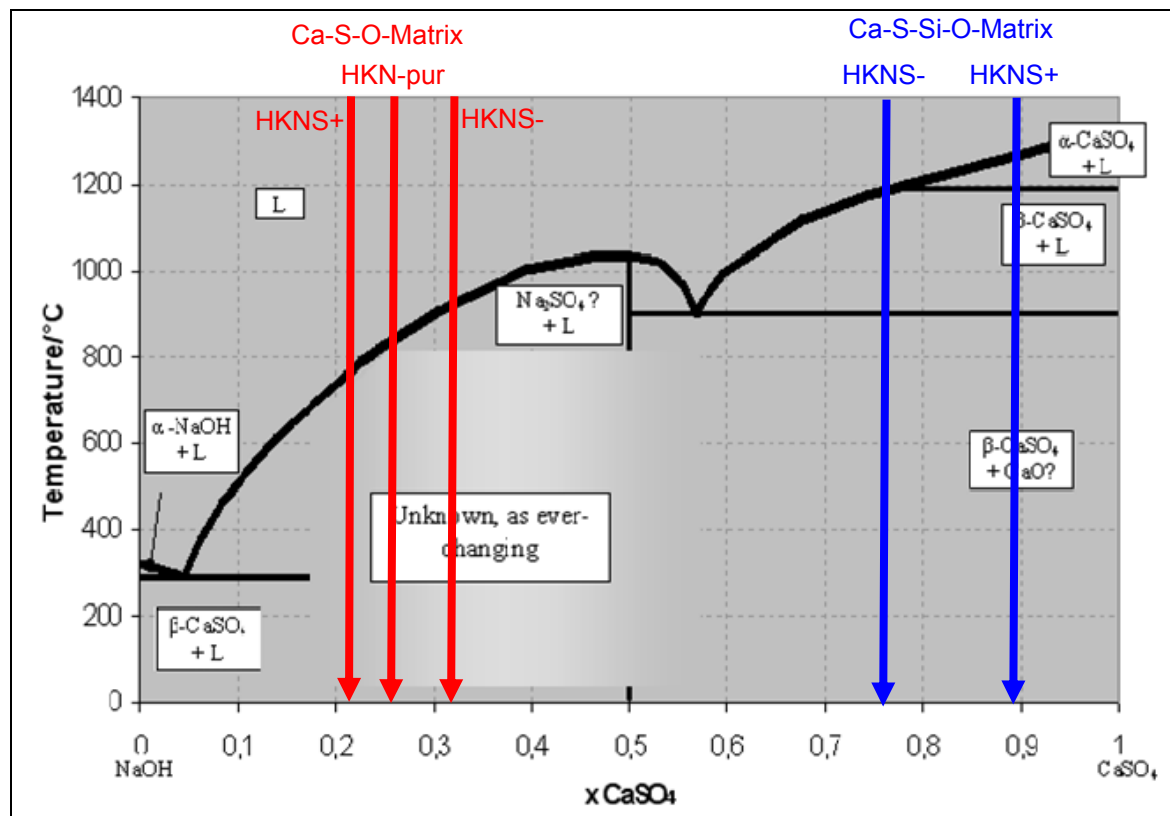


Abbildung 8.4: Phasendiagramm NaOH-CaSO₄ nach Kobertz et al. [60] mit errechneten NaOH-CaSO₄-Mischungen (Angabe der Mittelwerte ohne Standardabweichung) für die Ansatzproben der Kohlequalitäten HKNS+, HKNS- und HKN-pur

In den Ansätzen der Kohlequalität HKT kommt Na (3 - 5 Atom %) nur in Al-Ca-Si-O-Verbindungen (Silikaten) vor. Da in den Silikaten jedoch kein Schwefel vorhanden ist, der in Form von CaSO_4 mit NaOH reagieren könnte, ist die Abschätzung des Versinterungspotentials hier irrelevant bzw. nicht gültig (fehlender Reaktionspartner).

In den Ansätzen der Kohlequalität HKR kommen folgende natriumhaltige Verbindungen vor:

- Verbindungen, die eine feinkristalline Ca-S-O-Matrix bilden (2 - 6 Atom % Na), in der einzelne Bestandteile aufgrund ihrer Größe nicht zu identifizieren sind. Die Matrix weist neben Ca, Na und S teilweise auch hohe Gehalte an Al, Fe und Mg auf.
- Verbindungen, die eine feinkristalline Ca-S-Si-O-Matrix bilden (1 - 2 Atom % Na), in der einzelne Bestandteile aufgrund ihrer Größe nicht zu identifizieren sind. Die Matrix weist neben Ca, Na, S und Si teilweise auch hohe Gehalte an Al, Fe und Mg auf.
- Ca-S-Si-O-Reaktionssäume um Quarz (3 Atom % Na), die teilweise auch hohe Gehalte an Al, Fe und Mg aufweisen
- Al-Ca-Mg-Si-O-Verbindungen (Silikate ≤ 3 Atom % Na) als Reaktionssäume um Quarz oder als Mineralkorn

Die Na-Gehalte bzw. errechneten NaOH-Gehalte der Ca-S-O- und Ca-S-Si-O-Matrix können von Messpunkt zu Messpunkt sehr stark variieren, was sich in einer hohen Standardabweichung vom gebildeten Mittelwert widerspiegelt (siehe Tabelle 8.2). Ordnet man den Mittelwert \pm Standardabweichung dem Phasendiagramm NaOH- CaSO_4 zu, so erhält man, ähnlich wie bei den Ansätzen von HKS, eine Überschneidung zwischen den Mischungen einzelner Verbindungen, was eine Abschätzung des Versinterungspotentials erschwert. Es ist jedoch zu sehen, dass die errechneten NaOH- CaSO_4 -Mischungen der Ca-S-O-Matrix zum Teil auf der NaOH-reichen Seite des Phasendiagramms liegen und damit bei einer eutektischen Temperatur von 300 °C. Somit könnten sie am ehesten Phasen mit „verklebender“ Funktion darstellen.

Die Kohlequalitäten HKN-light und HKN-ultralight sind sich hinsichtlich der Na-Verteilung in den Ansätzen sehr ähnlich. Die Natriumgehalte sind durchgehend nur gering (< 2 Atom %). In den Ansätzen der Kohlequalität HKN-light kommt Natrium in Ca-S-Si-O-Reaktionssäumen um Quarz sowie Ca-S-O- und Mg-Si-O-Verbindungen als Mineralkorn vor. In den Ansätzen der Kohlequalität HKN-ultralight kommt Natrium in Ca-Mg-Si-O-Reaktionssäumen (Silikat) um Quarz oder als Ca-S-O-Mineral vor.

Rechnet man die Na- und Ca-Gehalte der einzelnen Messpunkte für Ca, Na und S enthaltende Phasen in Mol% NaOH und CaSO₄ um, bildet einen Mittelwert für jede Verbindung (Tabelle 8.2) und ordnet diese dem Phasendiagramm NaOH-CaSO₄ zu, so sieht man deutlich, dass die errechneten NaOH-CaSO₄-Mischungen aller relevanten Verbindungen auf der CaSO₄-reichen Seite des Phasendiagramms liegen. Teilschmelzen könnten somit erst ab ca. 900 °C auftreten.

In den Ansätzen von HKNS+, HKNS-, HKS, HKR und HKN-pur werden natriumhaltige Ca-S-O- und Ca-S-Si-O-Verbindungen als besonders versinterungskritisch eingestuft. Reaktionen zwischen NaOH und CaSO₄ würden in diesen Verbindungen bereits ab Temperaturen von 300 °C zur Schmelzbildung führen.

In den Ansätzen von HKT, HKN-light und HKN-ultralight sind keine oder nur gering versinterungskritische Verbindungen, d.h. mit Teilschmelzbildung ab 900 °C, zu erkennen.

9. Impedanzspektroskopie an der Versuchsverbrennungsanlage Niederaußem

Ziel der impedanzspektroskopischen Messungen war zu klären, ob es durch Kondensation von Na-haltigen Phasen aus dem Rauchgas an Kesselwänden, Zwischenüberhitzerrohren, Bündelheizflächen etc. zur Bildung eines Initialschmelzfilms kommen kann, welcher das Anbacken und Verkleben anfliegender Aschepartikel begünstigt und somit die Ansatzbildung fördert.

9.1 Experimentelles

Die Messungen wurden an der Versuchsverbrennungsanlage (VVA) des RWE-Kraftwerks Niederaußem durchgeführt [74]. Eine schematische Darstellung und technische Daten der VVA finden sich in Abbildung 9.1 und Tabelle 9.1.

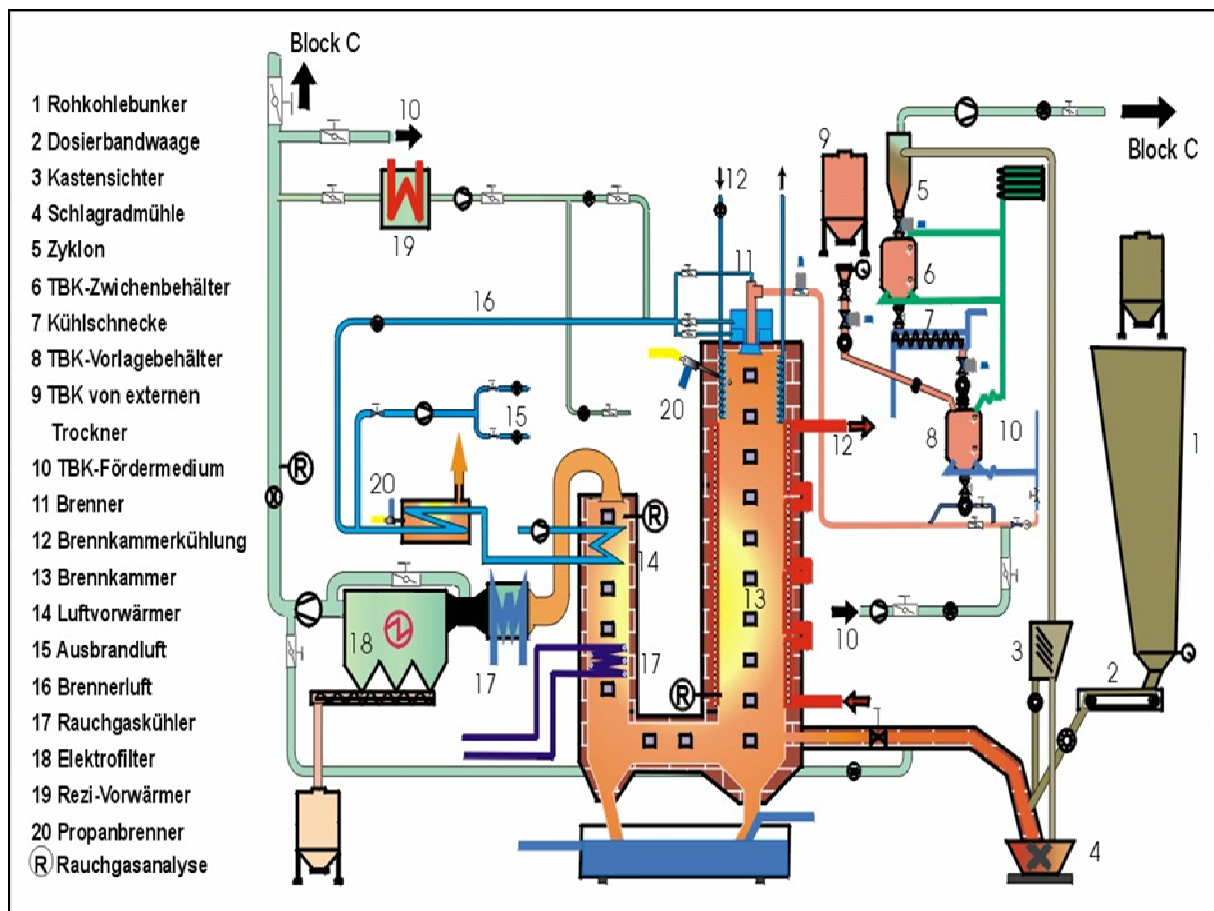


Abbildung 9.1: Schematische Darstellung der Versuchsverbrennungsanlage nach RWE [74])

Tabelle 9.1: Technische Daten der Versuchsverbrennungsanlage [74]

Thermische Leistung	max. 1,0 MW
Länge Brennkammer	13,4 m
Länge Strahlungsteil	7,5 m
Durchmesser Strahlungsteil	1,05 m
Maße Quer- und Aufwärtszug (B x H x L)	0,5 x 0,5 x 6 m
Feuerraumtemperatur	900 – 1600 °C
Verweilzeit in der Brennkammer	3 -6 s
Trockenbraunkohle (TBK) - Massenstrom	100 – 250 kg/h
Feuchte TBK aus der Mahltrocknung	5 – 20 Gew.-%
Körnung TBK aus der Mahltrocknung	5 – 15 % > 1 mm
Durchsatz Sekundärluft	~ 500 – 700 m ³ N/h
Temperatur Verbrennungsluft	300 °C
Theoretische Drallzahl (Sekundärluft)	0 – 1,1
Gesamtluftzahl	min. 1,05
Luftzahl am Brenner	0,85 – 1,25

Für die Versuche wurde eine mit Natriumacetat versetzte HKN-Kohlequalität verfeuert ($\lambda_{\text{Brenner}} = 0,95$, Durchsatz Rohkohle = 180 bis 200 kg/h), um das Auftreten von Na-haltigen Phasen im Rauchgas zu forcieren. Dazu wurde die Rohkohle (Wassergehalt = 51,8 %) mit 2 l/h Natriumacetatlösung versetzt, was einer Erhöhung des Natriumgehalts der Kohle um 600 bis 700 ppm entspricht. Die Messungen fanden im Aufwärtszug der VVA (siehe Abbildung 9.1) statt, was im Großkessel den Zwischenüberhitzerflächen (verschmutzendes Milieu, vorwiegend sulfatische Ansätze) entspricht. Die Rauchgastemperatur betrug dort 900 bis 1000 °C.

Die Messungen wurden mit einem Impedanzspektrometer des Typs „Solartron 1260 Impedance / Gain-Phase Analyser“ mit „1286 Electrochemical Interface“ im Frequenzbereich von 0,1 bis 1 MHz und einer Wechselspannung von 100 mV durchgeführt. Als elektrochemische Zelle wurde eine Kondensationssonde eingesetzt, welche in Abbildung 9.2 schematisch dargestellt ist.

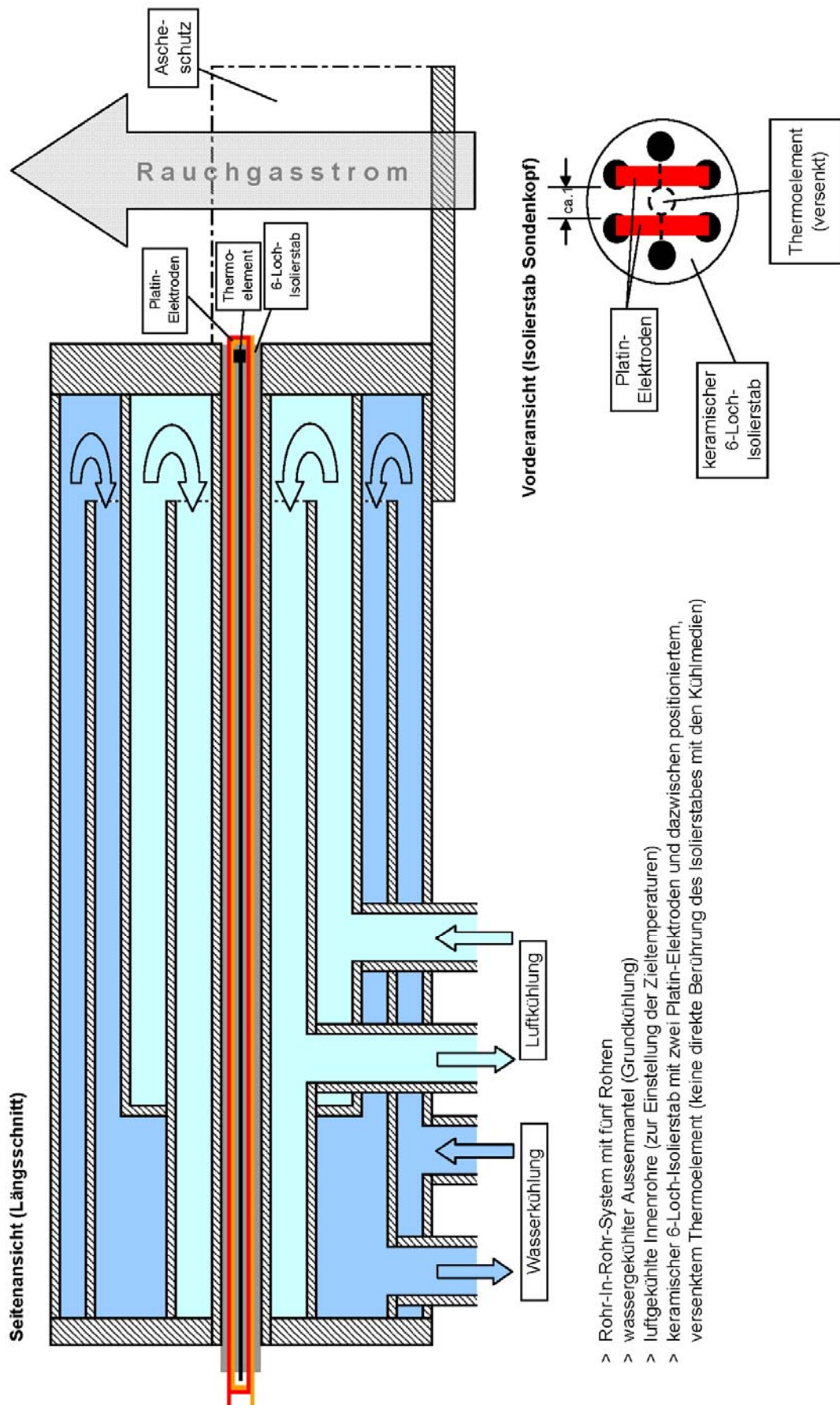
Das nach jedem Versuch austauschbare Kernstück der Sonde besteht aus einer Korund-6-Loch-Kapillare ($\varnothing = 5$ mm). Zwei Löcher dienen der Durchführung eines Pt/Rh-Thermoelementes, das etwas unterhalb der Oberfläche versenkt ist. Jeweils zwei der restlichen vier Löcher dienen der Durchführung der zwei aus Pt-Draht ($\varnothing = 0,5$ mm)

bestehenden Elektroden. Die zwei schlaufenförmigen Elektroden sind durch das Korund der Kapillare voneinander isoliert (Abstand ca. 1 mm). Sobald Schmelze kondensiert und die Korundfläche zwischen den Elektroden benetzt, wird der elektrische Kontakt zwischen diesen hergestellt, was sich in einer sprunghaften Abnahme der Impedanz widerspiegeln sollte. Die Temperatur der Sonde wird durch Luft- und Wasserkühlung reguliert und vom Pt/Rh-Thermoelement, das sich kurz unterhalb der Korundoberfläche befindet, gemessen. Um die Ablagerung von Aschepartikeln zwischen den Elektroden zu reduzieren (es ist nur Kondensat erwünscht), ist die Kapillare durch eine Blende quer zur Anströmrichtung des Rauchgases abgeschirmt.

Die Sonde wurde in den Aufwärtzug der VVA (siehe Abbildung 9.1) eingebracht und dort auf 800 °C temperiert. Nach 30 Minuten „Sammelzeit“ bei $T = 800\text{ °C}$ wurde mit den Messungen begonnen. Nach Beendigung der 800 °C-Messungen wurde die Sonde auf 300 °C abgeschreckt und dann in 50 K-Schritten auf 600 °C, anschließend in 100 K-Schritten auf 800 °C gebracht. Bei jeder eingestellten Temperatur wurden mindestens drei Impedanzmessungen durchgeführt. Dieser Messzyklus wurde nach 24 h mit einer frisch präparierten Kondensationssonde (neue Korund-6-Loch-Kapillare mit Thermoelement und Elektroden) wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Daten zu überprüfen.

9.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Messdaten (komplexe Strom- und Spannungswerte) wurden in Impedanzen (komplexe Wechselstromwiderstände) umgerechnet. Bei der Auswertung der Daten wurden nur die Impedanzwerte im Frequenzbereich von 1000 bis 10000 Hz verwendet, da die Impedanz der „Probe“ bei höheren Frequenzen von der Impedanz des Messgerätes überlagert wird und somit fehlerhaft ist. Bei niedrigeren Frequenzen kam es zum „Overload“, d.h. zu hohen Impedanzwerten, die ebenfalls mit einem Fehler behaftet und somit unbrauchbar sind. Für jede Messung wurde ein Mittelwert aus den Impedanzen im Frequenzbereich von 1000 bis 10000 Hz gebildet. Da bei jeder Temperatur mindestens 3 Messungen durchgeführt wurden, um eine bessere Statistik zu erhalten, wurde aus den so erhaltenen Werten wiederum der Mittelwert gebildet. In Abbildung 9.3 sind die ausgewerteten Impedanzdaten, die mittels Kondensationssonde im Abstand von 24 h gemessen wurden, dargestellt (siehe auch Tabelle A.5 im Anhang). Es wurde der reziproke Betrag der Impedanz ($1/|Z|$) gebildet und gegen die Temperatur aufgetragen.



- > Rohr-in-Rohr-System mit fünf Rohren
- > wassergekühlter Außenmantel (Grundkühlung)
- > luftgekühlte Innenrohre (zur Einstellung der Zieltemperaturen)
- > keramischer 6-Loch-Isolierstab mit zwei Platin-Elektroden und dazwischen positioniertem, versenktem Thermolement (keine direkte Berührung des Isolierstabes mit den Kühlmedien)

Abbildung 9.2: Schematische Darstellung der Kondensationssonde (A. Münch, RWE)

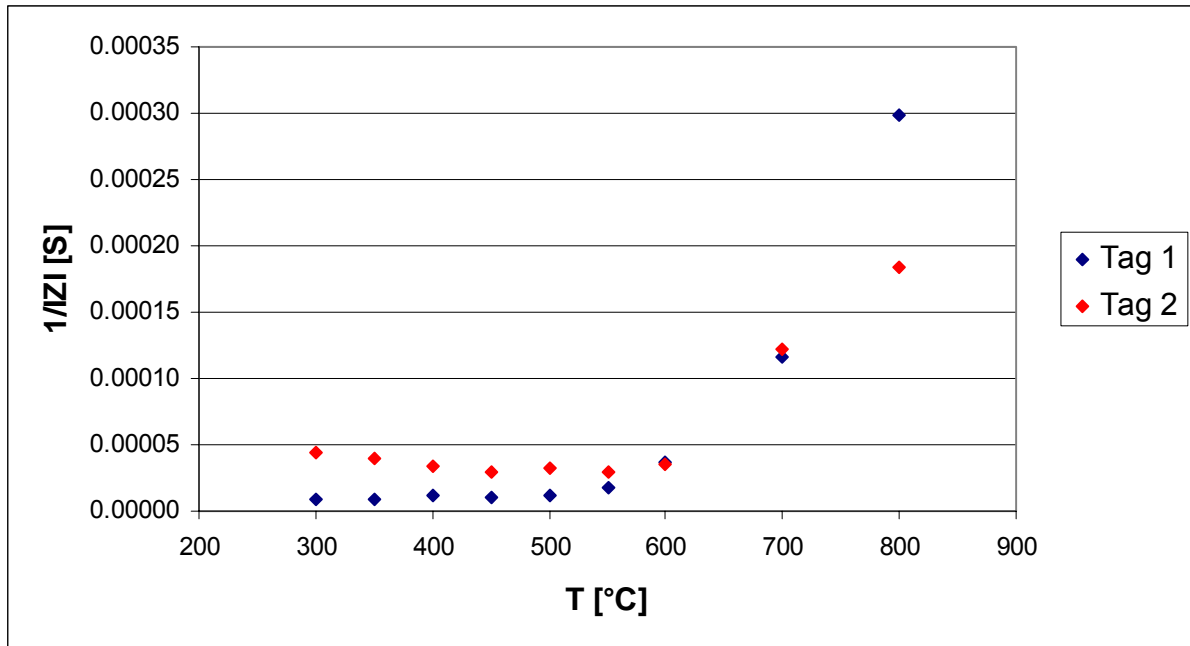


Abbildung 9.3: Impedanzen der zwei im Abstand von 24 h durchgeführten Messungen mit der Kondensationssonde in Abhängigkeit von der Temperatur; $|Z|$ = Betrag der Impedanz

Man sieht eine sprunghafte Zunahme vom $1/|Z|$ zwischen 600 und 700 °C, d.h. die gemessene Impedanz nimmt hier deutlich ab. Ursache dafür könnte die Bildung eines Initialschmelzfilms zwischen den Elektroden sein. Die Messungen sind reproduzierbar.

Die Sondenköpfe wurden nach abgeschlossener Messung eingebettet und für die REM/EDX-Analyse zum Dickschliff präpariert (wasserfreie Präparation). Die Untersuchungen mittels REM/EDX zeigen, dass sich auf der Sondenoberfläche zwischen den Elektroden eine Schicht aus Ca-Na-S-O-haltigen Phasen gebildet hat (Abbildung 9.4 und 9.5).

Zusammenfassend ist folgende Interpretation der Ergebnisse möglich: Bereits nach kürzester Zeit bildet sich durch Kondensation aus dem Rauchgas eine Na-Ca-S-O-haltige Initialansatzschicht auf der Sondenoberfläche, die zwischen 600 bis 700 °C zu schmelzen beginnt. Im später abgekühlten Ansatz liegen Na und Ca als Na_2SO_4 und CaSO_4 vor. Diese Sulfate kommen jedoch aufgrund ihrer hohen Schmelztemperaturen von 884 °C und 1342 °C nicht als Initialschmelzphasen in Frage. Der Schmelzpunkt von NaOH liegt hingegen mit 318 °C weit unterhalb der impedanzspektroskopisch ermittelten Temperaturen. Das Auftreten von NaOH-Schmelze im Kraftwerkskessel konnte somit nicht eindeutig nachgewiesen werden. Es wäre jedoch möglich, dass NaOH auf der Sondenoberfläche kondensiert und aufgrund seiner hohen Reaktivität sehr schnell und schon während der Messung in Na_2SO_4 umgewandelt wird, d.h. eine Mischung aus NaOH, Na_2SO_4 und CaSO_4 entsteht.

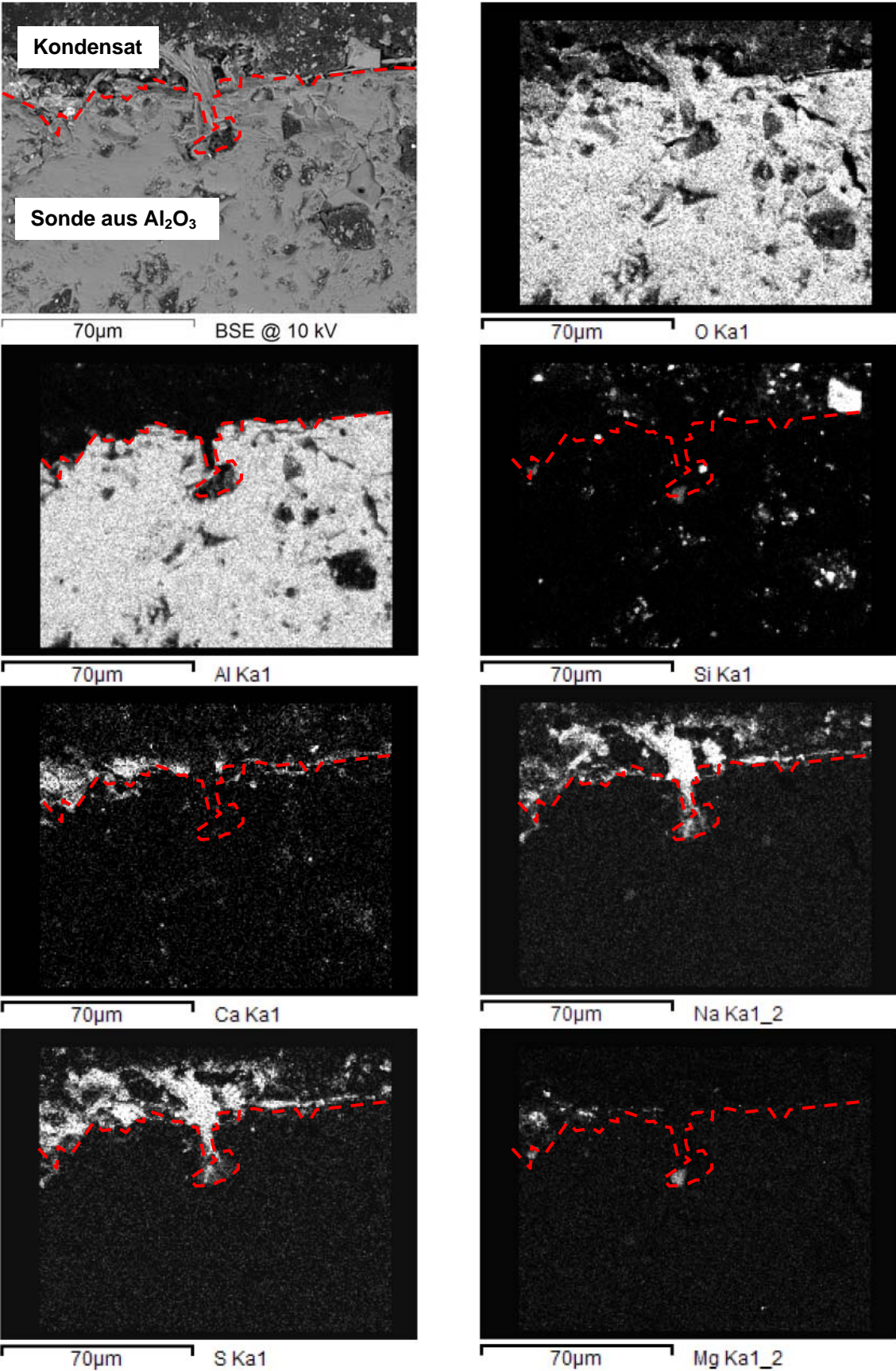


Abbildung 9.4: Elementmapping der Sondenoberfläche

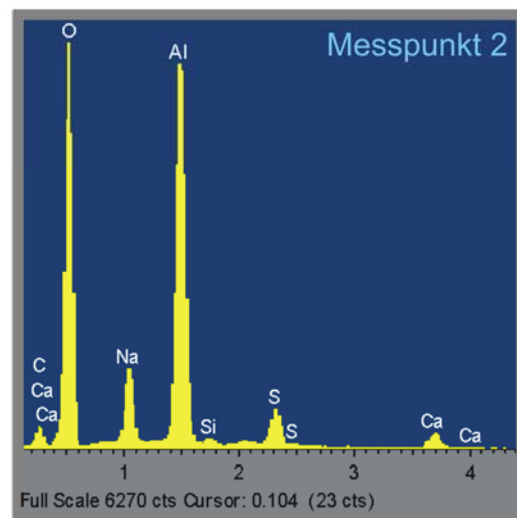
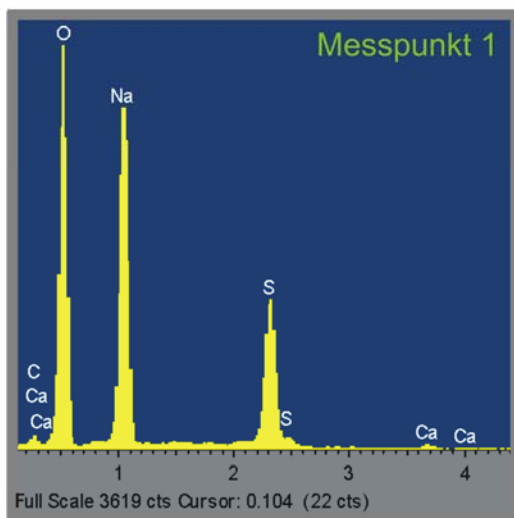
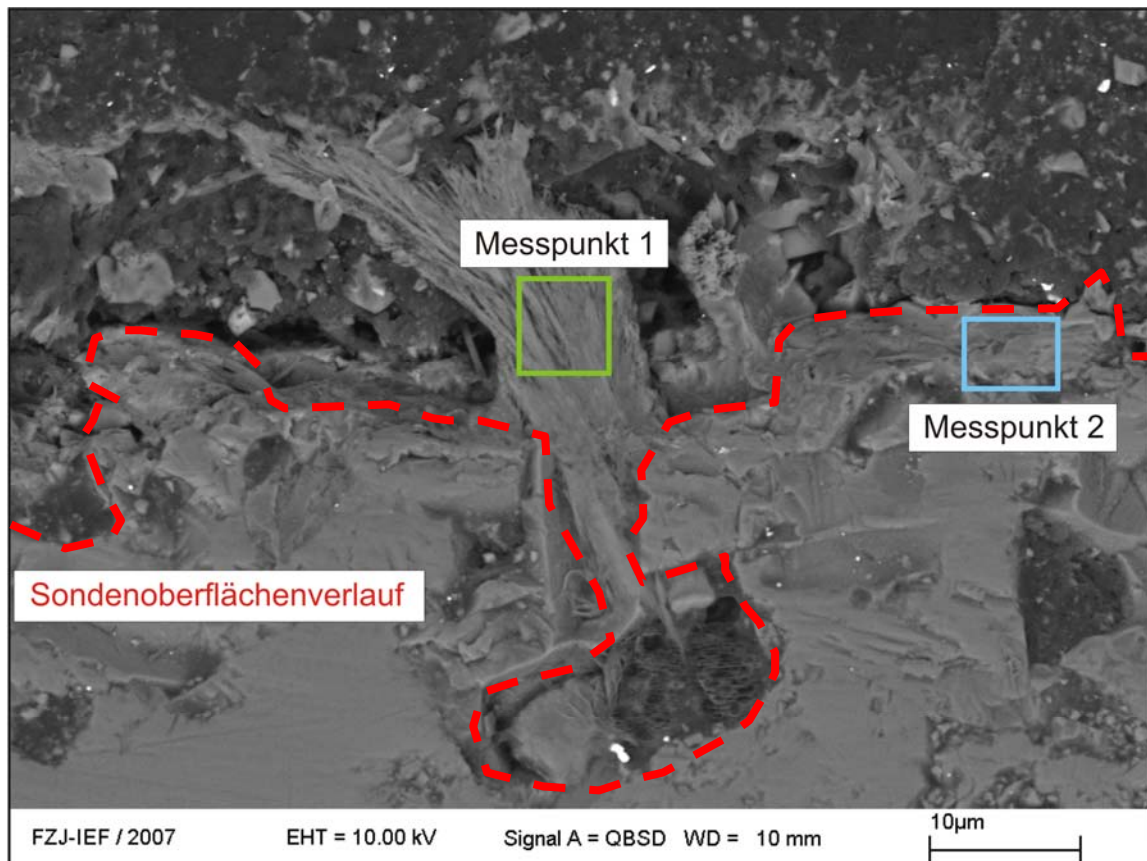


Abbildung 9.5: Elektronenrückstreubild mit EDX-Analysen von Natriumsulfat auf der Kondensationssondenoberfläche

10. Zusammenfassung

Bei der Verbrennung von Braunkohle wird im Kraftwerksbetrieb oft die Bildung von sulfatischen und oxidischen Ansätzen an Wärmetauschern und Überhitzerrohren beobachtet. Diese reduzieren den Wärmeübergang und können beim Herabfallen durch Abplatzen sowie beim Reinigungsprozess zu Schädigungen im Kraftwerk führen. Die Mechanismen, die zur Bildung, zum Wachstum und zum Haften solcher verschmutzenden Ansätze führen, sowie der Einfluss der Kohlequalität sind noch nicht ausreichend oder gar nicht verstanden.

Bei den Braunkohlen des rheinischen Reviers treten besonders während der Verfeuerung von natriumreichen und gleichzeitig asche- bzw. siliziumarmen Hambachkohlen Probleme durch verstärkte Ansatzbildung im Kraftwerkskessel auf. Daher nimmt man an, dass das Vorkommen niedrig schmelzender oder „klebriger“ Alkaliverbindungen eine mögliche Ursache für die Bildung und Verfestigung von Ansätzen ist. Unter anderem vermutet man, dass es durch Kondensation von NaOH aus dem Rauchgas an Kesselwänden, Zwischenüberhitzerrohren, Bündelheizflächen etc. zur Bildung von Initialschmelzschichten kommt, welche das Anbacken und Verkleben anfliegender Aschepartikel begünstigen.

Ziel der Arbeit war, durch experimentelle Untersuchungen an rheinischen Braunkohlen und synthetischen Aschemischungen wesentliche Beiträge zum Verständnis der verschmutzenden Ansatzbildung in Dampferzeugern zu leisten und die oben genannten Vermutungen gegebenenfalls zu bestätigen oder zu widerlegen.

Für die Untersuchungen wurden zum einen 10 typische von RWE Power zur Verfügung gestellte Braunkohlen des rheinischen Reviers aus den Tagebauen Hambach, Garzweiler und Inden verwendet, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihres Kesselverhaltens deutlich voneinander unterscheiden. Zum anderen wurden für die Untersuchungen verschiedene synthetische Aschemischungen aus NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₄, CaO, CaSO₄, Ca₂SiO₄, Ca₂MgSi₂O₇ und Ca₂Al(Al,Si)₂O₇ hergestellt.

Die 10 Braunkohlen wurden zunächst grundlegend charakterisiert, indem der Heizwert (RWE Power), Wassergehalt, Aschegehalt, kristalline Phasenbestand und die chemische Zusammensetzung bestimmt wurden. Als Ausgangsmaterial für die Experimente wurden verschiedene Laboraschen hergestellt, indem jede Kohle an Luft bei 450, 815 und 1300 °C verbrannt wurde. Die chemische Zusammensetzung und der kristalline Phasenbestand aller Aschen wurden ermittelt.

Um ein besseres Verständnis über den Einfluss von Alkali- und Erdalkaliverbindungen bei Ansatzbildungsprozessen zu erlangen und um das Versinterungs- bzw. Schmelzbildungspotential von Braunkohleaschen abzuschätzen, wurden die temperaturabhängigen Schereigenschaften von synthetischen Aschemischungen, 450°C-Aschen und 815°C-Aschen im Temperaturbereich von 200 bis 1000 °C bestimmt. Da die Impedanzspektroskopie ebenfalls eine geeignete Methode ist, um das Sinter- und Schmelzbildungsverhalten von Feststoffen zu charakterisieren, wurden zudem seitens des Mineralogisch-Petrologischen Instituts der Universität Bonn impedanzspektroskopische Messungen an den 450°C-Aschen durchgeführt.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die chemische Zusammensetzung der Rohkohle, die Zeit, die Temperatur und die Gasatmosphäre auf den Phasenbestand und die Mikrostruktur von rheinischen Braunkohleaschen haben, wurden mit 450°C-Aschen Auslagerungsversuche in Luft und Rauchgasatmosphären im Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C durchgeführt. Alle ausgelagerten Aschen wurden mikrostrukturell und phasenanalytisch charakterisiert.

Um zu klären, in welcher Form Alkali- und Erdalkaliverbindungen unmittelbar bei der Bildung von Ascheansätzen vorliegen und welche chemischen Reaktionen während Versinterungs- und Ansatzbildungsprozessen zwischen ihnen ablaufen, wurden synthetische Aschemischungen bei 815 °C in Rauchgasatmosphäre ausgelagert. Ein Vergleich ihres Phasenbestandes und ihrer Mikrostruktur mit denen der ausgelagerten Laboraschen sollte Aufschluss über ursprüngliche Reaktionspartner bei der Ansatzbildung geben.

Ansatzproben der 10 Braunkohlen, die vom Institut für Prozesstechnik, Prozessautomatisierung und Messtechnik (IPM) der Fachhochschule Zittau/Görlitz in der Mikrobrennkammer MB 1500 hergestellt wurden, wurden ebenfalls mikrostrukturell untersucht und mit den ausgelagerten synthetischen Mischungen verglichen.

Um die Kondensation von NaOH aus dem Rauchgas nachzuweisen, wurden mit einer speziellen Sonde während der Verfeuerung einer mit Natriumacetat angereicherten verschmutzenden Kohlequalität impedanzspektroskopische Messungen an der Versuchsverbrennungsanlage (VVA) im RWE-Kraftwerk Niederaußem durchgeführt.

Die Schereigenschaften der synthetischen Mischungen zeigen, dass die Alkaliverbindungen NaOH und Na₂SO₄ die Versinterungs- und Verklebungsprozesse im Gemenge maßgeblich begünstigen. Je höher der Anteil der Alkaliverbindung in der jeweiligen Mischung ist, desto niedriger ist die Temperatur, bei der ein erstes Versintern von Partikeln beobachtet werden kann. NaOH ist im Vergleich zu anderen Alkaliverbindungen die verschmutzungskritischste

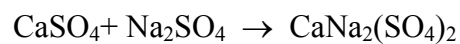
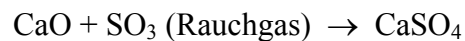
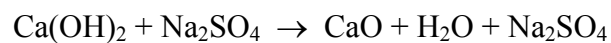
und reaktivste Komponente in den Mischungen. Erdalkaliverbindungen und Silikate werden zunächst als verschmutzungsunkritisch eingestuft, wobei besonders Silikate die Rolle eines reinen „Füllstoffes“ in den Mischungen einnehmen und der Versinterung entgegenwirken. Das kann auch durch die Schereigenschaften der 450°C- und 815°C-Aschen, sowie entsprechende Ergebnisse der Impedanzspektroskopie bestätigt werden. Nur bei silikatfreien 450°C-Aschen mit einem molaren Na/Si-Verhältnis > 2 ist ein Drehmomentanstieg messbar, der mit der Versinterung von Aschepartikeln korreliert werden kann. In den teilweise silikathaltigen 815°C-Aschen derselben Kohlequalitäten tritt nur ein sehr schwacher Drehmomentanstieg auf. Auch die impedanzspektroskopisch ermittelten Sintertemperaturen der 450°C-Aschen zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Na/Si-Verhältnis. Je höher der Anteil an „freiem“, nicht silikatisch gebundenem Natrium in den Aschen ist, desto höher ist das Verschmutzungs- bzw. Versinterungspotential.

Die Auslagerungsversuche an 450°C-Aschen zeigen zudem, dass ein deutlicher Überschuss an nicht silikatisch gebundenem Ca und ein gleichzeitig hoher Gehalt an „freiem“, nicht silikatisch gebundenem Na in Braunkohleaschen die Kristallisation von Anhydrit bzw. Kalziumnatriumsulfat begünstigen, welche vermutlich ein entscheidender Verfestigungsmechanismus bei der verschmutzenden Ansatzbildung ist.

Ein Vergleich des Phasenbestandes und der Mikrostruktur von ausgelagerten 450°C-Aschen mit denen der ausgelagerten synthetischen Aschemischungen zeigt, dass diese am ehesten mit einer Mischung aus NaOH, CaSO₄ und Silikaten übereinstimmen. Gleiches trifft für die Ansatzproben aus der Mikrobrennkammer MB 1500 Zittau zu. Folglich könnten Natrium und Kalzium ursprünglich in Form von NaOH bzw. CaSO₄ als Reaktionspartner in den Aschen vorgelegen haben.

Die impedanzspektroskopischen Messungen an der VVA zeigen, dass sich durch Kondensation aus dem Rauchgas eine Initialansatzschicht auf der Sondenoberfläche bildet. Die Schicht besteht aus Na, Ca, S und O und beginnt zwischen 600 bis 700 °C zu schmelzen. Im später abgekühlten und durchreagierten Ansatz liegen Na und Ca als Natrium- und Kalziumsulfat vor. Da Na₂SO₄ und CaSO₄ aufgrund ihrer hohen Schmelztemperaturen von 884 °C und 1342 °C nicht als Initialschmelzphasen in Frage kommen und NaOH mit einem Schmelzpunkt von 318 °C weit unterhalb der impedanzspektroskopisch ermittelten Temperaturen liegt, wird angenommen, dass NaOH auf der Sondenoberfläche kondensiert und aufgrund seiner hohen Reaktivität sehr schnell und schon während der Messung in Natriumsulfat umgewandelt wird.

Mit Hilfe der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass nichtsilikatische Natrium- und Kalziumverbindungen in Braunkohleaschen die verschmutzende Ansatzbildung stark beeinflussen. Je höher das Na/Si- und Ca/Si-Verhältnis der Asche ist, desto größer ist ihr Verschmutzungspotential. Obwohl die Kondensation eines NaOH-Schmelzfilms aus dem Rauchgas nicht direkt nachgewiesen werden konnte, gibt es viele Hinweise darauf, dass NaOH maßgeblich an der Bildung und Verfestigung verschmutzender Ansätze beteiligt ist. Unter anderem könnten folgende Reaktionen zur Ansatzbildung führen:



Es zeigte sich, dass die Bestimmung der Schereigenschaften von 450°C-Aschen und die Impedanzspektroskopie an 450°C-Aschen geeignete Methoden sind, um in Zukunft das Verschmutzungspotential von Braunkohlen abzuschätzen. Ebenso sind die molaren Na/Si- und Ca/Si-Verhältnisse von 450°C-Aschen wichtige Indikatoren für das Kesselverhalten einer Braunkohle. Mit Verschmutzung ist, den Erkenntnissen dieser Arbeit zufolge, bei einem molaren Na/Si-Verhältnis > 2 und einem gleichzeitig sehr hohen Ca/Si-Verhältnis zu rechnen.

11. Literaturverzeichnis

- 1 Achtelik, M.: Untersuchungen zur Ermittlung der Rolle des Aluminiums bei Verschlackungsvorgängen. Diplomarbeit. Mineralogisch-Petrologisches Institut der Universität Bonn, 2005
- 2 Albrecht, W.; Pollmann, S.: Neuere Beiträge zum Verschlackungsmechanismus in trockenentastchten Steinkohlefeuerungen. VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 60, 90-97, 1980
- 3 Aretz, J.: Untersuchungen zur langfristigen qualitätsgerechten Versorgung der Braunkohlekraftwerke im Rheinischen Revier aus zwei Tagebauen mit unterschiedlichen Kohlequalitäten. Dissertation. Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal, 1998
- 4 ASTM D 2639: Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer. ASTM International, Januar 2005
- 5 Baxter, L. L.: Ash. In Bisio, A. and Boots, S. (Eds.) Encyclopedia of Energy Technology and the Environment. John Wiley & Sons, Inc., 306-321, New York 1995
- 6 Beckhoff, B.; Kanngießler, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H.: Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer-Verlag, Berlin 2006
- 7 Beising, R.; Kautz, K.; Kirsch, H.: Die Mineralsubstanz der niederrheinischen Braunkohle. VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 52, 38-44, 1972
- 8 Beißner, H.; Kulik, L.: Kohlequalität als bestimmender Faktor zur Steuerung der Kohleförderung im Rheinischen Revier. Braunkohle Surface Mining, Vol. 51, 321-331, 1999
- 9 Benson, S. A.; Jones M. L.; Harb, J. N.: Ash formation and deposition. In Smoot, L. D. (Ed.) Fundamentals of coal combustion for clean an efficient use. Elsevier Science, 299-373, Amsterdam 1993
- 10 Berkowitz, N.: An introduction to coal technology. Academic Press, Inc., San Diego 1994
- 11 Blomberg, T.; Makkonen, P.; Hiltunen, M.: Role of alkali hydroxides in the fireside corrosion of heat transfer surfaces, a practical approach. Materials Science Forum, Vol. 461-464, 883-890, 2004
- 12 Boow, J.: Sodium/ash reactions in formation of fireside deposits in pulverized-fuel-fired boilers. Fuel, Vol. 51, 170-173, 1972
- 13 Bowen, N. L.; Schairer, J. F.: The system FeO-SiO₂. American Journal of Science, Vol. 224 [24], 177-213, 1932
- 14 Brandt, F.: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung, 3 Edn. Vulkan-Verlag, Essen 1999

- 15 Brinkmann, R.: Brinkmanns Abriß der Geologie - Allgemeine Geologie, 13 Edn. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1984
- 16 Bryers, R. W.: Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. Progress In Energy And Combustion Science, Vol. 22, 29-120, 1996
- 17 Bryers, R. W.; Walchuk, O. R.: Zum Einfluß von Pyrit auf die Verschlackung von Feuerräumen. Internationale VGB-Konferenz "Verschlackung, Verschmutzung und Korrosion in Wärmekraftwerken". VGB Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V. Essen, Essen 1984
- 18 Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie: Kohlekraftwerke der Zukunft: sauber und wirtschaftlich. In BMWi (Ed.) Dokumentation, 1999
- 19 Castillo, J. L.; Rosner, D. E.: A nonequilibrium theory of surface deposition from particle-laden, dilute condensible vapor-containing laminar boundary layers. International Journal of Multiphase Flow, Vol. 14, 99-120, 1988
- 20 COORETEC-Arbeitsgruppen: COORETEC - Wege zum emissionsarmen fossil gefeuerten Kraftwerk. In Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (Ed.) Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke, 2003
- 21 Couch, G.: Understanding slagging and fouling in pf combustion. In IEA Coal Research (Ed.) IEACR/72, London 1994
- 22 DEBRIV: Braunkohle in Deutschland 2005: Profil eines Industriezweigs, 2005
- 23 DIN 51719: Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes. Normenausschuß Materialprüfung im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Juli 1997
- 24 DIN 51730: Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens. Normenausschuß Materialprüfung im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., April 1998
- 25 DIN 51900-1: Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes. Normenausschuß Materialprüfung im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., April 2000
- 26 Du, H.: Thermodynamic assessment of the K_2SO_4 - Na_2SO_4 - $MgSO_4$ - $CaSO_4$ system. Journal Of Phase Equilibria, Vol. 21, 6-18, 2000
- 27 Elsen, R.; Blumenthal, U.; Götte, C.; Kamm, J.; von Kossak, T.: Planung und Bau der Pilottrockenanlage Niederaußem. VGB PowerTech, Vol. 6, 69-72, 2001
- 28 Ewers, J.: Innovative, fossil gefeuerte Kraftwerkstechnologien bieten größtes CO_2 -Minderungspotential weltweit. Bergbau, Vol. 9, 413-415, 2005

- 29 Freyer, D.; Voigt, W.; Kohnke, K.: The phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$. European Journal Of Solid State And Inorganic Chemistry, Vol. 35, 595-606, 1998
- 30 Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen: Geologie am Niederrhein, 4 Edn. Joh. van Acken, Krefeld 1988
- 31 Gerling, P.; Rempel, H.; Schwarz-Schampera, U.; Thielemann, T.: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2005. In Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Ed.) Kurzstudie, Hannover 2005
- 32 Glaser, A.; Kulik, L.; Neuroth, M.; Spann, R.; Wessel, B.; Willmes, O.: Neue Erkenntnisse zum Verschlackungsverhalten unterschiedlicher Braunkohlequalitäten aus dem Rheinischen Revier. VGB PowerTech, Vol. 10, 100-107, 2002
- 33 Gökoglu, S. A.; Rosner, D. E.: Correlation of thermophoretically-modified small particle diffusional deposition rates in forced convection systems with variable properties, transpiration cooling and/or viscous dissipation. International Journal of Heat Mass Transfer., Vol. 27, 639-646, 1984
- 34 Gökoglu, S. A.; Rosner, D. E.: Thermophoretically augmented mass transfer rates to solid walls across laminar boundary layers. AIAA Journal, Vol. 24, 172-179, 1986
- 35 Grant, K.; Weymouth, J. H.: The nature of inorganic deposits formed during the use of Victorian brown coal in large industrial boilers. Journal of the Institute of Fuel, Vol. 35, 154-160, 1962
- 36 Günzler, H.; Gremlich, H.-U.: IR-Spektroskopie - Eine Einführung, 4 Edn. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2003
- 37 Gupta, S. K.; Gupta, R. P.; Bryant, G. W.; Wall, T. F.: The effect of potassium on the fusibility of coal ashes with high silica and alumina levels. Fuel, Vol. 77, 1195-1201, 1998
- 38 Hager, H.: Das Tertiär des Rheinischen Braunkohlereviere, Ergebnisse und Probleme. Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., Vol. 29, 529-563, 1981
- 39 Hansen, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Springer-Verlag, Berlin 1936
- 40 Hardesty, D. R.; Baxter, L. L.; Hurt, R. H.: Coal Combustion Science - Quarterly Progress Report January - March 1992. In Hardesty, D. R. (Ed.) SAND92-8210, Sandia National Laboratories, Livermore, California 1992
- 41 Hedvall, J. A.: Über die thermische Zersetzung von Dolomit. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 272, 22-24, 1953
- 42 Hein, K.: Derzeitiger Kenntnisstand über rauchgasseitige Verschmutzung. VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 63, 350-356, 1983

- 43 Heitmüller, R. J.; Kallmeyer, D.; Kückelhaus, K.; Wick, W.: Neue Braunkohleblöcke mit hohem Wirkungsgrad bei der RWE Energie AG. In VDI-Gesellschaft (Ed.) Entwicklungslinien der Energie- und Kraftwerkstechnik (VDI-Berichte 1280). VDI Verlag GmbH, 77-90, Siegen 1996
- 44 Hemminger, W. F.; Cammenga, H. K.: Methoden der Thermischen Analyse. Springer-Verlag, Berlin 1989
- 45 Henningsen, D.; Katzung, G.: Einführung in die Geologie Deutschlands, 4 Edn. Deutscher Taschenbuch Verlag und Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1976
- 46 Hlubek, W.; Böcker, D.: Entwicklungslinien der Braunkohle-Kraftwerkstechnik. Energiewirtschaftliche Tagesfragen, Vol. 9, 512-519, 1997
- 47 Hoppe, A.: Einfluss der Alkalien bei der Ansatzbildung in Kohlestaubfeuerungen. Dissertation. Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2005
- 48 Hurley, J. P.; Benson, S. A.: Ash deposition at low-temperatures in boilers burning high-calcium coals - 1. Problem definition. Energy & Fuels, Vol. 9, 775-781, 1995
- 49 International Energy Agency: World Energy Outlook 2004, 2004
- 50 International Energy Agency: World Energy Outlook 2006, 2006
- 51 Jenkins, R.; Snyder, R. L.: Introduction to X-ray Powder Diffractometry. John Wiley & Sons, Inc., New York 1996
- 52 Kallmeyer, D.; Pflugbeil, M.; Wick, W.: Braunkohlekraftwerk mit optimierter Anlagentechnik. Energiewirtschaftliche Tagesfragen, Vol. 8, 507-512, 1998
- 53 Kallmeyer, D.; Wick, W.: Entwicklungsschritte zum trockenbraunkohlebefeueten Kraftwerk. VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 77, 300-303, 1997
- 54 Kehr, M.; Elsen, R.; Ewers, J.: Aktuelle Neubauprojekte und Weiterentwicklungen in der Kohlekraftwerkstechnik. VGB PowerTech, Vol. 4, 30-35, 2005
- 55 Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R.: Introduction to Ceramics, 2 Edn. John Wiley & Sons, Inc., New York 1960
- 56 Kirsch, H.: Das Schmelz- und Hochtemperaturverhalten von Kohleaschen. Technische Überwachung, Vol. 6, 203-209, 1965
- 57 Kirsch, H.; Mackowsky, M.-T.; Obelode-Dönhoff, I.-M.: Stand der mineralogischen Untersuchungen über die Ursachen der Heizflächenverschmutzungen. Mitteilungen der VGB, Vol. 56, 320-329, 1958
- 58 Klug, H. P.; Alexander, L. E.: X-Ray Diffraction Procedures. John Wiley & Sons, Inc., New York 1967

- 59 Kobertz, D.; Jing, D.; Müller, M.; Hilpert, K.; Singheiser, L.: Bedeutung von Schmelzphasen bei der Entstehung sulfatischer Ansätze an Heizflächen, Teil 1: Erstellung des binären Grundsystems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$. In Forschungszentrum Jülich GmbH (Ed.) Untersuchungsberichte, Jülich 2003
- 60 Kobertz, D.; Manjali, D. T.; Florjan, M.; Müller, M.; Hilpert, K.; Singheiser, L.: Bedeutung von Schmelzphasen bei der Entstehung sulfatischer Ansätze an Heizflächen, Teil 2: Einfluss von NaOH auf das Grundsystem $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$. In Forschungszentrum Jülich GmbH (Ed.) Untersuchungsberichte, Jülich 2003
- 61 Kothen, H.: Die Entstehung der Braunkohle in der sich wandelnden Niederrheinischen Bucht - Ein Überblick. Braunkohle Surface Mining, Vol. 49, 57-66, 1997
- 62 Kothen, H.: Erkundung der Braunkohlelagerstätten und der Nebengesteine in der Niederrheinischen Bucht. Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf., Vol. 29, 9-19, 1981
- 63 Kothen, H.; Knufinke, H.-U.; Spann, R.: Untersuchungen zur Braunkohlequalität und DV-gestützte Verarbeitung der Qualitätsdaten für Abbauplanung und Betriebssteuerung im Rheinischen Braunkohlerevier. Braunkohle, Vol. 12, 4-12, 1993
- 64 Krishnan, G. N.; Gupta, R. P.; Canizales, A.; Shelukar, S.; Ayala, R.: Removal of hydrogen chloride from hot coal gas streams. In Schmidt, E., Gäng, P., Pilz, T. and Ditter, A. (Eds.) Third International Symposium and Exhibition on Gas Cleaning at High Temperatures. Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe, 405-414, Karlsruhe 1996
- 65 Lampertz, J.; Ewers, J.: Clean Coal Power - Die Antwort der Kraftwerkstechnik auf die Herausforderungen der Klimavorsorge. VGB PowerTech, Vol. 5, 72-77, 2006
- 66 Lindner, E. R.; Manzoori, A. R.; Wall, T. F.: A theoretical analysis of sodium-silica reactions during pulverised coal combustion. In Benson, S. A. (Ed.) Inorganic Transformations and Ash Deposition During Combustion. The American Society of Mechanical Engineers, 565-581, Palm Coast, Florida 1991
- 67 Macdonald, J. R.: Impedance Spectroscopy - Emphasizing Solid Materials and Systems. John Wiley & Sons, Inc., New York 1987
- 68 Manthey, A.: Bildung und Verhalten von Nebel in einem Rohrbündelkondensator. Dissertation. Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der Universität Fridericiana zu Karsruhe (TH), 2000
- 69 Matthes, S.: Mineralogie: eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, 5 Edn. Springer-Verlag, Berlin 1996
- 70 Meyer, R. J.: Natrium. In Deutsche Chemische Gesellschaft (Ed.) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Verlag Chemie GmbH, Berlin 1928
- 71 Müller, H.: Über binäre Systeme, gebildet aus den Sulfaten der Alkalien und des Calciums. Neues Jahrbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie Vol. 30, 1-54, 1910

- 72 Müller, M.; Wolf, K. J.; Smeda, A.; Hilpert, K.: Release of K, Cl and S species during co-combustion of coal and straw. *Energy & Fuels*, Vol. 20, 1444-1449, 2006
- 73 Neff, H.: Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse. R. Oldenbourg, Graphische Betriebe GmbH, München 1959
- 74 Neuroth, M.: Thermochemische Simulation und experimentelle Untersuchungen zur Ansatzbildung in Kohledampferzeugern am Beispiel rheinischer Braunkohle. In Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (Ed.) Forschungsvorhaben 0326887 - Abschlussbericht, 2007
- 75 Nölte, J.: ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker - Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2002
- 76 O'Gorman, J. V.; Walker, P. L.: Thermal behaviour of mineral fractions separated from selected American coals. *Fuel*, Vol. 52, 71-79, 1973
- 77 Offenlegungsschrift DE 10 2004 038 235 A1: Verfahren zur Demineralisierung von Braunkohle. Bundesrepublik Deutschland - Deutsches Patent- und Markenamt, 2006
- 78 Oleschko, H.: Freisetzung und Heißgaschemie von Schadstoffen in fortschrittlichen Kombiprozessen auf Kohlebasis. Dissertation. Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, 2007
- 79 Oleschko, H.; Schimrosczyk, A.; Lippert, H.; Müller, M.: Influence of coal composition on the release of Na-, K-, Cl-, and S-species during the combustion of brown coal. *Fuel*, Vol. in press, corrected proof
- 80 Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y.: Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer-Verlag, New York 2005
- 81 Phillips, B.; Muan, A.: Phase equilibria in the system CaO - Iron Oxide - SiO₂ in air. *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 42, 413-423, 1959
- 82 Pietzner, H.; Schiffers, A.: Heizflächenverschmutzung von staubgefeuerten Braunkohlekesseln durch Rheinische Braunkohle. *Brennstoff-Chemie*, Vol. 46, 13-20, 1965
- 83 Raask, E.: Mineral Impurities in Coal. Hemisphere Publishing Corporation, Washington 1985
- 84 Reid, W. T.: External Corrosion and Deposits - Boilers and Gas Turbines. American Elsevier Publishing Company, Inc., New York 1971
- 85 Renton, J. R.: Mineral Matter in Coal. In Meyers, R. A. (Ed.) *Coal Structure*. Academic Press, Inc., 283-326, New York 1982
- 86 Rösler, H. J.: Lehrbuch der Mineralogie, 3 Edn. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983

- 87 Rosner, D. E.; Tassopoulos, M.: Deposition rates from polydispersed particle populations of arbitrary spread. *AIChE Journal*, Vol. 35, 1497-1508, 1989
- 88 RWE: Entwicklung der Kohle in den Tagebauen Garzweiler, Hambach und Inden. In RWE (Ed.) *Interner Bericht B 41 sp-wn*, 1995
- 89 RWE Power AG: BoA Neurath - Energie und Umweltschutz. Informationsbroschüre
- 90 RWE Power AG: Kraftwerk Niederaußem - Ein Standort voller Energie. Informationsbroschüre
- 91 RWE Power AG: Powerperspektiven 2005 - Innovation zur Klimavorsorge in der fossil gefeuerten Kraftwerkstechnik. Informationsbroschüre, 2005
- 92 Schlechter, C.: Untersuchungen zum Ansatzbildungsverhalten Rheinischer Braunkohlen in staubgefeuerten Verbrennungsanlagen. Dissertation. Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen, 2003
- 93 Schmidt, P. F.: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim 1994
- 94 Schreyer, D.: Hochdruckforschung in der modernen Gesteinskunde. Rheinisch Westfälische Akademie der Wissenschaften, Vol. N 259 (Vorträge), 41-83, 1976
- 95 Schwedt, G.: Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995
- 96 Smoot, L. D.; Smith, P. J.: Coal Combustion and Gasification. Plenum Press, New York 1985
- 97 SRI-International: Vaporization of trace element species from coal under gasification and combustion conditions. In U.S. Department of Energy (Ed.) Final Report DOE/MC/23261-2723 (DE89011687), Morgantown 1989
- 98 Srinivasachar, S.; Senior, C. L.; Helble, J. J.; Moore, J. W.: A fundamental approach to the prediction of coal ash deposit formation in combustion systems. In The Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion. 1179-1187, 1992
- 99 Stach, E.; Mackowsky, M.-T.; Teichmüller, M.; Teichmüller, R.; Taylor, G. H.; Chandra, D.: Stach's Textbook of Coal Petrology, 3 Edn. Gebrüder Borntraeger, Berlin 1982
- 100 Steffin, C. R.: Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohle unter Druck. Dissertation. Fachbereich Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen, 1998
- 101 Vorres, K. S.: Chemistry of mineral matter and ash in coal: an overview. In Vorres, K. S. (Ed.) 188th Meeting of the American Chemical Society. American Chemical Society, 1-8, Philadelphia, Pennsylvania, United States 1986
- 102 Weiß, J.: Ionenchromatographie, 3 Edn. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2001

- 103 Wibberley, L. J.; Wall, T. F.: Alkali-ash reactions and deposit formation in pulverized-coal-fired boilers - Experimental aspects of sodium-silicate formation and the formation of deposits. *Fuel*, Vol. 61, 93-100, 1982
- 104 Wibberley, L. J.; Wall, T. F.: Alkali-ash reactions and deposit formation in pulverized-coal-fired boilers - The thermodynamic aspects involving silica, sodium, sulfur and chlorine. *Fuel*, Vol. 61, 87-92, 1982
- 105 Wiberg, N.: Hollemann-Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin 1995
- 106 Willenborg, W.; Müllert, M.; Hilpert, K.: Alkali removal at about 1400 °C for the pressurized pulverized coal combustion combined cycle - 1. Thermodynamics and concept. *Energy & Fuels*, Vol. 20, 2593-2598, 2006
- 107 Witthohn, A.: Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohleaschen. Dissertation. Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen, 2000
- 108 Wolf, K. J.; Smeda, A.; Müller, M.: Investigations on the influence of additives for SO₂ reduction during high alkaline biomass combustion. *Energy & Fuels*, Vol. 19, 820-824, 2005
- 109 World Energy Council: Energie für Deutschland 2006: Schwerpunktthema "Anforderungen an ein konsistentes energiepolitisches Konzept", 2006
- 110 www.rwe.com: Special Braunkohle - Wichtigster heimischer Energieträger, 2007
- 111 Young, R. A.: The Rietveld Method. Oxford University Press, Oxford 1993
- 112 Zelkowski, J.: Kohleverbrennung (Brennstoffe, Physik und Theorie, Technik), Band 8 der Fachbuchreihe Kraftwerkstechnik, 1 Edn. VGB Kraftwerkstechnik GmbH, Essen 1986
- 113 Zimmerlin, B.; Leibold, H.; Seifert, H.: Measuring method for the determination of temperature dependent adherent properties of fly-ashes. In VDI-Gesellschaft (Ed.) 21. Deutscher Flammentag (VDI-Berichte 1750). VDI Verlag GmbH, 387-392, Cottbus 2003

Tabelle A.2: Quantitative Phasenanalyse der 815°C-Laboraschen von RWE (N. Frerix, RWE) in Gew.- %

	HKN S+	HKN S-	HKS	HKT	HKR	GMA	IND
Quarz (SiO ₂)	1	1	4	29	9	20	1
Freikalk (CaO)	12	23	n.n.	n.n.	n.n.	17	n.n.
Periklas (MgO)	23	26	8	5	8	10	5
Hämatit (Fe ₂ O ₃)	1	1	n.n.	2	12	1	16
Magnetit (Fe ₃ O ₄)	n.n.	n.n.	5	n.n.	8	n.n.	6
Magnesiumferrit (MgFe ₂ O ₄)	n.n.	n.n.	2	n.n.	3	n.n.	16
Dikalziumferrit (Ca ₂ Fe ₂ O ₅)	17	23	5	n.n.	6	17	22
Hercynid (FeAl ₂ O ₄)	n.n.	n.n.	n.n.	2	n.n.	n.n.	1
Calciumaluminiumoxid (CaAlO ₄)	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1
Yeelimt (Ca ₃ Al ₆ O ₁₂ x CaSO ₄)	n.n.	n.n.	n.n.	2	2	n.n.	n.n.
Anhydrit (CaSO ₄)	32	10	12	12	15	20	21
Natriumsulfat (Na ₂ SO ₄)	1	1	6	1	n.n.	n.n.	n.n.
Glauberit (Na ₂ Ca(SO ₄) ₂)	n.n.	n.n.	2	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Larnit, Bredigit (Ca ₂ SiO ₄)	6	7	11	3	19	7	5
Wollastonit (CaSiO ₃)	n.n.	n.n.	5	n.n.	6	n.n.	n.n.
Monticellit (CaMgSiO ₄)	n.n.	n.n.	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Merwinit (Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂)	6	7	7	n.n.	1	4	1
Akermanit (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇)	n.n.	n.n.	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Anorthit (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	n.n.	n.n.	n.n.	3	n.n.	n.n.	1
Gehlenit (Ca ₂ Al(Al,Si) ₂ O ₇)	n.n.	n.n.	n.n.	9	n.n.	n.n.	n.n.
Pyroxene (Ca(Mg,Fe,Al) Si ₂ O ₆)	n.n.	n.n.	9	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
röntgenamorpher Anteil	n.n.	2	21	17	12	3	5

n.n. = nicht nachweisbar

grau unterlegte Phasen = relevant für synthetische Mischung

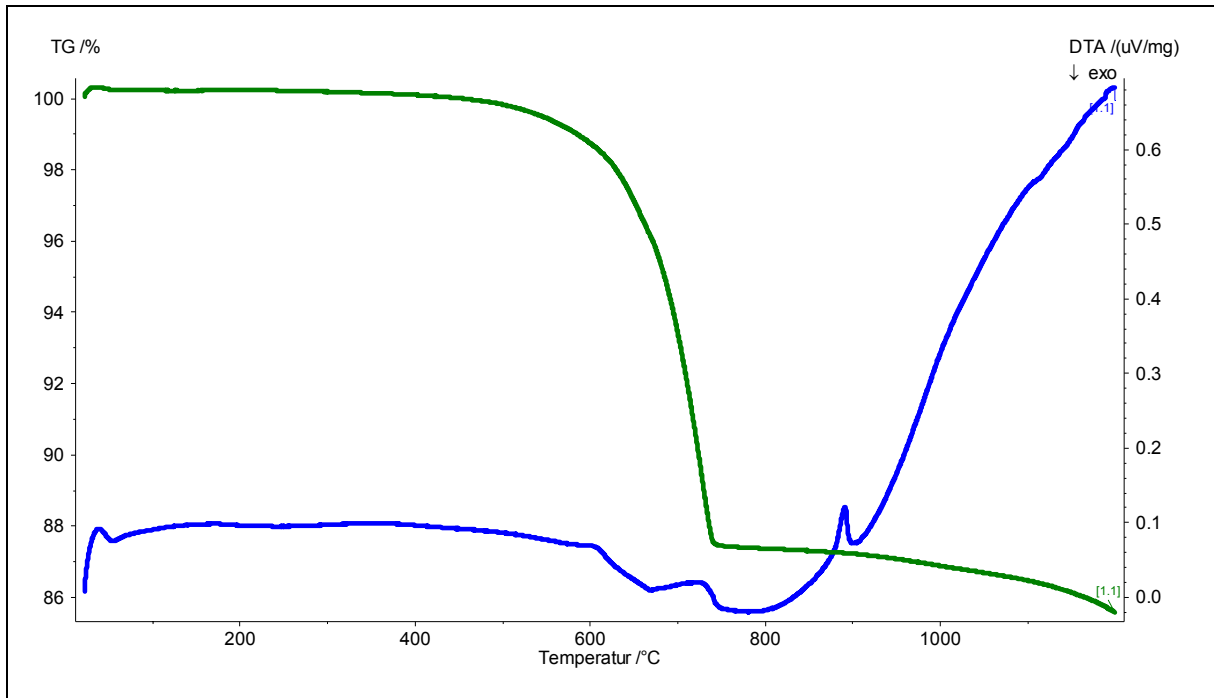


Abbildung A.1: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von HKNS+

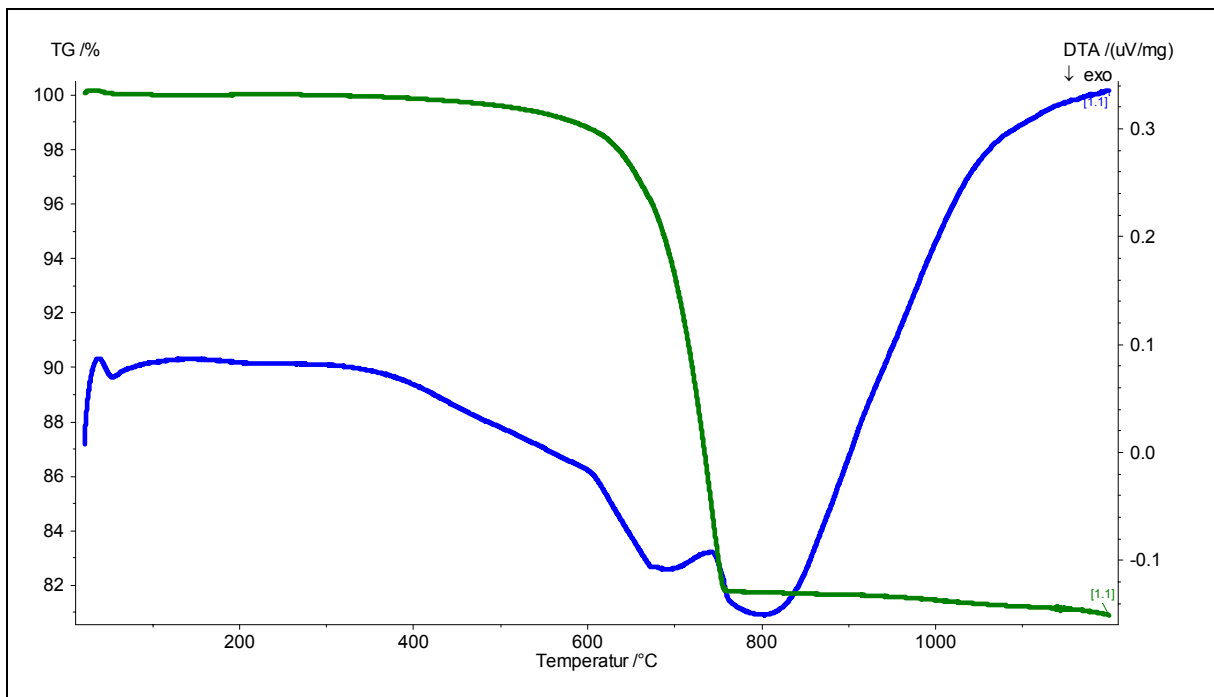


Abbildung A.2: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von HKNS-

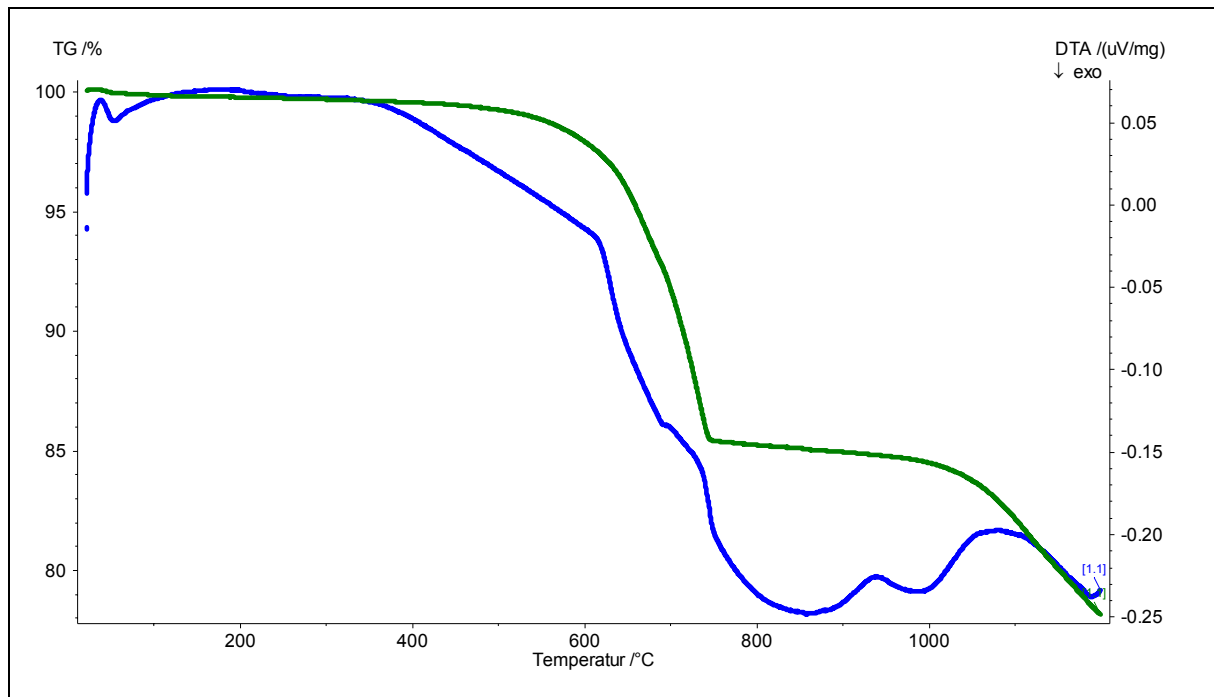


Abbildung A.3: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von HKS

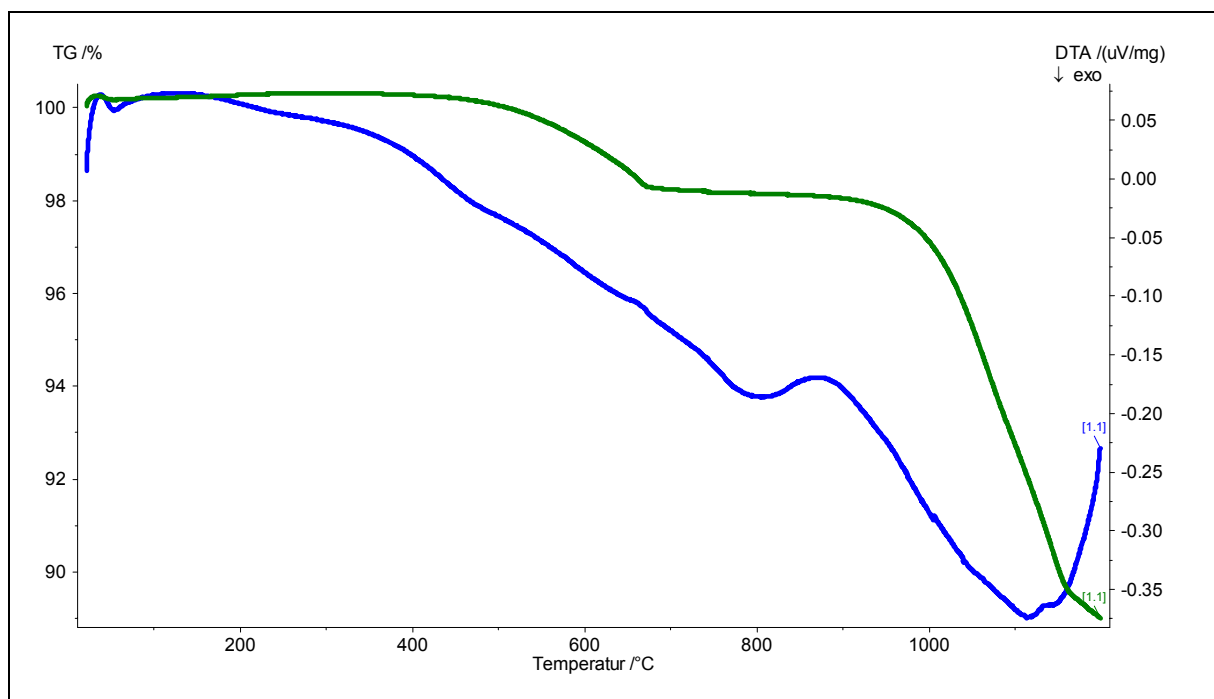


Abbildung A.4: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von HKT

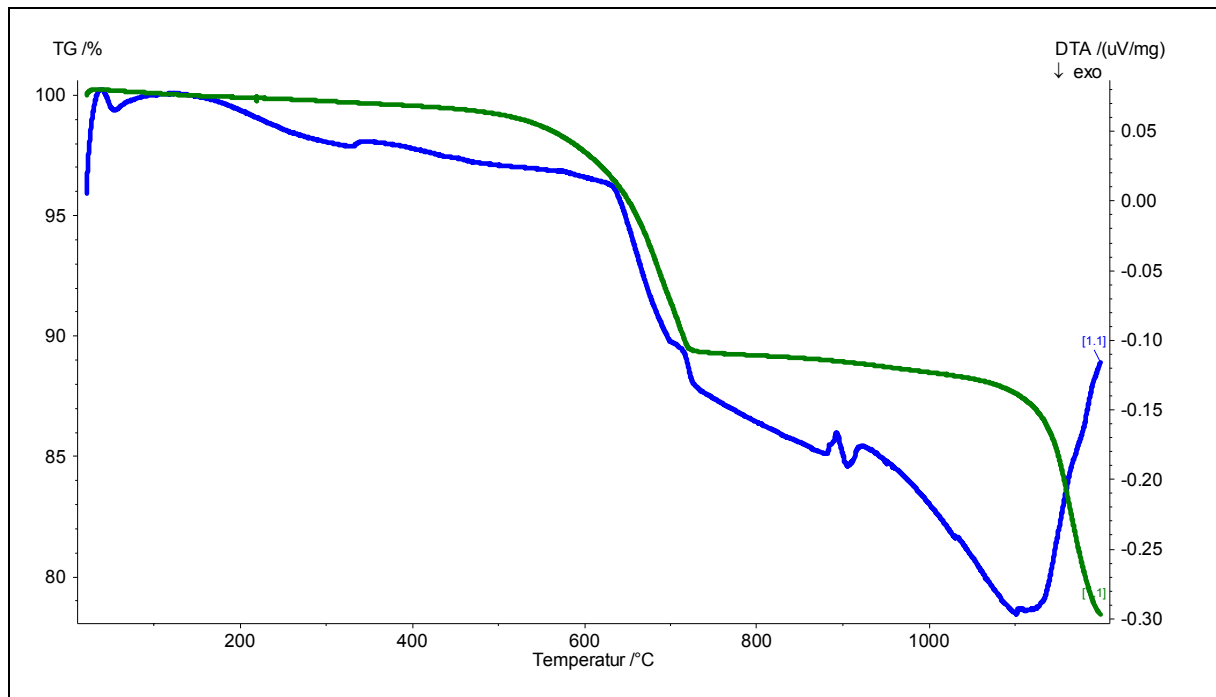


Abbildung A.5: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von HKR

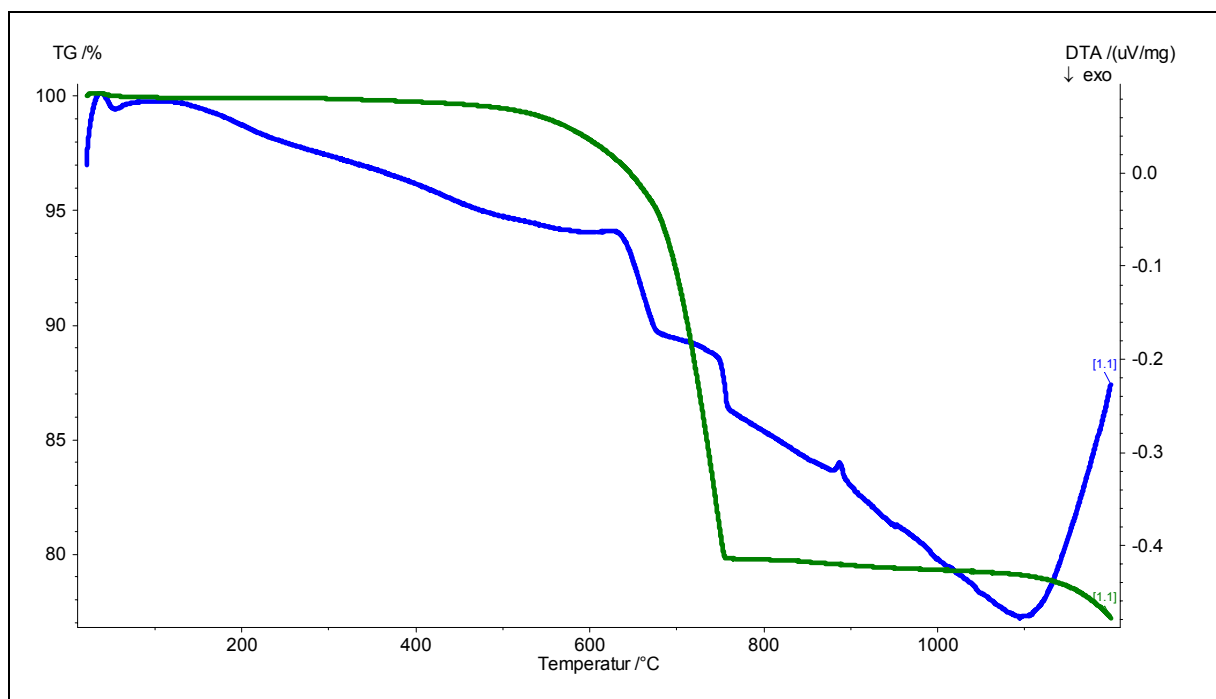


Abbildung A.6: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von GMA

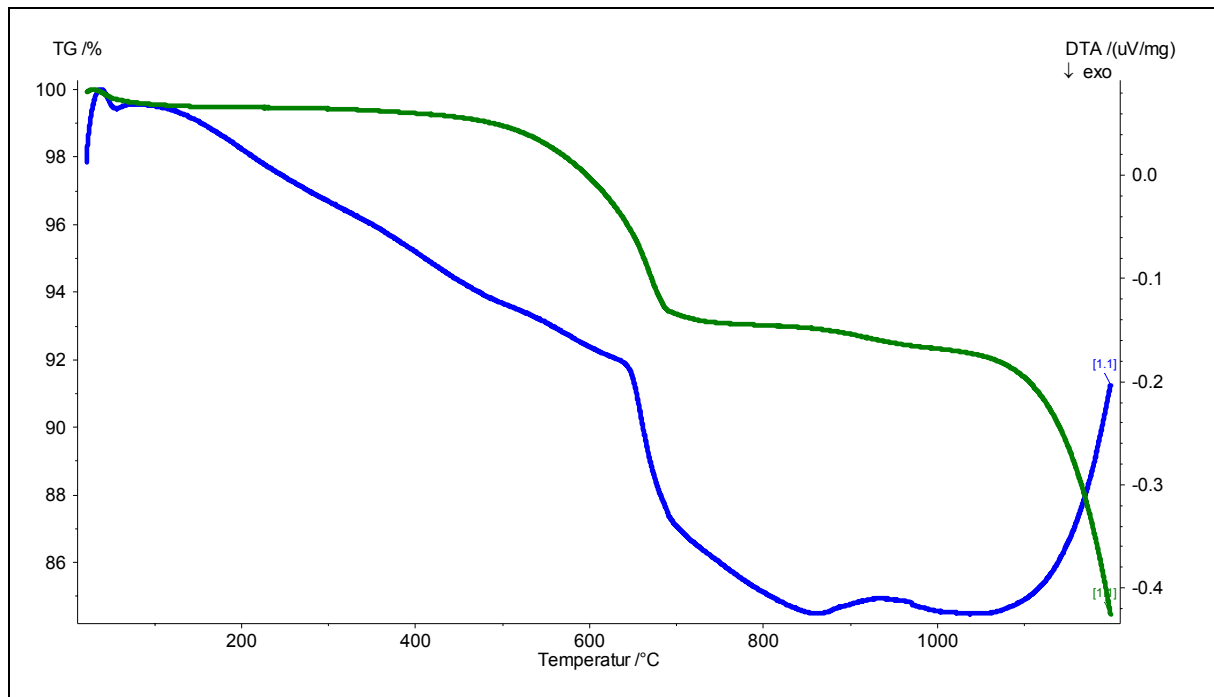


Abbildung A.7: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von IND

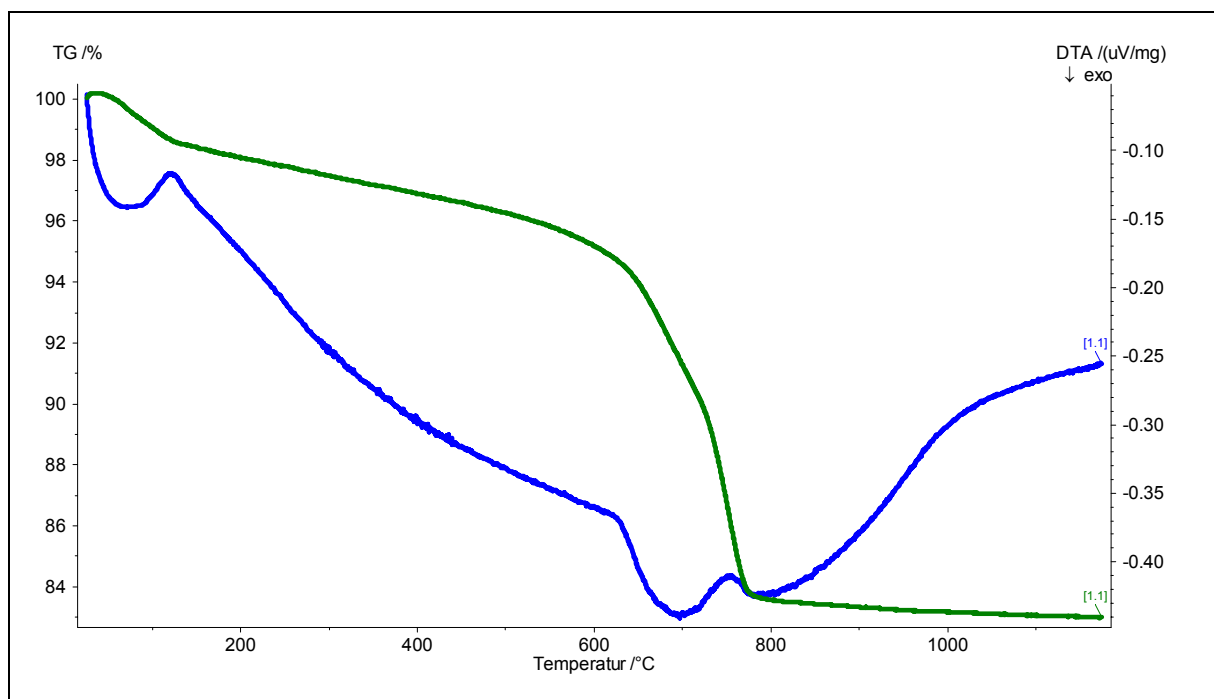


Abbildung A.8: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von HKN-pur

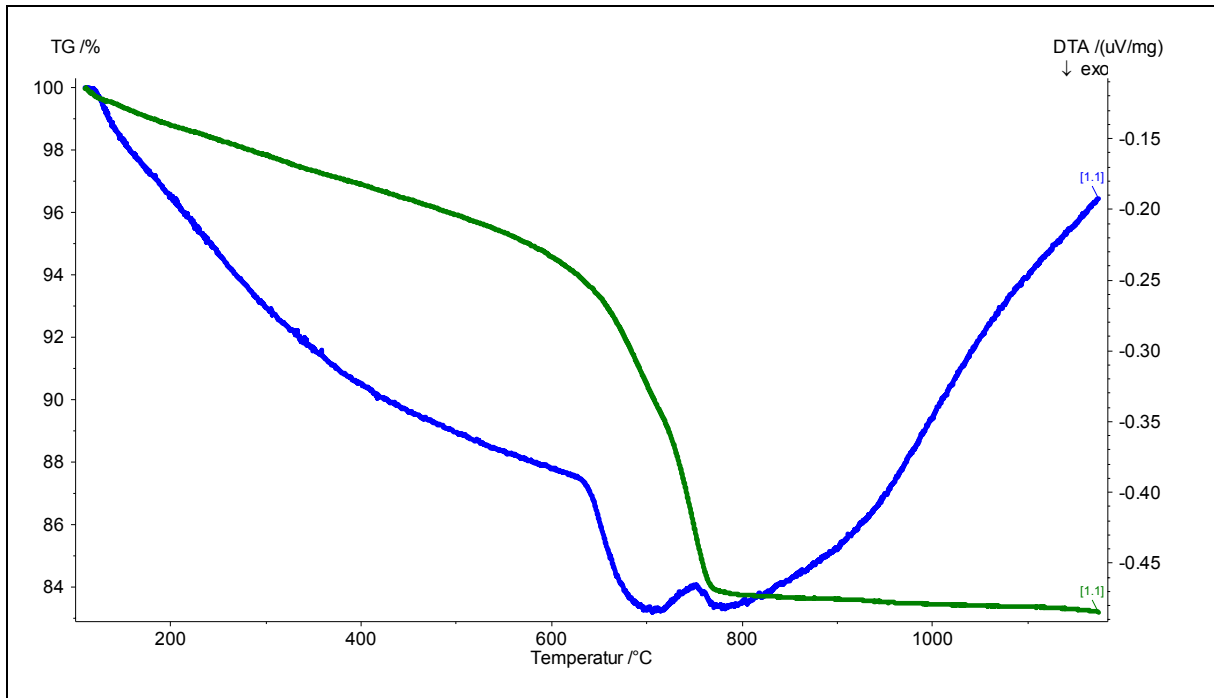


Abbildung A.9: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von HKN-light

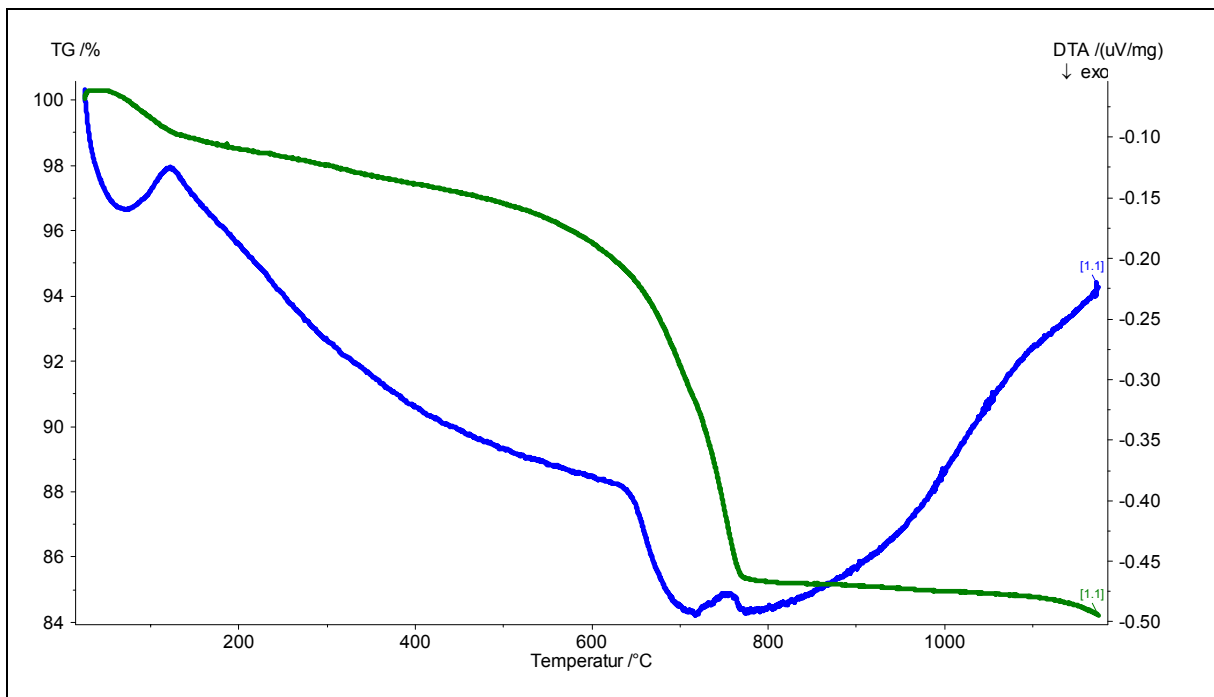


Abbildung A.10: DTA-Kurve (blau) und DTG-Kurve (grün) der 450°C-Laborasche von HKN-ultralight

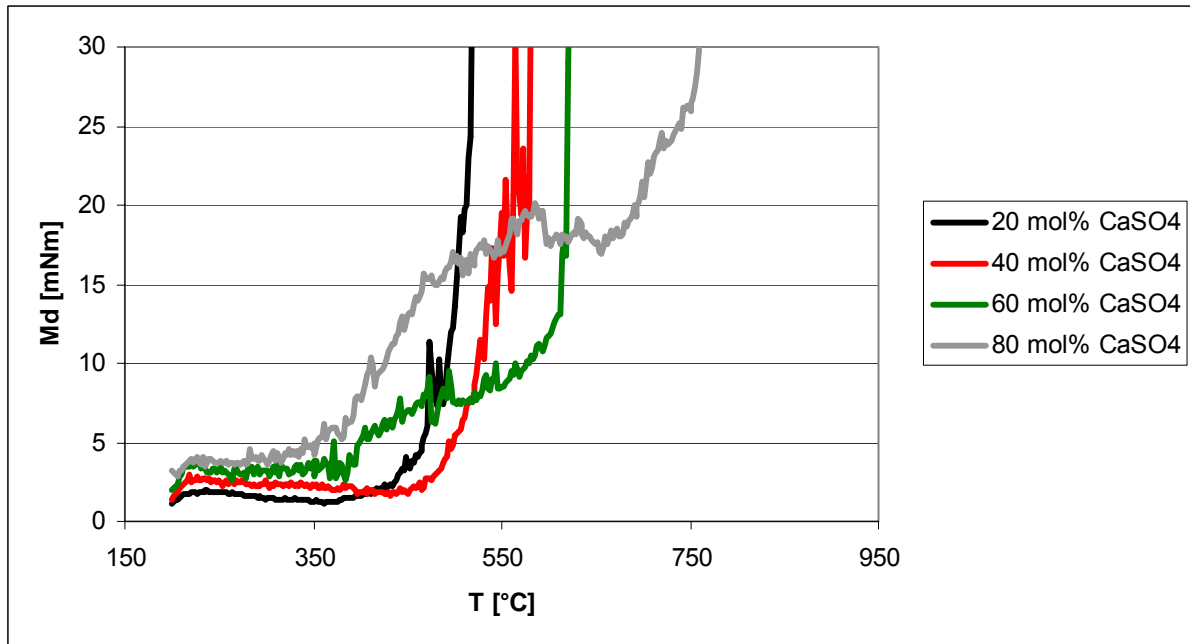


Abbildung A.11: Drehmomentverläufe des Dreistoffsystems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

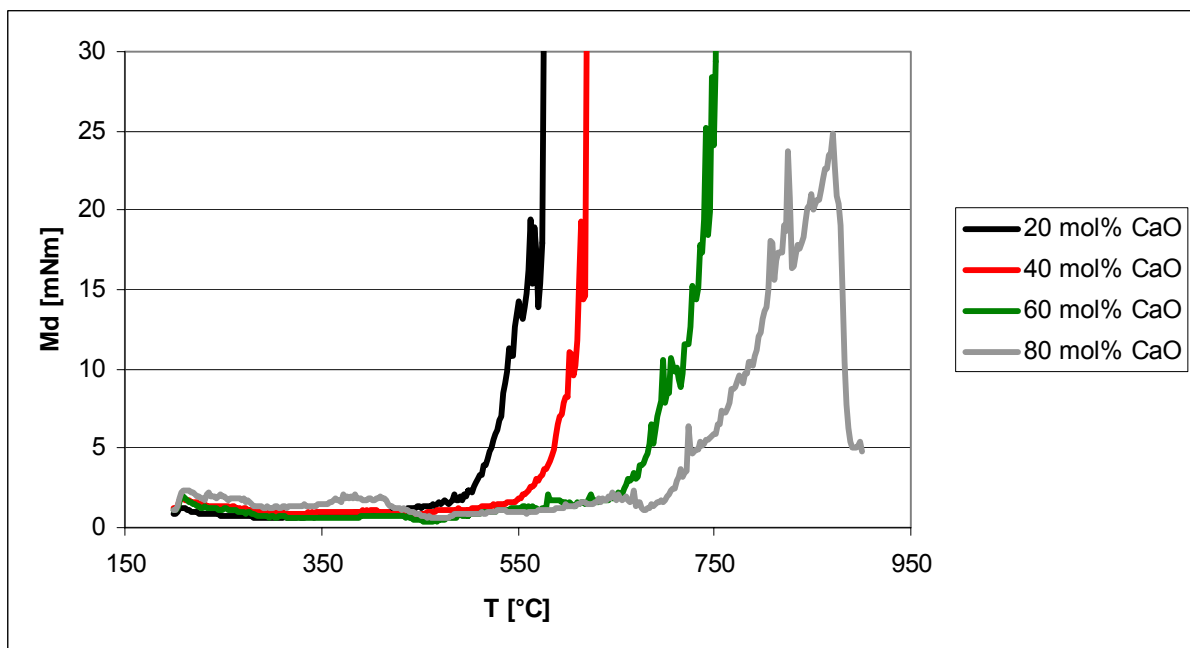


Abbildung A.12: Drehmomentverläufe des Dreistoffsystems $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaO-Ca}_2\text{SiO}_4$

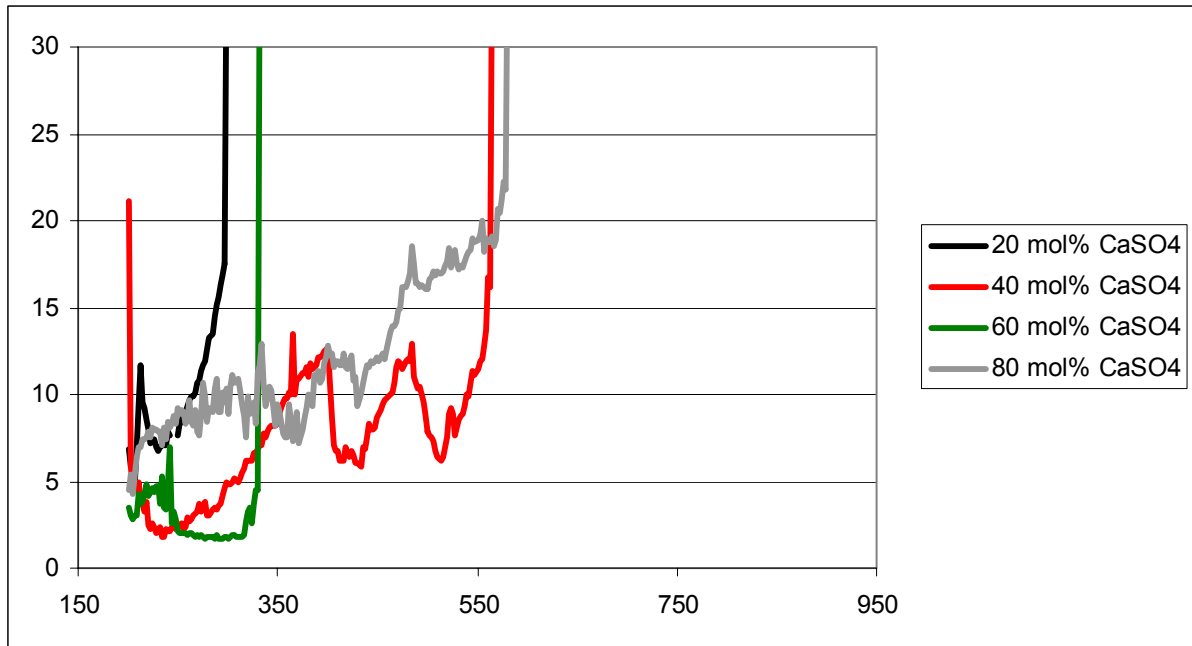


Abbildung A.13: Drehmomentverläufe des Dreistoffsystems NaOH-CaSO₄-Ca₂SiO₄

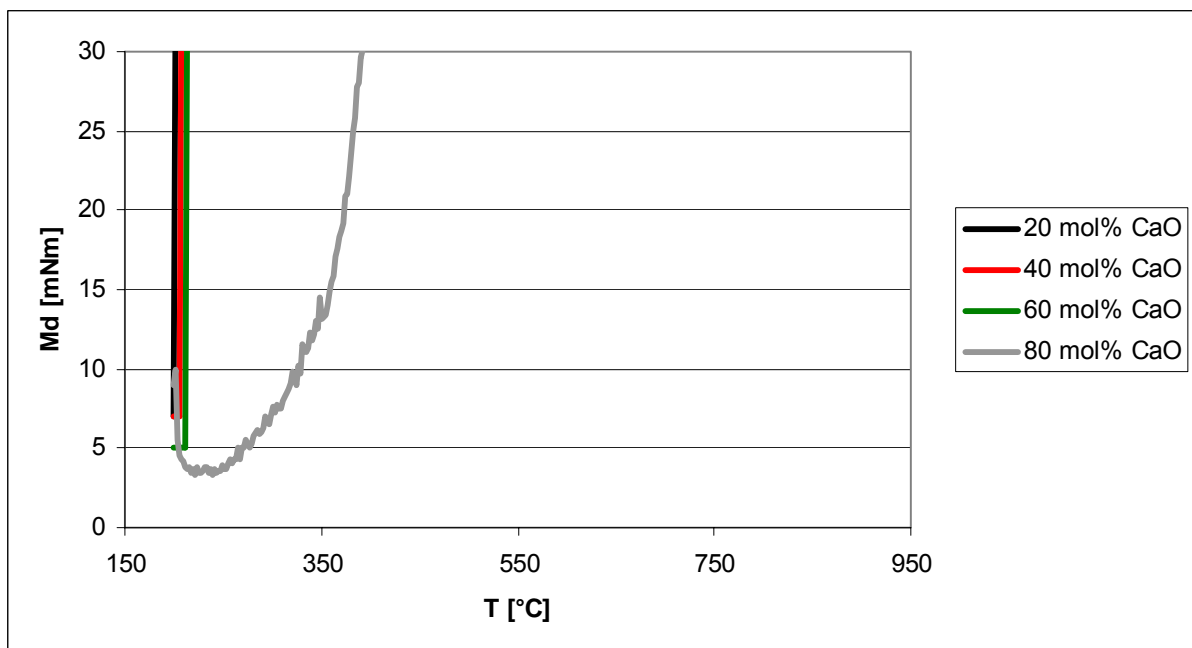


Abbildung A.14: Drehmomentverläufe des Dreistoffsystems NaOH-CaO-Ca₂SiO₄

Tabelle A.3: Kapazitäts- (C) und Widerstandswerte (R) der Impedanzspektroskopie an 450°C-Laboraschen / Universität Bonn (Teil 1)

HKNS+			HKNS-		
T [°C]	R [Ω]	C [F]	T [°C]	R [Ω]	C [F]
496	2319	2.17E-008	480	2830	2.80E-008
575	671	9.50E-008	539	1032	7.90E-008
632	223	2.30E-007	592	499	1.40E-007
685	111	6.60E-007	645	202	2.70E-007
735	43	9.00E-007	705	194	1.38E-006
793	21	2.50E-006	757	47	1.08E-006
847	17	2.80E-006	813	32	1.50E-006
907	26	2.60E-007	867	27	1.10E-006
963	4.2	7.00E-007	929	4	5.40E-006
1017	1.1	2.60E-005			
HKS			HKT		
T [°C]	R [Ω]	C [F]	T [°C]	R [Ω]	C [F]
483	6263	1.60E-008	540	1100000	3.20E-011
528	2609	2.90E-008	586	320000	5.00E-011
589	1422	5.80E-008	642	89000	2.70E-011
646	730	1.20E-007	699	13000	6.90E-010
702	358	3.90E-007	757	2931	2.60E-009
759	248	3.80E-007	819	1224	4.10E-009
812	128	1.50E-006	880	1583	2.70E-009
876	44	1.60E-005	933	2188	1.60E-009
932	31	3.40E-005	988	1429	2.10E-009
986	31	3.90E-005	1099	338	1.10E-008
1047	32	1.10E-005	1164	123	4.40E-007
1102	20	2.90E-005			
HKR			GMA		
T [°C]	R [Ω]	C [F]	T [°C]	R [Ω]	C [F]
497	53000	3.39E-009	495	3960000	1.86E-011
549	20000	7.90E-009	547	5300000	2.40E-011
603	9202	1.60E-008	595	97000	6.30E-011
647	4350	2.20E-008	648	230000	6.40E-011
709	2303	2.80E-008	703	33000	3.10E-010
762	1410	6.10E-008	758	8601	9.70E-010
817	985	9.50E-008	820	5366	1.25E-009
876	658	1.40E-007	875	7916	9.20E-010
937	350	1.90E-007	931	12000	8.10E-010
995	115	4.00E-006	984	6549	1.40E-009
1051	48	3.20E-005	1040	1268	5.30E-009
			1089	110	4.40E-008
			1139	2.8	1.20E-006

Tabelle A.4: Kapazitäts- (C) und Widerstandswerte (R) der Impedanzspektroskopie an 450°C-Laboraschen / Universität Bonn (Teil 2)

IND			HKN-pur		
T [°C]	R [Ω]	C [F]	T [°C]	R [Ω]	C [F]
495	89000	6.10E-011	547	3110	4.40E-010
547	80000	5.30E-011	593	1720	2.50E-011
600	66000	4.03E-011	648	938	1.10E-011
655	14000	3.50E-010	703	410	1.70E-008
706	1295	3.30E-009	760	215	5.70E-008
760	260	9.20E-008	819	130	1.60E-007
817	52	4.60E-008	870	71	4.90E-007
878	37	7.07E-008	928	53	1.40E-006
928	8.8	9.70E-007	983	45	7.00E-006
985	1.1	3.80E-005	1046	35	3.30E-005
			1097	39	2.00E-005
			1151	29	3.30E-005
			1205	12	8.60E-006
HKN-light			HKN-ultralight		
T [°C]	R [Ω]	C [F]	T [°C]	R [Ω]	C [F]
444	3.40E+005	4.40E-012	498	8024	3.80E-011
520	4.90E+004	3.80E-012	576	2686	6.30E-010
601	7715	5.70E-012	659	1163	4.60E-008
655	3406	1.60E-010	716	493	1.70E-007
700	816	1.70E-008	775	292	3.40E-007
830	550	5.30E-008	831	166	1.10E-006
885	450	5.90E-008	889	98	5.50E-006
996	221	7.90E-009	942	71	5.50E-006
1048	173	6.40E-008	1000	51	2.50E-005
1107	141	2.60E-007	1055	47	1.50E-005
1162	39	7.50E-005	1107	47	2.50E-005
			1160	48	3.90E-006

Tabelle A.5: Mit NaOH-Kondensationssonde ermittelte Impedanzwerte

T [°C]	Z [Ω] Tag 1	Z [Ω] Tag 2
800	2.70E+03	3.96E+04
300	1.13E+05	2.27E+04
350	1.09E+05	2.50E+04
400	8.87E+04	2.91E+04
450	9.47E+04	3.44E+04
500	8.69E+04	3.12E+04
550	5.84E+04	3.36E+04
600	2.67E+04	2.88E+04
700	8.63E+03	8.15E+03
800	3.35E+03	5.43E+03

Danksagung

Diese Dissertation wurde in Zusammenarbeit mit RWE Power im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie geförderten Forschungsvorhabens 0326887 am Institut für Energieforschung (Werkstoffstruktur und Eigenschaften, IEF-2) des Forschungszentrums Jülich angefertigt.

An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. L. Singheiser, der diese Dissertation ermöglicht hat. Für die Übernahme des Koreferates möchte ich mich bei Herrn Dr. M. Förster bedanken. Herrn Dr. M. Müller gilt mein besonderer Dank für die sehr gute Betreuung und Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit, sowie für zahlreiche konstruktive Gespräche und Diskussionen.

Des weiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des IEF-2, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Dies gilt vor allem für Herrn Dr. W. Fischer und Herrn P. Lersch, die mir bei Fragen rund um die Röntgendiffraktometrie mit Rat und Tat zur Seite standen, für Herrn Dr. E. Wessel, der die zahlreichen Ascheproben mittels REM und EDX charakterisiert hat und für Herrn G. Pütz, der bei mechanischen Problemen stets eine große Hilfe war.

Die Zusammenarbeit mit Frau P. Voss, Herrn N. Frerix, Herrn T. Schreck, Herrn Dr. M. Neuroth und Herrn Dr. C. Schlechter von RWE Power Niederaußem war mir stets eine große Freude, wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanke.

Recht herzlich danke ich A. Stuke, I. Escobar, S. Fischer, D. Porbatzki, C. Weber und J. Froitzheim für ein tolles Arbeitsklima, entspannte Mittagspausen und eine sehr schöne Zeit in Jülich.

Ein großes Dankeschön richte ich an meine Familie und besonders an meinen Mann Malte, der immer für mich da ist.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Annette Schlüter, geb. Schimrosczyk
Geburtsdatum	05.09.1979
Geburtsort	Wernigerode
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet, keine Kinder

Schulbildung

09/1986 – 08/1990	Grundschule in Abbenrode
09/1990 – 08/1992	Realschule in Stapelburg
09/1992 – 07/1998	Heinrich-Heine Gymnasium in Ilsenburg
	Abschluss: Abitur

Hochschulausbildung

10/1998 – 01/2004	Studium der Geowissenschaften an der Universität Hannover Schwerpunkte: <ul style="list-style-type: none">– technische und angewandte Mineralogie– analytische Methoden der Kristallographie– Werkstoffkunde Diplomarbeit: Entwicklung eines Verfahrens zur Ermittlung eines „Fingerabdrucks“ für erhärtete zementgebundene Baustoffe durch Spurenelementanalytik mittels Mikrosonde
07.01.2004	Diplom-Geowissenschaftlerin

Berufstätigkeit

01/2004 – 11/2004	wissenschaftliche Angestellte im Institut für Mineralogie der Universität Hannover, Leitung des Elektronenstrahlmikrosondenlabors
12/2004 – 11/2007	Promotion am Institut für Energieforschung Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2) Forschungszentrum Jülich GmbH
Seit Dezember 2007	wissenschaftliche Angestellte im Institut für Energieforschung Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2) Forschungszentrum Jülich GmbH