

Untersuchungen zur Alkalisorption mit Unterstützung elektrischer Felder bei extremen Temperaturen oberhalb von 1300 K

K. Hübner, J. Miao, K. Görner, Essen

1. Einleitung

Der Wirkungsgrad der Erzeugung elektrischen Stroms in fossil befeuerten Kraftwerken kann durch den Einsatz kombinierter Gas- und Dampfturbinenprozesse erhöht werden. Dabei wird der Energieinhalt des Arbeitsgases zunächst in Gasturbinen bei höherer Temperatur genutzt, bevor sich ein konventioneller Dampfturbinenprozess anschließt [1]. Gasturbinen stellen hohe Anforderungen an die Reinheit der Arbeitsgase. Um den Energieinhalt von Kohleumwandlungsgasen in Gasturbinen nutzen zu können, ist eine weitgehende Freiheit von partikelförmigen Komponenten und von korrosiven Gasbestandteilen erforderlich. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Niederschlagung von Alkalien, deren Gehalte im Rauchgas auf Werte von weniger als 1 ppm zu beschränken sind. Da dampfförmige Alkalien bei hohen Temperaturen weitgehend ionisiert vorliegen, ist es naheliegend, zu untersuchen, ob und in welchem Umfang elektrostatische Effekte die Hochtemperaturabscheidung von Alkalien begünstigen können.

Am Lehrstuhl für Umweltverfahrenstechnik und Anlagentechnik der Universität Duisburg-Essen, LUAT, wurden und werden hierzu umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, über die im Folgenden berichtet werden soll [2, 3].

2. Versuchsbedingungen

Entsprechend der Entwicklung von Gasturbinen für hohe Eintrittstemperaturen oberhalb 1200 °C (ISO) wurde in die Untersuchungen die Abscheidung von Alkalien bei bis zu über 1700 K einbezogen. Die Versuche wurden in unterschiedlichen Technikumsanlagen bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Alkaliabscheidung erfolgte entweder aus atmosphärischer Luft oder aus Argongas. Die Argon-Atmosphäre gestattete die Verwendung von Graphit als Werkstoff für die Versuchseinrichtungen. Im Falle der sauerstoffhaltigen Atmosphäre wurden vor allem Aluminiumoxid und Siliciumcarbid eingesetzt. Für elektrische Zuleitungen bewährte sich Molybdänsilicid. Die Experimente wurden sowohl im ruhenden als auch im strömenden Gas durchgeführt. Es kamen unterschiedliche Elektroden- und Getteranordnungen zum Einsatz. Die Elektroden waren dabei unter anderem als Rechteckplatten oder als

Hohl- oder Vollzylinder ausgeführt. Die Gettermaterialien erfüllten entweder den gesamten Raum zwischen den Elektroden (raumfüllende Anordnung) oder bedeckten nur in einer vergleichsweise dünnen Schicht die Elektrodenoberflächen (elektrodenbedeckende Anordnung).

Bild 1 zeigt beispielhaft das Schema einer Versuchsanordnung mit ruhendem Gas, bei der Elektroden aus Siliciumcarbid eingesetzt wurden. Als oberflächenbedeckende Gettermaterialien dienten in diesem Fall Gewebe auf Aluminiumborosilikat-Basis.

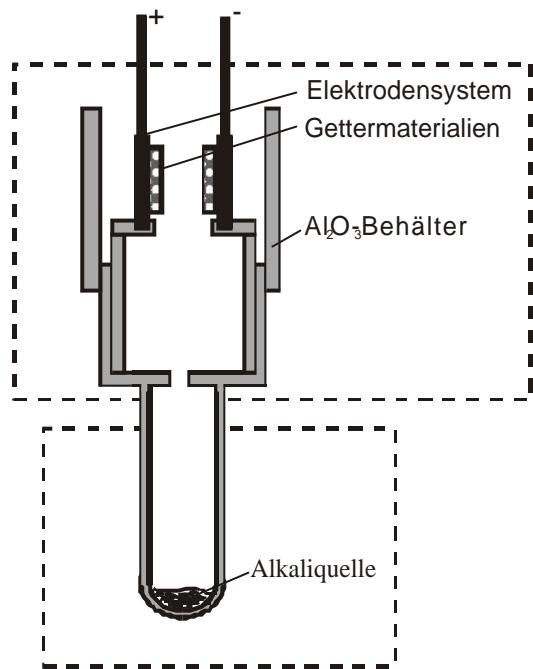


Bild 1: Schema einer Versuchsanordnung zur Alkaliabscheidung im elektrischen Feld

Wie dem Bild zu entnehmen ist, befand sich unterhalb des auf konstanter Temperatur gehaltenen Reaktionsbehälters eine gleichfalls temperierte Alkaliquelle, die mit einem geschmolzenem Alkalosalz beschickt wurde und mit ihrem Dampfdruck für eine weitgehend konstante Alkalikonzentration in der Gasphase sorgte.

Die abgeschiedene Alkalimenge konnte entweder gravimetrisch an den Abscheideelektroden oder durch Teilstromentnahme mit anschließender Absorption elektropotentiometrisch in Roh- und Reingas bestimmt werden. Die chemische Zusammensetzung der an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe wurde über Röntgenfluoreszenz mit einer Mikrosonde kontrolliert. Bei den Experimenten, die zur Ermittlung eines Einzelabscheidegrades im Allgemeinen

über einen Zeitraum von mehr als 10 h bis zu einigen Tagen durchzuführen waren, wurden, außer den bereits genannten, vor allem die in **Tabelle 1** zusammengestellten Versuchsparameter variiert.

Tabelle 1: Wichtige Versuchsparameter

Gettermaterialien	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Vliese u. Schaumkeramik, mit u. ohne Beschichtung; Aluminiumborosilikat-Gewebe
Alkalirohgaskonzentration	100 bis 1000 ppmv
Gastemperatur	1100 bis 1500 °C
Elektrische Feldstärke	0 bis 15.000 V/m
Angelegte Gleichspannung	0 bis 400 V
Verweilzeit (bei strömendem Gas)	0,2 bis 1 s

Die in der Tabelle angegebenen Abscheidemedien wurden im Rahmen umfangreicher Voruntersuchungen für die Alkaliabscheidung durch spezielle Oberflächenbehandlungen optimiert. Dabei war nicht allein die Abscheideeffektivität der Materialien, sondern auch deren mechanische Beständigkeit bei hohen Temperaturen von großer Bedeutung. Die im Vergleich zum Anwendungsfall verhältnismäßig großen Alkalirohgaskonzentrationen wurden bewusst gewählt, um eine hinreichende Messgenauigkeit zu gewährleisten.

3. Ergebnisse zur Alkaliabscheidung

Bild 2 zeigt zunächst welche relativen Massenänderungen sich für Gettermaterialien aus Aluminiumborosilikat-Gewebe bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung in Abhängigkeit von der angewandten elektrischen Feldstärke ergeben. Dabei ist die auf die Gewebemasse bezogene Zunahme des Alkaligehaltes in % nach einem Zeitraum von jeweils 21 h unter sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes und für Feldstärken zwischen 1,6 und 10 kV/m in einem Balkendiagramm jeweils für Anode und Kathode dargestellt. Die Gastemperatur beträgt 1300 °C bei einer Alkalikonzentration von 600 ppmv. Man erkennt zunächst, dass die an der Kathode abgeschiedene Alkalimenge nach Anlegen der Spannung wächst und im Allgemeinen mit steigender Feldstärke weiter zunimmt. Der umgekehrte Trend ist für die Kathode zu beobachten. Hier sinkt die abgeschiedene Alkalimenge mit wachsender Feldstärke. Die stärkste Änderung der Abscheidewirksamkeit wird dabei für das erste Zuschalten des elektrischen Feldes mit einer Feldstärke von 1,5 kV/m beobachtet.

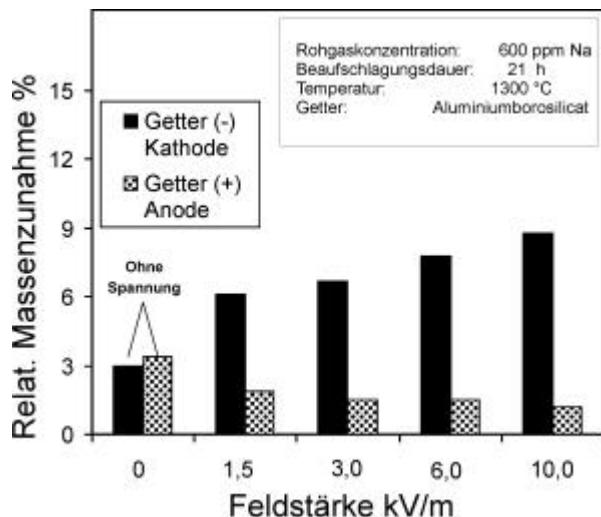


Bild 2: Alkaliaufnahme in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke

Eine weitere Erhöhung der Feldstärke bewirkt im dargestellten Bereich eine Zunahme der abgeschiedenen Alkalimengen am Gettermaterial der Kathode und eine Abnahme an dem der Anode, wobei letzgenannte allerdings im Vergleich zur ersten Änderung merklich geringer ausfällt. Bei noch höheren – hier nicht dargestellten – Feldstärken von bis zu 15 kV/m wurde eine weitere Aufsättigung und teilweise sogar eine Abnahme der abgeschiedenen Alkalimenge an der Kathode beobachtet.

Bild 3 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen elektrischem Feld und Abscheidegrad. Hier wurden unter vergleichbaren Bedingungen abgeschiedene Alkalimengen in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke wiedergegeben. Den als gefüllten Quadranten eingezeichneten Messwerten ist eine berechnete Sorptionskurve (unterbrochener Kurvenzug) gegenüber gestellt, bei der davon ausgegangen wurde, dass der experimentell ermittelte Stromfluss der Ionen zwischen den Elektroden für die Abscheidung verantwortlich ist. Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Abscheidewerten, wobei letztere im Allgemeinen geringfügig unterhalb der im Versuch gefundenen liegen. Das ist möglicherweise auf eine gewisse Beteiligung nichtelektrischer Effekte an der Abscheidung zurückzuführen, die zum Teil auch durch Überlagerung mit elektrischen Wirkungen verstärkt werden können.

Bei der Hochtemperaturalkaliabscheidung an Materialien auf der Basis von Aluminiumsilicaten handelt es sich um eine heterogene Gas-/Feststoffreaktion, bei der in den beteiligten Phasen eine Reihe unterschiedlicher Transport-, Adsorptions- und Reaktionsmechanismen abläuft, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

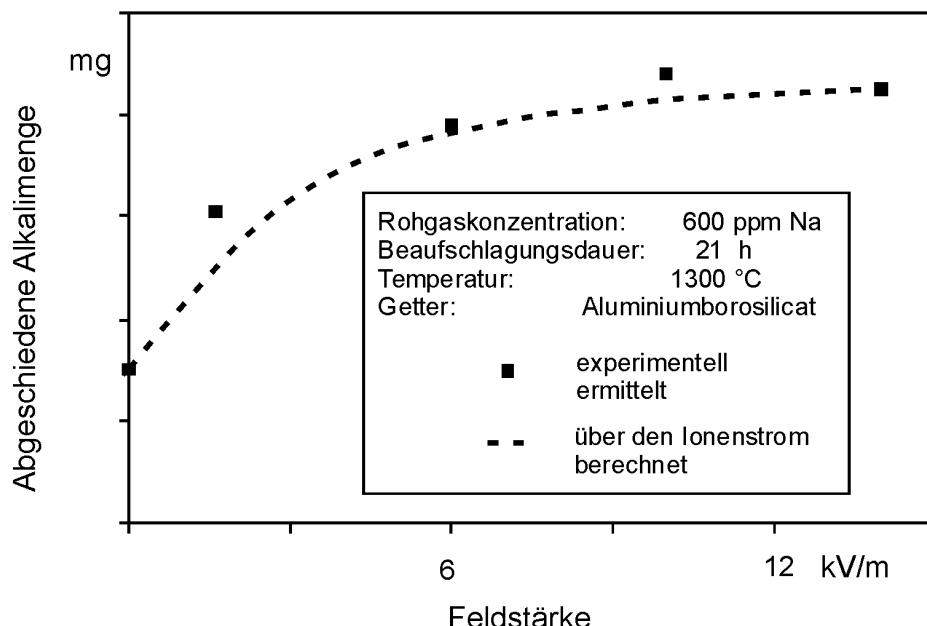


Bild 3: Experimentelle und berechnete Ergebnisse zur Alkaliabscheidung

Es hat sich aber gezeigt [3], dass der Gesamtablauf sowohl bei An- als auch bei Abwesenheit elektrischer Felder bei allen hier untersuchten Systemen gut durch eine Reaktion pseudo-erster Ordnung beschrieben werden kann, wobei man den Reaktor als ideales Strömungsrohr betrachtet. Der Alkaliabscheidegrad η ergibt sich damit als exponentielle Funktion der Verweilzeit τ :

$$\eta = \frac{c_{\text{roh}} - c_{\text{rein}}}{c_{\text{roh}}} = 1 - e^{-\beta \cdot \tau} \quad (1)$$

In Gleichung (1) bedeuten:

- β $[s^{-1}]$ eine formale Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion erster Ordnung,
- c_{roh} $[ppmw]$ die Rohgaskonzentration und
- c_{rein} $[ppmw]$ die Reingaskonzentration.

Die Konstante β schließt dabei die Größe der Reaktionsgrenzfläche mit ein. Die Reaktion pseudo-erster Ordnung ist, wie alle Reaktionen erster Ordnung, unabhängig von der Anfangskonzentration c_{roh} am Eintritt des Reaktors. **Bild 4** zeigt beispielhaft für Temperaturen von 1100 und 1200 °C Abscheidegrade als Funktion der Verweilzeit, wie sie mit einer raumfüllenden Getteranordnung und mit einem zylindrischen Elektrodensystem erhalten wurden. Man erkennt eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und berechneten Kurven.

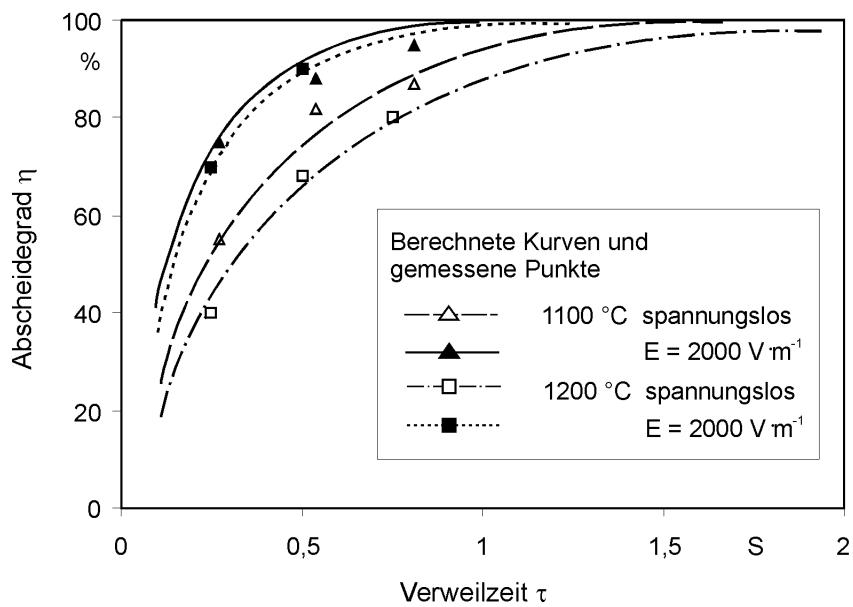


Bild 4: Alkaliabscheidegrad in Abhängigkeit von der Verweilzeit

4. Schlussfolgerungen

Durch Anwendung elektrischer Felder lässt sich die Wirksamkeit der Hochtemperaturabscheidung von Alkalien wesentlich verbessern. Der dafür erforderliche elektrische Energiebedarf ist in der Regel gering und macht insbesondere bei raumfüllenden Getteranordnungen nur einen Bruchteil des gasseitigen Druckverlustes über der Getterschicht aus. Für die untersuchten Gettersysteme lässt sich der Energiebedarf aufgrund der bekannten Stoffdaten und anhand der experimentell ermittelten Abscheidegrade ohne größeren Aufwand vorausberechnen. Der Gesamtenergiebedarf für die Alkaliabscheidung kann dabei, abhängig vom erforderlichen Abscheidegrad, in der Größenordnung von etwa 0,1 % der installierten Kraftwerksleistung gehalten werden.

5. Literatur

- [1] R. Mühlhaus: „Energetische Bewertung braunkohlegefeuerter Gas- und Dampfturbinenprozesse“, „VDI Fortschritt-Bericht Reihe 6 Nr.496 (2003), Dissertation Univ. Essen 2002
- [2] K. Hübner und K. Görner: „Untersuchungen zur Hochtemperaturabscheidung von Alkalikomponenten in elektrischen Feldern“, Erstes Statusseminar Druckflamm, Essen, Nov. 1998
- [3] J. Miao: „Einsatz elektrischer Felder zur Hochtemperaturabscheidung dampfförmiger Alkalien aus Kohleumwandlungsgasen“, VDI Fortschritt-Bericht Reihe 3 Nr.780 (2003), Dissertation Univ. Essen 2003