

# Entwicklung, Aufbau und Betrieb einer Laboranlage zur schnellen Testung der Reaktivität von Alkali-Gettermaterialien mit einer Tracer-Methode

H.-P. Hennig, K. Richter, J. Rutkowsky, B. Eipel, GNF e. V., Berlin-Adlershof  
J. J. Albrecht, K. Vydra, Lurgi Umwelt GmbH, Frankfurt am Main

## 1. Einleitung

Die Alkali-Entfernung bis auf  $\leq 0,01 \text{ mg/Nm}^3$  aus heißen Rauchgasen bei Temperaturen  $>1300 \text{ }^\circ\text{C}$  ist eine hohe Anforderung und Voraussetzung für die Erzeugung eines turbinentauglichen Gases und damit für die technische Realisierung des Druckkohlenstaubfeuerungs(DKSF)-Prozesses [1 - 5].

Der Hauptteil der in der Kohle enthaltenen Alkalien, in Form von Salzen - Chloride, Sulfate - und (Alumo-)Silikaten, wird in die Asche überführt. Dieser Anteil hängt u. a. von der Aschezusammensetzung, von Zuschlagstoffen und entscheidend von der Verbrennungstemperatur ab. Mit steigender Verbrennungstemperatur geht auf Grund der zunehmenden Dampfdrücke ein steigender Anteil an Alkalisalzen in die Gasphase über. So liegen die Gleichgewichtsdampfdrücke von NaCl und KCl bei  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits bei  $> 10^{-1} \text{ bar}$ .

Im Zusammenhang mit dem DKSF-Prozeß wird im Rauchgas nach der Primärabscheidung eine Alkali-Konzentration von  $1 - 10 \text{ mg/Nm}^3$  diskutiert [4]. Die Absenkung der Alkali-Konzentrationen um 2 - 3 Größenordnungen kann nur durch chemische Reaktionen in einer dem Verbrennungsvorgang nachgeschalteten Verfahrensstufe erfolgen.

Der Entwicklung und Testung mechanisch und thermisch stabiler Gettermaterialien mit hoher Na- und K-Reaktivität kommt deshalb eine hohe Bedeutung zu. Rohstoffpreise und Herstellungskosten dürfen hierbei nicht außer Acht gelassen werden, da im technischen DKSF-Prozeß das Gettermaterial als Massenprodukt und Verbrauchsmaterial zum Einsatz kommt.

Mit der Entwicklung, dem Aufbau und dem Betrieb einer Labortestanlage (**LTA**) für den Einsatz von Gettermaterialien in Mengen bis  $50 \text{ g}$  soll ein Bindeglied zwischen theoretischen Rechnungen [6, 7] und Experimenten mit Gettermaterialien in Mengen  $< 100 \text{ mg}$ , z. B. in der Knudsen-Zelle [7 - 9] und in Thermowaagen [10, 11], auf der einen Seite und den zeitaufwendigen Betriebsfahrten in der Versuchsanlage in Dorsten [12] auf der anderen Seite geschaffen werden. Die Anlage soll eine - im Vergleich zu Meßfahrten in technischen Versuchsanlagen - schnelle Bewertung und damit Vorauswahl von Gettermaterialien bezüglich deren Alkali-Reaktivität gestatten.

Durch die Nutzung einer Tracermethode kann zwischen den im Gettermaterial bereits vorhandenen und durch die Umsetzungen in der LTA hinzugekommenen Alkalien unterschieden werden.

Da es sich bei der Alkali-Getterung um heterogene Reaktionen handelt, sind außer der chemischen Natur und der Phasenzusammensetzung der Gettermaterialien auch

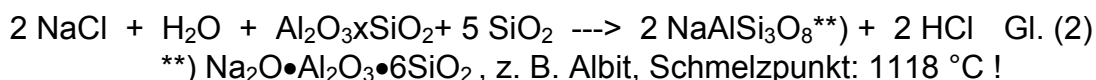
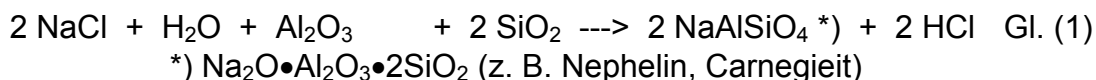
deren spezifische Oberfläche, Porosität, Sinterverhalten, Schrumpfung u. a. von Interesse.

Mit der zu entwickelnden Anlage werden im Rahmen des DKSF-Prozesses folgende Ziele verfolgt:

- Korrelation zwischen chemischer Zusammensetzung, Phasenbestand, Textur der Gettermaterialien und der Alkali-Reaktivität
- Vorschläge für Alkali-Gettermaterialien zum Einsatz in der Versuchsanlage in Dorsten sowie allgemein für den DKSF-Prozeß.

## 2. Gettermaterialien

In der Literatur werden unter Berücksichtigung der thermodynamischen Gleichgewichte als aussichtsreiche Gettermaterialien hauptsächlich alkaliarme  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Verbindungen unter Bildung von Na-Alumosilikaten genannt (K-Verbindungen analog), z. B. entsprechend den Reaktionsgleichungen:



Bei der Bildung der genannten Na-Alumosilikate und **vollständigem Umsatz** kann 1 t des entsprechenden Gettermaterials 100 bis 200 kg [entspr. Gl. (2) bzw. (1)] an Na binden. Bei einem Gehalt von 5 mg an Na/Nm<sup>3</sup> könnten damit - rein rechnerisch -  $2 \dots 4 \bullet 10^7$  Nm<sup>3</sup> Rauchgas gereinigt werden.

Beim Einsatz salzarmer Kohlen ist im Rauchgas eher mit den Hydroxiden als mit den Chloriden der Alkalien zu rechnen. Die als Reaktionsprodukte zu erwartenden Alkali-Alumosilikate sind die gleichen. Das gilt auch für anwesende Alkalisulfate im Rauchgas.

Entsprechend der Literatur wurde für die ersten Meßfahrten auch ein entsprechendes,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltendes Material gewählt. Als ein wenig aktives Gettermaterial kam Korund für Vergleichsmessungen zum Einsatz.

## 3. Experimentelles

Im Zusammenhang mit den FuE-Arbeiten zum DKSF-Prozeß (früherer Auftraggeber im Rahmen des DKSF-Projektes: Lurgi Umwelt GmbH) wurde eine Labortestanlage (LTA) in der GNF entwickelt, errichtet und betrieben. Die Entwicklung und der Bau der LTA erfolgten gemeinsam mit den Kooperationspartnern Prof. Lenze, Engler-Bunte-Institut, Bereich Feuerungstechnik der Universität Karlsruhe (TH) und Prof. Eickhoff [Kleinbrenner] sowie HTM Reetz GmbH, Berlin [Hochtemperaturrohrföfen mit Gettermaterial-Halterung]. Die Entwicklung und Herstellung der Gettermaterialien übernahm die Process Technology Development GmbH, Berlin-Adlershof. Zum empfindlichen Nachweis der Alkalien wurde in Kooperation mit der Institut für Umwelttechnologien GmbH, Berlin-Adlershof eine Tracer-Methode genutzt, die in Abschn. 3.2. erläutert wird.

### 3.1. Labortestanlage

Die bei geringem Überdruck arbeitende LTA besteht aus Kleinbrenner (Volumenstrom: 50 - 100 g Brennstoff/h), Hochtemperaturrohröfen (HTRO; elektrische Beheizung, zwei Heizzonen, max. Arbeitstemperatur: 1550 °C, Arbeitsrohr und Spezialhalterung für Gettermaterial aus Korund; Gettermaterial als Festbett, auch in 2 Schichten, Einsatzmenge: 20 - 50 g), Brennstoff- und Gaszuführungen sowie entsprechenden Steuer- und Kontrollgeräten (s. **Abb. 1 - 3**). Der Brenner ist oben am HTRO angeflanscht und brennt senkrecht nach unten in das Keramikrohr, in dem sich das Gettermaterial in einem Tiegelrohr befindet. Das Gas strömt durch das Festbett und nach Passieren des Ofens durch Kondensator und Wäscher.

Bei den bisher durchgeführten Meßfahrten wurde im Brenner eine Alkohol-Wasser (10 %)-Alkalisalz-Lösung verbrannt, um ein Alkalisalz enthaltendes, simuliertes Rauchgas von 1 Nm<sup>3</sup>/h zu erzeugen (4 m/s bei der Arbeitstemperatur von 1400 °C). Die Alkalisalz-Konzentrationen entsprachen bei den gewählten Betriebsbedingungen rund 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Die Meßfahrtdauern betragen 5 - 10 h.

### 3.2. Tracer-Methode

Die Alkalisalze werden vor dem Einsatz in der LTA in einer Neutronenquelle aktiviert. Energiebanden, Empfindlichkeiten und Halbwertszeiten der erzeugten Na- und K-Isotope ( $\gamma$ -Strahler) sind zu deren simultanen Erfassung gut geeignet. Durch entsprechende Ausgangsmaterialien bzw. gezielte Voranreicherung der Gettermaterialien mit Alkalien läßt sich das Langzeitverhalten untersuchen.

Zur Nutzung der Tracer-Methode wird eine wäßrige NaCl-KCl-Lösung (mit bekannter Konzentration) in einer Cf-252-Neutronenquelle 50 - 100 h bestrahlt. Hierbei werden in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis stabile Na- und K-Isotope teilweise in instabile  $\gamma$ -Strahler umgewandelt:

Na-23 (A: 100 %) ---> Na-24 ( $\gamma$ -Strahler, E: 1368,5 keV,  $\tau_{1/2}$  : 15,0 h, P: 100 %)  
 K-41 (A: 6,73 %) ---> K-42 ( $\gamma$ -Strahler, E: 1524,6 keV,  $\tau_{1/2}$  : 12,4 h, P: 18,3 %)

---

A - Isotopenanteil im Salz, E - Energiemax.,  $\tau_{1/2}$  - Halbwertszeit, P - Emissionswahrscheinlichkeit

Die aktive Salzlösung wird mit 90-%igem Alkohol vermischt und im Brenner verbrannt. Der Verbleib der Aktivitäten auf dem Gettermaterial und an anderen Stellen der LTA wird nach dem Ende der Meßfahrt ex situ in einer  $\gamma$ -Spektrometrieanlage gemessen. Die Aktivität ist ein Maß für die jeweilige Menge an Na und K und läßt sich damit zur Einschätzung der Reaktivität der Gettermaterialien verwenden.

Die relativ kurzen  $\tau_{1/2}$ -Werte der erzeugten Na- und K-Isotope erfordern einerseits ein zügiges Arbeiten. Andererseits entsteht dadurch kein radioaktiver Abfall. Im Gettermaterial von vornherein enthaltenes Na-23 und K-41 stören den spezifischen Nachweis des chemischen Umsatzes in der LTA nicht.

### 3.3. Gettermaterial und Charakterisierungsmethoden

An Gettermaterialien (GM) kamen bisher in ersten orientierenden Versuchen in der LTA zum Einsatz:

- alkaliarmer Ton mit SiO<sub>2</sub>-Zusatz in Form von Strangpreßlingen als reaktives GM 85 Ma.-% Brandiser Ton (mit einer Zusammensetzung in Ma.-% an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 44, SiO<sub>2</sub>: 53, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2, Na<sub>2</sub>O: 0, 21, K<sub>2</sub>O: 1,88) und 15 Ma.-% SiO<sub>2</sub>; Mol-Verhältnis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu SiO<sub>2</sub> wie 1 : 2,7; **GM 1**
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tropfkugeln (TK) als relativ inaktives Material.

Das Gettermaterial wurde vor und nach den thermischen Vorbehandlungen (bei 1400 °C) bez. der Phasenzusammensetzung (mittels Röntgendiffraktometrie) und Sekundärstruktur charakterisiert. An den Ton-Strangpreßlingen erfolgten u. a. rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen in Verbindung mit ortsauflösenden Elementanalysen (EDX) und Porositätsmessungen (Quecksilber-Hochdruckporosimetrie in Verbindung mit einer Makroporeneinheit, erfaßte Porenradien 1,8 - 5·10<sup>4</sup> nm).

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Charakterisierung der Gettermaterialien

Durch die thermische Vorbehandlung bei 1400 °C gehen die spez. Oberflächen (O: >10 → ≤1 m<sup>2</sup>/g) und die Porosität (Porenvolumen v<sub>p</sub>: 0,3 → 0,2 cm<sup>3</sup>/g) der Ton-Strangpreßlinge infolge charakteristischer Veränderungen der Porenradienverteilungen stark zurück. Ein Zusammensintern der Formkörper miteinander tritt nicht ein. Die REM-Untersuchungen an den getemperten Formkörpern bestätigen die noch vorhandene Porosität (s. **Abb. 4**).

Auch die als Vergleich verwendeten Tropfkugeln (TK) schrumpfen durch die thermische Vorbehandlung, ohne daß ein Zusammensintern oder ein Verlust der Kugelform eintritt (O: 230 → 7 m<sup>2</sup>/g, v<sub>p</sub>: 0,71 → 0,63 cm<sup>3</sup>/g).

Die Ton-Strangpreßlingen weisen außer den Hauptelementen Si und Al und geringen Mengen an K und Na (K > Na) auch geringe Mengen an Fe, Mg, Ca und Ti auf (EDX-Spektren).

Durch die Temperung kommt es an den Ton-Strangpreßlingen zur Mullit-Bildung (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub> = Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), wobei besonders (?) der restliche, nicht gebundene Teil an SiO<sub>2</sub> für den chemischen Umsatz mit den Alkalien zur Verfügung steht. Bei zu hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalten im Gettermaterial besteht die Möglichkeit der Bildung von leicht schmelzenden, SiO<sub>2</sub>-reichen Na-/K-Phasen (teilweise ohne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Weitere Ergebnisse zur Charakterisierung der Gettermaterialien sind späteren Ausführungen vorbehalten.

### 4.2. Ergebnisse der Meßfahrten

Das Schema für die Erzeugung der aktiven Alkalisalz-Lösung und den Verbleib der Na- und K-Aktivität am Gettermaterial und an anderen Stellen im HTRO in Verbindung mit den erzielten Ergebnissen einer Meßfahrt mit zwei Gettermaterial-Schichten zeigt beispielhaft **Abb. 5** (AD und AE können nur halbquantitativ erfaßt werden).

Bei dem dargestellten Beispiel wurde das Gettermaterial GM1 (s. o.) verwendet. Die Hauptmenge der mit dem Rauchgas eingebrachten Alkalien reagiert mit dem Getter-

material in der oberen Schicht. Entsprechend hoch sind hier die Na- und K-Aktivitäten (A). In der unteren Schicht liegen die A-Werte vom Na und vom K mindestens zwei Größenordnungen niedriger als in der oberen Schicht.

Die im Kondensat (Wasser als Verbrennungsprodukt) und im Wasser vom Gaswäscher eventuell vorhandenen Aktivitäten liegen unter den jeweiligen Nachweisgrenzen von Na und K. Geringe A-Mengen werden an Teilen vor und nach dem Festbett im HTRO gefunden. Die Wiederfindungsrate der eingebrachten Aktivitäten beträgt im dargestellten Beispiel 88 % für Na und 89 % für K.

Die Ergebnisse zeigen, daß die eingesetzte GM 1-Charge eine hohe Reaktivität gegenüber den Alkalien aufweist.

Beim Einsatz der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tropfkugeln als relativ inertes Gettermaterial ist erwartungsgemäß die Na- und K-Aktivität nach der Meßfahrt an den Tropfkugeln sehr niedrig (Na 4 %; K-Werte unter der Nachweisgrenze; bisher erst eine Meßfahrt durchgeführt).

Generell muß bei den Experimenten in der LTA berücksichtigt werden, daß es in erster Linie nicht auf einen quantitativen Umsatz ankommt, sondern - unter vergleichbaren Bedingungen - auf die Beurteilung der Reaktivität von Gettermaterialien gegenüber Alkalien. Der Umsatz in der LTA wird durch viele Faktoren bestimmt, wie Höhe der GM-Schicht, Gasströmungsgeschwindigkeit, Temperatur u. a. Von Interesse sind hierbei außer der chemischen Natur und der Struktur vor allem auch das Verhalten des GM bei den hohen Temperaturen.

## 5. Schlußfolgerungen

Die zur Verfügung stehende Labortestanlage hat sich zur schnellen Testung der Reaktivität von Materialien gegenüber Alkalien bei hohen Temperaturen gut bewährt. Es ist gelungen, in Verbindung mit der Tracer-Methode den Umsatz bei Meßfahrtdauern  $\leq 10$  h für Na und K zu bestimmen.

Wie röntgenographisch nachgewiesen wurde, kommt es bei den Temperaturen von  $1400^\circ\text{C}$  zur Bildung von Mullit. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, ob Mullit sich auch noch zur Getterung von Alkalien eignet oder ob immer ein Überschuß an chemisch nicht gebundenem  $\text{SiO}_2$  im Gettermaterial verbleiben muß. Hierbei ist, wie bereits oben erwähnt, die Bildung von niederschmelzenden Alkalisilikaten möglich.

Insgesamt kamen bei den bisher durchgeführten Meßfahrten

- Ton-Strangpreßlinge mit  $\text{SiO}_2$ -Zusatz als reaktive Formkörper und
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tropfkugeln als wenig reaktive Formkörper zum Einsatz.

Ziel weiterer Arbeiten sollte es sein, bez. der Zusammensetzung und der Morphologie auch andere Materialien herzustellen und zu testen.

Die entwickelte LTA ist gut geeignet zur:

- Entwicklung und Testung von Gettermaterialien entsprechend den oben genann-

ten Anforderungen,

- Testung von Materialien, die zum Einsatz in der Dorstener Versuchsanlage vorgesehen sind oder dort anfallen (Korundkugeln, Aschen),
- Testung anderer Materialien,
- Lösung weiterer Aufgaben unter Temperaturbelastung im definierten Gasstrom.

Nach der Entwicklung und Charakterisierung von Gettermaterialien, der Entwicklungs- und Aufbauphase der LTA und der erfolgreichen Nutzung der Tracer-Methode ist die GNF an einer längerfristigen Fortsetzung der Arbeiten interessiert.

An der Finanzierung der Arbeiten und der Entwicklung der Labortestanlage waren die oben genannten Firmen und Kooperationspartner beteiligt. Im Rahmen der Charakterisierung der Gettermaterialien wurden die REM/EDX-Untersuchungen von Herrn Dr. E. Schierhorn und die Porositätsmessungen von Herrn Dr. Klobes, beide Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin sowie die röntgenographischen Phasenanalysen von Frau Dr. U. Letzig, GNF e. V. durchgeführt.

#### Literatur

- [1] Gwosdek, R.: Minderung des Alkaligehaltes von Rauchgasen bei Temperaturen über 1000 °C Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 15: Umwelt, Nr. 131, Düsseldorf: VDI-Verlag 1994
- [2] Hannes, K.: Entwicklungslinien der Energie- und Kraftwerkstechnik VDI-Berichte Nr. 1280 (1996), S. 451 - 471
- [3] STEAG AG, K. Hannes (Hrsg.): Entwicklung eines kohlegefeuerten Gas- und Dampfturbinenprozesses mit Flüssigascheabscheidung Erstes Statusseminar "Druckflamm", 17.11.1998, Essen, Tagungsband: Vorträge und Poster
- [4] Hannes, K.: s. [3], S. 185
- [5] Hannes, K., STEAG AG, Essen (Redak.): Entwicklung eines kohlegefeuerten Gas- und Dampfturbinenprozesses mit Flüssigascheabscheidung Zweites Statusseminar "Druckflamm", 02.11.2000, Aachen, Kurzfassungen der Vorträge und Poster
- [6] Pintsch, S., Gudenau, H. W.: Alkalienheißgasreinigung beim GUD-Prozeß, Teil 2: Thermodynamische Berechnungen VGB Kraftwerkstechnik **71** (1991), 222
- [7] Witthohn, A., L. Oeltjen, K. Hilpert: Massenspektrometrische Untersuchungen und thermochemische Modellrechnungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Kohleumwandlung Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3366, Jülich 1997
- [8] Witthohn, A., L. Oeltjen, K. Hilpert, L. Singheiser: Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Kohleverbrennung; s. [3], S. 75
- [9] Willenborg, W., P. Biedenkopf, C. Fricke, K. Hilpert, L. Singheiser: Emission von Alkalien aus Kohleschlacken und Möglichkeiten zur Einbindung; s. [5], S. 7
- [10] Lee, S. H. D., K. M. Myles: Measurement of alkali vapor in PFBC flue gas and its control by a fixed granular bed of activated bauxite I Chem E Symposium Series No 99 (1986), 149
- [11] Steffin, C. R., W. Wanzl, K. H. van Heek: Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Druckverbrennung von Kohlen; s. [3], S. 84
- [12] Förster, M.: Ergebnisse und Aufgabenstellungen aus dem Versuchsbetrieb Dorsten; s. [3], S. 4 u. [5], S. 1

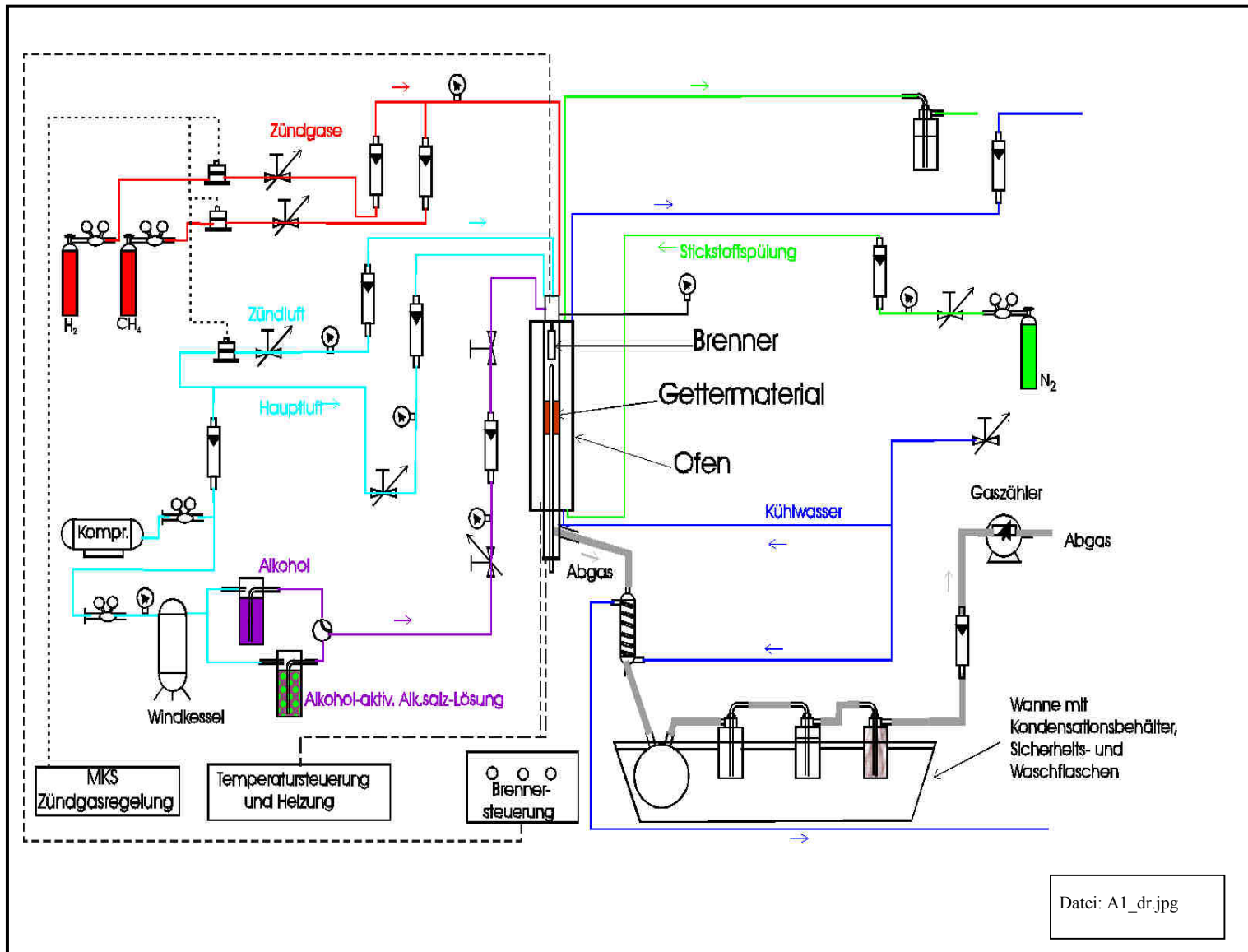


Abb. 1: Schematische Darstellung der Labortestanlage zur Untersuchung der Reaktivität von Materialien gegenüber Alkalien

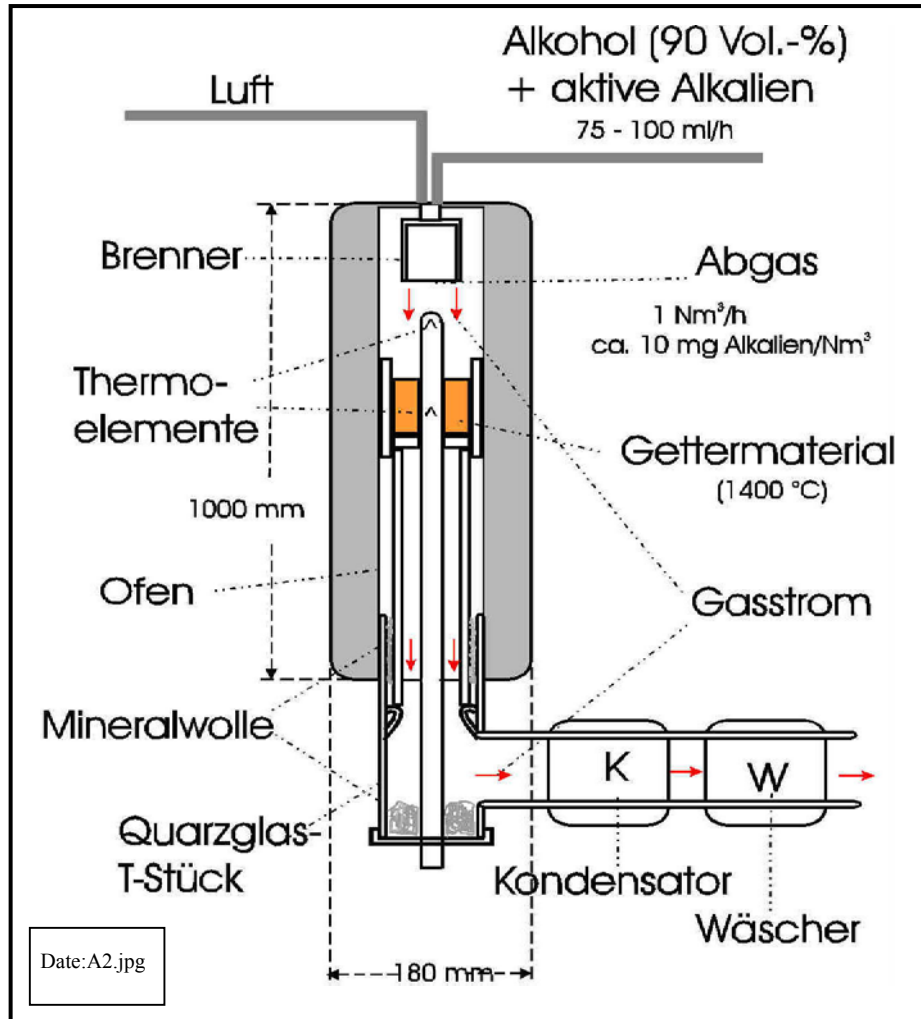


Abb. 2: Prinzip der Labortestanlage

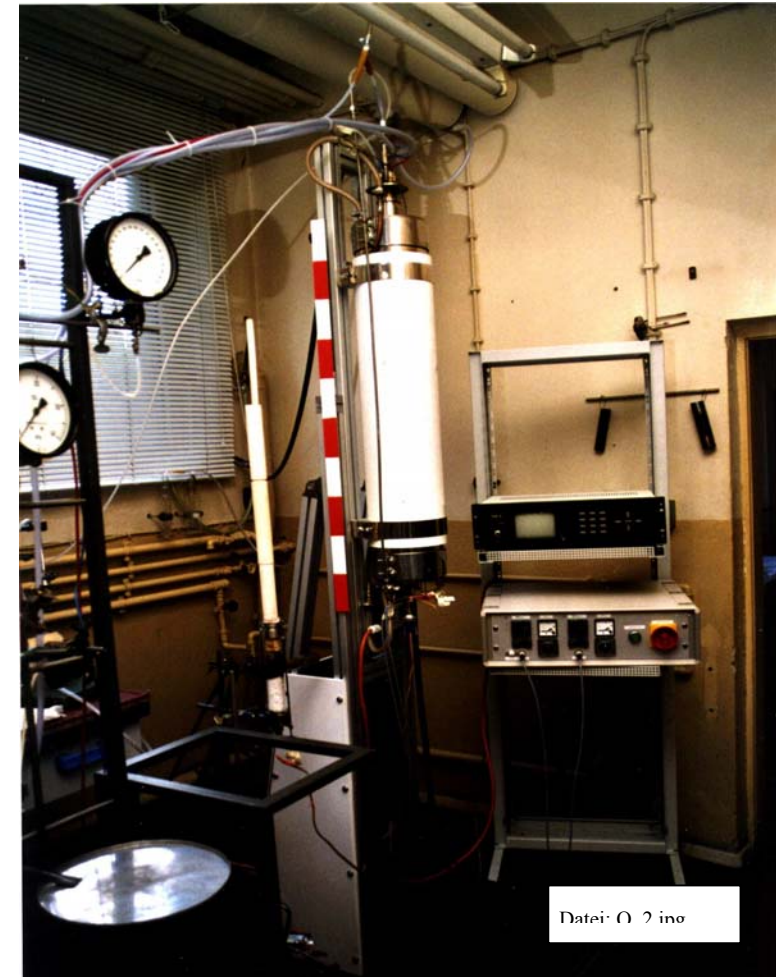


Abb. 3: Ofen und Steuergeräte der Labortestanlage und ausgebautes Korundziegelrohr für das Gettermaterial (rot-weiße Meßplatte 1 m)

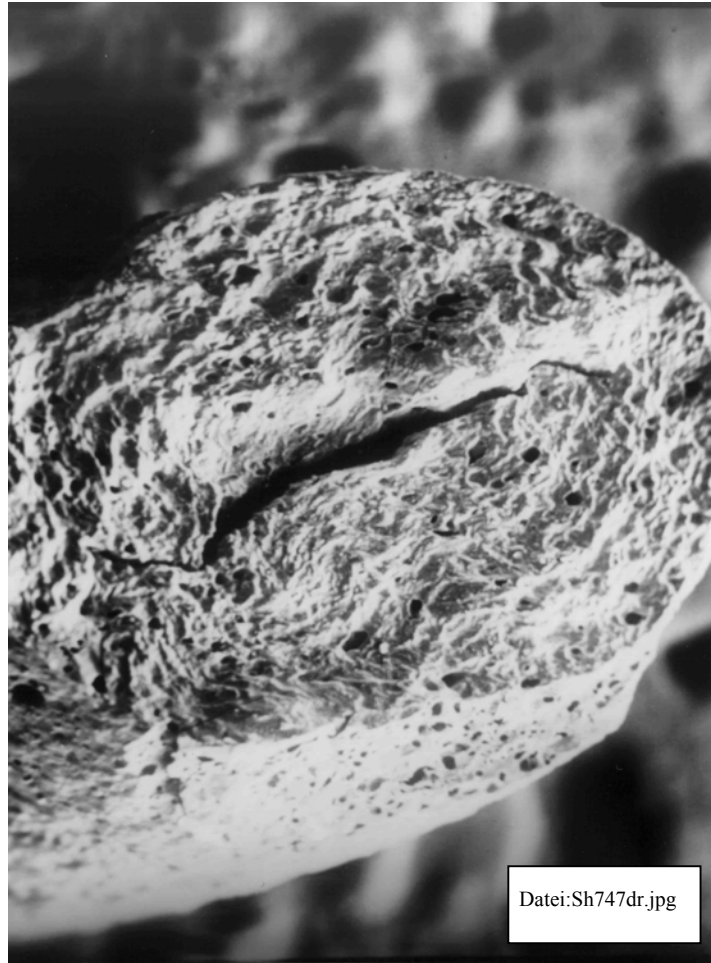


Abb. 4: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Tonstrang-Preßlings mit SiO<sub>2</sub>-Zusatz

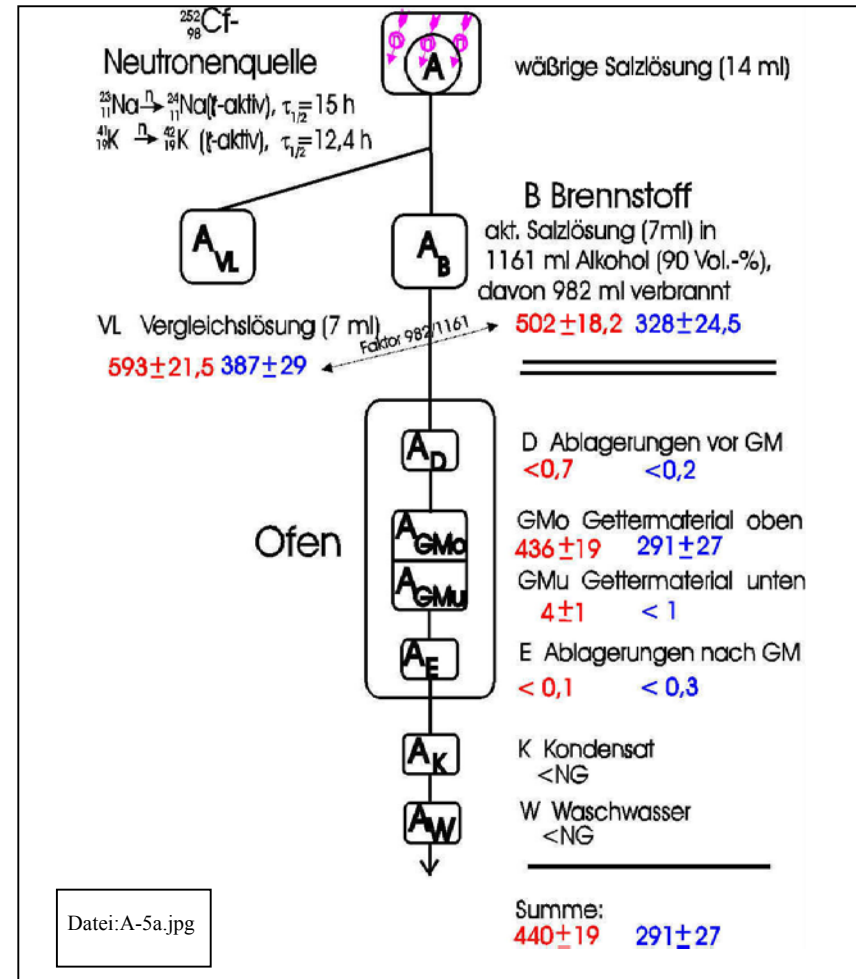


Abb. 5: Verteilung der Na- u. K-Aktivitäten A (in Bq) nach einer Meßfahrt  
GM – Gettermaterial,  $\tau_{1/2}$  - Halbwertszeit