

Technische Universität Dresden,
Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik,
Professur für Energieverfahrenstechnik
&
CheMin GmbH*

Untersuchung von Möglichkeiten der Weiterentwicklung der PartikelGitterNetzSonde (PGNS) für den Einsatz im niedrigen Temperaturbereich bei Abgasreinigungsanlagen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem AZ: 33004/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Prof. Dr.-Ing. Michael Beckmann,
Dr.-Ing. Andrea Ohle,
Dr. rer. nat. Wolfgang Spiegel*,
Dipl.-Ing. Martin Köhler,
Dipl.-Ing. (FH) Marie Kaiser*

Dezember 2017

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	33004/01	Referat	24/0	Fördersumme	89.859 €
----	-----------------	---------	-------------	-------------	-----------------

Antragstitel **Untersuchung von Möglichkeiten zur Weiterentwicklung der Methode der PartikelGitterNetzSonde (PGNS) für den Einsatz im niedrigen Temperaturbereich bei Abgasreinigungsverfahren**

Stichworte Energie, Abgas

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
16 Monate	11.7.2016	31.10.2017	1

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	Technische Universität Dresden	Tel +49 351 463 34493
	Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik	Fax +49 351 463 37753
	Professur für Energieverfahrenstechnik	Projektleitung
	George-Bähr-Str. 3b	Prof. M. Beckmann
	01069 Dresden	Bearbeiter
		DI M. Köhler

Kooperationspartner CheMin GmbH

Am Mittleren Moos 46A
86167 Augsburg

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die Charakterisierung von Partikeln in Gasströmen ist eine wichtige Aufgabe der Verfahrenstechnik. Solange die Partikel keiner Veränderung infolge von Umwelteinflüssen unterliegen, kann auf akkumulative Methoden (z.B. Partikelimpaktoren) zurückgegriffen werden. Treten jedoch eine Feuchtigkeitsaufnahme und Weiterreaktionen auf, wie z.B. bei Kalkadditiven zur Abscheidung saurer Schadgase, bedarf es einer Momentaufnahme mit anschließender Konservierung der entnommenen Partikel. Eine solche Methode fehlt bis heute.

Ziel dieses Vorhabens ist es, die Methode der PartikelGitterNetzSonde (PGNS), die sich im heißen Bereich einer Feuerung zur Identifizierung von Korrosions- und Verschlackungsvorgängen bewährt hat, in den kalten Bereich von Abgasreinigungsanlagen zu überführen. Damit wird die Grundlage zur Optimierung der Chloreinbindung bei der konditionierten Trockensorption geschaffen, deren Reaktionsmechanismen infolge der bislang fehlenden Charakterisierungsmethode nicht vollständig aufgeklärt sind.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zur Untersuchung der für die Anwendbarkeit der Methode der PGNS im Bereich von Abgasreinigungsanlagen entscheidenden Probenkonservierung wurde zunächst der prinzipielle Einfluss der das Kalkhydrat umgebenden Atmosphäre mit einer Modellierung untersucht. Anschließend erfolgte eine Bewertung zur Verfügung stehender Analysemethoden zur Beurteilung des Konservierungserfolges von Calcium-Chlor-Spezies. Abschließend wurden Konservierungsmethoden in Laborversuchen unter Einsatz von Reinstoffen bewertet.

Ergebnisse und Diskussion

Als mögliche Analysemethoden können die Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) herangezogen werden. Letztere ermöglicht die Charakterisierung von Einzelpartikeln anhand von Form, Größe und chemischer Zusammensetzung. Hierbei wurde das Prozedere zur Anfertigung von Partikelschnitten durch das Fixieren der Probe durch einen farblosen Lack anstelle des Einbettens in Epoxidharz verändert. Die Partikelschnitte werden nach dem Aushärten des Lacks mit einem Skalpell oder einer Schere hergestellt. Diese Weiterentwicklung ermöglicht einen minimalen Energieeintrag in die Probe während des Einbettens und Präparierens der Probe. Die Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Analyse von parallel entnommenen Bulkproben und sollte zur Validierung der Ergebnisse durch REM-EDX verwendet werden (insbesondere im Hinblick auf die Identifizierung der Hydratisierungsstufen der Calcium-Chlor-Verbindungen, die mit REM-EDX nicht möglich ist).

Eine Modellierung des Kalkhydratumsatzes zeigte, dass bei Kalkhydratverweilzeiten von weniger als einer Minute im Abgasstrang eine Weiterreaktion mit dem CO₂ aus der Umgebungsluft möglich ist. Daher wird in diesen Fällen auf ein Spülen mit trockenem Inertgas als erste Konservierungsmaßnahme zur Eliminierung der Umwelteinflüsse zurückgegriffen.

Die Untersuchung von Konservierungsmethoden, die keine Veränderung der Partikelproben über einen längeren Zeitraum gewährleisten, erfolgte anhand von Reinstoffmischungen aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-dihydrat in definierten Massenverhältnissen. Auf Basis von XRD-Analysen konnte gezeigt werden, dass eine Kühlung der Proben auf eine Temperatur von 4 °C unter Luftabschluss ausreichend ist, um auch nach 26 Tagen keine signifikante Veränderung der Probenzusammensetzung detektieren zu können. Die Probe wurde demnach erfolgreich konserviert. Ein Einfrieren der Partikelproben in flüssigem Stickstoff führte, trotz der Vermeidung des direkten Kontaktes durch die Verwendung eines geschlossenen PTFE-Behältnisses, bereits nach wenigen Minuten zu einer deutlichen Veränderung der Partikelmorphologie und der Probenmenge, so dass diese Methode zur Konservierung nicht geeignet ist. Gleiches gilt für die Konservierung durch alleiniges Inertisieren der umgebenden Gasphase. Klare Veränderungen in der Probenzusammensetzung konnten mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse bereits nach einer Stunde beobachtet werden. In jedem Fall zeigte sich, dass eine möglichst trockene Atmosphäre während der Konservierung unumgänglich ist.

Eine Weiterentwicklung der Methode erfolgte bereits als Prototyp durch die Erweiterung um eine aktive Kühlung der Sonde. Das dabei verwendete Kühlrohr, kann sowohl mit Kühlwasser, Thermalöl oder Druckluft betrieben werden. Unter Verwendung letzterer konnten Temperaturabsenkungen am Gitternetz von ca. 30 K erzielt werden. Insbesondere im Hinblick auf den über dieses Vorhaben hinausgehenden Anwendungsbereich der Methode der PGNS zur Untersuchung von Korrosions- und Ablagerungsvorgängen als Folge sich bildender deliqueszenter Salze werden auf diesem Wege die Ergebnisse des Vorhabens fortgeführt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Projektes wurden auf dem Kraftwerkstechnischen Kolloquium in Dresden (17.-18.10.2017) vorgestellt. Darüber hinaus erfolgt eine Präsentation der Ergebnisse auf dem Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Gasreinigung in Erlangen (19.-20.02.2018).

Fazit

Als Ergebnis dieses Vorprojektes steht die weiterentwickelte Methode der PartikelGitterNetzSonde für eine Validierung an industriellen Anlagen zur Verfügung. Die Charakterisierung von Partikeln aus Gasströmen, die nach ihrer Entnahme infolge von Umwelteinflüssen und Weiterreaktionen eine Veränderung erfahren, kann auf diese Weise durchgeführt werden. Dies ermöglicht die Optimierung von Prozessen, bei denen partikelgebundene Reaktionsmechanismen von entscheidender Bedeutung sind. Daraus ergibt sich wiederum ein erhebliches Umweltentlastungspotenzial.

INHALTSVERZEICHNIS

Nomenklatur	ii
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vii
1 Zusammenfassung	1
2 Einleitung	2
3 Hauptteil	6
3.1 Modellierung des Kalkhydratumsatzes	6
3.2 Erprobung von Analysemethoden	9
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie	9
3.2.2 Thermogravimetrische Analyse	18
3.2.3 Röntgendiffraktometrie	21
3.3 Konservierungsmethoden	26
3.3.1 Kühlen	28
3.3.2 Einfrieren	30
3.3.3 Inertisieren	30
3.4 Apparative Weiterentwicklung der PartikelGitterNetzSonde	32
3.4.1 Anpassung von Gittermaterial und Maschenweite	32
3.4.2 Erweiterung der Sonde um eine Kühlung	34
4 Fazit	37
Literaturverzeichnis	I

NOMENKLATUR

ABKÜRZUNGEN

Symbol	Bezeichnung
2ϑ	Ablenkungswinkel konstruktiver Interferenz
CPS	Counts per Second (Impulse pro Sekunde)
EBS	Ersatzbrennstoff
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FEP	Perfluor(ethylen-propylen)
HDPE	High Density Polyethylen
MHKW	Müllheizkraftwerk
PFA	Perfluoralkoxy-Polymere
PGNS	PartikelGitterNetzSonde
PGV	Partikelgrößenverteilung
PTFE	Polytetrafluorethylen (Handelsname: Teflon)
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RABA	Restabfallbehandlungsanlage
REM	Rasterelektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
XRD	Röntgendiffraktometrie

CHEMISCHE FORMELN

Symbol	Bezeichnung
Al	Aluminium
Ca	Calcium
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid, Kalkhydrat
CaCl ₂	Calciumchlorid
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	Calciumchlorid-dihydrat
CaCl ₂ · 4 H ₂ O	Calciumchlorid-tetrahydrat
CaClOH	Calciumchloridhydroxid
CaSO ₃	Calciumsulfid
Cl	Chlorid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Fe	Eisen
H ₂ O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
K	Kalium
Mg	Magnesium
Na	Natrium
Ni	Nickel
O	Sauerstoff
P	Phosphor
Si	Silizium
SO ₂	Schwefeldioxid

FORMELZEICHEN

Symbol	Bezeichnung	Einheit
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	s^{-1}
M	molare Masse	$kg\ mol^{-1}$
m	Masse	kg
φ	relative Luftfeuchte	%
R	allgemeine Gaskonstante	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$S_{m,0}$	massenspezifische Oberfläche	$m^2\ kg^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U	Umsatz	-
w	Massenanteil	$kg\ kg^{-1}$
\tilde{y}	Stoffmengenanteil	$mol\ mol^{-1}$

INDIZES

Symbol	Bezeichnung
1	Hinreaktion
2	Rückreaktion
<i>exp</i>	experimentell
<i>i</i>	Komponente
<i>mod</i>	modelliert, berechnet

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	Verfahrensschema der konditionierten Trockensorption [BKDW10]	2
2.2	Schematischer Überblick der möglichen Reaktionen von Kalkhydrat mit den sauren Komponenten eines Verbrennungsabgases	3
2.3	Fotografie der PartikelGitterNetzSonde	4
3.1	Relativer Fehler der entwickelten Korrelation zur Beschreibung des Kalkhydratumsatzes bei der Reaktion mit HCl	8
3.2	Modellierung des Kalkhydratumsatzes	8
3.3	Beispielhafte EDX-Messungen eines belegten Gitternetzes als kleinflächige Auswertung zur Ermittlung der Elementverteilung (a) und eines als Punktauswertung der rot markierten Bereiche (b)	10
3.4	EDX-Analyse von reinem Calciumchlorid-Dihydrat	12
3.5	EDX-Analyse einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat, die für 1 h auf 70 °C erwärmt wurde	13
3.6	EDX-Analyse einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat, die für 1 h auf 70 °C erwärmt wurde (Detailaufnahmen)	14
3.7	EDX-Analyse einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat	15
3.8	Temperaturverlauf an dem Gitternetz während der Probenpräparation für die Analyse mit REM-EDX	16
3.9	EDX-Analyse eines MHKW-Filterstaubes	17
3.10	TGA-Ergebnisse der Reinstoffe	19
3.11	TGA-Ergebnisse ohne Konservierung	19
3.12	Röntgendiffraktometrische Sequenzanalyse einer Mischung aus 50 Ma.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	22
3.13	Differenz der ersten und zweiten sowie der ersten und letzten röntgendiffraktometrischen Sequenzmessung zur Verdeutlichung der kristallografischen Veränderung der Probe über den Analysezeitraum	23
3.14	Röntgendiffraktometrische Sequenzanalyse einer Mischung aus 50 Ma.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	25
3.15	Partikelgrößenverteilung einer präparierten Probe, bestehend aus 50 Ma.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	26
3.16	Reaktionspfade in Partikelproben des für die Chloreinbindung relevanten Stoffsystems	27

Abbildungsverzeichnis

3.17 Fotografie einer Probe aus reinem $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei der Präparation für eine röntgendiffraktometrische Messung (a) und der gleichen Probe nach drei Tagen an Umgebungsluft (b)	28
3.18 Röntgendiffraktometrische Analyse einer gekühlten Probe zum Nachweis der erfolgten Konservierung	29
3.19 Fotografien einer mittels Einfrieren in flüssigem Stickstoff konservierten Probe	30
3.20 Massenverlust-Zeit-Verlauf der Untersuchungen mit der Thermowaage bei Konservierung durch das Inertisieren der Atmosphäre	31
3.21 Massenverlust-Temperatur-Verlauf der Untersuchungen mit der Thermowaage bei Konservierung durch Inertisieren der Atmosphäre - Aufheizabschnitt	31
3.22 Partikelgrößenverteilung eines industriell eingesetzten Standard-Kalkhydrates	33
3.23 Erweiterung der PartikelGitterNetzSonde	35
3.24 Temperatur-Verlauf der gekühlten PartikelGitterNetzSonde ohne Einleitung von Kühlluft	36
3.25 Temperatur-Verlauf der gekühlten PartikelGitterNetzSonde mit Einleitung von Kühlluft	36

TABELLENVERZEICHNIS

3.1	Parameter der Modellierung des Kalkhydratumsatzes	9
3.2	Massenanteil der mittels EDX analysierten Probe aus reinem Calciumchlorid-Dihydrat	12
3.3	Massenanteil der mittels EDX analysierten Probe einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat, die für 1 h auf 70 °C erwärmt wurde	13
3.4	Massenanteil der mittels EDX analysierten Probe einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat, die für 2 h auf 70 °C erwärmt wurde (Detailaufnahmen)	14
3.5	Massenanteil der mittels EDX analysierten Probe einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat	15
3.6	Massenanteile der mittels EDX analysierten Probe eines MHKW-Filterstaubes	17
3.7	Versuchsparameter der Thermogravimetrischen Analyse	20
3.8	Ergebnisse der Recherche zu möglichen Gitternetzmaterialien	33
3.9	Auswahl von industriell eingesetzten Kalkhydratqualitäten sowie deren spezifische Parameter	33

1 ZUSAMMENFASSUNG

Die Charakterisierung von Partikeln in Gasströmen ist eine wichtige Aufgabe der Verfahrenstechnik bei Produktionsprozessen und Prozessen der Energieumwandlung. Dabei sind die jeweiligen Methoden zur Charakterisierung an die spezifischen Prozessbedingungen anzupassen. Das vorliegende Vorhaben beschäftigt sich mit der Partikelcharakterisierung im Niedertemperaturbereich in und hinter Abgasreinigungsanlagen.

Solange die Partikel keiner Veränderung infolge von Umwelteinflüssen oder Weiterreaktionen unterliegen, kann auf akkumulative Methoden, wie z.B. Partikelimpaktoren, zurückgegriffen werden. Treten hingegen Feuchtigkeitsaufnahmen und Umwandlungsreaktionen auf, wie z.B. bei Kalkadditiven zur Abscheidung saurer Schadgase oder bei deliqueszenten Salzen, bedarf es vielmehr einer Momentaufnahme der Partikel mit anschließender Konservierung für die nachfolgende Analytik. Eine solche Methode zur Charakterisierung von Partikeln fehlt bis heute.

Diese Aufgabe könnte prinzipiell mit der bereits für die Anwendung im Hochtemperaturbereich entwickelten und erprobten Methode der PartikelGitterNetzSonde (PGNS) gelöst werden. Die PGNS wird für wenige Sekunden in den Kessel/Dampferzeuger eingeführt und saugt die Partikel über ein aus gewebten Metalldrähten bestehendes Gitternetz ab. Dieses Gitternetz dient gleichzeitig als Probenträger für die sich anschließende Analyse mittels Rasterelektronenmikroskopie (Partikelgröße und -form) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (chemische Zusammensetzung). Die aus dem kalten Abgasstrang entnommenen Partikel verhalten sich im Hinblick auf Nachreaktionen und Wechselwirkungen mit der Umgebung anders als Partikel aus dem Hochtemperaturbereich. In letzterem kommt es schon allein aufgrund des großen Temperaturgradienten zwischen Prozess und Umgebung zum Stoppen der relevanten Reaktionen und Mechanismen.

Die Konservierung und Probenvorbereitung stellen daher zentrale Aufgaben dar, die zunächst in diesem Vorprojekt behandelt worden sind. Als Anwendungsfall wurde die Reaktion von Kalkhydrat und Chlorwasserstoff während der konditionierten Trockensorption gewählt, da die Mechanismen der Einzelreaktionen u.a. aufgrund fehlender Charakterisierungsmethoden bisher nicht vollständig geklärt sind.

Insofern ist das Vorhaben in zweierlei Hinsicht relevant für die Verminderung negativer Umwelteinflüsse und die Erhöhung der Wirtschaftlichkeit von Prozessen. Einerseits können mit der entwickelten Methodik eine Reihe von verfahrenstechnischen Prozessen optimiert werden (z.B. bei der Abgasreinigung sowie bei der Verminderung von Ablagerungen und Korrosion in Abhitzekesseln der Grundstoffindustrie und in Luftvorwärmern von Kraftwerksanlagen). Andererseits wird als Folge der Untersuchung der konditionierten Trockensorption mit der entwickelten Methode eine Einsparung der notwendigen Kalkhydratmenge von ca. 10 % erwartet. Damit verbunden ist eine Reduzierung der zu entsorgenden Reststoffmengen, des kumulierten Energieaufwandes und der daraus resultierenden CO₂-Emissionen.

Die Untersuchungen zur Konservierung und Probenvorbereitungen innerhalb dieses Vorprojektes haben gezeigt, dass eine Konservierung durch eine Absenkung der Proben temperatur auf 4 °C in einer trockenen Atmosphäre ermöglicht werden kann. Dabei wurde festgestellt, dass die Analyse durch Röntgendiffraktometrie eine sinnvolle Ergänzung zu der Auswertung mittels REM-EDX ist. An die Probenpräparation zur Erzeugung von Partikelschnitten im Vorfeld der REM-EDX-Analyse werden dabei besondere Anforderungen gestellt. Durch die Erweiterung der Sonde um eine aktive Kühlung konnte eine Temperaturabsenkung am Partikelgitternetz von ca. 30 K erzielt werden.

Damit sind die Voraussetzungen für die Validierung der Methodik in der Praxis innerhalb der folgenden 2. Projektphase (gefördert von der DBU unter dem AZ:33004/02) vollständig gegeben.

2 EINLEITUNG

AUSGANGSSITUATION

Wie in der Zusammenfassung vorab dargestellt ist die Charakterisierung von Partikeln in und hinter Abgasreinigungsanlagen ein wichtiger Faktor bei der Optimierung dieser Prozesse. Innerhalb dieses Vorprojektes, aber auch der folgenden 2. Projektphase, steht die Chloreinbindung während der konditionierten Trockensorption im Vordergrund. Der Prozess ist grundlegend in Abbildung 2.1 dargestellt. Nach dem aktuellen Stand

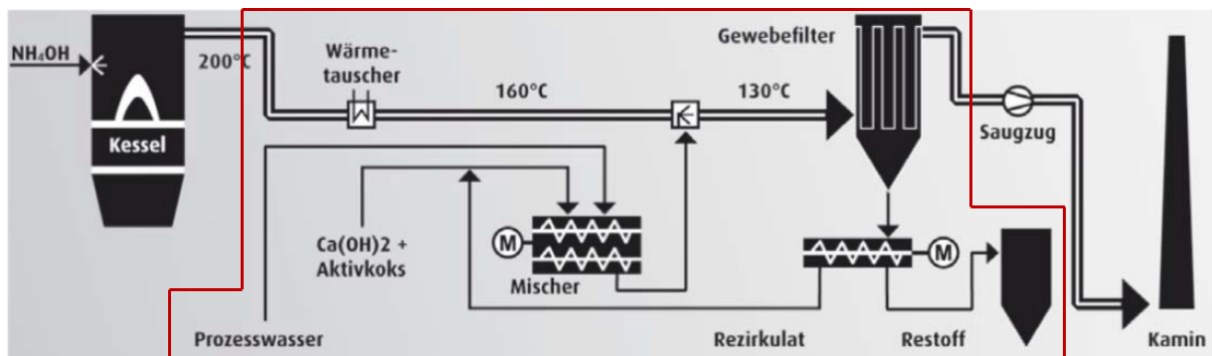
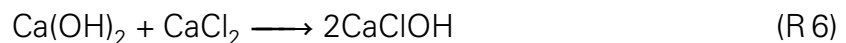
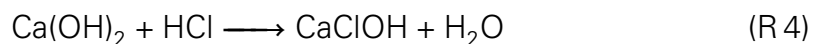
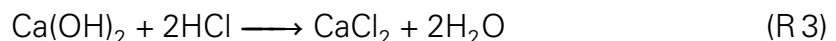
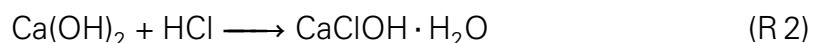
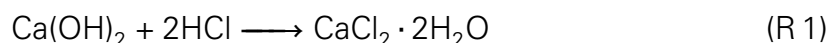


Abbildung 2.1: Verfahrensschema der konditionierten Trockensorption [BKDW10]

des Wissens können dabei mehrere Reaktionen ablaufen [KKB81] [WJDJL92] [JG95] [ADM98] [BD03] [YCL⁺03] [BKC04] [CYL05], die zu einem unterschiedlichen Ausnutzungsgrad des eingesetzten Additivs führen.



Darüber hinaus muss die Wechselwirkung mit anderen sauren Rauchgaspezies beachtet werden (vergleiche Abbildung 2.2), sowohl hinsichtlich der Konkurrenz während der Abscheidung als auch im Hinblick auf die Einflussnahme auf etwaige Umlagerungsreaktionen. Welche dieser Reaktionen bei welchen Prozessbedingungen dominant abläuft ist bislang nicht ausreichend geklärt. Insbesondere die Frage, ob die Umlagerungsreaktionen nach Gleichung R 5 und Gleichung R 6 direkt bei der Chloreinbindung im Flugstromreaktor bzw. am Gewebefilter oder erst im Rauchgasreinigungsrückstandssilo

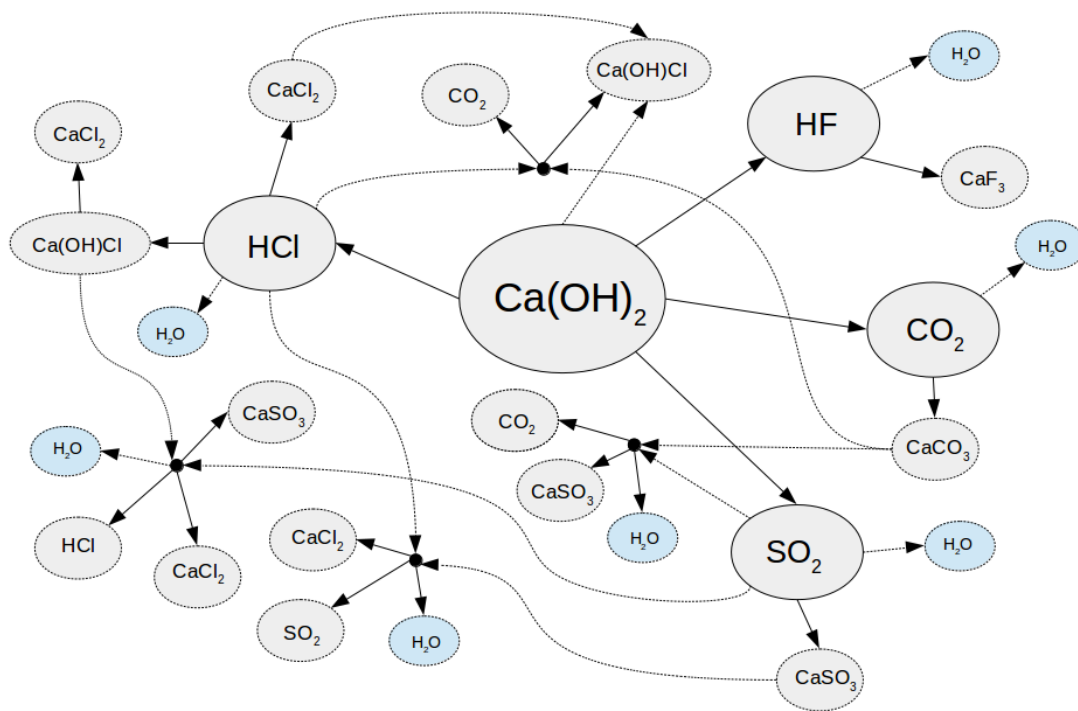


Abbildung 2.2: Schematischer Überblick der möglichen Reaktionen von Kalkhydrat mit den sauren Komponenten eines Verbrennungsabgases

stattfinden, war bislang kein Bestandteil abgeschlossener Untersuchungen. Durch die Kenntnis der örtlich bzw. zeitlich aufgelösten Reaktionsprofile ist eine Optimierung der Chloreinbindung möglich, mit der die Reduzierung der notwendigen Kalkhydratmengen, der anfallenden zu entsorgenden Rauchgasreinigungsrückstände und des kumulierten Energiebedarfs einhergeht. Darüber hinaus können Störfälle vermieden werden, die durch die Weiterreaktion der Kalkverbindungen in den Rückstandssilos (z.B. Silobrände) ausgelöst werden können.

Da sich die Partikel während der Entnahmezeit von z.B. Partikelimpaktoren verändern können, ist eine Methode zu entwickeln, die eine Momentaufnahme der Partikel liefert. Mit der Methode der PartikelGitterNetzSonde (PGNS) steht diese prinzipiell zur Verfügung [SBZP14]. Die PGNS, welche in Abbildung 2.3 dargestellt ist, wurde entwickelt, um im Bereich des Verbrennungskessels und Dampferzeugers eines Biomasse-, EBS- oder Müllheizkraftwerkes Partikel mit einer kurzen Ansaugzeit aufzufangen und mittels Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) auszuwerten. Die daraus gewonnenen Informationen über die Partikelform, die Partikelgröße, die Lage auf dem Gitternetz und die chemische Zusammensetzung der Partikel können für eine Auswertung hinsichtlich des Korrosions- und Ablagerungspotenzials der Partikel im Abgasstrang herangezogen werden [Poh13] [TPGB15]. Mechanismen, die im Bereich des Brennräume und des Dampferzeugers zu Verschlackung und Korrosion führen, werden nachdem die PGNS aus diesem heißen Bereich an die Umgebungsluft gezogen wird, in der Regel durch den großen Temperaturgradienten-



Abbildung 2.3: Fotografie der PartikelGitterNetzSonde im demontierten (a) und montierten (b) Zustand

ten unterbrochen. Für den Einsatz im deutlich kälteren Bereich des Abgasstrangs, kann nicht davon ausgegangen werden, dass Einbindungsmechanismen und Umlagerungsreaktionen gänzlich zum Erliegen kommen. Um eine Momentaufnahme der Partikel zu erhalten, müssen diese auf eine geeignete Art konserviert werden, sodass sich die Probe in dem Zeitraum zwischen der Probennahme und der Analyse nicht verändert.

ZIELSETZUNG

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, die Methode der PartikelGitterNetzSonde vom heißen Kraftwerksbereich des Brennräume und Dampferzeugers in den vergleichsweise kalten Bereich bei Abgasreinigungsanlagen zu überführen und dabei um eine geeignete Konservierung zu ergänzen. Da die PartikelGitterNetzSonde eine industrietaugliche und praxisorientierte Methode darstellt, muss auch die Konservierung diesen Anspruch erfüllen. Neben der Weiterentwicklung der Methode ist ebenso die Untersuchung geeigneter Präparations- und Analysemethoden notwendig, um den als Anwendungsbeispiel gewählten Prozess der konditionierten Trockensorption untersuchen zu können. Die Optimierung eben dieses Prozesses ist Bestandteil des sich in der Beantragung befindlichen Folgeprojektes. Es soll eine Ausgangsbasis zur strukturierten Untersuchung partikelgebundener Reaktionsmechanismen geschaffen werden.

AUFGABENSTELLUNG

Die Aufgabenstellung ergibt sich direkt aus den Zielsetzungen:

A1 Untersuchung der Probenkonservierung im Labormaßstab

- A1.1 Auf der Basis der in der Literatur beschriebenen Reaktionen bei der Chlorinbindung während der konditionierten Trockensorption werden Parameter identifiziert, die zur Unterbrechung der ablaufenden Reaktionen führen.
- A1.2 Durch experimentelle Versuchsreihen im Labor wird eine optimale Kombination der Verfahren für die direkte Konservierung der Proben und der anschließenden Lagerung erarbeitet.
- A1.3 Konzeptionierung eines Probenkonservators.
- A1.4 Test der entwickelten Methodik durch Messungen an der Technikumsanlage der Professur für Energieverfahrenstechnik. Entgegen der Planung im Antrag, erfolgte dieser Test nicht an der Technikumsanlage, sondern an der RABA Südwestthüringen in Suhl/Zella-Mehlis. Die Ergebnisse sind in Unterabschnitt 3.2.1 eingebettet.

A2 Optimierung der PartikelGitterNetzSonde

- A2.1 Aufgrund der geringeren Prozesstemperaturen im Abgasstrang kann die Materialauswahl des Gitternetzes überprüft werden.
- A2.2 Anpassung des Drahtdurchmessers und der Maschenweite des Gitternetzes vor dem Hintergrund des neuen Einsatzbereiches.
- A2.3 Die PGNS wird um eine im Rahmen des Projektes zu entwickelnde Kühlung erweitert, um die Partikelabscheidung z.B. an kalten Wänden innerhalb der Apparate infolge unzureichender Isolierung zu untersuchen. Gegebenenfalls kann die Kühlung auch als Konservierungsschritt fungieren.

3 HAUPTTEIL

Zur Untersuchung der Probenkonservierung ist es zunächst sinnvoll den Einfluss der das Kalkhydrat umgebenden Atmosphäre prinzipiell zu klären. Dies erfolgt durch eine Modellierung des Kalkhydratumsatzes im Bezug auf die wichtigsten sauren Gaskomponenten (Abschnitt 3.1). Eine Bewertung zur Verfügung stehender Analysemethoden vor dem Hintergrund der Untersuchung des Einflusses verschiedener Konservierungsmethoden auf die relevanten Calcium-Chlor-Spezies muss sich der Modellierung anschließen (Abschnitt 3.2), bevor mit der Untersuchung eben jener Konservierungsmethoden unter Verwendung von Reinstoffen begonnen werden kann (Abschnitt 3.3).

3.1 MODELLIERUNG DES KALKHYDRATUMSATZES

Grundlage der konditionierten Trockensorption sind Gas-Feststoff-Reaktionen zwischen den sauren Gaskomponenten (Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Schwefeldioxid, -trioxid und Kohlendioxid) mit den Kalkhydratpartikeln. Diese Reaktionen müssen nach der Probennahme unterbrochen werden, um eine Momentaufnahme der Partikel zu erhalten. Da die Konzentration der Gaskomponenten außerhalb des Rauchgasstrangs deutlich geringer ist, ist ein erster Schritt bei der Probenentnahme bereits inhärent enthalten. Dabei muss beachtet werden, dass sich infolge der Kondensation ein Flüssigkeitsfilm an den Partikeln ausbilden kann, der eine gewisse Menge an saurem Gas löst. Dieser Effekt ist umso mehr ausgeprägt je höher die Wasserdampfkonzentration und je geringer die Temperatur des Rauchgases sind.

Zur Beschreibung dieser Gas-Feststoff-Reaktionen existieren im Wesentlichen drei Modellansätze:

- globale Modelle [SHSL99] [HSL⁺02]
- Schale-Kern-Modelle [SES76] [HC76] [HPC78] [WJDJL92] [BHR92] [FÓSO3]
- Porenmodelle [BP81a] [BP81b]

Zur Beschreibung der Konservierung vor Ort wird an dieser Stelle auf den ersten Ansatz eingegangen. Globale Modelle sind voll empirische Modelle, die sich auf dem Arrhenius-Ansatz begründen und umfangreiche experimentelle Daten erfordern. Betrachtet man die reaktiven Hauptkomponenten eines Rauchgases aus der Biomasse- oder Abfallverbrennung (HCl, SO₂ und CO₂) kann der Ca(OH)₂-Umsatz U definiert werden:

$$U = \frac{1}{k_2} \cdot [1 - \exp(-k_1 k_2 t)] \quad (1)$$

3 Hauptteil

Für die Komponente CO₂ berechnen sich die kinetischen Parameter k_1 und k_2 entsprechend [SHSL99]:

$$k_1 = 1,11 \cdot S_{m,0} \cdot (-\ln \varphi)^{-0,96} \cdot \exp\left(\frac{-17.400}{RT}\right) \quad (2)$$

$$k_2 = 5,31 \cdot S_{m,0}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{0,603}{\varphi}\right) \cdot \exp\left(\frac{2900}{RT}\right) \quad (3)$$

Die Autoren konnten keine Abhängigkeit von der CO₂-Konzentration ermitteln. Als minimale CO₂-Konzentration wurde jedoch 3,15 mol.-% herangezogen, welche deutlich über der CO₂-Konzentration von Luft liegt. Die Übertragungsfähigkeit dieses Ansatzes auf die Untersuchung der Kinetik der Weiterreaktion von Ca(OH)₂ an Luft wird daher als kritisch bewertet. Für die Komponente SO₂ gilt folgender Ansatz [HSL⁺02]:

$$k_1 = 0,1769 \cdot S_{m,0} \cdot \exp(0,0123\varphi) \cdot \exp\left(-\frac{16.522}{RT}\right) \cdot \tilde{Y}_{SO_2}^{0,12} \quad (4)$$

$$k_2 = 1,439 \cdot S_{m,0}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{75,53}{\varphi}\right) \cdot \exp\left(\frac{9319}{RT}\right) \cdot \tilde{Y}_{SO_2}^{-0,14} \quad (5)$$

Für die Komponente HCl existiert kein Ansatz dieser Art in der Literatur. Es sind jedoch ausreichend Messdaten veröffentlicht, um einen äquivalenten Ansatz aus diesen experimentellen Daten abzuleiten [FÓŠ98] [KKB81] [WJDJL92] [YCL⁺03]. Die Anpassung des Modells an die Messwerte erfolgt dabei über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es konnte der folgende Ansatz abgeleitet werden:

$$k_1 = 1,35 \cdot 10^{-5} \cdot S_{m,0} \cdot \exp(-0,0279\varphi) \cdot \exp\left(-\frac{66.318}{RT}\right) \cdot \tilde{Y}_{HCl}^{4,9335} \quad (6)$$

$$k_2 = 27,314 \cdot S_{m,0}^{-1} \cdot \exp\left(\frac{1,6099}{\varphi}\right) \cdot \exp\left(-\frac{14.534}{RT}\right) \cdot \tilde{Y}_{HCl}^{-0,0334} \quad (7)$$

Abbildung 3.1 zeigt die relative Abweichung der berechneten Kalkhydratumsätze von den experimentell ermittelten Umsätzen. Es zeigt sich, dass insbesondere bei niedrigen Umsätzen mit großen Abweichungen zu rechnen ist. Begründen lässt sich diese Abweichung mit der vergleichsweise geringen Anzahl an Messwerten, die darüber hinaus schlecht dokumentiert worden sind. Zur weiteren Validierung einer solchen Korrelation sowie anderer Modellansätze sollten daher zukünftig eigene Experimente auch bei sehr niedrigen Kalkhydratumsätzen erfolgen.

Die Ergebnisse der Modellierung mit den Parametern aus Tabelle 3.1 zeigt Abbildung 3.2. Nach einer Verweilzeit von zehn Minuten ändert sich der Kalkhydratumsatz an der Umgebungsluft aufgrund der im Vergleich geringeren Temperaturen und Gaskonzentrationen nicht mehr. Bei einer Verweilzeit von zehn Sekunden zeigt sich insgesamt ein sehr geringer Kalkhydratumsatz. Die Modellierung deutet daraufhin, dass eine Weiterreaktion von Kalkhydrat mit dem CO₂ der Luft möglich ist. Wie bereits erwähnt



Abbildung 3.1: Relativer Fehler der entwickelten Korrelation zur Beschreibung des Kalkhydratumsatzes bei der Reaktion mit HCl

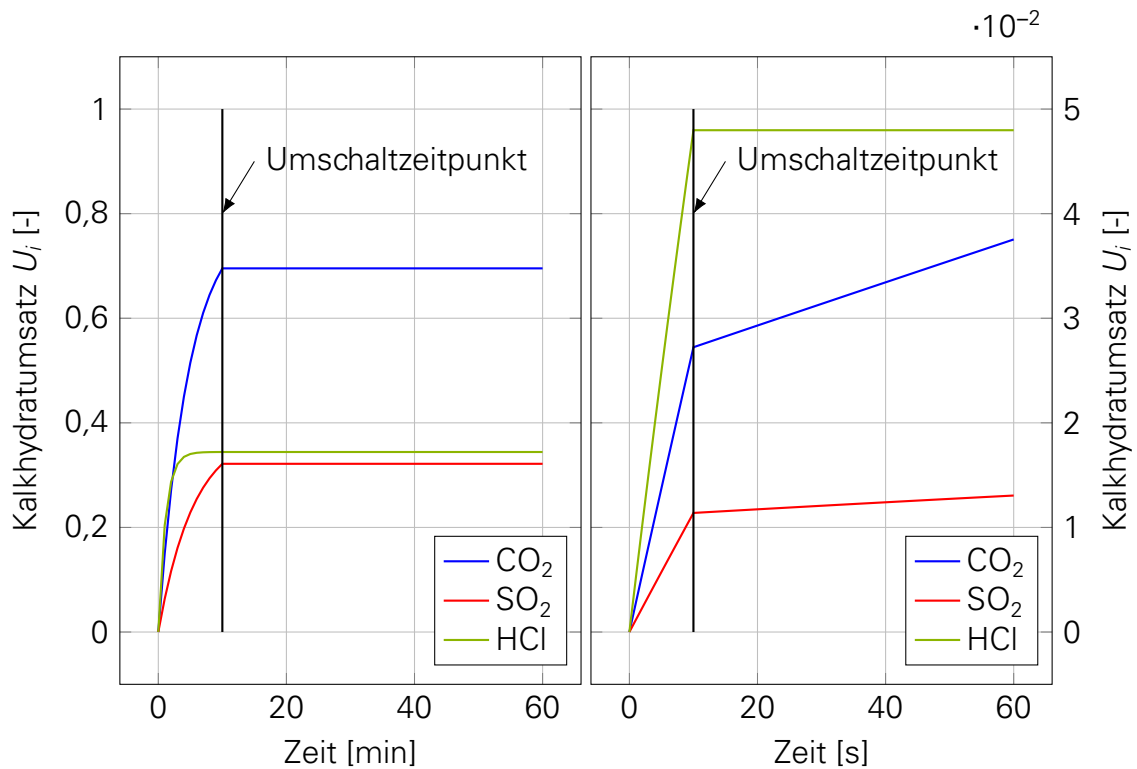


Abbildung 3.2: Modellierung des Kalkhydratumsatzes mit CO_2 , SO_2 und HCl (nach 10 min (links) bzw. 10 s (rechts) erfolgt ein Wechsel von Rauchgas- auf Umgebungsbedingungen entsprechend der angegebenen Tabelle 3.1)

wurden in den Experimenten zur Ermittlung dieser Korrelation jedoch deutlich höhere CO_2 -Konzentrationen untersucht.

Dennoch wird bei kurzen Verweilzeiten eine unmittelbar an die Probennahme angeschlossene Umspülung der Probe mit Inertgas (Stickstoff) als notwendig erachtet, um jede Weiterreaktion des Kalkhydrats auszuschließen.

Tabelle 3.1: Parameter der Modellierung des Kalkhydratumsatzes

		Rauchgas	Luft
Temperatur	T [K]	403,15	293,15
Konzentration	\tilde{Y}_{SO_2} [ppm]	1.000	0,01
	\tilde{Y}_{HCl} [ppm]	1.000	0,01
	\tilde{Y}_{CO_2} [%]	12,6	0,04
relative Feuchte	φ [%]	70	50
spezifische Oberfläche	$S_{m,0}$ [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	10	10

3.2 ERPROBUNG VON ANALYSEMETHODEN

Vor der Untersuchung möglicher Konservierungsmethoden ist zu prüfen, welche Analysemethoden sich eignen, um Partikelproben zu untersuchen, die aus den für das Anwendungsbeispiel relevanten Calcium-Chlor-Verbindungen bestehen. Dabei müssen grundsätzlich zwei Fragen geklärt werden:

1. Können die relevanten Calcium-Chlor-Verbindungen mit der Methode parallel analysiert werden?
2. Kommt es während der Analyse zur Veränderung der Probenzusammensetzung (z.B. durch zu lange Analysezeiten)?

Neben der Untersuchung der Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX), die für die Auswertung der mit Partikeln belegten Gitternetze zwingend notwendig ist, wird in der Literatur auf die Thermogravimetrische Analyse (TGA) und die Röntgendiffraktometrie (XRD) zurückgegriffen.

3.2.1 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE UND ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE

Entsprechend den oben aufgezeigten Fragestellungen muss zunächst geklärt werden, ob sich die unterschiedlichen Calcium-Chlor-Verbindungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX) unterscheiden lassen, wenn sie gleichzeitig auf dem Gitternetz der PGNS vorliegen. Die Analyse mittels

EDX liefert die elementare Zusammensetzung als Massenanteil einer kleinflächigen Messung oder einer Punktmessung (vgl. Abbildung 3.3). Dabei gilt es zu beachten, dass

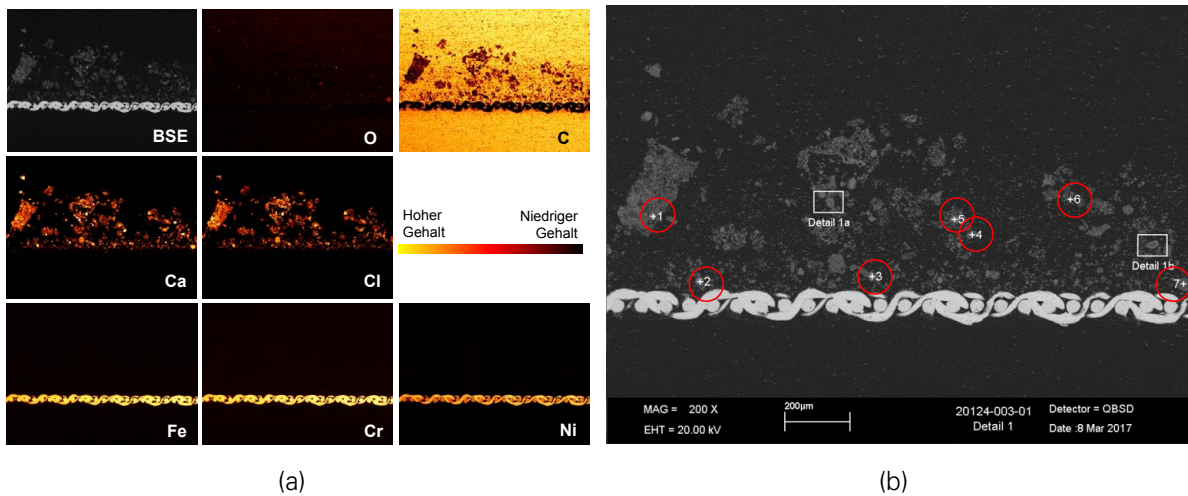


Abbildung 3.3: Beispielhafte EDX-Messungen eines belegten Gitternetzes als kleinflächige Auswertung zur Ermittlung der Elementverteilung (a) und eines als Punktauswertung der rot markierten Bereiche (b)

die Analyse von Wasserstoff nicht möglich und die Analyse von Sauerstoff mit großen Messungenauigkeiten verbunden ist. Daher wird Sauerstoff in der Regel als rechnerischer Restbestandteil angegeben. Abbildung 3.3 zeigt auch, dass das Gitternetz aus Edelstahl besteht, da seine Hauptbestandteile Eisen, Chrom, Nickel und Sauerstoff sind. Sollten im Rahmen von Untersuchungen mit der weiterentwickelten Methode der PGNS der Fokus auf einem dieser Elemente liegen, muss die Zusammensetzung des Gitternetzmaterials bekannt sein, um den sich ergebenden Offset von dem detektierten Wert dieser Elemente abziehen zu können.

Eine Zuordnung der einzelnen Verbindungen kann über das Calcium-Chlor-Verhältnis erfolgen. Für Calciumchlorid (CaCl_2)¹ gilt:

$$w_{\text{Ca}} = \frac{1 \text{ mol Ca} \cdot M_{\text{Ca}}}{1 \text{ mol Ca} \cdot M_{\text{Ca}} + 2 \text{ mol Cl} \cdot M_{\text{Cl}}} = 0,36 \quad (8)$$

$$w_{\text{Cl}} = \frac{2 \text{ mol Cl} \cdot M_{\text{Cl}}}{1 \text{ mol Ca} \cdot M_{\text{Ca}} + 2 \text{ mol Cl} \cdot M_{\text{Cl}}} = 0,64 \quad (9)$$

$$\frac{w_{\text{Ca}}}{w_{\text{Cl}}} = \boxed{0,56} \quad \text{Calcium-Chlor-Verhältnis} \quad (10)$$

¹Eine Unterscheidung der verschiedenen Hydratstufen ist mittels REM-EDX nicht möglich.

Analog muss für das Calciumchloridhydroxid (CaClOH) gelten:

$$w_{Ca} = \frac{1 \text{ mol Ca} \cdot M_{Ca}}{1 \text{ mol Ca} \cdot M_{Ca} + 1 \text{ mol Cl} \cdot M_{Cl} + 1 \text{ mol O} \cdot M_{O} + 1 \text{ mol H} \cdot M_{H}} = 0,43 \quad (11)$$

$$w_{Cl} = \frac{1 \text{ mol Cl} \cdot M_{Cl}}{1 \text{ mol Ca} \cdot M_{Ca} + 1 \text{ mol Cl} \cdot M_{Cl} + 1 \text{ mol O} \cdot M_{O} + 1 \text{ mol H} \cdot M_{H}} = 0,38 \quad (12)$$

$$\frac{w_{Ca}}{w_{Cl}} = \boxed{1,13} \quad \text{Calcium-Chlor-Verhältnis} \quad (13)$$

Zunächst wurde reines Calciumchlorid-Dihydrat auf einen Probenträger gestreut, eingebettet², ein Schnittbild erzeugt, indem das Gitternetz samt der auflagernden Partikel angeschliffen wird und abschließend mittels REM-EDX ausgewertet. Dieses Prozedere wurde bei allen weiteren Proben beibehalten. Wie Abbildung 3.4 und die zugehörige Tabelle 3.2 zeigen, kann in allen Messpunkt das entsprechende Calcium-Chlor-Verhältnis von ca. 0,56 ermittelt werden. Um nachzuweisen, dass auch Calciumchloridhydroxid auf diese Weise detektierbar ist, wurde eine Mischung aus 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 50 Ma.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ auf einen Probenträger gestreut und dieser für eine Stunde auf 70°C erwärmt, sodass sich durch die Umlagerungsreaktion das Calciumchlorid zu Calciumchloridhydroxid umwandelt. Abbildung 3.5 und die zugehörige Tabelle 3.3 zeigen, dass in dieser Probe an nahezu allen vermessenen Punkten nur CaClOH vorlag. An dem Messpunkt 4 lag offensichtlich reines Calciumhydroxid vor, da sich dort sehr wenig Chlor detektieren lässt. Darüber hinaus zeigt Abbildung 3.6 die Detailaufnahmen der Abbildung 3.5 sowie die Tabelle 3.4 die ermittelten Massenanteile an den Messpunkten dieser Detailaufnahmen. Es zeigt sich deutlich, dass im Kern des untersuchten Partikels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorhanden ist und sich am Rand des Partikels eine Reaktionsfront bestehend aus CaClOH ausbildet.

Das Calcium-Chlor-Verhältnis ist gut geeignet, um die verschiedenen Chlor-Verbindungen, die bei der konditionierten Trockensorption von Bedeutung sind, voneinander zu unterscheiden. Eine Unterscheidung der einzelnen Hydratstufen des Calciumchlorids ist jedoch nicht möglich. Um die Tauglichkeit dieser Analyse auch bei gleichzeitigem Vorliegen von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und ggf. CaClOH nachzuweisen, wurde im Anschluss eine Probe, bestehend aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in den oben angegebenen Verhältnissen, ohne gezielte Erwärmung untersucht. Die Ergebnisse zeigen Abbildung 3.7 und Tabelle 3.5. Dies legt den Schluss nahe, dass der Wärmeeintrag während der Schliffpräparation die Ursache für die ausgeprägte Umlagerungsreaktion ist. Eine Kontrolle der Temperatur der Probe während der Schliffpräparation mit einem Oberflächenthermometer ergab kurzzeitig vorliegende Temperaturen größer 50°C und bestätigte damit diese Annahme. Zur Vermeidung dieses Fehlers, musste erstens das

²Die Einbettung ist notwendig, um die Partikel für die Anfertigung von Partikelschnitten durch einen Schleifprozess zu fixieren. Zur Verwendung kommt ein Kunstharz, das in einem Kalteinbettungsverfahren bei Raumtemperatur verarbeitet werden kann.

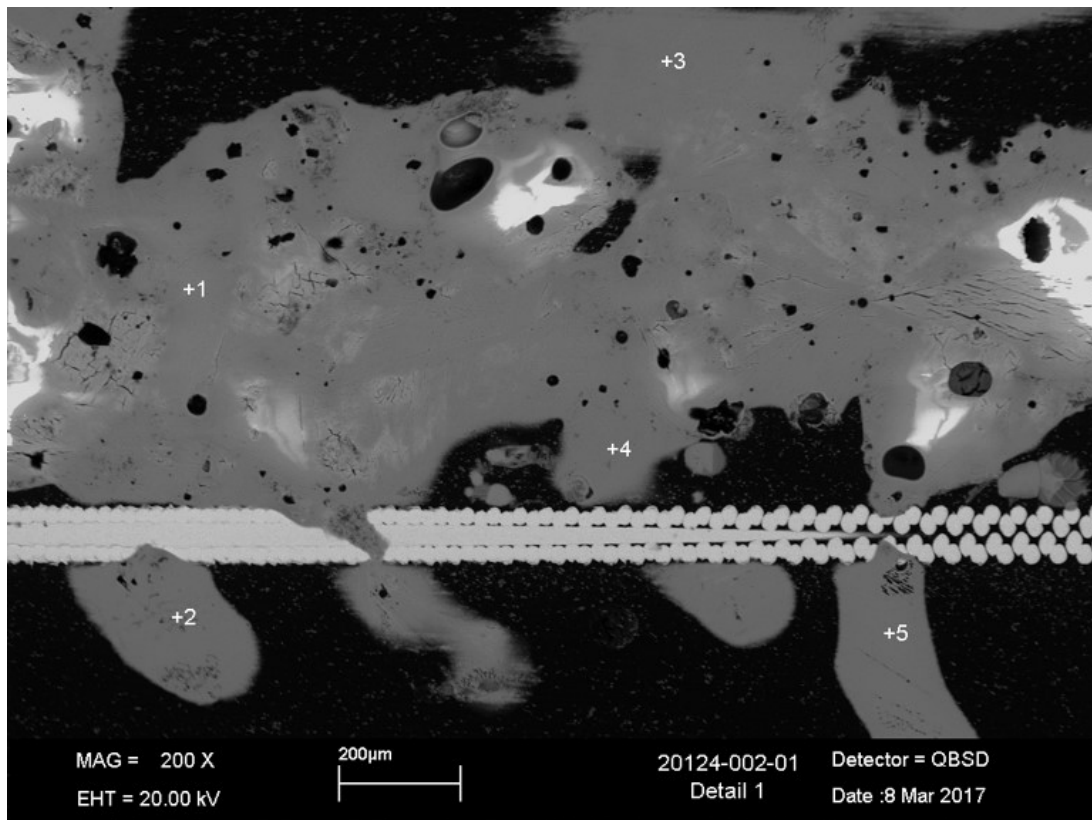


Abbildung 3.4: EDX-Analyse von reinem Calciumchlorid-Dihydrat

Tabelle 3.2: Massenanteil der mittels EDX analysierten Probe aus reinem Calciumchlorid-Dihydrat (Sauerstoff wird nicht analysiert, sondern als Rest zu 100 % angegeben)

Messpunkt	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Ca/Cl
1	19,8	0,1	-	0,2	0,2	-	52,0	-	27,3	-	0,3	-	0,52
2	26,7	-	-	0,2	0,4	-	45,4	-	26,2	0,3	0,8	0,1	0,58
3	24,6	-	-	0,1	0,4	-	47,6	-	27,1	-	-	-	0,57
4	21,0	-	-	0,2	0,3	-	50,1	-	27,1	0,3	0,8	0,1	0,54
5	22,4	-	-	0,2	0,3	-	49,5	-	26,9	0,2	0,5	-	0,54

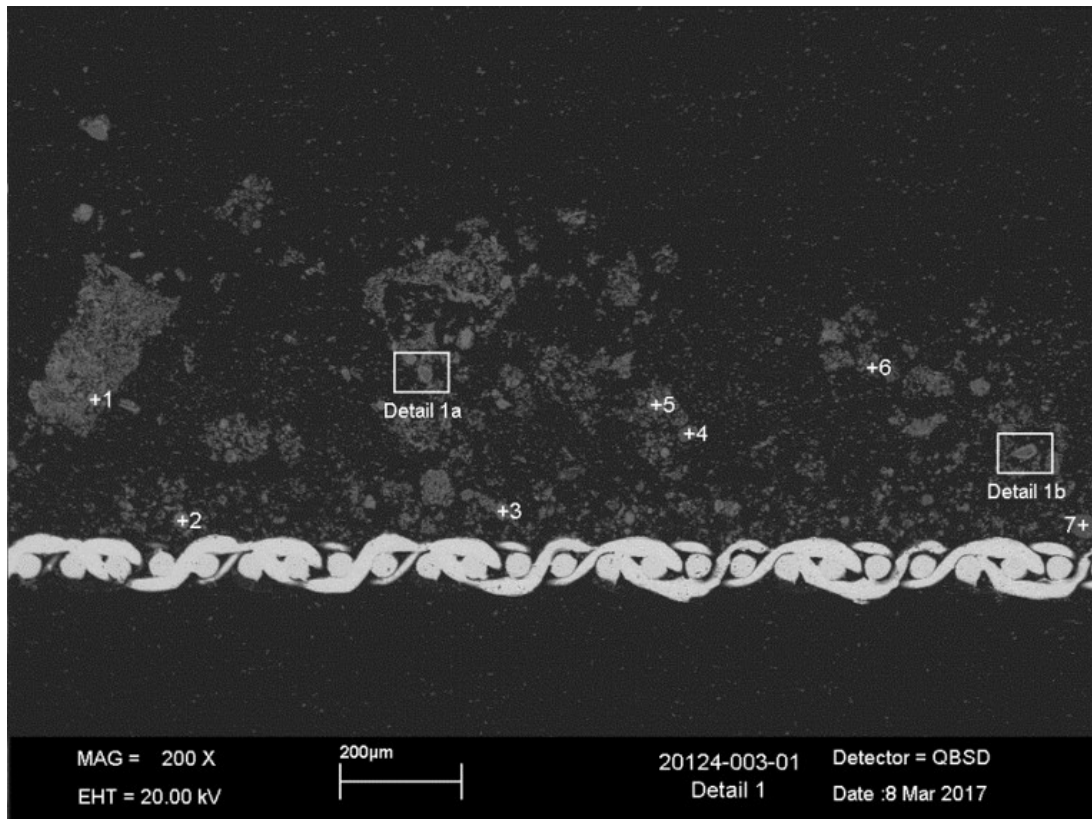
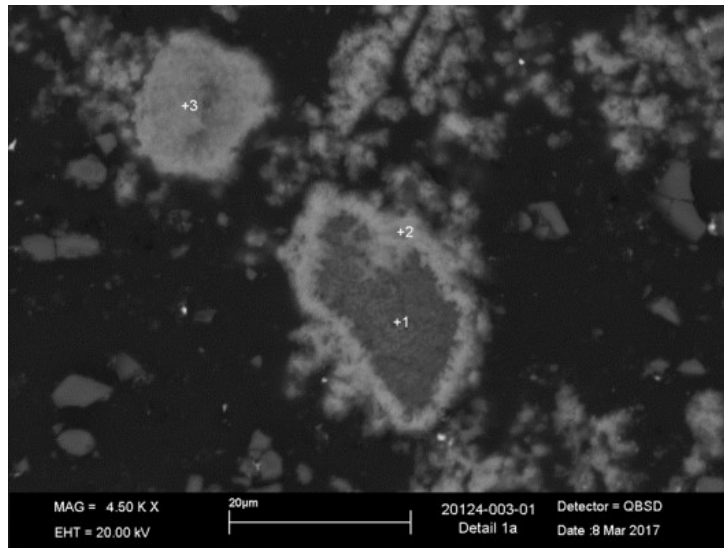


Abbildung 3.5: EDX-Analyse einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat, die für 1 h auf 70 °C erwärmt wurde

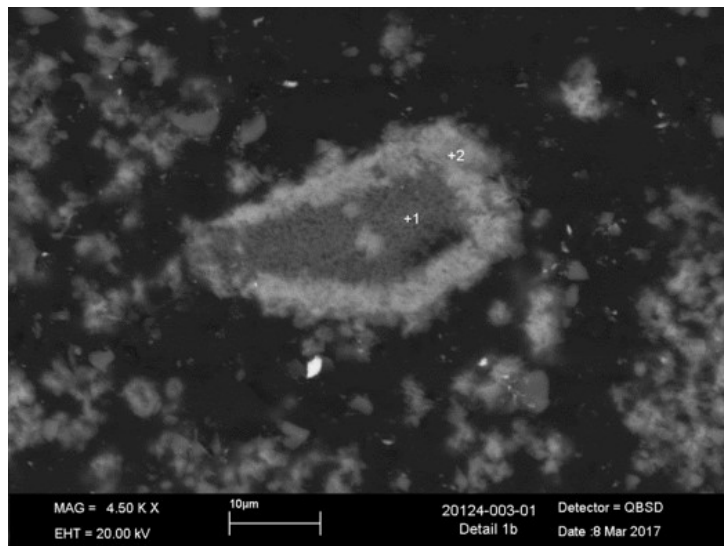
Tabelle 3.3: Massenanteil der mittels EDX analysierten Probe einer Mischung aus 50 Ma.-% Calciumhydroxid und 50 Ma.-% Calciumchlorid-Dihydrat, die für 1 h auf 70 °C erwärmt wurde (Sauerstoff wird nicht analysiert, sondern als Rest zu 100 % angegeben)

Messpunkt	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Ca/Cl
1	28,7	-	0,2	-	0,3	-	31,8	-	38,4	0,2	0,4	-	1,21
2	34,8	-	0,1	0,1	0,3	-	26,3	-	36,6	0,4	1,2	0,1	1,39
3	30,8	0,1	0,2	-	0,5	-	27,8	-	39,0	0,4	1,1	-	1,40
4	52,4	-	0,3	-	0,4	0,2	2,70	-	43,2	0,2	0,6	-	16,0
5	32,2	-	0,1	-	0,4	-	32,0	-	34,3	0,2	0,6	-	1,07

3 Hauptteil



(a)



(b)

Abbildung 3.6: EDX-Analyse einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat, die für 1 h auf 70 °C erwärmt wurde (Detailaufnahmen)

Tabelle 3.4: Massenanteil der mittels EDX analysierten Probe einer auf 70 °C erwärmten $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Mischung (Detailaufnahmen; Sauerstoff wird nicht analysiert, sondern als Rest zu 100 % angegeben)

Messpunkt	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Ca/Cl
1a	43,4	-	0,3	-	0,4	0,1	3,60	-	51,5	0,1	0,5	-	14,3
2a	25,4	-	0,2	-	0,4	-	29,3	-	44,2	0,1	0,5	-	1,51
3a	32,7	-	0,5	-	0,3	-	16,4	-	49,5	0,1	0,4	-	3,02
1b	47,7	-	0,3	-	0,4	0,1	4,20	-	46,3	0,2	0,8	-	11,0
2b	25,5	-	0,3	-	0,5	0,1	30,6	-	41,9	0,2	0,8	-	1,37

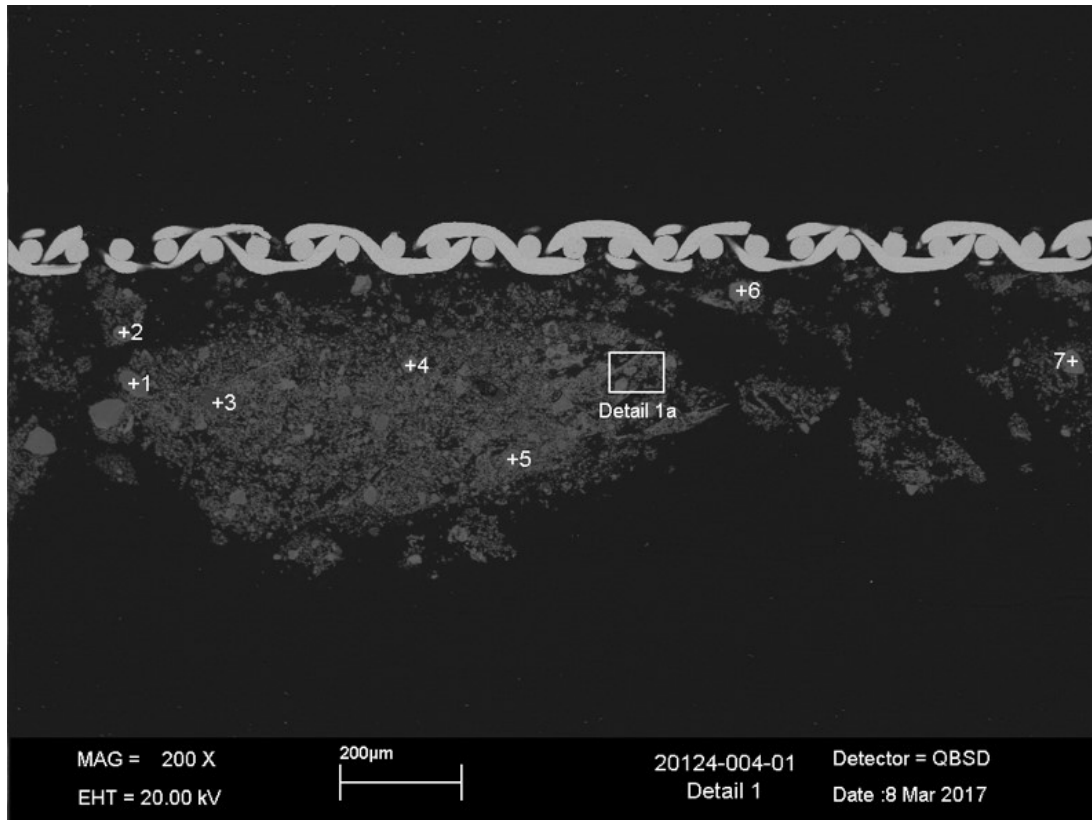


Abbildung 3.7: EDX-Analyse einer Mischung aus Calciumhydroxid und Calciumchlorid-Dihydrat

Tabelle 3.5: Massenanteil der mittels EDX analysierten Probe einer Mischung aus 50 Ma.-% Calciumhydroxid und 50 Ma.-% Calciumchlorid-Dihydrat (Sauerstoff wird nicht analysiert, sondern als Rest zu 100 % angegeben)

Messpunkt	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	K	Ca	Cr	Fe	Ni	Ca/Cl
1	50,8	-	0,3	-	-	-	2,70	-	45,7	0,1	0,3	-	16,9
2	33,4	-	0,2	-	-	-	27,4	-	38,3	0,1	0,4	-	1,40
3	57,6	0,1	0,3	-	-	-	2,90	-	38,8	0,1	0,3	-	13,4
4	29,2	-	0,3	-	-	-	29,9	-	40,1	0,1	0,3	-	1,34
5	51,0	-	0,3	-	-	-	4,20	-	44,2	0,1	0,2	-	10,5
6	36,7	-	0,2	-	-	-	28,2	-	33,7	0,3	0,8	0,1	1,19
7	49,0	-	0,4	-	-	-	7,20	-	42,9	0,2	0,3	-	5,96

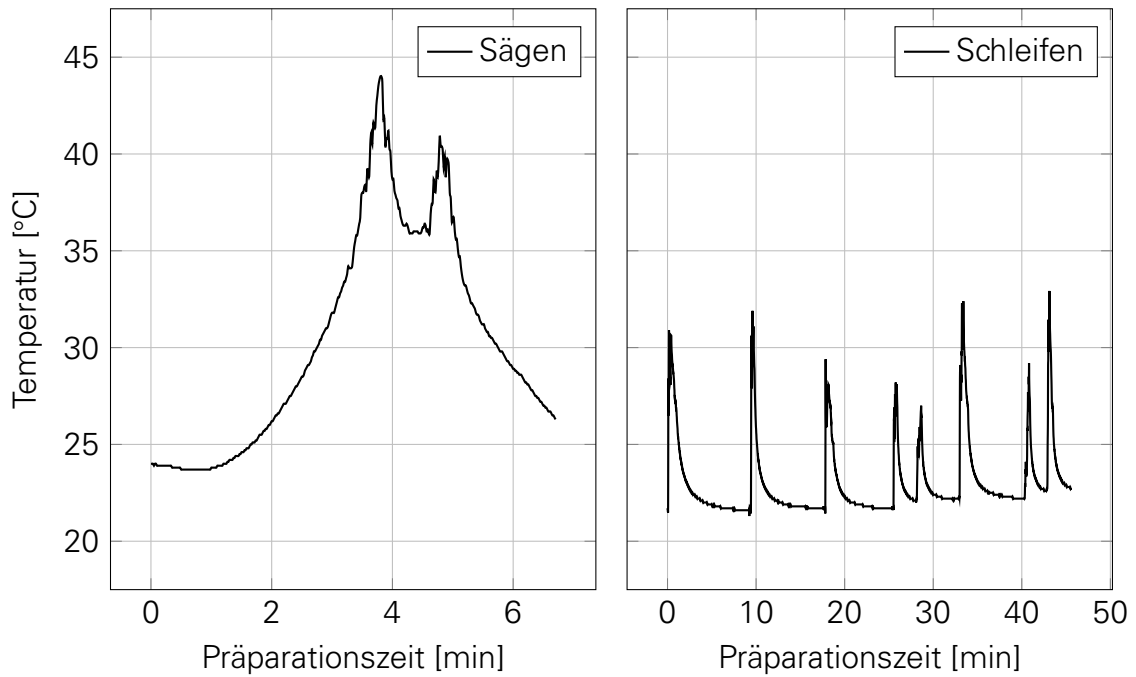


Abbildung 3.8: Temperaturverlauf an dem Gitternetz während der Probenpräparation für die Analyse mit REM-EDX

Prozedere der Probenpräparation angepasst und ggf. zweitens durch eine passive oder aktive Kühlung während der Schliffherstellung ergänzt werden. Die erste Maßnahme konnte bereits untersucht werden, indem zwischen den einzelnen Schliffintervallen längere Pausen gemacht wurden. Zur Ermittlung der Temperatur des Gitternetzes wurde ein Thermoelement auf dieses aufgepunktet und die Temperatur während der Präparation mitgeschrieben. Abbildung 3.8 zeigt, dass durch Anpassung der Vorgehensweise bei der Schliffpräparation eine Temperatur von 40°C nur für sehr kurze Zeit überschritten wird und diese Maximaltemperatur nur beim Sägen der eingebetteten Probe auftritt. Durch ein optimiertes Einbetten kann auf diesen Schritt zukünftig ggf. verzichtet werden, sodass die maximale Temperatur während der Probenpräparation auf unter 30°C gesenkt werden kann und diese dann ebenfalls nur für wenige Sekunden erreicht wird. Das Einbetten an sich bleibt damit die kritische Komponente bei dieser Analysemethode. Zur Aushärtung des bislang vorgesehenen Epoxidharzes wird eine Temperatur von ca. 30°C für mindestens 30 Minuten benötigt. Als vielversprechende Alternative zur Fixierung der Partikel auf dem Gitternetz und zum Luftabschluss konnte ein farbloser Lack gefunden werden. Durch die abgeführte Verdampfungsenthalpie während des Aushärtens wird die Probe direkt gekühlt und härtet im Gegensatz zum Epoxidharz auch weiter aus, wenn sie in den Konservator gelegt wird. Wesentlicher Nachteil des Lackes gegenüber dem Epoxidharz ist, dass das oben beschriebene Schleifen mit einer solchen Probe nicht mehr möglich. Vielmehr wird die Probe mit einem Skalpell oder einer Schere geschnitten. Die sich ergebende Schnittkante ist im Vergleich zur geschlif-

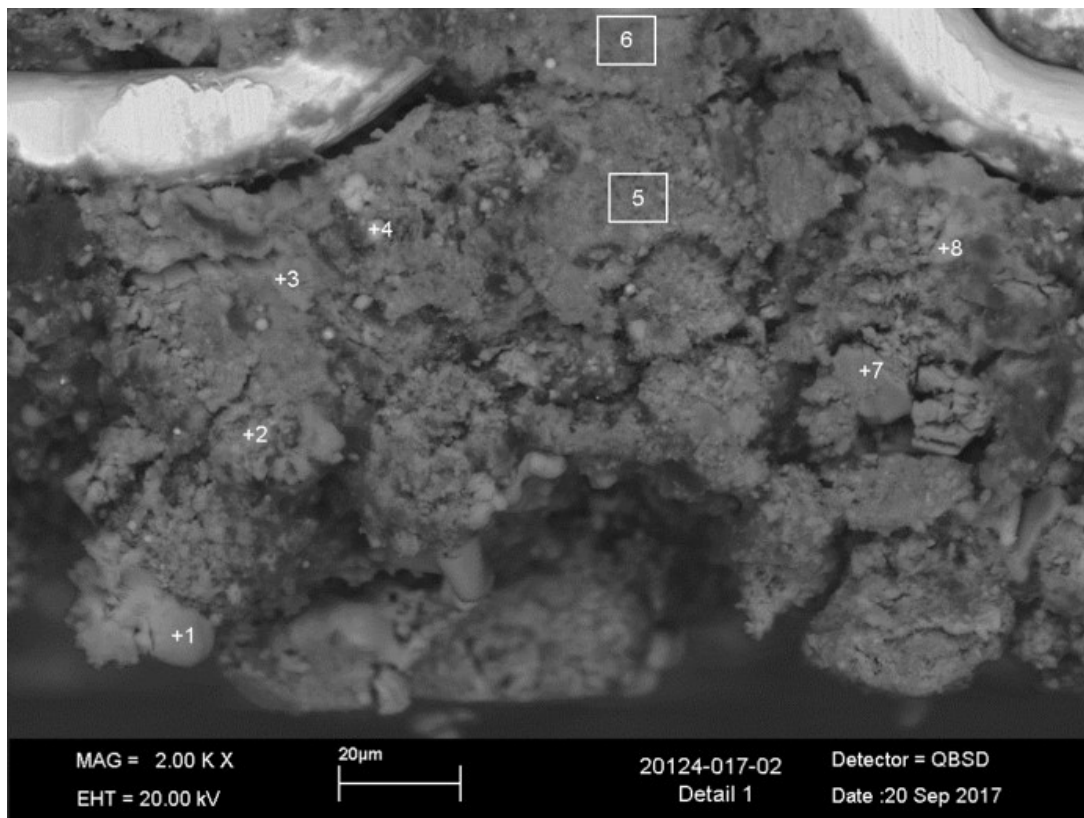


Abbildung 3.9: EDX-Analyse eines MHKW-Filterstaubes

Tabelle 3.6: Massenanteile der mittels EDX analysierten Probe eines MHKW-Filterstaubes (Sauerstoff wird nicht analysiert, sondern als Rest zu 100 % angegeben)

Messpunkt	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe,Ni Zn,Cr	Ca/Cl
1	34,3	0,2	-	0,3	-	1,2	23,7	0,4	38,7	1,2	1,63
2	45,5	1,1	0,8	0,4	0,2	5,5	16,1	0,8	28,2	1,4	1,76
3	19,5	-	-	0,2	0,3	2,6	26,3	0,2	49,9	1,1	1,90
4	11,5	6,0	0,2	0,1	0,2	1,6	43,0	30,5	6,7	0,2	0,16
5	48,2	0,3	0,4	0,4	0,2	2,2	13,5	0,8	33,0	1,2	2,45
6	40,7	0,3	0,4	0,5	0,1	1,7	13,0	0,6	29,2	13,5	2,26
7	56,8	-	0,2	0,2	-	0,2	0,8	-	41,8	0,2	49,8
8	47,6	0,2	-	0,2	0,1	13,4	9,4	0,3	28,7	0,1	3,04

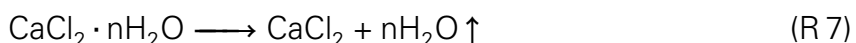
fenen Proben für die Analyse mittels REM-EDX weniger geeignet und erfordert daher erhöhten Aufwand bei der Analyse. Abbildung 3.9 und Tabelle 3.6 zeigen, dass es auch mit dieser veränderten Einbettungs- bzw. Fixierungsmethode möglich ist, die Calcium-Chlor-Spezies effektiv auseinander zu halten. Es finden sich Calcium-Chlorverhältnisse zwischen eins und zwei, die auf das Vorliegen von CaClOH hinweisen. Die Proben wurde jedoch in einem sehr kurzen Abstand zur Einspeisung von frischen Kalkhydrat genommen und es fand keine Rezirkulation des Kalkhydrats statt, sodass mit hoher Wahrscheinlichkeit unreaktiertes Ca(OH)_2 die dominierende Spezies gewesen ist. Hier zeigt sich die Notwendigkeit paralleler röntgendiffraktometrischer Messungen (Unterabschnitt 3.2.3). Aufgrund der aus der veränderten Fixierungsmethode entstehenden Herausforderungen sollte die Analyse auch in der 2. Projektphase durch ein Labor mit ausgesprochener Expertise³ durchgeführt werden.

Die Untersuchungen mit REM-EDX haben gezeigt, dass eine Unterscheidung der relevanten Chlorspezies über das Calcium-Chlor-Verhältnis möglich ist. Voraussetzung für die erfolgreiche Analyse einer Probe ist eine optimierte Probenvorbereitung mit möglichst geringem Wärmeeintrag.

3.2.2 THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE

Bei der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird eine Substanz entweder unter Inertgas oder Luft erhitzt. Dabei kommt es durch sich bildende oder verdampfende Produkte bzw. Probenbestandteile je nach Reaktion zur Zu- oder Abnahme der Probenmasse, die über eine Waage aufgezeichnet wird. In der Literatur wird die TGA häufig für reaktionskinetische Untersuchungen herangezogen. Vor dem Hintergrund der Untersuchung der Konservierung von Partikelproben aus der konditionierten Trockensorption ergeben sich die zu Beginn von Abschnitt 3.2 formulierten Fragestellungen nach der Analyse parallel vorliegender Chlorspezies sowie der Stabilität der Probe während der Analyse.

Zunächst wurden die Reinstoffe Calciumhydroxid, Calciumchlorid-dihydrat sowie eine Mischung beider Substanzen im Verhältnis 50 Ma.-% zu 50 Ma.-% direkt, nach einer Stunde und nach drei Stunden an Umgebungsluft mit den in Tabelle 3.7 aufgelisteten Parametern untersucht. In Abbildung 3.10 zeigt sich für das reine $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eine charakteristische Massenabnahme zwischen 35°C und 180°C , die sich auf die Dehydratisierung nach Gleichung R 7, also dem Abspalten von interkristallinem Wasser, zurückführen lässt.



Die gleiche Abbildung zeigt für das reine Ca(OH)_2 eine charakteristische Massenabnahme zwischen 350°C und 450°C , welche durch die Dehydroxylierung nach Gleichung R 8

³Im Vorprojekt erfolgte die Analyse durch Herrn Dr. Hans-Peter Meyer von der Forschungsgruppe für Isotopengeologie und Petrologie der Universität Heidelberg.

3 Hauptteil

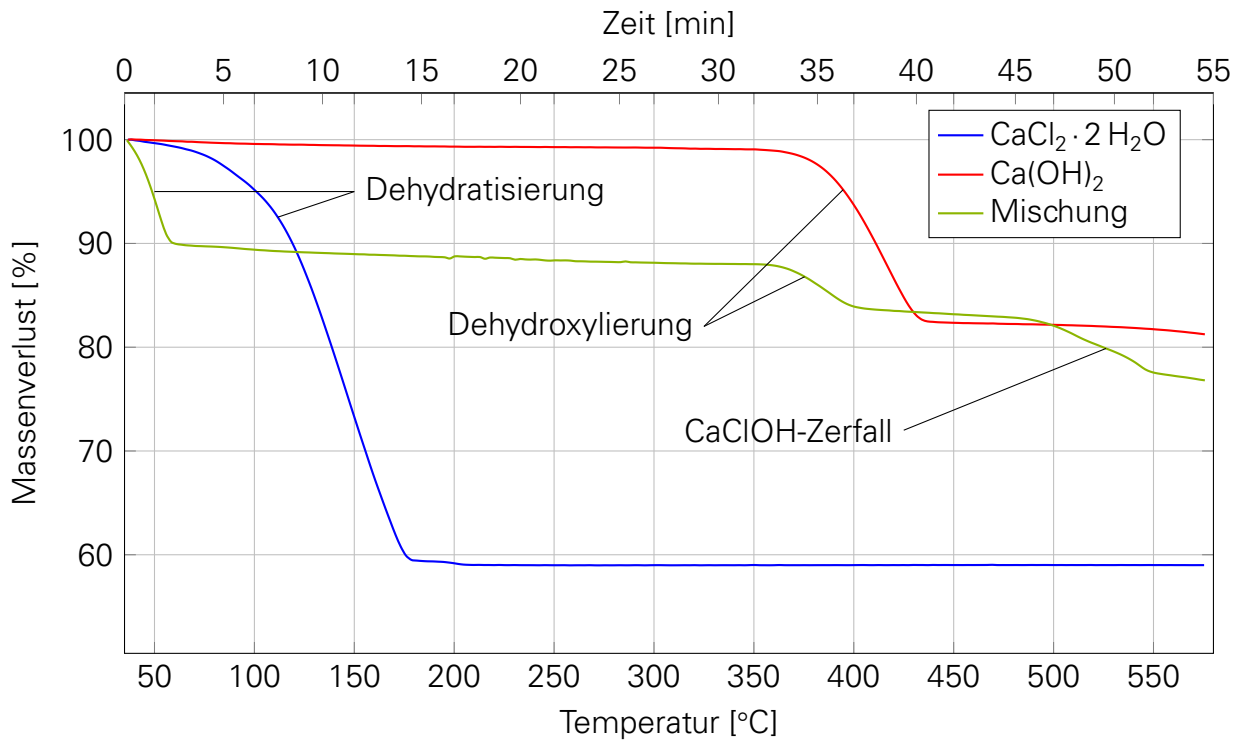


Abbildung 3.10: Ergebnisse der TGA für die Reinstoffe Ca(OH)_2 und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie einer 50 Ma.-%-50 Ma.-%-Mischung beider Substanzen

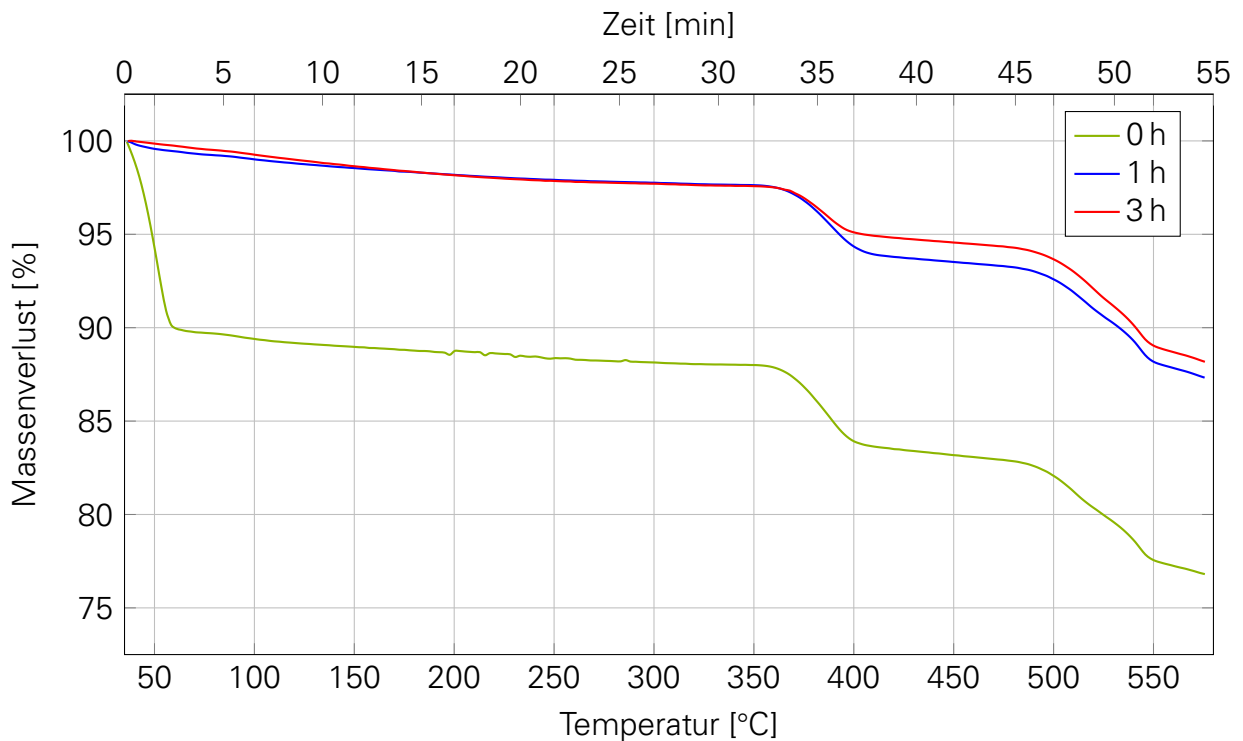
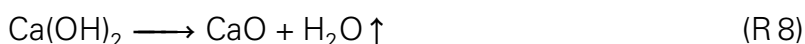


Abbildung 3.11: Ergebnisse der TGA für eine Mischung aus 50 Ma.-% Ca(OH)_2 und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

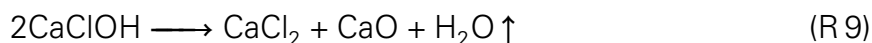
Tabelle 3.7: Versuchsparameter der Thermogravimetrischen Analyse

Parameter	Einheit	Wert
Starttemperatur	°C	35
Endtemperatur	°C	580
Aufheizrate	K min ⁻¹	10
Spülgas (Stickstoff)	ml min ⁻¹	50
Messtiegel	Aluminium Standard	40 µl

hervorgerufen wird.



Außerdem zeigt in Abbildung 3.10 die Mischung aus Ca(OH)_2 und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ eine dritte Massenabnahme zwischen 480 °C und 580 °C. Da sich aus den beiden Substanzen nur CaClOH bilden kann, muss diese Massenabnahme charakteristisch für den Zerfall von CaClOH nach Gleichung R 9 sein.



Bei allen drei Reaktionen kommt es zum Abspalten von Wasser, welches verdampft und mit dem Spülgasstrom ausgetragen wird, sodass die Masse der Probe abnimmt. Da die Kinetik der Umlagerungsreaktion nach Gleichung R 5 und Gleichung R 6 von der Temperatur abhängt, wird diese durch den Temperaturanstieg während der Thermogravimetrischen Analyse derart beschleunigt, dass sich aus den beiden Reinstoffen signifikante Mengen CaClOH bilden. Während der Untersuchung der REM-EDX-Analyse konnte, wie in Unterabschnitt 3.2.1 beschrieben, bereits festgestellt werden, dass selbst kurze Temperaturspitzen einen deutlichen Effekt auf die Ausprägung der Umlagerungsreaktion haben. Dieser Effekt tritt bei der langsamen Aufheizung in der Thermowaage verstärkt auf. Für eine quantitative sowie qualitative Analyse der Probenzusammensetzung ist die Thermogravimetrische Analyse somit ungeeignet. Zur Betrachtung möglicher Konservierungsmethoden kann die TGA daher maximal als erster Anhaltspunkt herangezogen werden, indem die Kurvenverläufe zweier Proben miteinander verglichen werden. Bei gleichen charakteristischen Massenabnahmen kann davon ausgegangen werden, dass die Proben vor der Analyse mit der Thermowaage die gleiche Zusammensetzung aufwiesen.

Dennoch zeigt Abbildung 3.11, dass sich die Probe bereits nach weniger als einer Stunde an der Atmosphäre von der Ursprungszusammensetzung unterscheidet, da die charakteristischen Massenabnahmen unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Insbesondere die erste, für die Dehydratisierung charakteristische Massenabnahme ist nahezu nicht mehr vorhanden. In der Probe war somit kein $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sondern noch Ca(OH)_2 und

CaClOH enthalten. Infolge der Beschleunigung der Umlagerungsreaktion ist die Zeit bis zur vollständigen Umsetzung von $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aber sehr wahrscheinlich länger als hier analysiert.

Es lässt sich festhalten, dass sich die für die konditionierte Trockensorption relevanten Verbindungen mit der Thermogravimetrische Analyse anhand der charakteristischen Massenabnahmen zwar unterscheiden lassen, sich infolge der beschleunigten Umlagerungsreaktion durch die analyseimmanente Temperaturerhöhung keine belastbare Aussage über die wahre Probenzusammensetzung machen lässt.

3.2.3 RÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

Als weitere Möglichkeit kommt die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) - ein gängiges Verfahren zur Aufklärung der Gitterstruktur - in Betracht. Der Abstand von Atomen im Kristallgitter liegt zwischen 1 pm und 10 nm. Dies entspricht dem Wellenlängenspektrum von Röntgenstrahlung. Die Atome in den Kristallen wirken daher wie ein dreidimensionales Beugungsgitter auf eintreffende Röntgenstrahlen, wobei die von den Atomen ausgehenden Strahlen miteinander interferieren. Da Kristalle aus periodisch angeordneten Struktureinheiten bestehen, tritt sogenannte konstruktive Interferenz nur für ganz bestimmte Winkel auf. Diese Winkel lassen sich dann in Beziehung zu dem Abstand bestimmter Netzebenen des Kristalls setzen und somit einem Kristall eindeutig zuordnen [BB13] [BOS08].

Großer Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der Thermogravimetrischen Analyse ist die Analyse bei Raumtemperatur. Die Analysezeit beträgt jedoch ebenfalls mindestens eine Stunde, um gut interpretierbare Winkelspektren zu erhalten. Da die Probe über diesen Zeitraum hinweg der umgebenden Luft ausgesetzt ist, kann es sowohl zur äußeren Reaktion, z.B. infolge der Luftfeuchtigkeit, als auch zu inneren Umlagerungsreaktionen kommen, da eine Kühlung und Inertisierung mit handelsüblichen XRD-Messgeräten nicht möglich ist. Die Röntgendiffraktometrie bietet die Möglichkeit diese Änderung in der Struktur der Proben nachzuvollziehen. Wird die selbe Probe in einer Intervallanalyse bei gleichen Analyseparametern mehrmals hintereinander vermessen, lässt sich aus der Differenz der Einzelspektren eine Aussage über die Veränderung der Probe innerhalb des Analysezeitraums ableiten. In Fall der Analyse einer Reinstoffmischung aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ beträgt die notwendige Analysezeit etwa 60 Minuten. Dies begründet sich mit zwei notwendigen Bedingungen für ein gut auszuwertendes Winkelspektrum. Zum einen muss die Winkelschrittweite so gewählt sein, dass der schmalste Peak mindestens sieben Impulse pro Sekunde (CPS, counts per second) oberhalb des Medianwertes aufweist. Zum anderen sollte das Verhältnis zwischen den CPS des Grundrauschens und des kleinsten Peaks im Bereich 500 liegen. Die Messzeit pro Win-

3 Hauptteil

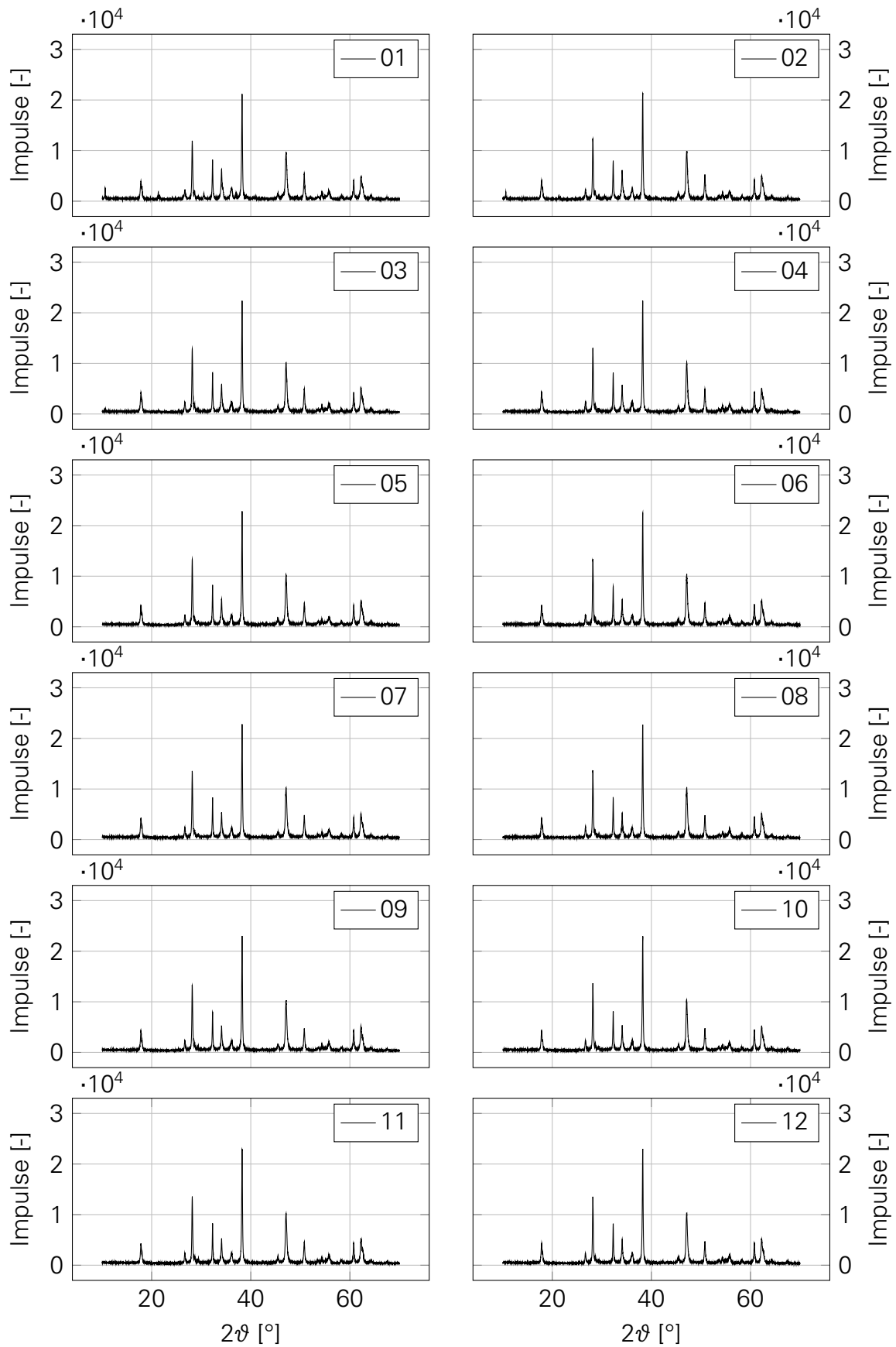


Abbildung 3.12: Röntgendiffraktometrische Sequenzanalyse einer Mischung aus 50 Ma.-% Ca(OH)_2 und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

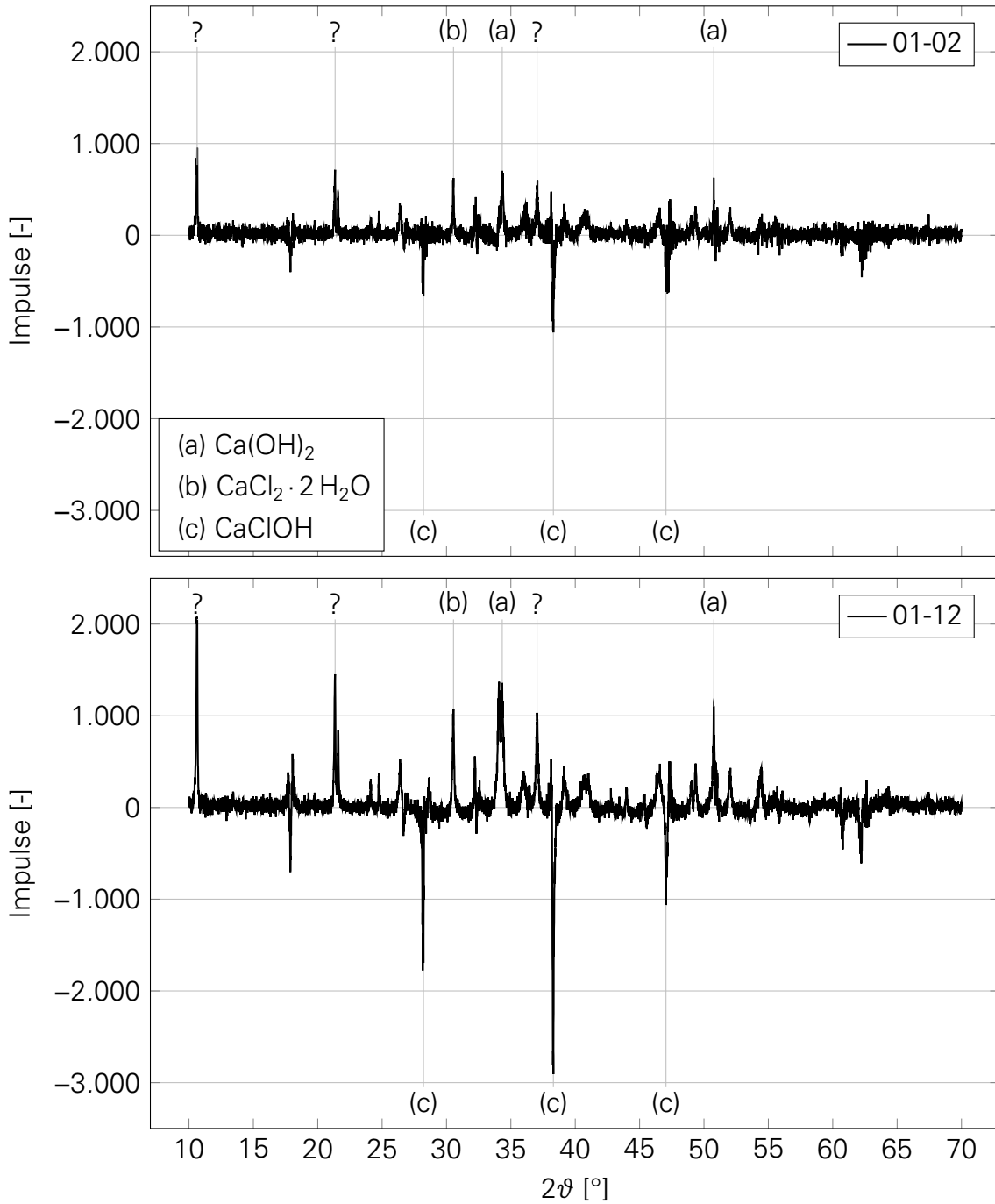


Abbildung 3.13: Differenz der ersten und zweiten sowie der ersten und letzten röntgendiffraktometrischen Sequenzmessung zur Verdeutlichung der kristallografischen Veränderung der Probe über den Analysezeitraum

kelschritt muss so angepasst werden, dass beide Bedingungen erfüllt sind. Dazu wird in der Regel eine Kurzmessung durchgeführt und die CPS des schmalsten Peaks sowie des kleinsten Peaks bestimmt. Nach Anpassung der Winkelschrittweite zur Erfüllung der ersten Bedingung, wird die Messzeit pro Winkelschritt so skaliert, dass die zweite Bedingung ebenfalls erfüllt ist. Die Ergebnisse einer solchen Intervallmessung zeigt Abbildung 3.12. Es ist eine Veränderung der Probe über den Analysezeitraum sichtbar, wobei nach 10 h die Weiterveränderung nahezu abgeschlossen scheint. Diese Beobachtung deckt sich mit denen von *Allal et al.* [ADM98]. Zur Verdeutlichung der Veränderung der Probe, wurden in Abbildung 3.13 die Spektren der zweiten und letzten Sequenz jeweils von der ersten Sequenz abgezogen. Auf diese Weise kann die Veränderung der Probe besser nachvollzogen werden, da Spezies, die zwischen der Aufnahme der einzelnen Sequenzen hinzugekommen sind, mit negativen Impulsen belegt sind. Analog gilt eine positive Impulsbelegung für Spezies, deren Massenanteil sich im gleichen Zeitraum verringert hat. Entsprechend der Umlagerungsreaktionen nach Gleichung R 5 und Gleichung R 6 liegen die Peaks von CaClOH mit fortschreitender Reaktion immer deutlicher im negativen und die Peaks von Ca(OH)_2 und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ im positiven Impulsbereich (vgl. Abbildung 3.13).

Um den Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Probe auszuschließen, wurden röntgendiffraktometrische Messungen unter Verwendung eines Probenträgers mit Luftschutzkappe durchgeführt. Wie in Abbildung 3.14 und Abbildung 3.18 zu sehen ist, entsteht dadurch eine Ungenauigkeit bei kleineren 2θ -Werten. Diese Ungenauigkeit muss bei der Untersuchung von sogenannten Superhydraten toleriert werden. Diese zeigen im unreaktierten Zustand eine derartig starke Wechselwirkung mit der Umgebung, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit nur die Verwendung einer mit absolut trockenem Stickstoff gespülten *Glovebox* in Kombination mit Luftschutzkappen zur Probenpräparation eine Interaktion mit der Umgebungsluft verhindert.

Um eine Veränderung der Probenzusammensetzung innerhalb des Analysezeitraumes von einer Stunde auszuschließen, wurde eine weitere Sequenzmessung durchgeführt. Dabei wurde die Analysezeit pro Zeitschritt soweit reduziert, dass eine Analyse des relevanten Winkelbereichs innerhalb von zehn Minuten möglich ist. Dabei wurde durch Wiederholung der Analyse ein Gesamtzeitraum von einer Stunde abgedeckt. Die dabei entstehenden Spektren sind nicht für eine Phasenanalyse geeignet, da der Unterschied zwischen den kleinsten Peaks und dem Grundrauschen zu gering ist. Durch den Vergleich der einzelnen Sequenzen kann jedoch eine Aussage über eine mögliche Veränderung der Probenzusammensetzung innerhalb der Gesamtanalysezeit getroffen werden. Die Einzelspektren im oberen Diagramm der Abbildung 3.14 liegen nahezu vollständig übereinander. Auch die Bildung der Spektrendifferenzen im unteren Diagramm der Abbildung 3.14 zeigt keine deutliche Abweichung von der Nulllinie. Eine Veränderung der Probenzusammensetzung innerhalb der für die 2. Projektphase angedachten

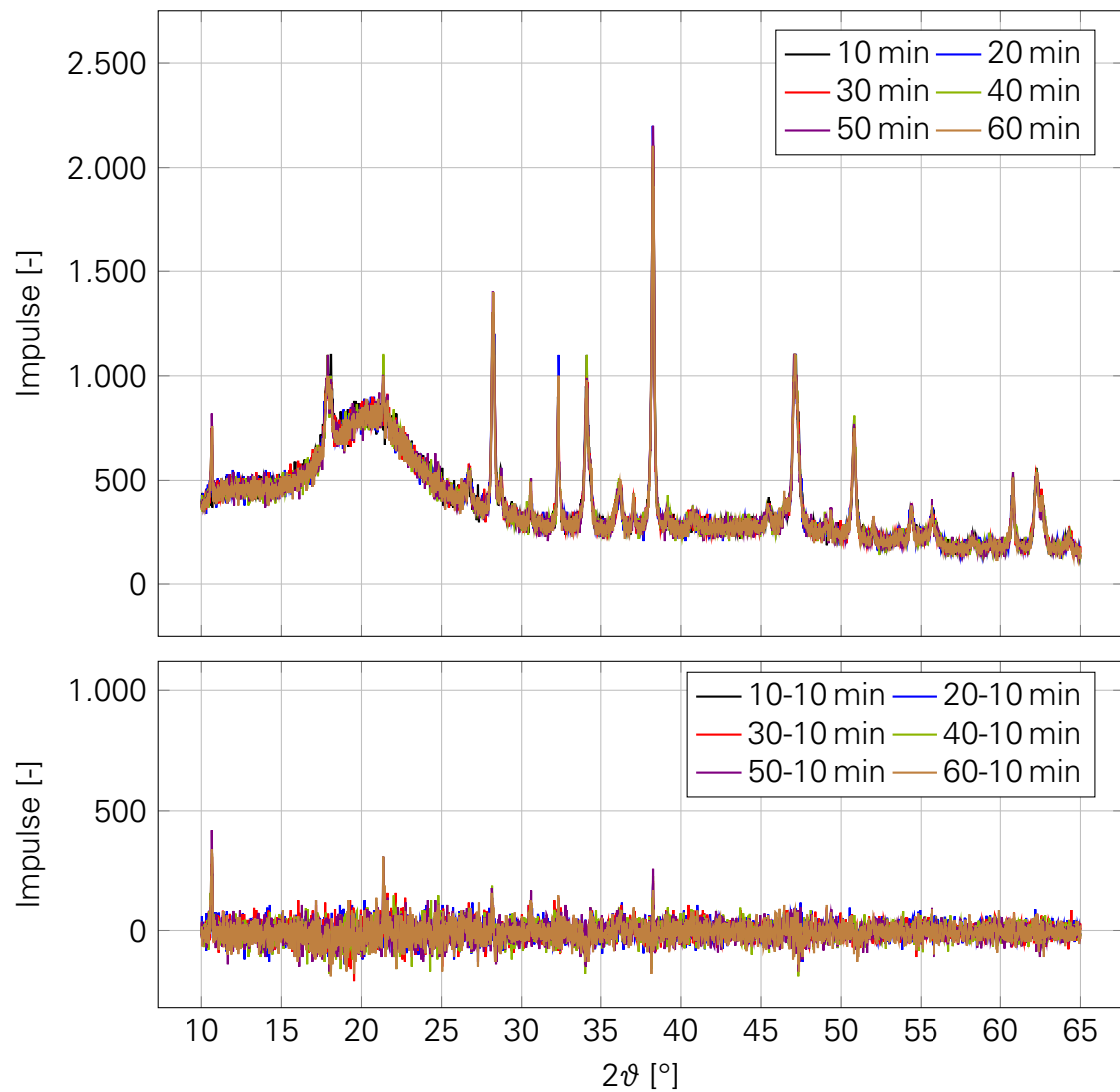


Abbildung 3.14: Röntgendiffraktometrische Sequenzanalyse einer Mischung aus 50 Ma.-% Ca(OH)_2 und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ über einen Gesamtzeitraum von einer Stunde mit einer Sequenzdauer von zehn Minuten

Analysezeit von einer Stunde ist damit hinsichtlich der relevanten Komponenten unwahrscheinlich.

Abbildung 3.13 zeigt auch Peaks, die keiner Verbindung zugeordnet werden können. Eine Möglichkeit für die Ursache dieser nicht identifizierbaren Peaks kann eine unzureichende Aufmahlung der Partikel sein. Bei Proben mit zu großen Partikeln bzw. mit einer zu breiten Partikelgrößenverteilung (PGV) kann es zu Streuung und Reflexion der Röntgenstrahlen an den Partikelgrenzen kommen, welche die Spektren verfälschen. Zur Vermeidung solcher Fehlmessungen wird eine enge PGV mit einem d_{90} -Wert⁴ von kleiner $32 \mu\text{m}$ empfohlen [STS⁺09]. Die in Abbildung 3.15 dargestellte PGV⁵ einer mit

⁴90 % der gemessenen Partikel sind in der Summenverteilung kleiner als der angegebene Partikeldurchmesser.

⁵Die Messung erfolgte auf Basis der Laserbeugung mit dem HELOS BR der Fa. Sympatec in Kombination mit einem RODOS-Dispergierer durch die Arbeitsgruppe Mechanische Verfahrenstechnik des Instituts

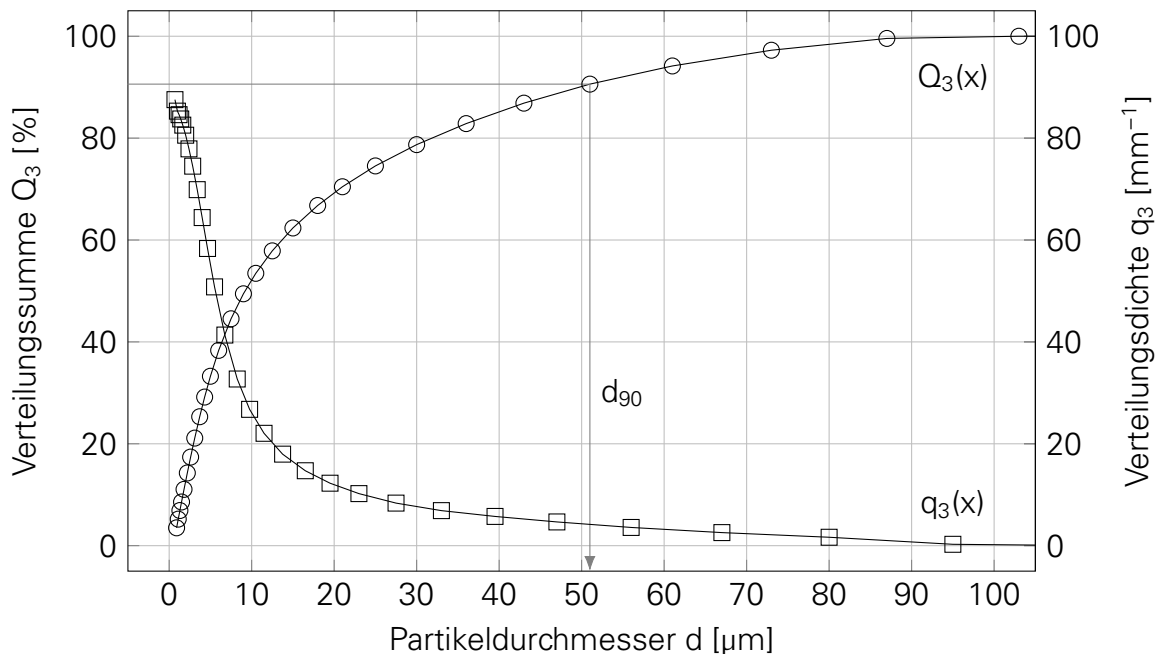


Abbildung 3.15: Partikelgrößenverteilung einer präparierten Probe, bestehend aus 50 Ma.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

der Hand aufgemahlene Probe zeigt, dass diese Kriterien nicht in Gänze erfüllt sind. Ein weiteres händisches Aufmahlen erweist sich infolge der Hygroskopie und der damit verbundenen Klebrigkeit der Partikel als schwierig. Im Rahmen des Projektes wurde daher ein speziell für die Probenaufbereitung von röntgendiffraktometrischen Analysen entwickelte Mühle⁶ angeschafft, auf die in weiteren Untersuchungen zurückgegriffen wird. Dies bietet einerseits den Vorteil, dass eine optimierte Partikelgrößenverteilung erzeugt werden kann. Andererseits wird ein Fehler vermieden, der bei unterschiedlichen Probenpräparation z.B. durch zwei verschiedene Personen, entstehen könnte. Insgesamt bietet die Röntgendiffraktometrie eine Möglichkeit die relevanten Calcium-Chlor-Verbindungen innerhalb moderater Zeit zu ermitteln. Die Probe wird bei hinreichend kurzer Analysedauer nicht signifikant verfälscht. Neben der Analyse von Einzelpartikeln mit REM-EDX sollte zur Validierung immer auch eine röntgendiffraktometrische Untersuchung einer parallel entnommenen Bulk-Probe durchgeführt werden.

3.3 KONSERVIERUNGSMETHODEN

Neben dem Stoppen der Reaktionen des Kalkhydrats mit den sauren Gaskomponenten, muss während der Lagerung der Proben bis zur Probenauswertung eine Weiterreaktion des Kalkhydrats innerhalb der Partikelprobe unterbunden werden. Als praxisorientierte

⁶für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der TU Dresden.
⁶XRD-Mill McCrone der Fa. Retsch

Konservierungsmethoden kommen dabei grundsätzlich

- ein Kühlen der Probe auf ein Temperaturniveau von ca. 4 °C,
- ein Einfrieren der Probe in flüssigem Stickstoff bei –196 °C und
- ein Inertisieren der Probenatmosphäre durch das Spülen mit Inertgas

in Betracht. Die Bewertung dieser Methoden erfolgte im Wesentlichen unter zur Hilfe-
nahme von röntgendiffraktometrischen Analysen. Dabei wurden in allen Fällen die Rein-
stoffe Calciumhydroxid und Calciumchlorid-dihydrat im Verhältnis 50 Ma.-% zu 50 Ma.-%
gemischt, homogenisiert, mit einem Mörser schonend zerkleinert und in Probengefäß
überführt. Nach unterschiedlich langen Konservierungszeiten wurde eine Probe ent-
nommen und analysiert.

Die Umlagerungsreaktionen nach Gleichung R 5 und Gleichung R 6 werden hier relevant.

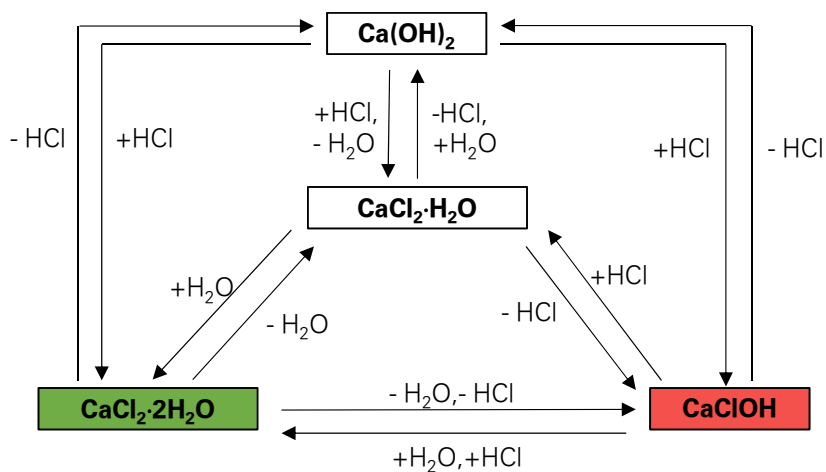


Abbildung 3.16: Reaktionspfade in Partikelproben des für die Chloreinbindung relevanten Stoffsystems

Gullett *et al.* fassen die Reaktionen wie folgt zusammen [GJS92]:



Eine schematische Darstellung der möglichen Reaktionspfade ist in Abbildung 3.16 zu sehen. Bei Anwesenheit von Wasser ist eine weitere Hydratation von CaCl₂·2H₂O auf höhere Hydratisierungsstufen möglich. Einen weiteren Einfluss können Spezies haben, in denen andere saure Schadgase eingebunden sind. Insbesondere mit Blick auf Sul-
fite und Sulfate ist eine Umlagerungsreaktion mit den Chlorid-Spezies möglich. Des
weiteren sind eine Vielzahl der gebildeten Calciumverbindung z.T. stark hygroskopisch.
Abbildung 3.17 zeigt die Veränderung von CaCl₂·2H₂O nach drei Tagen an der Umge-
bungsluft. Es kommt bereits nach dieser relativ kurzen Zeit zur kompletten Selbstver-
flüssigung.

Eine trockene Konservierungsatmosphäre ist dementsprechend in jedem Fall erforderlich.

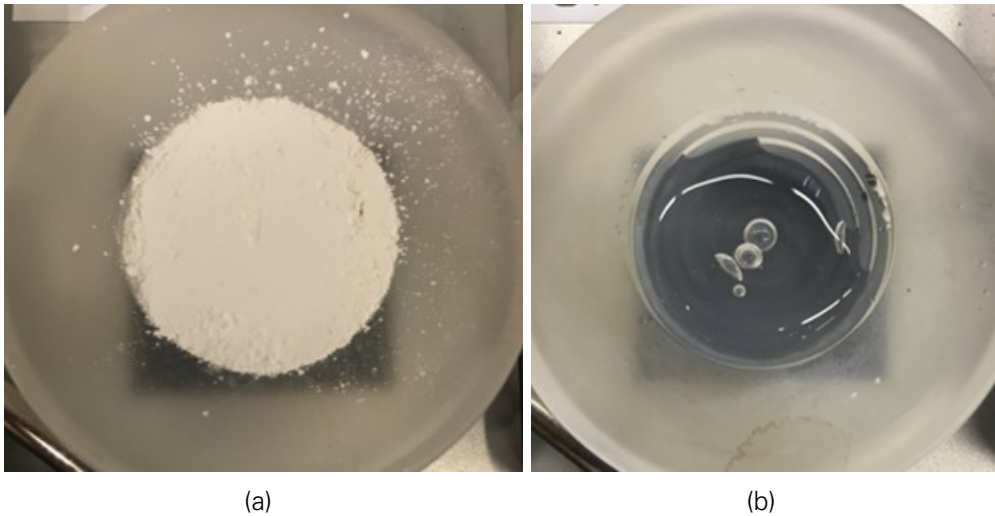


Abbildung 3.17: Fotografie einer Probe aus reinem $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei der Präparation für eine röntgendiffraktometrische Messung (a) und der gleichen Probe nach drei Tagen an Umgebungsluft (b)

3.3.1 KÜHLEN

Setzt man den Arrhenius-Ansatz zur Beschreibung der Kinetik der Umlagerungsreaktion voraus, so bringt eine Verringerung der Temperatur eine Verlangsamung der Reaktion mit sich. Im Hinblick auf die Weiterentwicklung der praxisorientierten Methode der PartikelGitterNetzSonde muss auch die Konservierung beim Einsatz an industriellen Anlagen durchführbar sein. Die im Vergleich einfachste Möglichkeit der Konservierung ist die Lagerung bei einer Temperatur zwischen 4°C und 8°C , da dies mit handelsüblichen mobilen Kühlboxen realisierbar ist. Es wurde daher zunächst die Tauglichkeit dieser Methode untersucht. Dazu wurde eine Probe aus 50 Ma.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gemischt und homogenisiert. Ein Teil dieser Probe wurde in einem abgeschlossenen Gefäß bei 4°C gelagert, während der andere Teil aufgemahlen und röntgendiffraktometrisch analysiert wurde. Nach einem Monat wurde auch der zweite Teil der Probe auf diese Art analysiert. Abbildung 3.18 zeigt zum einen die daraus resultierenden Einzelspektren und zum anderen die Differenz dieser.

Eine signifikante Veränderung der Probenzusammensetzung lässt sich aus den analysierten Spektren nicht ableiten - die Konservierung war dementsprechend erfolgreich.

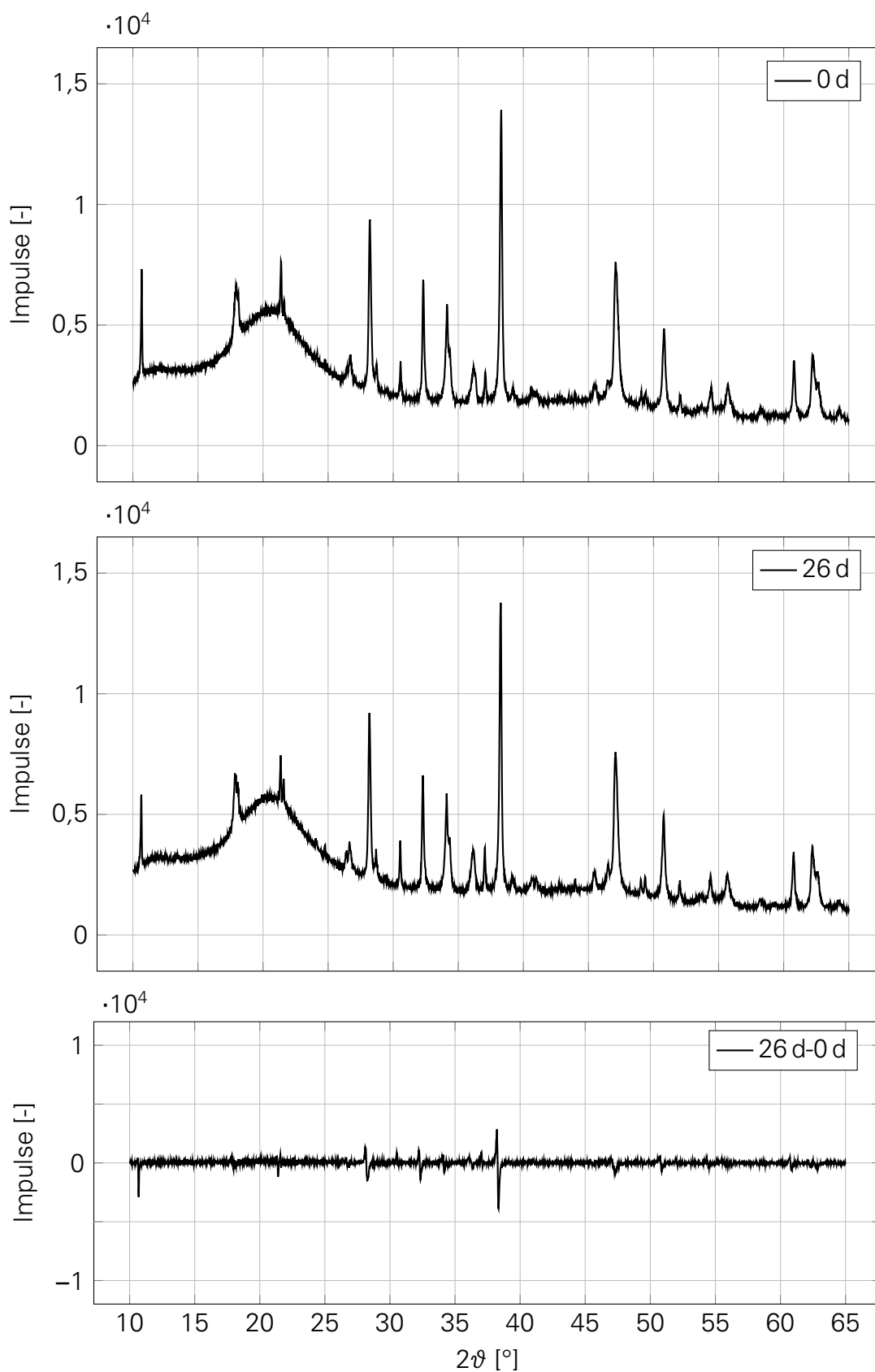


Abbildung 3.18: Röntgendiffraktometrische Analyse einer gekühlten Probe zum Nachweis der erfolgten Konservierung

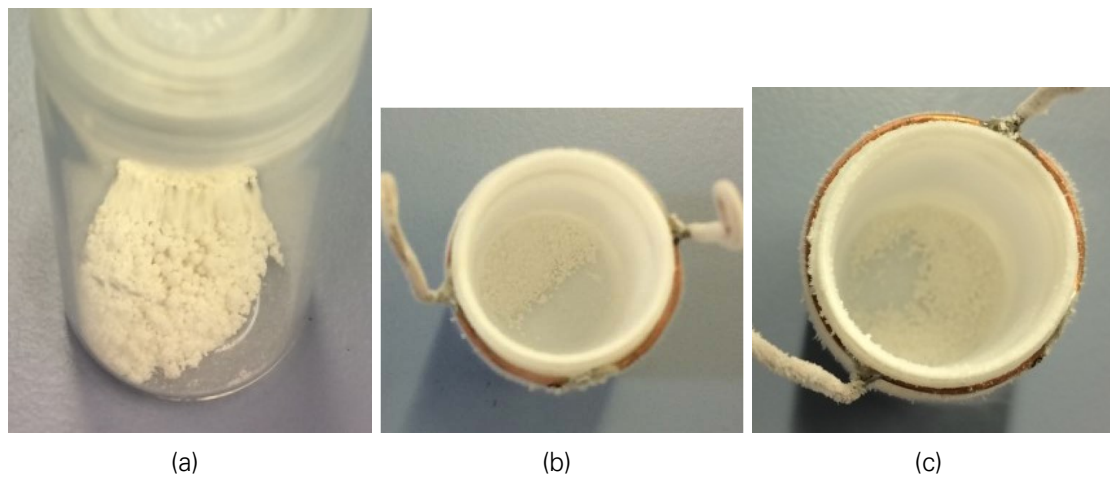


Abbildung 3.19: Fotografien einer mittels Einfrieren in flüssigem Stickstoff konservierten Probe nach null Stunden (a), fünf Stunden (b) und 20 Stunden (c); es ist eine Änderung der Partikelmorphologie erkennbar

3.3.2 EINFRIEREN

Eine wie oben beschrieben vorbereitete Probe wurde in einem abgeschlossenen PTFE-Behältnis in flüssigem Stickstoff bei -196 °C gelagert. Obwohl kein direkter Kontakt mit dem flüssigen Stickstoff bestand, war bereits nach wenigen Minuten eine deutliche Änderung der Partikelmorphologie und des Probenvolumens erkennbar (vgl. Abbildung 3.19). Die während der Konservierung vorherrschenden Bedingungen müssen zu einem Austrocknen der Probe geführt haben. Da Eis noch über einen ausreichend hohen Dampfdruck verfügt, um in signifikanten Mengen desublimieren zu können, hat die Probe Wasser verloren⁷. Da die Partikelmorphologie und insbesondere auch die Hydratationsstufen der Proben für die Beurteilung der Effektivität der konditionierten Trockensorption mit der Methode der PGNS von Bedeutung sind, **kommt die Konservierung durch Einfrieren in flüssigem Stickstoff nicht in Betracht.**

3.3.3 INERTISIEREN

Neben der Konservierungstemperatur hat auch die Feuchte der umgebenden Atmosphäre einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität der Probe (vgl. Abbildung 3.17). Es wurde daher untersucht, inwiefern durch ein Inertisieren der Atmosphäre ebenfalls eine Konservierung möglich ist. Zur Untersuchung auftretender Effekte wurde die Thermowaage herangezogen, in welcher eine Probe bestehend aus 50 Ma.-% Ca(OH)_2 und 50 Ma.-% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ für eine definierte Zeit bei konstant 20 °C von Stickstoff umspült und anschließend die Aufheizphase begonnen wurde.

⁷Im Prinzip entspricht dies dem Vorgehen bei der Gefriertrocknung. In diesem Fall war die Trocknung deutlich weniger effektiv im Vergleich zur klassischen Gefriertrocknung, da es sich um ein geschlossenes Gefäß handelte und kein Vakuum angelegt wurde.

3 Hauptteil

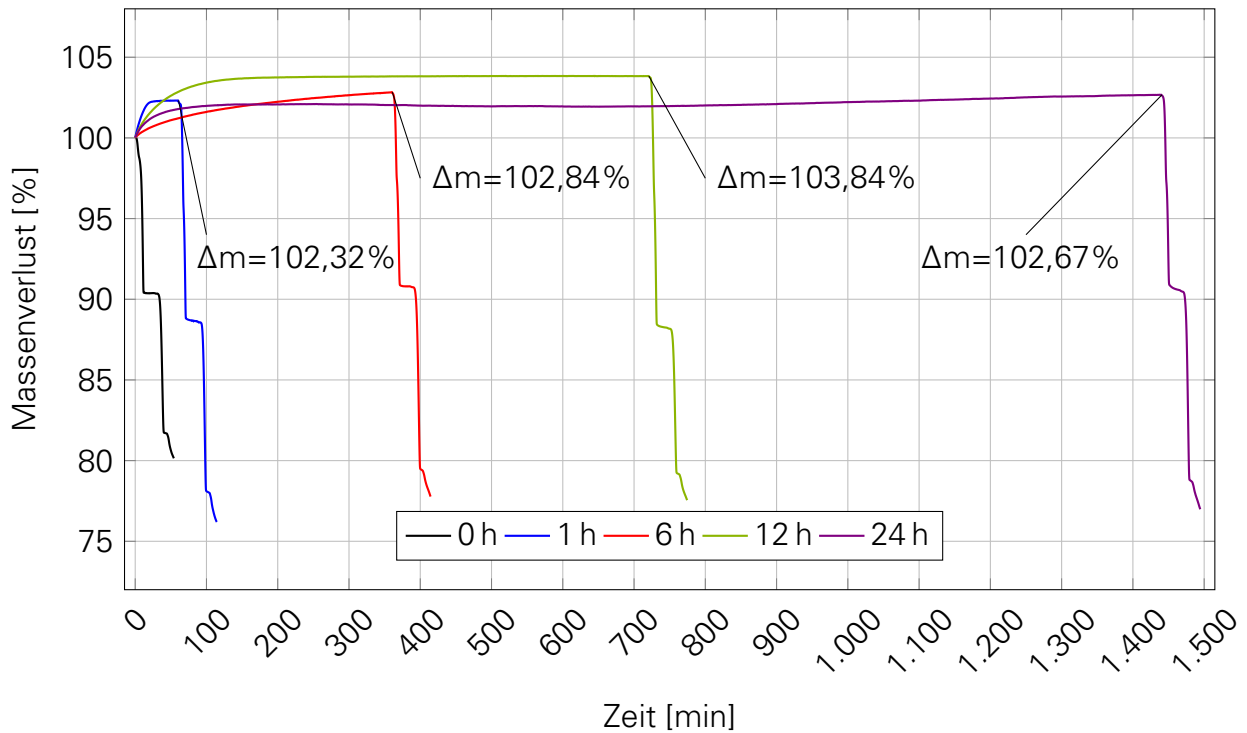


Abbildung 3.20: Massenverlust-Zeit-Verlauf der Untersuchungen mit der Thermowaage bei Konservierung durch das Inertisieren der Atmosphäre

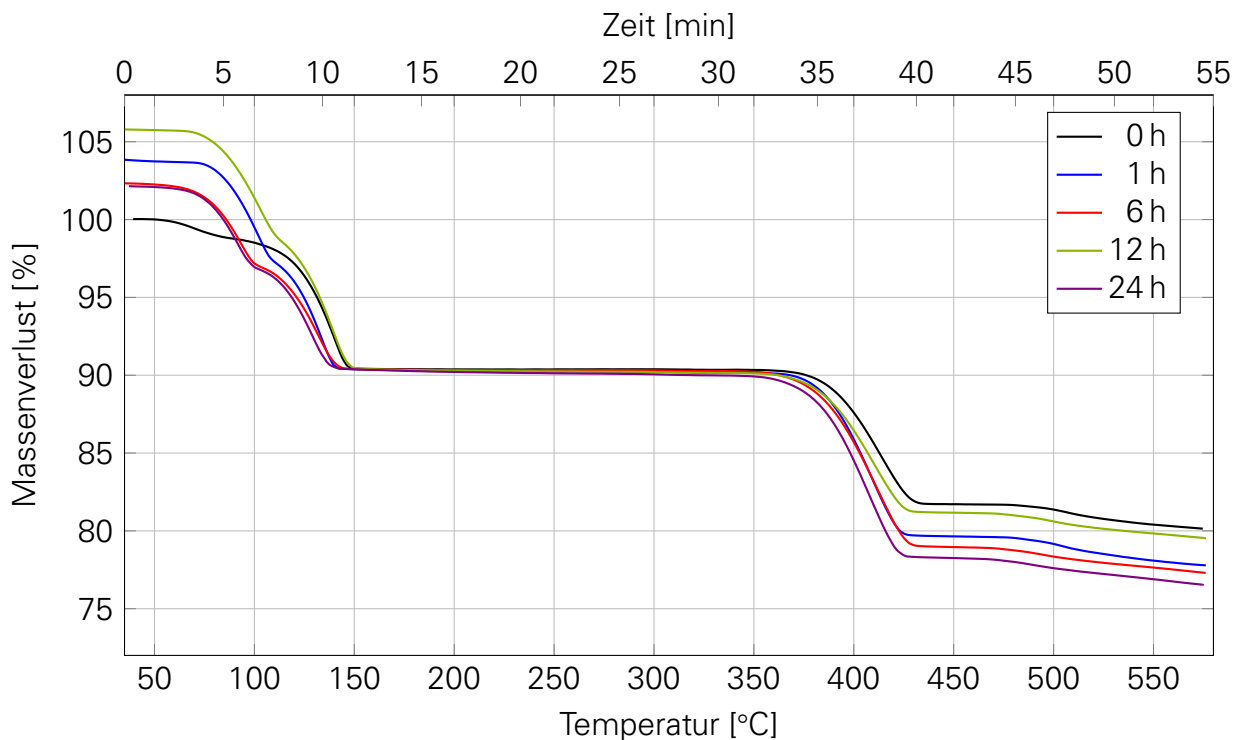


Abbildung 3.21: Massenverlust-Temperatur-Verlauf der Untersuchungen mit der Thermowaage bei Konservierung durch Inertisieren der Atmosphäre - Aufheizabschnitt

Abbildung 3.20 zeigt, dass es im Zuge der Konservierung zur Zunahme des Probengewichtes kommt. Da es sich bei dem verwendeten Umspülgas um Stickstoff mit einer technischer Reinheit von 99,8 Vol.-% handelt und als Verunreinigungen Sauerstoff und Wasser angegeben werden, ist es wahrscheinlich, dass die Probe eine Gleichgewichtsfeuchte mit dem im Umspülgas enthaltenen Wasser anstrebt und daher an Masse gewinnt. Zieht man den sich dadurch ergebenden Offset von den Kurven ab, ergibt sich Abbildung 3.21. Die Kurvenverläufe sind sehr ähnlich. Insbesondere die für den CaClOH-Zerfall charakteristische Massenabnahme ist konstant sehr wenig ausgeprägt. Dies weist auf eine erfolgreiche Konservierung hin. Dabei ist anzumerken, dass bislang lediglich der Zeithorizont von einem Tag untersucht werden konnte. Zur Validierung sind Versuche innerhalb des Projektes angedacht, in denen der Stickstoff vorab einen Trocknungsschritt durchläuft und auch längere Konservierungszeiten abgedeckt werden.

Das Intertisieren der Probenatmosphäre kann bei der Konservierung einen Beitrag leisten. Eine effektive Konservierung wird aber nur in Kombination mit dem Absenken der Proben temperatur möglich sein.

3.4 APPARATIVE WEITERENTWICKLUNG DER PARTIKELGITTERNETZSONDE

3.4.1 ANPASSUNG VON GITTERMATERIAL UND MASCHENWEITE

Im Bereich von Abgasreinigungsanlagen werden an das Gitternetzmaterial veränderte Anforderungen hinsichtlich der Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit gestellt, so dass dieses prinzipiell angepasst werden kann, um z.B. ein geringeres Hintergrundrauschen bei der Analyse mittels REM-EDX zu erhalten. Bei der Materialauswahl gilt es zu beachten, dass ein aus dem Material bestehendes Gitternetz als Monolage in Köpertressenbindung am Markt verfügbar sein muss. Die im Folgenden aufgelisteten Hersteller von Kunststoffgeweben können kein geeignetes Gitternetz zur Verfügung stellen bzw. gaben an, dass die Herstellung für Testzwecke zu aufwendig ist:

- Bückmann GmbH & Co. KG
- Synthetoca Fluoroplastics GmbH
- Flourtex GmbH
- Berghof Fluoroplastic Technology GmbH
- Spörl oHG

Tabelle 3.8: Ergebnisse der Recherche zu möglichen Gitternetzmaterialien

Material	Schmelzpunkt	Anmerkung	Eignung
PTFE	327 °C	wirkt antihaftend	nein
HDPE	130 °C – 145 °C	nicht temp.stabil	nein
PVC	175 °C	enthält Chlor	nein
FEP	253 °C – 282 °C	wirkt antihaftend	nein
PFA	310 °C	wirkt antihaftend	nein
PVDF	175 °C	wirkt antihaftend	nein

Tabelle 3.9: Auswahl von industriell eingesetzten Kalkhydratqualitäten sowie deren spezifische Parameter

Kalkhydrat	spezifische Oberfläche	PGV-Charakteristika
Standard Kalkhydrat	16 m ² g ⁻¹ – 22 m ² g ⁻¹	Rückstand auf Prüfsieben nach DIN ISO 3310 >0,1 mm → 1 % – 2 % >0,063 mm → 4 % – 6 % >0,032 mm → 8 % – 12 %
Superhydrat	35 m ² g ⁻¹ – 42 m ² g ⁻¹	d ₁₀ = 1,54 µm d ₅₀ = 5,80 µm d ₉₀ = 19,49 µm

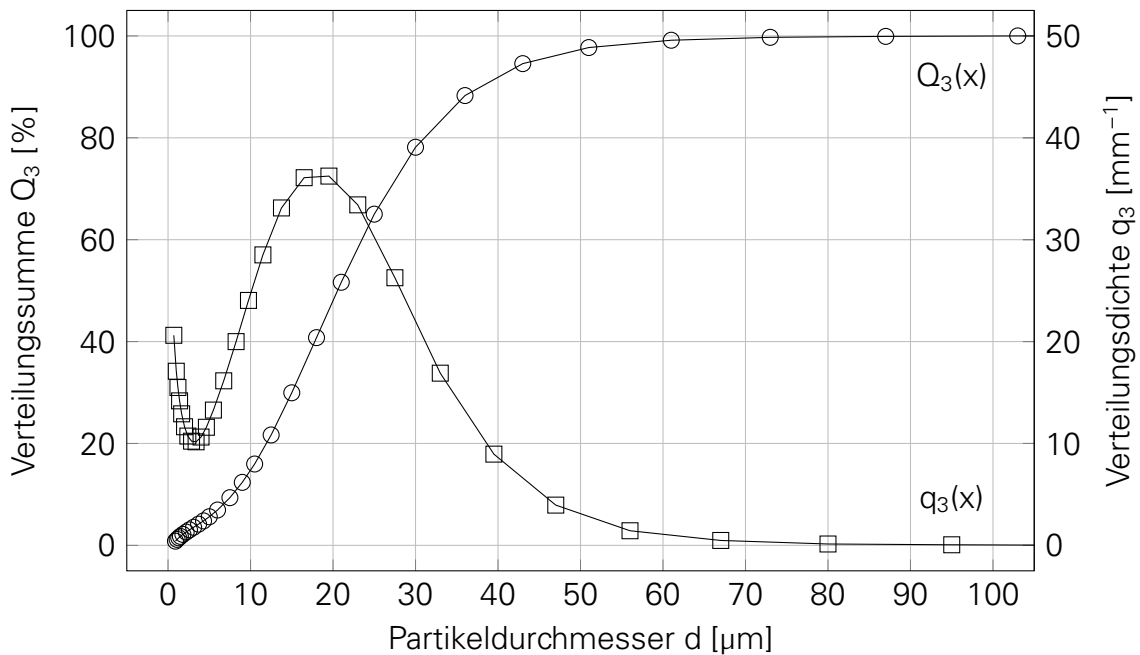


Abbildung 3.22: Partikelgrößenverteilung eines industriell eingesetzten Standard-Kalkhydrates

- PTFE-Spezialvertrieb GmbH
- Heimbach Filtration
- Porex Technologies GmbH
- Gebr. Kuffererath AG

Tabelle 3.8 listet Kunststoffe auf und prüft deren Eignung anhand essenzieller Parameter. Neben Kunststoffen mit fehlender Temperaturbeständigkeit sind jene Kunststoffe ungeeignet, die eine geringe Adhäsion zeigen, da eine Ablagerung von Partikeln an diesen Materialien fast unmöglich ist. Darüber hinaus ist die Verwendung von fluor- oder chlorhaltigen Kunststoffen nicht empfehlenswert, da die Röntgenstrahlen bei der EDX-Analyse in das Gitternetz eindringen und damit die Anteile dieser Halogene mit detektiert werden. Bei dem aktuell in der Nutzung befindlichen Edelstahlgewebe ist dies ebenso der Fall. Die Kunststoffe enthalten jedoch für die Untersuchung von Prozessen der Abgasreinigung relevante Elemente, sodass deren Detektion zu einer signifikanten Verfälschung der Ergebnisse führen kann.

Eine Möglichkeit diese Nachteile zu umgehen, besteht in der Verwendung von Gitternetzen aus einatomigen Materialien, wie Graphit/Graphen. Dieses verfügt über eine ausreichende Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit. Infrage kommende Membranen können auf dem Markt nicht erworben werden, da deren Herstellung mit erheblichem Aufwand und Kosten verbunden ist.

Im Ergebnis der Recherche stehen damit ausschließlich Gitternetze in Köpertressenbindung aus Edelstahl zur Verfügung. Eine Anpassung des Materials ist nach dem aktuellen Stand damit nicht möglich. Neben dem Material sind der Drahtdurchmesser bzw. die Maschenweite des Gitternetzes von Bedeutung, da durch sie die Abscheidung der im Fokus stehenden Partikel ermöglicht werden muss. Die Messung der Partikelgrößenverteilung eines industriell eingesetzten Standard-Kalkhydrat ergab, dass das aktuell verwendete Gitternetz mit einem Drahtdurchmesser von $20\ \mu\text{m}^8$ dafür geeignet ist. (vgl. Abbildung 3.22). Tabelle 3.9 zeigt darüber hinaus das während der Untersuchung der konditionierten Trockensorption zu erwartenden Spektrum an Kalkhydratqualitäten. Auch unter diesem Aspekt ist die Eignung des bestehenden Gitternetzes gegeben.

3.4.2 ERWEITERUNG DER SONDE UM EINE KÜHLUNG

Kondensationseffekte, z.B. an kalten Wänden infolge unzureichender Isolierung, können bei der Untersuchung von partikelgebundenen Reaktions- und Korrosionsmechanismen im Abgasstrang von besonderer Bedeutung sein. Zweckdienlich ist es daher, mit

⁸Es ergibt sich eine Filterfeinheit von absolut $6\ \mu\text{m} - 7\ \mu\text{m}$ bzw. nominal kleiner $1,5\ \mu\text{m}$. Dadurch werden über 95 % der vermessenen Partikel abgeschieden.

der weiterentwickelten Methode der PartikelGitterNetzSonde auch Partikel bei Temperaturen aufzufangen, die unterhalb der eigentlich Prozesstemperatur liegen. Zu diesem Zweck wurde die PGNS um ein Kühlrohr erweitert, welches mit Druckluft betrieben wird (vgl. Abbildung 3.23). Neben der Kühlung mit Druckluft ist dabei auch der Einsatz von Kühlwasser bzw. speziellen Kühlflüssigkeiten oder von Thermalölen möglich. Durch die vergrößerte Oberfläche wirkt das Kühlrohr an sich als Rippe, sodass auch ohne Druckluft bei Umgebungstemperatur von 150 °C eine Temperaturdifferenz während des Absaugvorgangs von 15 K realisiert werden kann (vgl. Abbildung 3.24). Abbildung 3.25 zeigt, dass nach dem Einleiten der Druckluft mit einer Eintrittstemperatur von ca. 6 °C durch das Kühlrohr, eine Temperaturdifferenz von ca. 30 K erreicht werden kann. Die tatsächliche Temperaturdifferenz hängt dabei von der Position der Sonde innerhalb des Kühlrohrs ab. Da die erreichbare Temperaturdifferenz stark von der Partikelfracht abhängig ist und diese in Laborversuchen nur schwer darstellbar ist, müssen genauere Untersuchungen zum Einfluss des Druckluftdurchsatzes und der Umgebungstemperatur innerhalb der Validierungsphase der weiterentwickelten Gesamtmethodik des Folgeprojekts folgen.

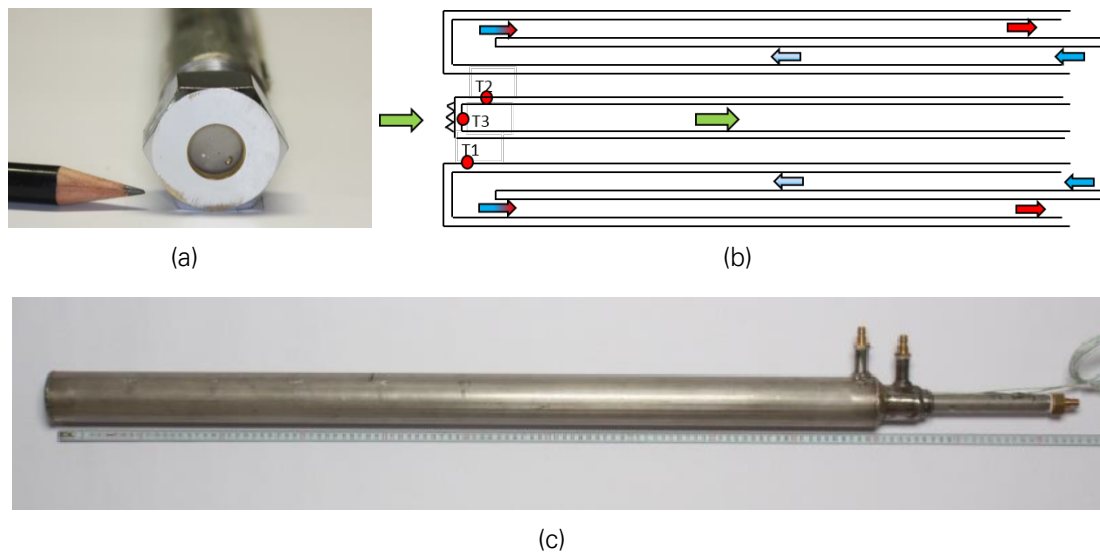


Abbildung 3.23: Darstellung der Erweiterung der PartikelGitterNetzSonde ((a) Fotografie der Sonde mit dem Gitternetz an der Stirnseite (b) schematische Darstellung (c) Fotografie des Kühlrohrs)

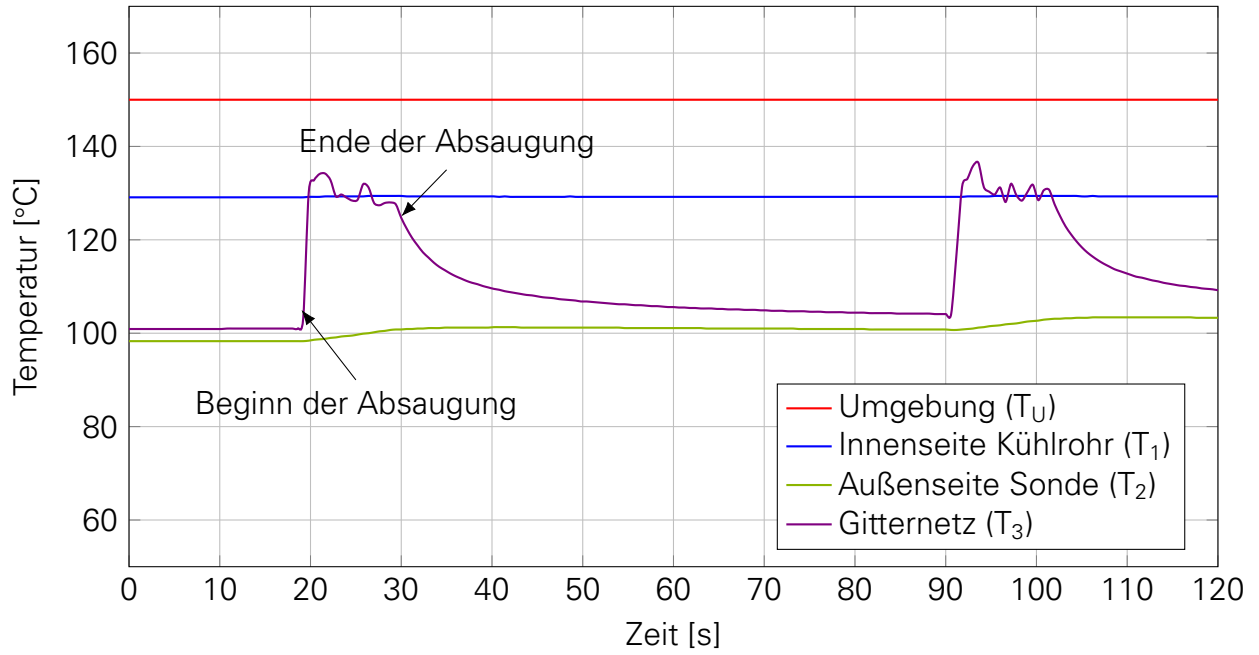


Abbildung 3.24: Temperatur-Verlauf der gekühlten PartikelGitterNetzSonde ohne Einleitung von Kühlluft

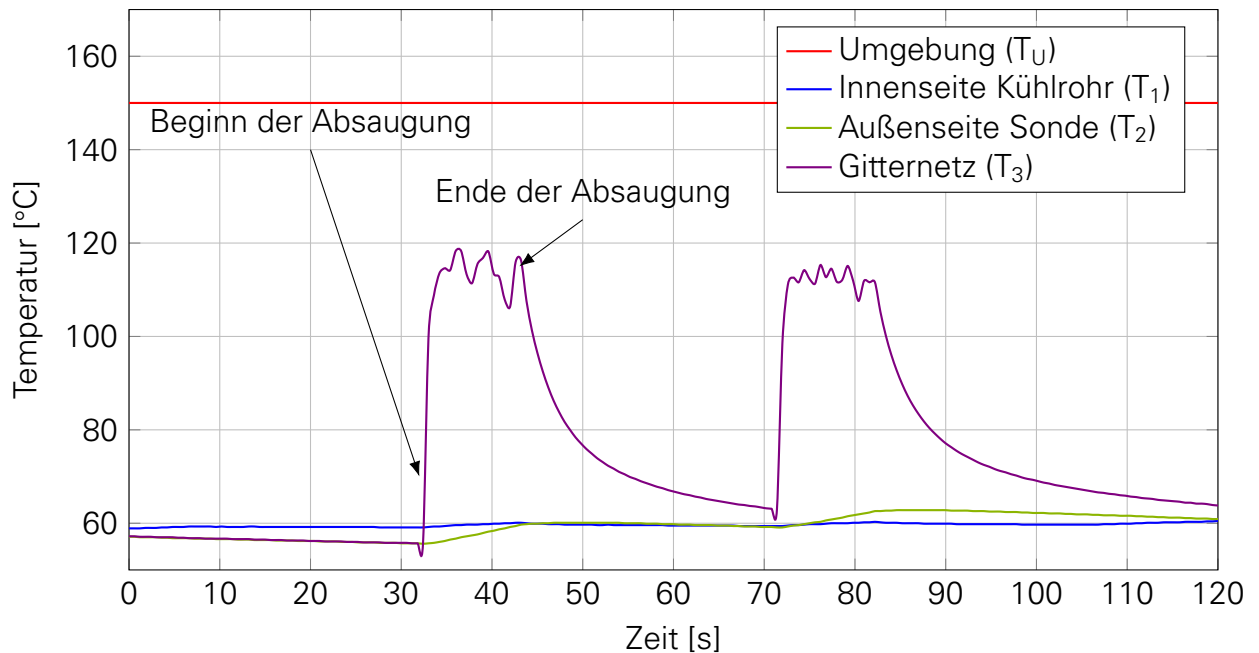


Abbildung 3.25: Temperatur-Verlauf der gekühlten PartikelGitterNetzSonde mit Einleitung von Kühlluft

4 FAZIT

Bei der Untersuchung partikelgebundener Reaktions-, Korrosions- und Ablagerungsmechanismen bei Abgasreinigungsanlagen mangelt es bisher an einer Methode zur Abbildung der Partikel zu einem bestimmten Zeitpunkt bzw. an einem bestimmten Ort innerhalb des Abgasstrangs. Bei z.B. Partikelimpaktoren unterliegen die Partikel durch die systemimmanente Probenentnahmedauer sowohl einer Weiterreaktion mit der sie umgebenden Atmosphäre als auch Umlagerungsreaktionen miteinander. Mit der Erweiterung der Methode der PartikelGitterNetzSonde um eine Konservierung und Kühlung bietet sich die Möglichkeit Reaktionsmechanismen, wie z.B. bei der Chloreinbindung während der konditionierten Trockensorption, sowie Korrosions- und Ablagerungsmechanismen durch z.B. deliqueszente Salze zu untersuchen.

Als Anwendungsbeispiel für die weiterentwickelte Methodik wurde für die 2. Projektphase die konditionierte Trockensorption zur Abscheidung saurer Schadgase hinter Biomasse-, Ersatzbrennstoff- oder Müllheizkraftwerken gewählt. Für Stoffsysteme, die bei der Untersuchung dieses Prozesse relevant sind, konnte im Rahmen dieses Vorprojektes zunächst anhand von Reinstoffen gezeigt werden, dass

- zur Analyse der mit Partikeln beladenen Gitternetze eine Rasterelektronenmikroskopie mit gekoppelter energiedispersiver Röntgenspektrometrie (REM-EDX) prinzipiell geeignet ist, wenn ein verändertes Prozedere bei der Probenpräparation eingehalten wird - dies beinhaltet die Fixierung der Partikel durch einen Lack anstelle des bisher vorgesehenen Epoxidharzes sowie die Anfertigung von Partikelschnitten durch ein Skalpell oder eine Schere anstelle des bisher vorgesehenen Sägens und Schleifens

und

- zur Validierung der Ergebnisse für Einzelpartikel eine begleitende Untersuchung von Bulkproben mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) genutzt werden kann und sollte.

Da die einzelnen Spezies innerhalb der Partikelproben auch bei Umgebungsbedingungen sowohl mit Bestandteilen der Luft (Feuchte und Kohlendioxid) als auch miteinander weiter reagieren, wird die Probe ohne eine anschließende Konservierung verfälscht. Als günstige und in der Praxis umsetzbare Konservierungsmethode haben sich ein Absenken der Probentemperatur auf 4 °C und gleichzeitig eine trockene Atmosphäre erwiesen. Bei sehr kurzen Verweilzeiten des Kalkhydratpartikels im Abgasstrang muss

zusätzlich auf eine sich direkt an die Probennahme anschließende Umspülung mit trockenem Inertgas zurückgegriffen werden.

Die Grundlage für eine detaillierte Untersuchung und Optimierung der konditionierten Trockensorption sowie weiterer partikelgebundener Phänomene, die im Abgasstrang von Feuerungsanlagen ablaufen, ist damit vollständig geschaffen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [ADM98] ALLAL, K.M. ; DOLIGNIER, J.-C. ; MARTIN, G.: Reaction mechanism of calcium hydroxide with gaseous hydrogen chloride. In: *Revue De l'Institut Francais du Pétrole* 53 (1998), Nr. 6
- [BB13] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: The Reflection of X-rays by Crystals. In: *Proceedings of the Royal Society of London* 88 (1913), Nr. 605, S. 428–438
- [BD03] BODÉANAN, F. ; DENIARD, P.: Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes. In: *Chemosphere* 51 (2003), Nr. 5, S. 335–347
- [BHR92] BAERNS, M. ; HOFMANN, H. ; RENKEN, A.: *Chemische Reaktionstechnik*. Georg Thieme Verlag, 1992
- [BKC04] BAUSACH, M. ; KRAMMER, G. ; CUNILL, F.: Reaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with HCl in the presence of water vapour at low temperatures. In: *Thermochimica Acta* 421 (2004), Nr. 1-2, S. 217–223
- [BKDW10] BECKMANN, M. ; KARPFF, R. ; DÜTGE, V. ; WEN, T.: Vergleichende ökonomische Betrachtung verschiedener Einsatzstoffe bei Trockensorptionsverfahren / Auftraggeber: Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V. 2010. – Forschungsbericht
- [BOS08] BORCHARDT-OTT, W. ; SOWA, H.: *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*. 7. Auflage. Springer-Verlag, 2008
- [BP81a] BHATIA, S. K. ; PERLMUTTER, D. D.: The effect of pore structure on fluid-solid reactions: Applications to the SO_2 -lime reaction. In: *AIChE Journal* 27 (1981), Nr. 2, S. 226–234
- [BP81b] BHATIA, S. K. ; PERLMUTTER, D. D.: A random pore model for fluid-solid reactions: II. Diffusion and transports effects. In: *AIChE Journal* 27 (1981), Nr. 2, S. 247–254
- [CYL05] CHIN, T. ; YAN, R. ; LIANG, D.T.: Study of the Reaction of Lime with HCl under Simulated Flue Gas Conditions Using X-ray Diffraction Characterization and Thermodynamic Prediction. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005), Nr. 23, S. 8730–8738

- [FÓS98] FONSECA, A.M. ; ÓRFAO, J.J. ; SALCEDO, R.L.: Kinetic Modeling of the Reaction of HCl and Solid Lime at Low Temperatures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (1998), Nr. 12, S. 4570–4576
- [FÓS03] FONSECA, A. M. ; ÓRFAO, J. J. ; SALCEDO, R. L.: A new approach to the kinetic modeling of the reaction of gaseous HCl with solid lime at low temperatures. In: *Chemical Engineering Science* 58 (2003), S. 3499–3506
- [GJS92] GULLETT, B. K. ; JOZEWICZ, W. ; STEFANSKI, L. A.: Reaction kinetics of Ca-based sorbents with HCl. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992), S. 2437–2446
- [HC76] HARTMAN, M. ; COUGHLIN, R. W.: Reaction of sulfur dioxide with limestone and the grain model. In: *AIChE Journal* 22 (1976), Nr. 3, S. 490–498
- [HPC78] HARTMAN, M. ; PATA, J. ; COUGHLIN, R. W.: Influence of porosity of calcium carbonates on their reactivity with sulfur dioxide. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 17 (1978), Nr. 4, S. 411–419
- [HSL+02] HO, C. ; SHIH, S. ; LIU, C. ; CHU, H. ; LEE, C.: Kinetics of the Sulfation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at Low Temperatures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41 (2002), S. 3357–3364
- [JG95] JOZEWICZ, W. ; GULLETT, B. K.: Reaction mechanism of dry Ca-based sorbents with gaseous HCl. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995), Nr. 2, S. 607–612
- [KKB81] KARLSSON, H.T. ; KLINGSPOR, J. ; BJERLE, I.: Adsorption of Hydrochloric Acid on Solid Slaked Lime for Flue Gas Clean Up. In: *Journal of the Air Pollution Control Association* 31 (1981), Nr. 11, S. 1177–1180
- [Poh13] POHL, M.: *Methode zur Charakterisierung der freigesetzten mineralischen Bestandteile eines Brennstoffes mit Hilfe der PartikelGitterNetzSonde*, Technische Universität Dresden, Diss., 2013
- [SBZP14] SPIEGEL, W. ; BECKMANN, M. ; ZIEGLER, A. ; POHL, M.: Entwicklung einer praxisorientierten Methode zur Charakterisierung von Biomassebrennstoffen im Hinblick auf das Korrosionspotential in Feuerungsanlagen - Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt gefördert unter dem AZ: 27353-24 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt / CheMin GmbH and Technische Universität Dresden, Institut für Energietechnik, Lehrstuhl für Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung. 2014. – Forschungsbericht

- [SES76] SZEKELY, J. ; EVANS, J. W. ; SOHN, H. Y.: *Gas-solid reactions*. Academic Press, 1976
- [SHSL99] SHIH, S. ; HO, C. ; SONG, Y. ; LIN, J.: Kinetics of the Reaction of Ca(OH)_2 with CO_2 at Low Temperatures. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999), S. 1316–1322
- [STS+09] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Vieweg + Teubner, 2009
- [TPGB15] THIEL, C. ; POHL, M. ; GRAHL, S. ; BECKMANN, M.: Characterization of mineral matter particles in gasification and combustion processes. In: *Fuel* 152 (2015), S. 88–95
- [WJDJL92] WEINELL, C. E. ; JENSEN, P. I. ; DAM-JOHANSEN, K. ; LIVBJERG, H.: Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: Kinetics and sorption capacity. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31 (1992), Nr. 1, S. 164–171
- [YCL+03] YAN, R. ; CHIN, T. ; LIANG, D. L. ; LAURSEN, K. ; ONG, W. Y. ; YAO, K. ; TAY, J.H.: Kinetic Study of Hydrated Lime Reaction with HCl. In: *Environmental Science and Technology* 37 (2003), S. 2556–2562