



Sommer-Verfahrenstechnik GmbH
Zillestr. 14a
07318 Saalfeld



Hermsdorfer Institut für
Technische Keramik e.V.
Michael-Faraday-Str. 1
07629 Hermsdorf/Thür.



Betriebsforschungsinstitut
VDEh-Institut für Angewandte Forschung GmbH

Betriebsforschungsinstitut, VDEh-Institut
für Angewandte Forschung GmbH
Sohnstr. 65
40237 Düsseldorf

Entwicklung eines skalierbaren Hochtemperaturmembranmoduls für die Sauerstoffanreicherung von Verbrennungsluft brennstoffbeheizter Wärmeöfen/Industrieöfen

Abschlussbericht

31.12.2009

AZ 25061, Ref. 31

Dipl. Ing. (TU) Elmar Sommer
(Projektleiter)

.....



1 Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az: **25061** Referat: **31** Fördersumme: **347.425 €**

Antragstitel **“Entwicklung eines skalierbaren Hochtemperaturmembranmoduls für die Sauerstoffanreicherung von Verbrennungsluft brennstoffbeheizter Wärmeöfen/Industrieöfen“**

Stichworte Energie, Verfahren, Thermische Verfahren, Membran-Separation

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
30 Monate	01.01.2007	30.09.2009	2
Zwischenberichte	31.12.2007; 30.10.2008		
Abschlussbericht	Januar 2010		

Bewilligungsempfänger

Sommer-Verfahrenstechnik GmbH
Zillestraße 14 A
07318 Saalfeld

Tel 03671-358150
Fax 03671-358159
Projektleitung:
Dipl. Ing (TU) E. Sommer

Bearbeiter:
Dipl. Ing. oec. W. Reuner

Kooperationspartner

Hermisdorfer Institut für Technische Keramik e.V.
Michael-Faraday-Straße 1, 07629 Hermisdorf
(Ansprechpartner: Dr. rer. nat. I. Voigt, Tel.: 036601-62618)

Betriebsforschungsinstitut, VDEH Institut für Angewandte Forschung GmbH
Sohnstraße 65, 40237 Düsseldorf
(Ansprechpartner: Dr. Ing. W. Adler, Tel.: 0221-6707-309)

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Die **Zielsetzung** besteht in der Entwicklung eines skalierbaren Hochtemperaturmembranmoduls zur Sauerstoffanreicherung von Verbrennungsluft. Das Modul basiert auf einer Reaktorbaugruppe, die im DBU-Projekt 21036-31 entstand. Das Hochtemperaturmembranmodul wird mit einer Membranfläche von 1 m² als modular verwendbare Baueinheit für den Aufbau größerer Anlagen zur Sauerstoffseparation bzw. Sauerstoffanreicherung konzipiert. Durch das Modulkonzept soll das Verfahrensprinzip für unterschiedliche Anlagen der thermischen Prozesstechnik prinzipiell verfügbar gemacht werden.

Anlass des Vorhabens sind die bekannten verfahrenstechnischen, wirtschaftlichen und umweltrelevanten Vorteile einer Verbrennung mit Sauerstoff angereicherter Verbrennungsluft. Die Sauerstoff-Separation über sauerstoff-permeable Hochtemperaturmembranen würde die Gewinnung von Wärmeenergie aus fossilen Brennstoffen aufgrund der ökonomischen Vorteile dieses innovativen Verfahrens wesentlich effizienter und damit auch umweltfreundlicher machen. Kommerzielle Baugruppen stehen aufgrund vielfältiger offener Fragen zu den Materialkennwerten und den Prozessdaten bislang nicht zur Verfügung. Die Verwendung von konventionell erzeugtem Sauerstoff würde die ökonomischen Vorteile weitgehend zunichte machen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

1.1 Arbeitsschritte

angewandte Methoden

1. Membranentwicklung:

Entwicklung keramischer Membrankomponenten für die Sauerstoff-Separation (HITK)

Basierend auf ausgewählten gemischt leitenden Membranmaterialien wird die keramische Technologie zur Erzeugung der Membrankomponenten optimiert. Dazu gehören insbesondere die Erhöhung des O₂-Durchsatzes und die Minimierung der Leckströme durch optimierte Beschichtungs- und Sinterprozesse und Gefüge-Variationen.

2. Membranerprobung im Labor:

Im Testlabor werden die Membrankomponenten hinsichtlich ihrer prozessrelevanten Eigenschaften umfassend charakterisiert. (SVT GmbH)

Der Einfluss der Einsatzbedingungen auf den O₂-Durchsatz der Membrankomponenten wird unter anwendungsnahen Bedingungen charakterisiert. Insbesondere werden Sweepgasart, Druckdifferenz, Temperatur und Gasdurchsätze variiert und Langzeittests zur Einschätzung der Membranstabilität durchgeführt.

3. Membranerprobung an einer Feuerungsanlage:

Das Membranmodul wird mit geeigneten Membrankomponenten bestückt und in einer industriellen Feuerungsanlage getestet. (SVT GmbH & BFI)

Es wird ein kommerzieller Brennertyp ausgewählt und an das HT-Reaktormodul gekoppelt. Anschließend werden die betriebstechnischen Parameter bestimmt und die Einwirkung realer Abgase (Stark- und Schwachgase aus Hüttenwerk, Rauchgasstäube) untersucht.

4. Design des skalierbaren HT-Moduls:

Das HT-Reaktormodul wird unter verfahrens- und strömungstechnischen Gesichtspunkten konzipiert. (SVT GmbH & HITK)

Zur optimalen Gestaltung der einzelnen Membranelemente und des HT-Reaktormoduls werden FEM-Rechnungen des Materialverhaltens und CFD-Simulationen der Stoffströme durchgeführt. Dafür werden die materialspezifischen Kennwerte bestimmt (O₂-Flüsse, thermische/chemische Dehnungen, mechanische Spannungen) und in die Simulationen einbezogen.

5. Skalierbare Membrangeometrie:

Es wird eine up-scale-fähige Membrangeometrie entwickelt, als Basis für eine Maßstabsvergrößerung. (HITK)

Es wird eine Membrangeometrie entwickelt, die eine möglichst einfache Maßstabsvergrößerung der keramischen Komponenten und des HT-Reaktormoduls möglich machen soll. Vorzugsweise sind Mehrkanalplatten oder Ringkanalrohre mit integrierter Umlenkung des Sweepgases angedacht. Die Herstellungs-, Verschluss- und Sintertechnologie muss entsprechend angepasst werden.

6. Entwicklung der Keramik/Stahl-Verbindungstechnik:

Es werden Techniken zur gasdichten, langzeitstabilen und thermisch hochbelastbaren Fügung der keramischen Komponenten mit Spezialstählen entwickelt. (SVT GmbH & HITK)

Es werden Fügeversuche mit Glas- und Metalllötungen unter Variation der Lötbestandteile und der Komponentengeometrie durchgeführt. Durch Dilatometrie an den Komponenten, Gefügeuntersuchungen des Fügebereiches sowie Lecktests werden geeignete Fügeverfahren entwickelt.

7. Umsetzung des Moduldesigns:

Es wird ein neues HT-Reaktormodul auf der Grundlage des optimierten Moduldesigns aufgebaut. (SVT GmbH)

Das neue Reaktormodul wird entsprechend des optimierten Moduldesigns unter Einbeziehung der entwickelten Fügeverfahren realisiert.

8. Erprobung des Hochtemperaturmoduls:

Das neue HT-Reaktormodul wird an der Feuerungsanlage erprobt. (SVT GmbH & BFI)

Das neue HT-Reaktormodul wird in die BFI-eigene Feuerungsanlage eingebaut und in ca. 40 Zyklen zu 8 -24 h und 4 Zyklen zu je 100 h erprobt.

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen der Themenbearbeitung wurden aufbauend auf den bereits bekannten Eigenschaften des Membranmaterials Verfahren untersucht, welche zur Erhöhung der Sauerstoffpermeation beitragen, ohne das Material selbst chemisch zu schädigen.

Durch Umsetzen der physikalischen Randbedingungen von Überdruckbetrieb auf Vakuumentnahme konnte die Permeation gesteigert werden, bei gleichzeitig geringerem Energieaufwand.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Vorgesehen sind die Teilnahme an nationalen und internationalen Tagungen / Konferenzen, ggf. auch an Messen, mit Präsentation der Arbeitsergebnisse und der jeweiligen Projektfortschritte.

Vorträge: Munich Expo, IGZ Rudolstadt, Energietage Unterwellenborn

Fazit

Entsprechend der vorliegenden Erfahrungen der Sommer-Verfahrenstechnik GmbH im Umgang mit keramischen Membranmaterialien wurde das Befestigungssystem der Rohre so überarbeitet, dass eine gasdichte, bis ca. 300 °C stabile Verbindung entsteht. Parallel dazu wurden die Fügeversuche mit alternativen Verfahren wie Lötten und Laserschweißen weitergeführt. Ein befriedigendes Ergebnis konnte hier noch nicht erzielt werden.

Aus diesem Grund wurde an Stelle von Klebstoffen zusätzlich mit Vergussmassen experimentiert, von denen bekannt ist, dass sie für den Einsatz im Vakuum geeignet sind. Erste Versuche zeigen, dass damit eine temperaturstabile vakuumdichte Verbindung herstellbar ist. Die Vergussmassen sind formstabil bis ca. 1.000 °C

Im Interesse der Steigerung der Permeabilität wurde das Gesamtsystem auf Vakuumbetrieb mit variablem Unterdruck umgestellt.

Die Sauerstoffanalyse auf der Entnahmeseite zeigt, dass sich bei Betriebstemperatur (> 650 °C) eine stabile Konzentration von 100 Vol. % Sauerstoff einstellt.

Im Interesse der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und der Reduzierung von Einflüssen durch Undichtigkeiten wurde neben der sekundärseitigen Erfassung der tatsächlichen Sauerstoffpermeation, die Abmagerung auf der Luftseite kontinuierlich mit gemessen.

Aufbauend auf der Entnahmetechnik mittels Vakuum und einer Messtechnik, welche für die Sauerstoffanteile aus der Luft eine Onlinebilanzierung ermöglicht, wurden die Versuche durchgeführt.

Es zeigte sich, dass Sauerstoffpermeationen von > **1,4 Nml/cm² min** mit diesem System möglich sind und die Sauerstoffmenge aus der Abmagerung der eingesetzten Luft der Sauerstoffmenge entspricht, die als reiner Sauerstoff dem System entnommen wurde.

Aufbauend auf diesen Laborergebnissen wurde eine Doppelrohrstruktur entwickelt, die es ermöglicht, auch mit CO₂-empfindlichem Keramikmaterial in Rauchgasatmosphären zu arbeiten. Die Temperaturverteilung an dieser Doppelrohrstruktur wurde nach der „Finiten Elemente-Methode“ berechnet. Diese Rohrstruktur wurde als Versuchseinrichtung für den Einsatz an einem Ofen des BFI bereitgestellt. Die Lösung ist als vollkeramische Struktur mit einem SiC-Überrohr oder mit einem Edelstahlüberrohr verfügbar.

Die Moduleinheiten für ein skalierbares System liegen als Ausführungsunterlagen vor und sollen nach Auswertung der Versuche beim BFI umgehend in eine anwendbare Baugruppe umgesetzt werden.

Die Arbeiten waren in erster Linie durch erhebliche Beschaffungsprobleme sowohl bei den Keramiken als auch bei der Vakuumtechnik und speziellen Edelstählen gekennzeichnet.

In einem weiteren Schritt wäre die Struktur der Keramik zur Erhöhung der aktiven Permeationsflächen zu betrachten oder die chemisch/physikalische Verhaltensweise der Keramik im Dauerbetrieb

Inhalt

1	Einleitung, Aufgabenstellung	1
2	Ergebnisse Materialentwicklung und Laborerprobung.....	3
2.1	Theoretische Grundlagen der O ₂ -Permeation (HITK).....	3
2.2	Ermittlung von Werkstoffdaten am HITK-Versuchsstand (HITK).....	5
2.2.1	Vorauswahl der Membranmaterialien	5
2.2.2	Einfluss der Strömungsgeschwindigkeiten auf den O ₂ -Fluss.....	5
2.2.3	Einfluss der O ₂ -Partialdrücke auf den O ₂ -Fluss	8
2.2.4	Bewertung der Verfahrensvarianten der O ₂ -Separation	11
2.3	Membranerprobung im vorhandenen Reaktor im Labor (SVT)	14
2.3.1	Modifizierung des Versuchsaufbaus.....	14
2.3.2	Versuchsergebnisse	18
2.3.3	Versuche im Vakuumbetrieb mit BSCF 5582	25
2.4	Reaktor-Erprobung an einer industrienahen Feuerungsanlage (BFI).....	30
2.4.1	Konventionelle Betriebsweise.....	30
2.4.2	Überdruckbetrieb	31
2.4.3	Vakuumbetrieb	32
2.4.4	Betrieb direkt im Abgasstrom.....	33
2.4.5	Vergleich der Betriebsweisen und Energieeinsparung	33
2.4.6	Auswahl einer geeigneten Betriebsweise für die Versuche	34
2.5	Up-scal-fähige Membrangeometrie (HITK).....	34
2.6	Verbindungstechnik Stahl/Keramik (HITK)	35
2.6.1	Recherche und Vorauswahl geeigneter Stahlsorten.....	35
2.6.2	Dilatometrie an Keramiken und Stählen	36
2.6.3	Vorauswahl kommerziellen Glaslote.....	38
2.6.4	Fügeversuche mit Glasloten unter Variation des Füllstoffgehaltes..	39
2.6.5	Vorauswahl von Metallloten.....	41
2.6.6	Fügeversuche mit Metallloten unter Variation der Oxidkomponente	42
2.6.7	Einbindung externer Fachleute.....	45
2.6.8	Fügeversuche mit Vergussmassen für Vakuumanwendungen.....	46

3	Anpassung der Reaktorgeometrie an die Versuchsergebnisse.....	49
3.1	Einzelrohrlösung für Anlagen mit Vergleichssauerstoffwert	49
3.1.1	Einzelrohrlösung mit Luftaustritt	55
3.1.2	Einzelrohrlösung ohne Luftaustritt	55
3.2	Reaktorgeometrien unter Beachtung des realen Druckverlustes	55
3.3	Versuchsreaktor zum Einsatz in einer Verbrennungsanlage	56
4	Konstruktion eines Anwendungsreaktors Version 1, Versuchsaufbau BFI.....	58
4.1	Basisanforderungen an den Reaktoraufbau.....	61
4.2	Versuchsdurchführung	61
4.3	Versuchsergebnisse.....	62
4.4	Zusammenfassende Aussagen.....	65
5	Konstruktion eines Versuchsreaktors Version 2.....	70
6	Erreichter Stand im Vergleich zum Antrag	72
7	Literatur	75
8	Publikationen.....	76
8.1	Vorträge	76
8.2	Poster:.....	77
8.3	Zeitschriften/Bücher:	77

1 Einleitung, Aufgabenstellung

Eine Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft bringt für Verbrennungsprozesse, die Wärmeenergie aus fossilen Brennstoffen erzeugen, folgende wirtschaftlich nutzbare Effekte:

- Erhöhung der kalorischen Verbrennungstemperatur, der Gastemperatur, des Anteils dreiatomiger Gase (Verbesserung des Strahlungsaustauschs)
 - Erhöhung des Wärmeübergangs auf das Wärmegut
 - verkürzte Aufheizzeiten (erhöhte Ofenleistung)
 - Senkung der Abgastemperatur und der Abwärmeverluste
 - verringerter Primärenergiebedarf in der Größenordnung bis 30 %
- verringerter Gasballast (Luftstickstoff)
 - kleinere Anlagen (verringerte Neubaukosten oder Kapazitätssteigerungen)
 - geringere Abgasmengen (CO₂-Emission)

Unmittelbare wirtschaftliche Vorteile ergeben sich auch beim Einsatz niederkaloriger Prozess- und Biogase anstelle von hochwertigen fossilen Brennstoffen. Der niedrigere Heizwert der Prozess- und Biogase führt bei einer Verbrennung mit Umgebungsluft zu einer niedrigen Verbrennungstemperatur. Durch eine entsprechende Sauerstoffanreicherung der Verbrennungsluft wird dieser Effekt ausgeglichen. Thermoprozessanlagen, die bisher auf hochwertige fossile Brennstoffe wie Erdöl oder Erdgas angewiesen sind, können bei Sauerstoffanreicherung mit vorher nicht nutzbaren Prozess- und Biogasen betrieben werden. Bei kostengünstiger O₂-Bereitstellung werden so die Betriebskosten und die antropogenen CO₂-Emissionen gesenkt. Neben diesen wirtschaftlich nutzbaren Vorteilen führt eine Verbrennung mit O₂-angereicherter Verbrennungsluft zur Verringerung der Emissionen an thermischen NO_x und weiteren Schadstoffen (KWSt, Ruß, CO etc.).

Das vorliegende Fördervorhaben knüpft unmittelbar an das vorangegangene Projekt (DBU-AZ: 21036/31) an. Die dort entwickelte Reaktorbaugruppe soll mit einer Membranbestückung von 37 Einkanalrohren im Labor und an einer industrienahen Feuerungsanlage erprobt werden. Zusätzlich zur Verbindung Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-δ} (CSFM5528) sollen mit BaCo_{0,4}Fe_{0,4}Zr_{0,2}O_{3-δ} (BCFZ1442) und Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (BSCF5582) zwei weitere Verbindungen untersucht werden, für die ein erhöhter O₂-Durchsatz erwartet wird.

Aufbauend auf diesen Untersuchungen soll ein skalierbares Hochtemperaturmodul mit einer Membranfläche von ca. 1 m² entwickelt werden, das sich aufgrund der Orientierung auf die industriellen Anforderungen in folgenden Merkmalen wesentlich von der Reaktorbaugruppe des vorangegangenen Projektes unterscheidet:

- hochtemperaturfeste Fügung Stahl-Keramik ohne direkte Wasserkühlung oder aufwendige Wärmeisolation
- Keramisches Mehrkanalrohr oder Mehrkanalplatte mit stirnseitiger Gas-Umlenkung anstatt innenliegender Stahlkapillaren im Einkanalrohr
- Kopfplatte mit integriertem Wärmetauscher, je ein Gaseintritt/-austritt pro Gasart (für 2 Gasströme)
- zweidimensionale Kombinationsfähigkeit der Module zur Reihen- oder Parallelschaltung der Gasströme

Das zu entwickelnde Reaktormodul soll als modular verwendbare Baueinheit für den Aufbau größerer Anlagen zur Sauerstoffseparation bzw. -anreicherung für Verbrennungsprozesse konzipiert werden. Durch das Modulkonzept soll das Verfahrensprinzip für unterschiedliche Anlagen der thermischen Prozesstechnik prinzipiell verfügbar gemacht werden.

2 Ergebnisse Materialentwicklung und Laborerprobung

2.1 Theoretische Grundlagen der O₂-Permeation (HITK)

Der Sauerstofftransport durch gemischt leitende Membranmaterialien kann bei Vernachlässigung des Oberflächenaustauschs mit der Wagner'schen Gleichung vollständig beschrieben werden [1].

$$j_{O_2} = \frac{R T}{16 F^2 x} \int_{p_{O_2}(h)}^{p_{O_2}(l)} \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} d \ln(p_{O_2}) \quad (1)$$

j_{O_2} - Sauerstofffluss; R – Gaskonstante, F – Faradaykonstante, x – Membrandicke, T – absolute Temperatur, σ_e, σ_i – elektronische und ionische Leitfähigkeit, $p_{O_2}(h)$ hoher und (l) niedriger Sauerstoff-Partialdruck

Bei den hochleitenden Membranmaterialien ist die elektronische Leitfähigkeit i. A. wesentlich höher als die ionische, so dass Gleichung 1 vereinfacht werden kann.

$$j_{O_2} = \frac{R T}{16 F^2 x} \int_{p_{O_2}(h)}^{p_{O_2}(l)} \sigma_i d \ln(p_{O_2}) \quad (2)$$

Die ionische Leitfähigkeit ist demnach bei Konstanz der übrigen Einflussgrößen bestimmend für den O₂-Fluss. Sie selbst hängt aber wiederum von der Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit ab und kann über die Nernst-Einstein-Beziehung mit dem materialspezifischen Vakanz-Diffusionskoeffizienten D_V der O²⁻-Vakanzen verknüpft werden.

$$\sigma_i = - \frac{4F^2 [V_{\ddot{O}}] D_V}{R T V_M} \quad (3)$$

$[V_{\ddot{O}}]$ – Vakanzkonzentration, D_V – Vakanz-Diffusionskoeffizient, V_M – Molvolumen

Aus dieser Beziehung wird deutlich, dass für eine hohe ionische Leitfähigkeit (hoher O₂-Fluss) neben einem hohen Vakanz-Diffusionskoeffizienten D_V auch eine möglichst hohe Ladungsträgerkonzentration (bzw. O²⁻-Vakanzkonzentration) erforderlich ist.

Vakanz-Diffusionskoeffizient und O²⁻-Vakanzkonzentration sind materialspezifische Kenngrößen, sie hängen also primär von der Materialzusammensetzung ab. Der Vakanz-Diffusionskoeffizient ist darüber hinaus stark temperaturabhängig, dies kann mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden.

$$D_V = D_{V,0} \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (4)$$

E_A – Aktivierungsenergie, $D_{V,0}$ – präexponentieller Faktor

Die O^{2-} -Vakanzkonzentration der Membranmaterialien hängt entsprechend der nachfolgenden chemischen Reaktionsgleichung in komplexer Weise von der Temperatur und dem O_2 -Partialdruck ab.



A – 12-fach koordiniertes (großes) Ion in kubisch dichtester Kugelpackung (Erdalkali, Lanthanide etc.) auf A-Platz, B – wertigkeitsvariables oktaedrisch koordiniertes Ion (Nebengruppenelement) auf B-Platz des ABO_3 -Typs

Eine quantitative Beschreibung erfordert die Formulierung des Massenwirkungsgesetzes für das zugrundeliegende Vakanzbildungsgleichgewicht und die Parametrisierung des Gleichungssystems anhand umfangreicher experimenteller Daten. Für jede Materialzusammensetzung resultieren deshalb materialspezifische Ausdrücke für die funktionale Abhängigkeit der O^{2-} -Vakanzkonzentration von Temperatur und O_2 -Partialdruck.

Vereinfachend kann man für vergleichbare Einsatzbedingungen (Temperatur, O_2 -Partialdruck-Quotient) bei einem konkreten Material davon ausgehen, dass sich ein reproduzierbarer Gradient der O^{2-} -Vakanzkonzentration über der Membrandicke ausbildet. Zusammen mit einem näherungsweise konstanten Vakanz-Diffusionskoeffizienten resultiert daraus ein Gradient der ionischen Leitfähigkeit über der Membrandicke. Dieser kann durch eine mittlere ionische Leitfähigkeit angenähert werden. Bei festgelegter Materialzusammensetzung, Membrandicke und Temperatur ist dann der O_2 -Fluss proportional zum Logarithmus der Sauerstoff-Partialdrücke.

$$j_{O_2} = C \ln \frac{p(O_2, h)}{p(O_2, l)} \quad (6)$$

C – materialspezifischer Proportionalitätsfaktor

Der materialspezifische Proportionalitätsfaktor C fasst dabei die oben genannten Einflussgrößen Membrandicke, ionische/elektronische Leitfähigkeit bzw. Vakanzkonzentration und den Vakanz-Diffusionskoeffizienten zusammen. Er ist bestimmend für den Absolutwert des O_2 -Flusses. Diese Beziehung sollte bei Vernachlässigung des Oberflächenaustauschs für alle gemischt leitenden Membranmaterialien gelten.

2.2 Ermittlung von Werkstoffdaten am HITK-Versuchsstand (HITK)

2.2.1 Vorauswahl der Membranmaterialien

Die im Förderprojekt bisher eingesetzten Materialien BSCF5582, CSFM5528, La_2NiO_4 weisen lt. Literaturangaben und eigenen Voruntersuchungen unter vergleichbaren Bedingungen deutlich unterschiedliche O_2 -Flüsse auf. Beim Einsatz in Form monolithischer, kompakter Membranen zeigt BSCF5582 die höchsten O_2 -Flüsse, sie liegen bei vergleichbaren Einsatzbedingungen ca. 10fach höher als beim La_2NiO_4 . Demgegenüber ist die Stabilität von CSFM5528 und La_2NiO_4 gegenüber niedrigen O_2 -Partialdrücken und CO_2 wesentlich besser. Für technologisch relevante O_2 -Flüsse ist es bei diesen Materialien deshalb sinnvoll, asymmetrische Membranen (poröser Support mit dünner, dichter Deckschicht) einzusetzen.

Die Untersuchungen an BCFZ1442 zeigten im Vergleich zu BSCF5582 geringere O_2 -Flüsse (ca. 60 % von BSCF), ohne dass eine Kompensation durch eine Verbesserung der Stabilität im Einsatz, der Verarbeitbarkeit oder der mechanischen Eigenschaften erreicht werden konnte. Für die z. Z. favorisierten Verfahrensvarianten ist dementsprechend BSCF5582 noch immer das Material der Wahl. Auf dieses Material konzentrierten sich deshalb die nachfolgend geschilderten Untersuchungen.

2.2.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeiten auf den O_2 -Fluss

Von den Projektpartnern SVT und HITK werden unterschiedliche Versuchstände zur Bestimmung des O_2 -Flusses eingesetzt. Der Messtand des HITK wird für planare Membranen mit sehr geringer Membranfläche ($0,79 \text{ cm}^2$) eingesetzt, der Messtand der SVT für Membranrohre mit technisch relevanten Membranflächen bis maximal 1 m^2 . Die verwendeten Messverfahren wurden bereits beschrieben [2].

Abb. 1 zeigt für zwei BSCF-Membranen unterschiedlicher Dicke die experimentellen O_2 -Flüsse und den Sauerstoffgehalt (des Sweepgases am Austritt) in Abhängigkeit vom Sweepgasdurchsatz. Letzterer ist apparativ auf 10 l/h begrenzt, bis zu diesem Wert ist ein starker Anstieg des O_2 -Flusses und eine deutliche Abnahme des O_2 -Gehaltes im Sweepgas zu beobachten. Die Regression über die experimentellen Werte liefert einen logarithmischen Zusammenhang zwischen Sweepgasdurchsatz und O_2 -Fluss, der ebenfalls in Abb. 1 in Form extrapolierter Kurven dargestellt ist.

Aus Abb. 1 ist zu entnehmen, dass der O_2 -Fluss durch sehr hohe Sweepgasdurchsätze deutlich gesteigert werden kann. Ursache dafür ist vermutlich die zunehmend bessere Durchmischung des über der Membranoberfläche freigesetzten O_2 mit dem Sweepgas und der beschleunigte Abtransport des O_2 . Dadurch wird eine Absenkung des treibenden O_2 -Partialdruck-Quotienten durch einen Anstieg des O_2 -Partialdrucks im Sweepgas verhindert.

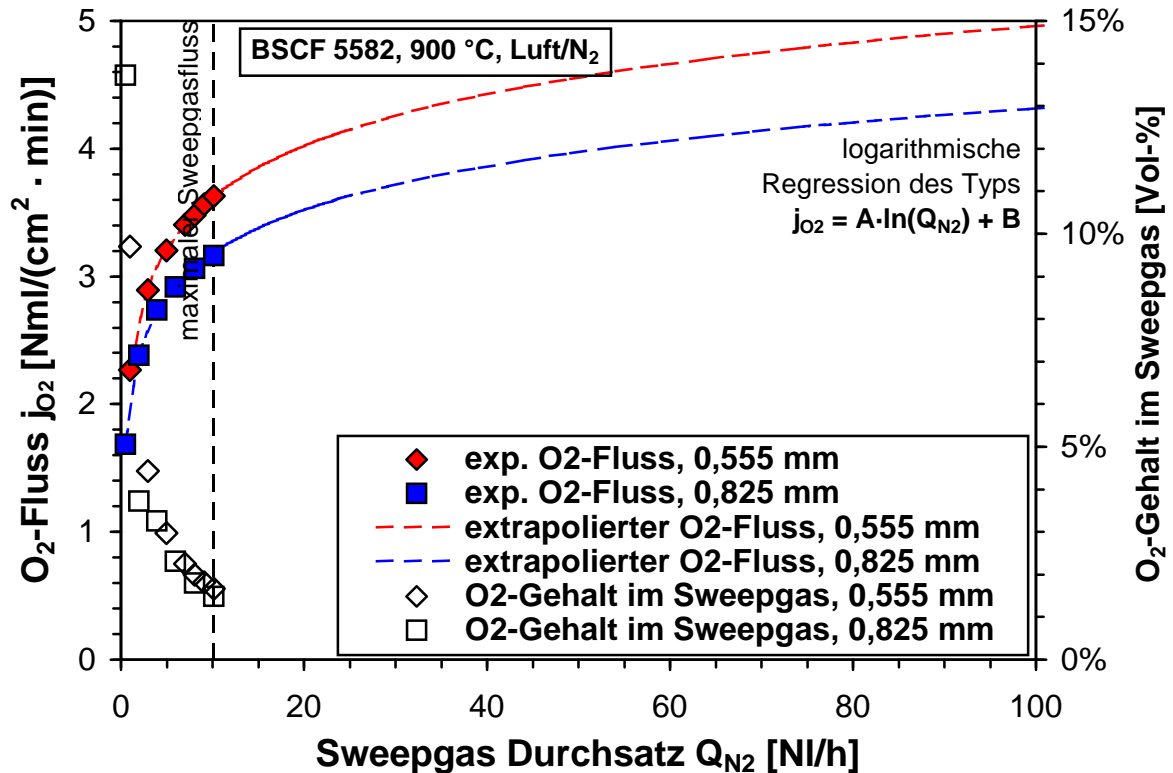


Abbildung 1: Experimenteller O₂-Fluss von planaren BSCF-Membranen unterschiedlicher Membrandicke bei 900 °C und O₂-Gehalt des Sweepgases in Abhängigkeit vom Sweepgasdurchsatz, HITK-Messplatz

Abb. 2 zeigt die experimentellen O₂-Flüsse bei ähnlichen Versuchen am Versuchsstand der SVT. Hier wurden BSCF-Membranrohre mit Ar als Sweepgas und Luft als Feedgas bei 880 – 900 °C getestet, die betestete Membranfläche ist mit ca. 0,137 m² wesentlich größer als am HITK-Messplatz (0,79 cm²). Höhere Feedgasdurchsätze erhöhen offensichtlich den O₂-Fluss, der Einfluss des Sweepgasdurchsatzes ist jedoch stärker ausgeprägt. Die beobachteten O₂-Flüsse liegen wesentlich niedriger als für den HITK-Messplatz in Abb. 1 dargestellt, obwohl der Sweepgasdurchsatz Werte von 300 NI/h (5 NI/min) erreicht. Hingegen liegt der O₂-Gehalt im Sweepgas wesentlich höher.

Ein direkter Vergleich der Sweepgasdurchsätze erscheint jedoch nicht sinnvoll, da die Strömungsverhältnisse an der Membran außer vom Gasdurchsatz auch von der Verschaltung der Membranrohre und den Membrandimensionen abhängen. Aus diesem Grund wurden aus dem Sweepgasdurchsatz und den Membrandimensionen für beide Messplätze die Raumgeschwindigkeit (Anzahl der Gaswechsel des Reaktionsraums pro Zeit) und die Verweilzeit des Sweepgases (Verweilzeit über der wirksamen Membranlänge) berechnet. Wie aus Tab. 1 entnommen werden kann, ist beim HITK-Messplatz die Raumgeschwindigkeit wesentlich höher bzw. die Verweilzeit des Gases deutlich geringer als beim SVT -Messplatz. Bei Umrechnung des Gasdurchsatzes von 5 l/min am SVT -Messplatz auf die Darstellung in Abb. 1 (Messbedingungen des HITK-Messplatzes) würde man bei einem Sweepgasdurchsatz von nur 0,12 l/h liegen. Die beobachtete Korrelation zwischen Sweepgasdurchsatz und O₂-Fluss in Abb. 1 erklärt

somit zwanglos die beobachteten geringen O₂-Flüsse und relativ hohen O₂-Gehalte bei den SVT -Messungen.

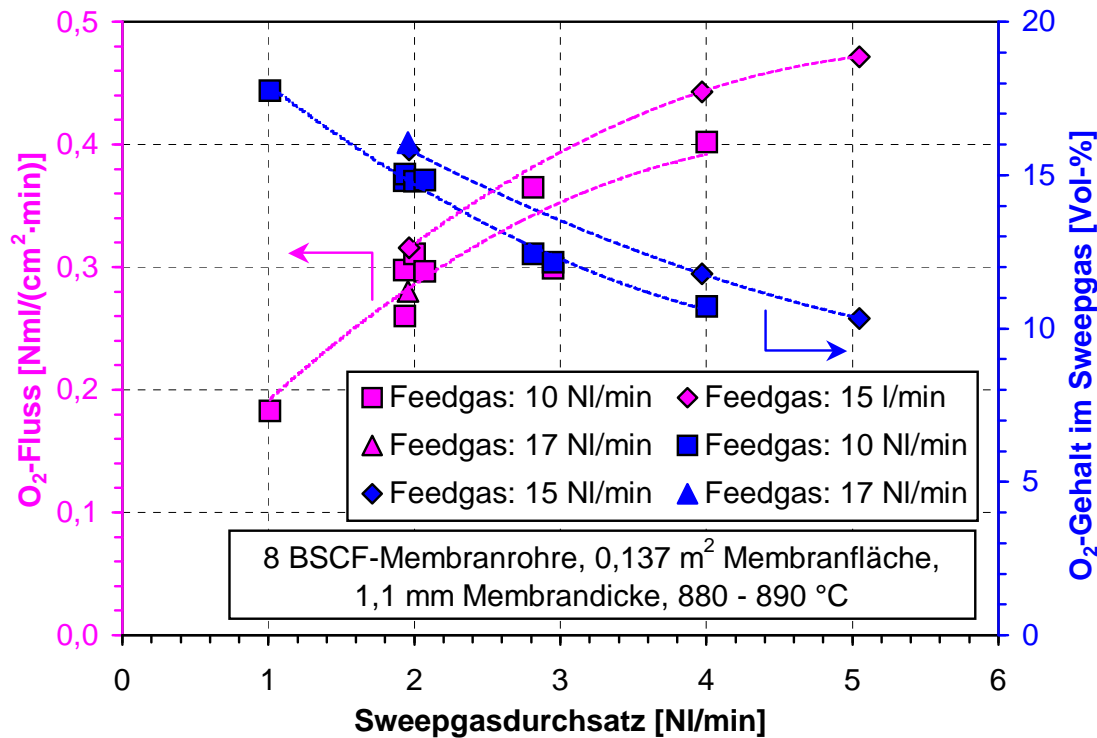


Abbildung 2: Experimenteller O₂-Fluss bei verschiedenen Feedgasdurchsätzen (Luft) von BSCF-Membranrohren bei 880 - 890 °C und O₂-Gehalt im Sweepgas in Abhängigkeit vom Sweepgasdurchsatz, SVT -Messplatz

Eine wirtschaftliche Nutzung des erzeugten Sauerstoffs für Verbrennungsprozesse verlangt die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Verbrennungsluft oder die O₂-Beladung eines zirkulierenden Sweepgases, z. B. CO₂ bzw. Rauchgas, wobei im Projekt die erstgenannte Variante verfolgt wird. Die hier gezeigten Untersuchungen mit inerten Sweepgasen belegen, dass für eine O₂-Anreicherung von Luft möglichst der gesamte Luftstrom über die Membran geführt werden sollte, um mit höchstmöglichem Luftdurchsatz auch hohe O₂-Flüsse zu erreichen. Da bei hohen Sweepgasflüssen nur noch geringe Steigerungen des O₂-Gehaltes zu erwarten sind, erscheint dies insbesondere für Anreicherungen der Verbrennungsluft um wenige Prozentpunkte O₂ sinnvoll.

	v _{Raum} [1/s]	t _{Verweil} [s]
SVT (Ar, 5 l/min)	0,3365	2,094
HITK (N ₂ , 10 l/h)	14,035	0,025
Verhältnis	1 : 41,7	84 : 1

Tabelle 1: Messbedingungen der verwendeten Messplätze

2.2.3 Einfluss der O₂-Partialdrücke auf den O₂-Fluss

Die Abhängigkeit des O₂-Flusses vom Logarithmus des O₂-Partialdruck-Quotienten $\ln(p_h/p_l)$ liefert entsprechend den obigen theoretischen Betrachtungen (s. 2.1) wichtige Informationen zur Material-Performance der Membranmaterialien für die O₂-Separation. Eine Maximierung des O₂-Flusses ist prinzipiell über eine Erhöhung des O₂-Partialdrucks p_h auf der Feedseite (z. B. durch Kompression der Luft), durch eine Absenkung des O₂-Partialdrucks p_l auf der Sweepseite (Einsatz sauerstoffarmer Sweepgase, Vakuum) oder durch eine Kombination beider Varianten möglich. Voraussetzung ist in jedem Fall eine möglichst starke Abhängigkeit des O₂-Flusses vom Logarithmus des O₂-Partialdruck-Quotienten.

Erste Voruntersuchungen an planaren monolithischen Membranen von CSFM5528 zeigten keine eindeutige Abhängigkeit des O₂-Flusses vom O₂-Partialdruck $p_{O_2}(h)$ auf der Feedseite. Darüber hinaus sind die Leckagen der im Förderprojekt untersuchten asymmetrischen CSFM-Membranen für Verfahrensvarianten mit hohen Totaldruckunterschieden (Vakuum/komprimierte Luft) noch immer deutlich zu hoch, hierfür wird die Sweepgas-Variante bevorzugt. Monolithisches La₂NiO₄ zeigt gegenüber CSFM noch geringere O₂-Flüsse, asymmetrische Membranen auf der Basis von La₂NiO₄ stehen derzeit nicht zur Verfügung.

Aufgrund dessen orientierten sich die Untersuchungen auf BSCF5582.

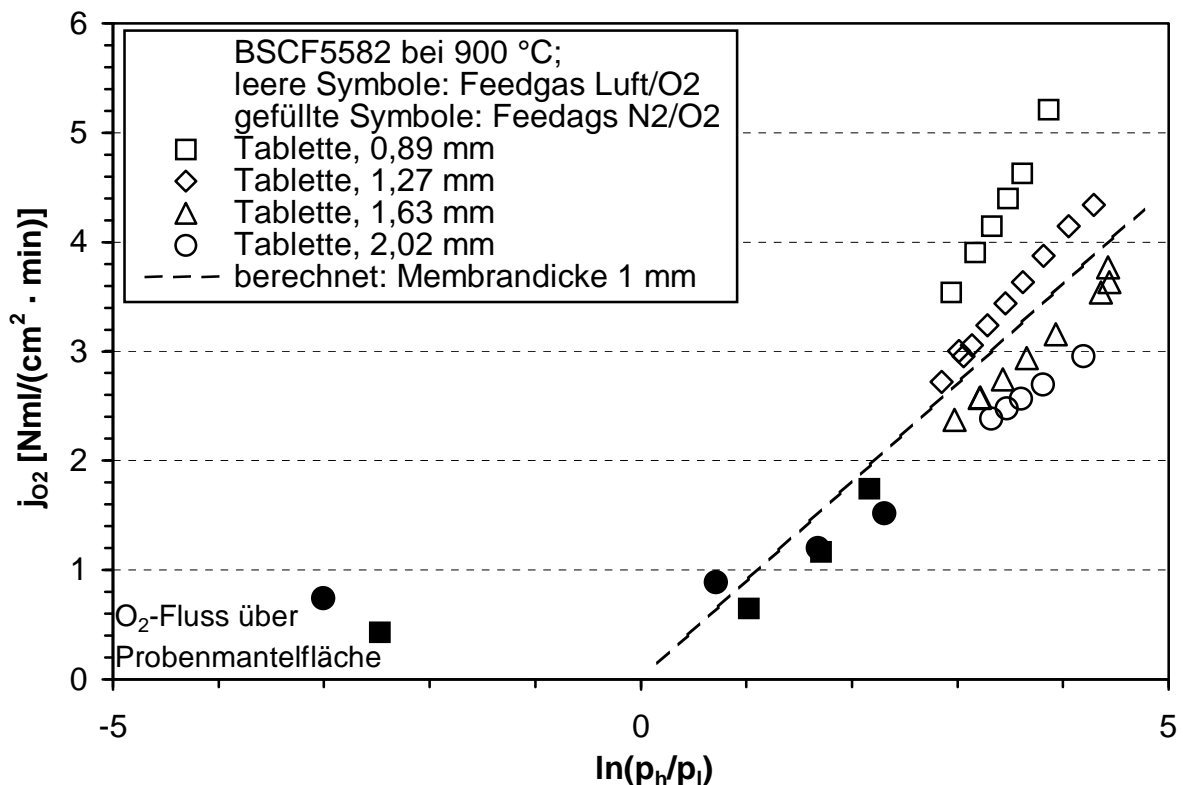


Abbildung 3: Experimentelle und berechnete O₂-Flüsse von planaren zylindrischen BSCF-Membranen bei 900 °C in Abhängigkeit vom Logarithmus des O₂ Partialdruck-Quotienten bei unterschiedlichen Membrandicken

Abb. 3 zeigt die experimentellen O₂-Flüsse durch planare BSCF-Proben unterschiedlicher Dicke in Abhängigkeit vom Logarithmus des O₂-Partialdruck-Quotienten. Wie aufgrund der theoretischen Zusammenhänge zu erwarten, steigt der Fluss linear mit dem Logarithmus des O₂-Partialdruck-Quotienten. Die eingesetzten unterschiedlichen Gasarten haben dabei offensichtlich keinen signifikanten Einfluss auf den O₂-Fluss.

Das Messverfahren arbeitet ohne Abdichtung der Mantelfläche der zylindrischen Proben, so dass der O₂-Fluss durch die kreisförmige Membranfläche durch den O₂-Fluss aus der Umgebungsluft über die Mantelfläche geringfügig erhöht wird. Das führt auch bei Umkehrung des O₂-Partialdruck-Quotienten (negative x-Werte) zu geringen O₂-Flüssen über die Zylindermantelfläche der Proben. Wie in Abb. 3 zu erkennen ist, sinkt dieser verfälschende Effekt mit der Membrandicke, er kann dementsprechend durch die Bestimmung der Dickenabhängigkeit des O₂-Flusses rechnerisch eliminiert werden.

Durch multiple Regression zwischen den experimentellen Daten und den Einflussgrößen Membrandicke, Temperatur und O₂-Partialdruck-Quotient wurden die Parameter zur quantitativen Beschreibung des O₂-Flusses bestimmt. Der damit berechnete O₂-Fluss für eine Membran von 1 mm Dicke ist ebenfalls in Abb. 3 dargestellt. Auf der Grundlage dieses materialspezifischen Parametersatzes ist es nunmehr möglich, den O₂-Fluss im gesamten Interpolationsbereich der Einflussgrößen zu berechnen.

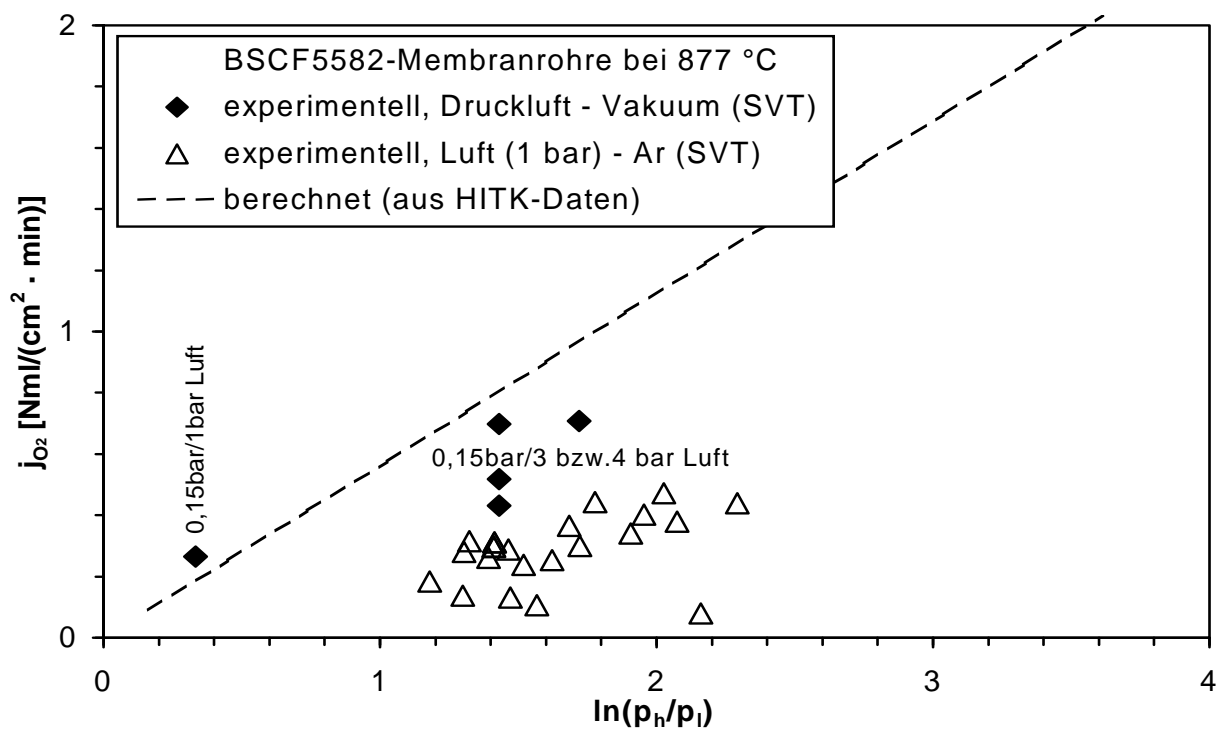


Abbildung 4: Experimentelle O₂-Flüsse an BSCF-Membranrohren der Wandstärke 1,1 mm bei 877 °C in Abhängigkeit vom Logarithmus des O₂-Partialdruck-Quotienten im Vergleich zum berechneten O₂-Fluss

In Abb. 4 sind die Resultate aus zwei ausgewählten Versuchen an 6 - 10 BSCF-Membranrohren im Versuchsreaktor der SVT zusammengefasst. Es zeigt sich im Vergleich der experimentellen und berechneten O₂-Flüsse, dass insbesondere im Betrieb mit Argon als Sweepgas deutlich geringere Flüsse als erwartet beobachtet werden. Als Ursache ist der deutliche Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit des Sweepgases auf den O₂-Fluss anzusehen (s. 2.2.1).

Bei der Verfahrensvariante mit Vakuum und Druckluft liegen die O₂-Flüsse signifikant höher, weichen aber z. T. deutlich vom erwarteten Verlauf ab. Im Nachhinein wurde festgestellt, dass aufgrund der unzureichend gedichteten Reaktorhülle der reale Feedgasdruck (Luftdruck) merklich unterhalb des primärseitig gemessenen Druckes lag. Es wurden statt der im Diagramm angegebenen Luftdrücke von 3 und 4 bar nur ca. 1,5 bar auf der Feedseite erreicht, was zu einer deutlichen Verschiebung der in Abb. 4 eingezeichneten Messwerte zu kleineren O₂-Partialdruck-Quotienten (ca. 0,74) führen würde. Eine gesicherte nachträgliche Korrektur des O₂-Partialdruck-Quotienten ist leider nicht mehr möglich, da die realen Feedgasdrücke unbekannt sind. Aus diesem Grund kann lediglich die Messung mit 1 bar Feedgasdruck zum Vergleich mit den berechneten O₂-Flüssen herangezogen werden. Für diese Messung bei Normaldruck liegt der O₂-Fluss sogar geringfügig über dem berechneten Wert, was vermutlich auf geringe Leckagen auf der Vakuumseite zurückzuführen ist. Unter Berücksichtigung der Störeinflüsse ist demnach für den Vakuumbetrieb eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den O₂-Flüssen an planaren Membranen (geringe Membranfläche) und Membranrohren gegeben. Demnach haben die in 2.2.1 diskutierten unterschiedlichen Verweilzeiten bzw. Raumgeschwindigkeiten der beiden verwendeten Messplätze im Vakuumbetrieb keinen Einfluss auf den O₂-Fluss.

Der O₂-Fluss ist mit 0,26 Nml/(cm² · min) für den Versuch Vakuum (0,15 bar)/Luft (1bar) nur relativ gering. Dies wird durch die verwendete Vakuumpumpe verursacht, deren Enddruck mit 150 mbar relativ hoch liegt. Bei niedrigeren Enddrücken ist entsprechend Abb. 4 aufgrund des steigenden wirksamen O₂-Partialdruck-Quotienten eine deutliche Erhöhung des O₂-Flusses zu erwarten.

Aus den gezeigten Messdaten können bereits wesentliche Schlussfolgerungen für die Wahl der Verfahrensvariante gezogen werden. Offensichtlich verläuft im Sweepgasbetrieb der Übertritt des Sauerstoffs aus dem Membranmaterial ins Sweepgas wesentlich langsamer als unter Vakuum. Ursache dafür ist vermutlich die langsame Durchmischung von Sauerstoff und Sweepgas, die insbesondere bei laminaren Strömungsverhältnissen durch Interdiffusion der beiden Gase dominiert wird. Der unzureichende Abtransport des Sauerstoffs durch das Sweepgas führt zu einer O₂-Anreicherung über der Membranoberfläche (Erhöhung von p₁), dies reduziert den wirksamen O₂-Partialdruck-Quotienten und damit die Triebkraft für den O₂-Fluss. Unter Vakuum wird hingegen der entstehende Sauerstoff sofort abgesaugt, so dass keine Erniedrigung der Triebkraft stattfindet. Mit Sweepgas können derartige Bedingungen nur durch sehr hohe Sweepgasströme erreicht werden.

2.2.4 Bewertung der Verfahrensvarianten der O₂-Separation

Die O₂-Anreicherung von Luft kann einerseits durch Erzeugung von reinem Sauerstoff über Druck- oder Vakuumbetrieb und Bemischung in die Verbrennungsluft, andererseits durch Verwendung von Luft als Sweepgas in Kombination mit Druck auf der Feedseite realisiert werden.

Mit Hilfe des aus den Messdaten erhaltenen Parametersatzes für BSCF5582 kann der O₂-Fluss für diese unterschiedlichen Verfahrensvarianten modelliert werden. Abb. 5 zeigt die berechnete Abhängigkeit des O₂-Flusses (900 °C, 1 mm Membrandicke) vom O₂-Partialdruck p_i für verschiedene Luftdrücke auf der Feedseite.

Im Antrag wurde als Abbruchkriterium des ersten Meilensteins ein Fluss von mindestens 0,5 Nml/(cm² · min) bei einem Partialdruckgradienten von 0,42 bar zu 0,21 bar vereinbart. Aus Abb. 5 geht hervor, dass mit dem Material BSCF5582 bei den angegebenen Bedingungen (900 °C, 1 mm Membrandicke) ein O₂-Fluss von 0,62 Nml/(cm² · min) erreicht wird.

Im reinen Vakuumbetrieb mit 1 bar Luft auf der Feedseite muss der O₂-Partialdruck der Luft (0,2093 bar) auf der Entnahmeseite (p_i) unterschritten werden. Ein reiner Druckbetrieb erzeugt Sauerstoff mit Normaldruck auf der Entnahmeseite, es muss demnach auf der Feedseite ein Druck von 4,78 bar (1/0,2093 bar) überschritten werden.

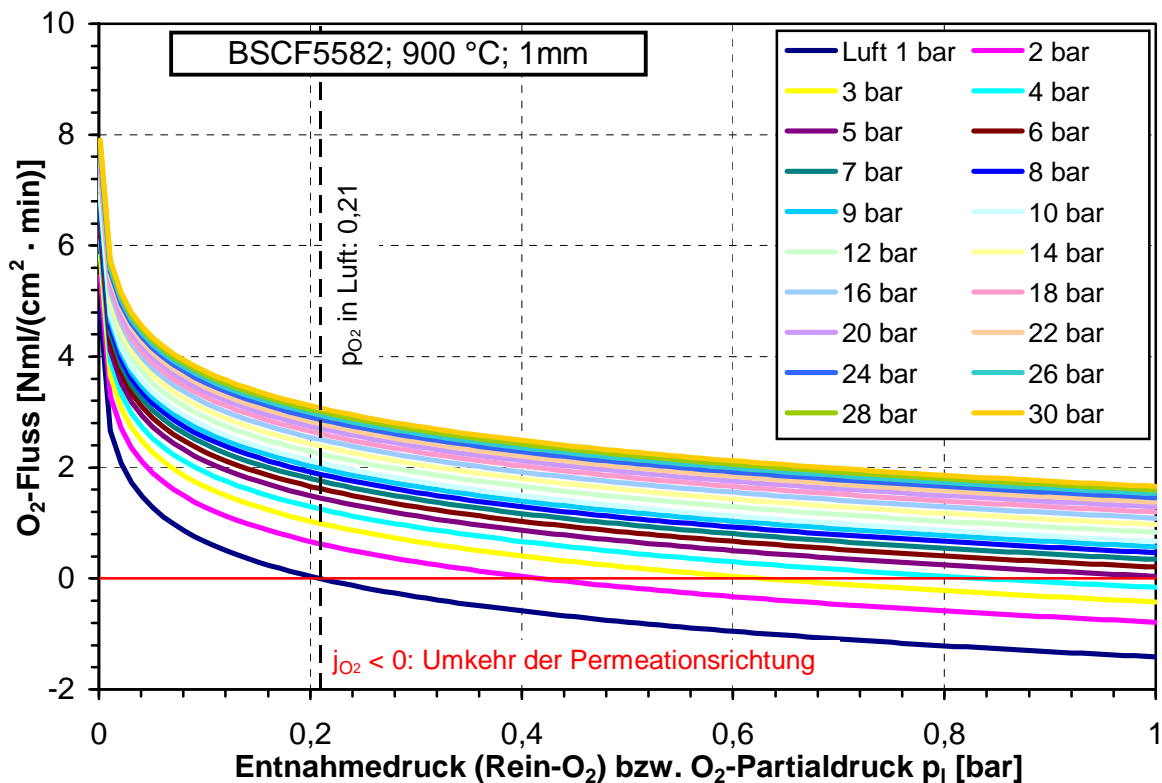


Abbildung 5: Berechnete O₂-Flüsse für BSCF-Membranrohre der Wandstärke 1 mm bei 900 °C in Abhängigkeit vom O₂ Partialdruck p_i und Luftdruck (p_{Luft} = p_r/0,2093)

Der Vakuumbetrieb wird durch den Kurvenabschnitt der untersten Kurve links von $p_1 = 0,2093$ bar repräsentiert, der Druckbetrieb durch die bei $p_1 = 1$ bar schneidenden Kurvenscharen (1 bis 30 bar Luftdruck). Die Variante mit Luft als Sweepgas bei 1 bar und komprimierter Luft als Feedgas wird durch die Kurvenscharen rechts von $p_1 = 0,2093$ bar verdeutlicht.

Aus Abb. 5 wird deutlich, dass mit zunehmender Druckerhöhung auf der Feedseite zwar der O_2 -Fluss zunimmt, jedoch der Zuwachs des O_2 -Flusses pro Druckstufe sinkt. Eine wiederholte Druckerhöhung um 1 bar bringt demnach mit steigendem Druck einen immer geringeren Effekt. Beim häufig propagierten reinen Druckbetrieb (Entnahme von reinem O_2 bei 1 bar) bei 20 bar Luftdruck [4] würde darüber hinaus nur ein O_2 -Fluss von $1,3 \text{ Nml}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ resultieren.

Im Vakuumbetrieb steigt der Fluss exponentiell mit sinkendem Entnahmedruck, es lassen sich deshalb prinzipiell höhere O_2 -Flüsse als im Druckbetrieb realisieren. Insgesamt muss gegenüber dem Druckbetrieb eine wesentlich geringere Gasmenge (nur erzeugter Sauerstoff) gefördert werden, jedoch steigt das zu fördernde Gasvolumen umgekehrt proportional zum Entnahmedruck.

Der Sweepgasbetrieb mit Luft ermöglicht bereits mit geringen Überdrücken des Feedgases die O_2 -Anreicherung der Luft, allerdings sind die zu erwartenden O_2 -Flüsse nur geringfügig höher als im Druckbetrieb. Eine Kopplung mit dem Vakuumbetrieb erscheint nicht sinnvoll.

Die Wahl der Verfahrensvariante hat ebenfalls Auswirkungen auf das Gasmanagement. Am einfachsten zu realisieren ist der reine Vakuumbetrieb, da auf der Feedseite bei freier Strömung der Luft weder Druckbehälter noch gasdichte Gaszu- und -ableitungen benötigt werden. Lediglich auf der Seite der O_2 -Entnahme wird ein Vakuumanschluss benötigt. Der Druckbetrieb erfordert hingegen einen Gaseinlass für komprimierte Luft, einen Gasauslass für abgereicherte Luft sowie einen Gasanschluss für die Entnahme des erzeugten Sauerstoffs bei 1 bar. Außerdem wird ein druckdichter Behälter benötigt, der den Betriebstemperaturen von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ und dem Feedgasdruck auf Dauer standhalten muss. Bei der Sweepgasvariante mit Luft kommt noch eine Sweepgaszuführung hinzu, so dass dafür 4 Gasanschlüsse benötigt werden.

Beim Druckbetrieb muss mindestens die 5-fache Menge der zu produzierenden O_2 -Menge komprimiert werden, beim Vakuumbetrieb muss hingegen nur der produzierte Sauerstoff gefördert werden. Der Energiebedarf von Vakuumpumpen ist darüber hinaus i. d. R. deutlich niedriger als der von Kompressoren. Bei vergleichbarem O_2 -Fluss ist deshalb der Energieaufwand im Vakuumbetrieb geringer als im Druckbetrieb. Es erscheint deshalb u. U. erforderlich, beim Druckbetrieb die Kompressionsenergie über Entspannungsturbinen [4] zurück zu gewinnen.

Entsprechend der aufgeführten Gründe wird durch die Projektpartner derzeit die Vakuumvariante zur O_2 -Separation prädestiniert. Da ein entsprechendes Reaktormodul reinen Sauerstoff erzeugt, kann es außerdem neben der O_2 -Anreicherung von Verbrennungsluft mit O_2 auch zur Herstellung von reinem O_2 genutzt werden.

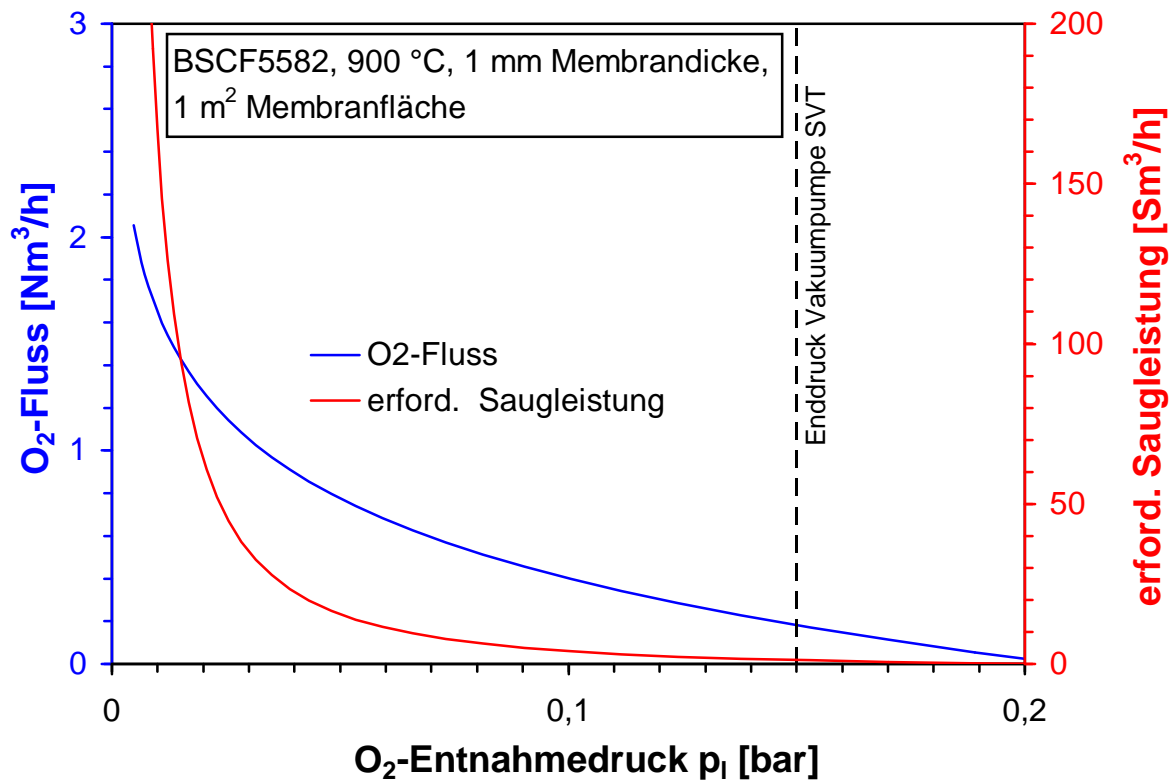


Abbildung 6: Berechneter O₂-Fluss von 1 m² BSCF-Membranen der Wandstärke 1 mm bei 900 °C und erforderliche Vakuum-Saugleistung in Abhängigkeit vom Entnahmedruck.

In Abb. 6 ist für die Vakuumvariante die Abhängigkeit des O₂-Flusses und der erforderlichen Saugleistung vom Entnahmedruck dargestellt. Komponenten der Vakuumtechnik liegen i. A. bereits in der Anschaffung deutlich über denen der Kompressionstechnik, mit sinkendem Entnahmedruck steigt überdies das erforderliche Saugvermögen und damit die Pumpengröße bzw. die Pumpenanzahl. Deshalb sind für die Wirtschaftlichkeit der Vakuumvariante hauptsächlich die Investitionskosten entscheidend. Der wirtschaftlich sinnvolle Bereich des Entnahmedrucks liegt vermutlich zwischen ca. 10 und 150 mbar. Eine umfassende ökonomische Bewertung der Verfahrensvarianten ist schwierig, da gesicherte Daten zu den Kosten des Membranmoduls und weiterer technischer Komponenten nicht zur Verfügung stehen.

2.3 Membranerprobung im vorhandenen Reaktor im Labor (SVT)

2.3.1 Modifizierung des Versuchsaufbaus

2.3.1.1 Neues Membran-Verbund-System und Reaktorkopfänderung

Entsprechend den Erfahrungen mit dem Material CSFM5528 und den Möglichkeiten, beim Einsatz von BSCF5582-Membranen höhere O_2 -Flüsse zu erreichen, wurde der SVT-Messplatz optimiert. Neben messtechnischen Fragen waren zuerst die im Industrieinsatz zu erwartenden Anforderungen in die Betrachtungen einzubeziehen. Zur Verbesserung des Wärmeübergangs auf die Membranrohre, zum Schutz der Membran vor dem Rauchgas und zur Unterstützung des Vakuumverfahrens durch Überdruck auf der Feedseite wird die Kombination eines einzelnen Membranrohrs mit einem inerten Schutzrohr angestrebt. Jedes Membranrohr wird künftig als Einzelsystem mit einem Schutzrohr und den erforderlichen Medienzugängen ausgeführt. Das Schutzrohr dient gleichzeitig zur Druckerhöhung auf der Feedseite. Erste Muster sind bereits für weiterführende Tests verfügbar.

Vorteil: Das Rauchgas kommt mit jedem Einzelsystem direkt in Kontakt.

Nachteil: Die Einzelsysteme müssen geeignet miteinander verschaltet werden.

Um Versuche mit diesen Systemen im Reaktor durchführen zu können, musste die Kopfplatte des Reaktors angepasst werden. Dies erfolgte, mit den ersten Mustern (maßgenaue Abänderung der Kopfplatte). Das Hüllrohr wurde als gasdichtes S-SiC-Keramikkrohr gefertigt und mit einem Edelstahlkopf (Abb. 7, rechts) gasdicht verbunden. Geeignete Hersteller wurden gefunden, die Bereitstellung der ersten Keramikrohre erfolgte im I. Quartal 2008. Neben der derzeitigen Ausführung des Rohrkopfes in Edelstahl liegen auch erste Entwürfe für eine Vollkeramikausführung vor. Erst nach Einstellung der notwendigen Systemdrücke an einem variablen System aus Edelstahl kann die Fertigung einer Voll-Keramiklösung beauftragt werden.

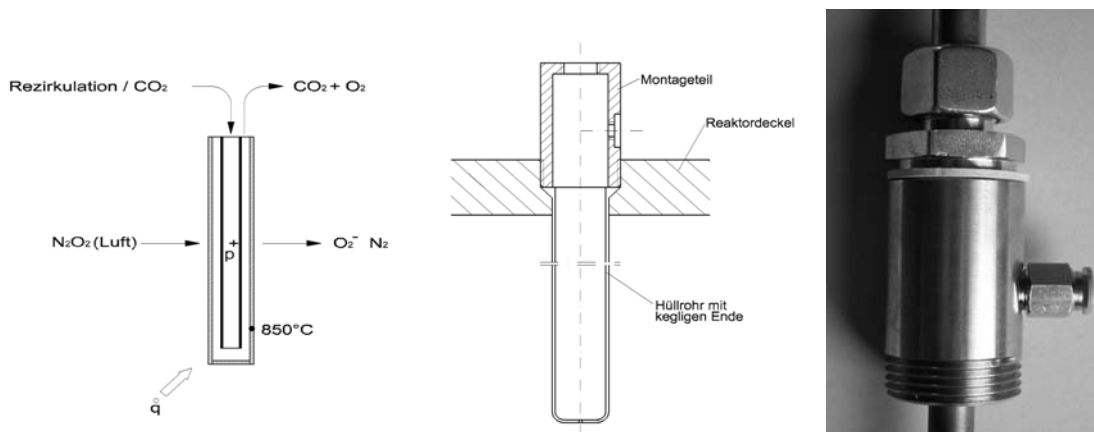


Abbildung 7: Prinzipschema und Baumuster für Einzelrohrsystem mit Hüllrohr.

2.3.1.2 Gaszuführung und Permeatentnahme

Bei den Vorversuchen wurde auf das bisher bewährte System der Gasführung zurückgegriffen. Allerdings wurden die Membranrohre jetzt direkt miteinander verbunden, so dass keine Verbindung zu den herkömmlichen Gassammlern mehr besteht (Abb. 8). Dies führt zu einer Verringerung der Gaswege und somit zu weniger potentiellen Leckagen.

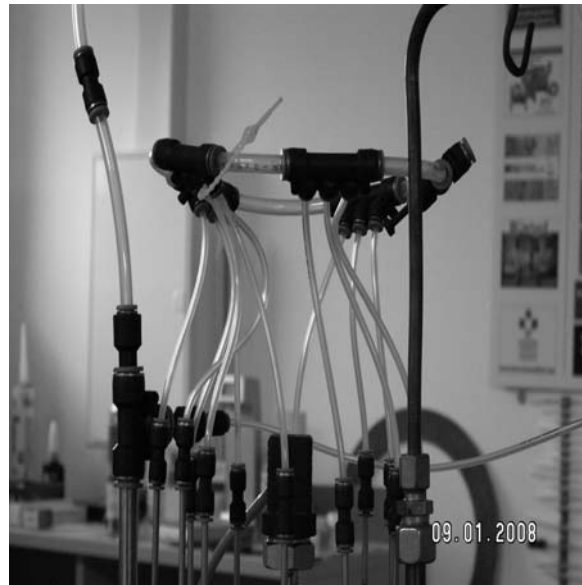
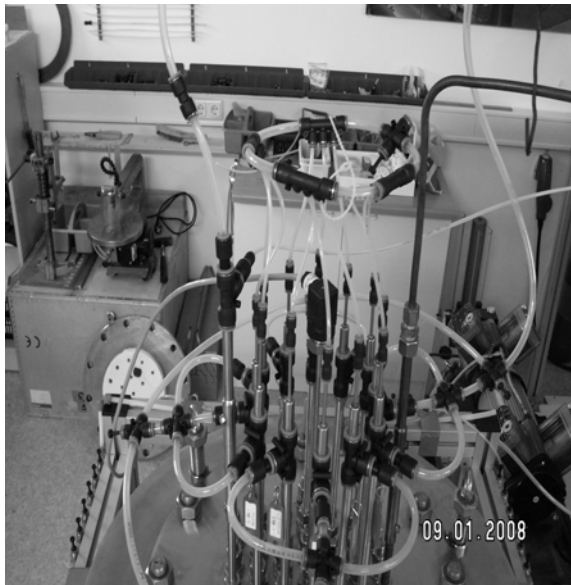


Abbildung 8: Sweepgas-Dosierung für die Einzelrohrsysteme mittels Spüllanzen, ohne separaten Sammleranschluss

2.3.1.3 Volumenstromdosierung über MFM und MFC

Für die Gasdosierung und Volumenstrommessung wurden neue MFC und MFM angeschafft, deren Messbereiche an die erforderlichen Gasdurchsätze optimal angepasst sind. Die Auslegung erfolgte entsprechend der realen Volumenströme der letzten Versuche. Es ist außerdem vorgesehen, alle Geräte einheitlich auf eine Gasart zu kalibrieren (z. B. Stickstoff). Bei Verwendung wechselnder Gase oder von Gasgemischen werden die vom Hersteller der MFM und MFC vorgegebenen Umrechnungsfaktoren in der Messwerterfassung berücksichtigt. Die Anordnung und Verknüpfung der MFM und der MFC erfolgte so, dass eine Bilanzierung der Stoffflüsse erstellt werden kann. Softwareseitig wird eine Feineinstellung der Gasdosierung vorgenommen, um die bisher noch auftretenden Schwankungen bei der Einregulierung der Volumenströme zu unterdrücken.

2.3.1.4 Leitungswege

Um mögliche Leckstellen auf ein Minimum zu reduzieren und Druckverluste weitestgehend zu vermeiden, mussten die Gasleitungswege drastisch verkürzt werden.

2.3.1.5 Sauerstoffmessung

Im Zusammenhang mit der Bilanzierung der Gasdurchsätze wurde eine weitere Sauerstoffsonde (Zirkonoxid-Sonde) in den Versuchstand integriert (Abb. 9). Dies diente zur vergleichenden Erfassung der Sauerstoffkonzentration nach der Abmagerung des Feedgases (Luft). Die Sonde kann alternativ auch zur Erfassung der Sauerstoffkonzentration des über den Bypass ausströmenden Permeatgases genutzt werden.



Abbildung 9: Erfassung der Sauerstoffkonzentration unterschiedlicher Gasströme (Permeat, Retentat, Bypass) mit Oxymat (links) und ZrO₂-Sonde (rechts).

Der Primärmessung der Sauerstoffkonzentration im Gemisch Sweepgas-O₂ (Permeat) erfolgt weiterhin über den Oxymat, der mit Stickstoff als Vergleichsgas betrieben wird. Der Stickstoff dient hierbei der permanenten internen Nullpunktprüfung. Die Kalibrierung des Oxymat erfolgt mit Umgebungsluft bei 20,9 Vol.-% und einer Endpunktprüfung bei 100 Vol.-% mit reinem Sauerstoff. Die Primärmessung wird ergänzt durch Integration eines Blasen Zählers (parallel zum Ausgang des Oxymat) mit geeigneter Schnittstelle zur Datenaufzeichnung. Damit kann der Volumenstrom durch den Oxymat zusätzlich überprüft werden. Eine kostengünstige Lösung zur Erfassung der Leckraten der Membranen über den Stickstoffgehalt des Permeats damit konnte bisher noch nicht gefunden werden.

2.3.1.6 Temperaturmessung, Temperaturerfassung

Zu Beginn der Messzyklen 2007 wurden alle Thermoelemente im Versuchsofen ausgetauscht und überprüft. Dabei wurden deutliche Abweichungen zwischen verschiedenen Thermoelementen beobachtet, die auf werkseitige Fehler der damals neuen Thermoelemente zurückzuführen waren. Dies wurde zwischenzeitlich behoben.

Geändert wurde außerdem die Erfassung von Regel- und Systemtemperatur. Die Messung der Temperatur an den Membranen erfolgt nunmehr in der zentralen Achse der Retorte, während die Regeltemperatur des Temperaturreglers nahe der Heizwicklung abgenommen wird. Mit Beginn der nächsten Messzyklen können somit Temperaturmessungen prinzipiell auch innerhalb der Membranrohre erfolgen.

2.3.1.7 Druckerfassung, Druckmessung, Druckaufzeichnung

Aus den Messungen an BSCF-Membranen im Vakuumbetrieb resultieren grundsätzliche Änderungen des Druckmanagements. Die Membranrohre wurden im Vakuumbetrieb häufig mit einem Überdruck des Feedgases Luft betrieben. Dabei konnten aufgrund unzureichender Gasdichtheit der Reaktorhülle nur geringe Überdrücke erreicht werden. Im Vakuumbetrieb wurde dem erzeugten Sauerstoff nach der Vakuumpumpe ein Inertgas beigemischt, um für den Oxymat einen ausreichenden Gasdurchsatz zur Verfügung zu stellen. Diese Beimischung erfolgte nahezu drucklos.

Um die Drücke auf beiden Seiten der Membran zukünftig gesichert erfassen zu können, wurde die Anlage mit neuen Drucksensoren ausgestattet. Diese Sensoren sollen insbesondere die Messung der realen Druckdifferenzen und damit die Berechnung der Partialdruckdifferenzen ermöglichen.

2.3.1.8 Vakuumbetrieb / Vakuumpumpe

Die derzeit eingesetzte Vakuumpumpe ist mit einem Enddruck von 150 mbar für Versuche an größeren Membranflächen nicht ausreichend. Aus den Daten des HITK zum Material BSCF5582 resultiert, dass zur Realisierung größerer Partialdruckdifferenzen und höherer O₂-Flüsse eine Vakuumpumpe mit wesentlich höherem Saugvermögen und niedrigerem Enddruck erforderlich ist. Zur gezielten Variation des Entnahmedrucks wurde eine Pumpe mit einstellbarer Drehzahl ausgewählt, um an relevanten Membranflächen den funktionellen Zusammenhang zwischen O₂-Permeation und O₂-Partialdruckdifferenz gesichert verifizieren zu können. Die ausgewählte Pumpe ist in die Versuchsanlage integriert worden. Für den Versuch beim BFI wurde sie ebenfalls zur Verfügung gestellt.

2.3.1.9 Automatisiertes Kühlsystem

Für den Einsatz eines Membranreaktors in der Industrie ist ein vollautomatisch arbeitendes Kühlsystem erforderlich. Aus diesem Grund wurde die Kühlung umgebaut, so dass keine Handregulierung der Kühlung mehr notwendig ist. Die Umwälzpumpe läuft vollautomatisch in einem Temperaturfenster von 92 °C bis 100 °C und hat sich über längere Zeit schon als stabil arbeitend bewährt.

2.3.1.10 Datenaufzeichnung und Protokollsystem

Die Datenaufzeichnung soll künftig vereinfacht werden. Es werden auch weiterhin alle Daten aufgezeichnet, für die Auswertungen werden aber nur die jeweils relevanten Daten verwendet. Ergänzend dazu wurde ein Protokollsystem vorbereitet, welches alle wesentlichen Änderungen in den Versuchsabläufen erfasst. Dafür sind noch Änderungen und Ergänzungen in den hinterlegten Rechnerprogrammen vorzunehmen. Die Datenaufzeichnung einschließlich des Protokollsystems wird turnusmäßig überprüft.

2.3.2 Versuchsergebnisse

2.3.2.1 Versuche mit Sweepgas

Versuche mit BSCF 5582 -Membranen unter Luft/Argon

Die verfahrenstechnische Untersuchung der BSCF-Membranen erfolgte wegen ihrer unzureichenden Stabilität gegenüber CO₂ mit Argon als Sweepgas. Die Membranen wurden vor jedem Versuch im Ethanolbad für 30 sec. im Druckhaltetest bei 350 mbar Überdruck auf Dichtheit überprüft. Acht von zehn gelieferten Membranrohren unterschiedlicher Gesamtlänge (bis zu 550 mm) konnten für die ersten Versuche verwendet werden. Soweit es möglich war, wurden defekte Membranrohre aufgearbeitet und damit für Versuche wieder verfügbar gemacht. Abzüglich der nicht aktiven Fläche (Verklebung, Wärmedämmung) entsprach die Bestückung mit 8 Membranrohren einer aktiven Membranfläche von 0,135 m². Der Argonstrom wurde auf 2 NI/min eingestellt und über Spüllanzen in die Membranrohre dosiert. Luftseitig wurde der Reaktor mit 10 NI/min gespült. Die in den Reaktor eingetretene Luft konnte über eine kleine Öffnung im Flansch frei abströmen, so dass sich im Reaktor auf der Luftseite der Membranen kein nennenswerter Druck aufbauen konnte. Das Permeat wurde über die auf 1 NI/min eingestellte Messgaspumpe des Oxymat abgezogen und sein O₂-Gehalt bestimmt. Es wurden Temperaturrampen bei 700 °C, 775 °C, 880 °C und 970 °C vorgegeben und auf dem jeweils erreichten Niveau bis zu 60 min isotherm gehalten.

Abb. 10 zeigt den Sauerstofffluss der BSCF-Membranen bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur. Ein erster Anstieg des Sauerstoffgehalts zeigte sich bei ca. 450 °C, bei 600 °C wurde ein O₂-Fluss von 0,14 Nml/(cm² · min) bestimmt, bei 750 °C stieg er auf 0,25 Nml/(cm² · min) an und erreichte 0,28 Nml/(cm² · min) bei 860 °C.

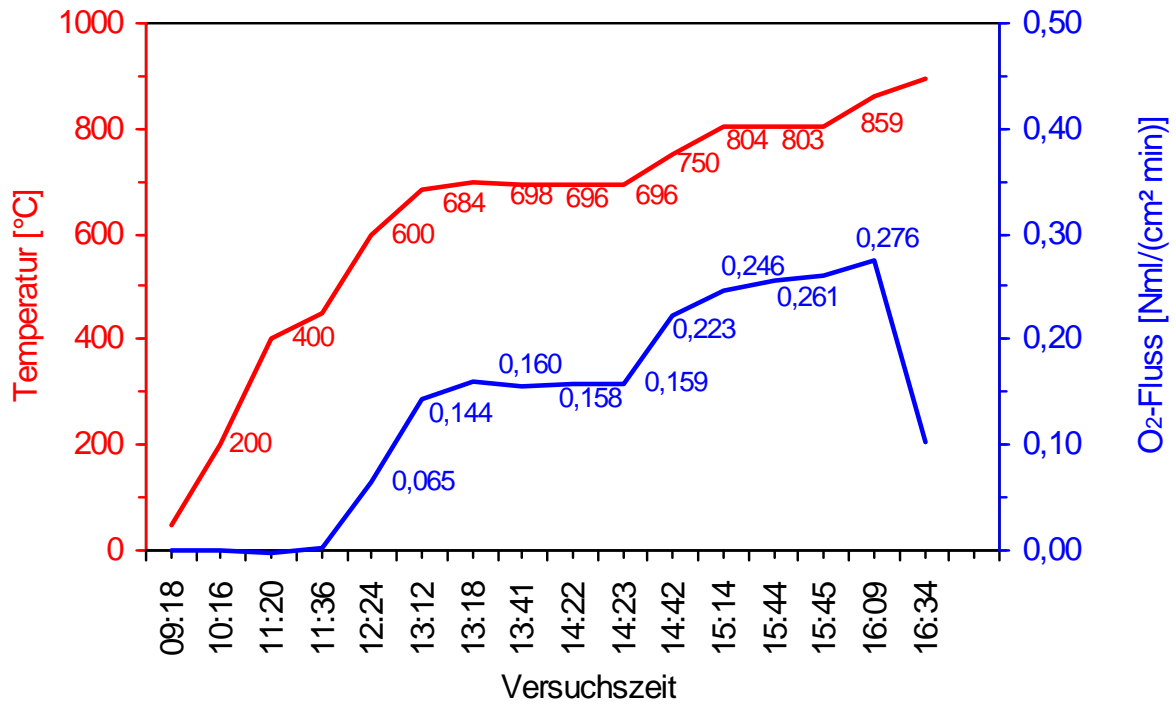


Abbildung 10: Temperaturabhängiger O₂-Fluss von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Membranrohren, Feed: Luft 10 Nl/min, Sweepgas: Ar 2 Nl/min, Membranfläche: 0,135 m²

Die O₂-Konzentration im Sweepgas Argon und der O₂-Fluss durch die Membranen verlaufen entsprechend Abb. 11 synchron zur Temperatur. Nach Erreichen jeder Temperaturrampe und dem Verharren auf diesem Niveau stellt sich schnell ein stabiles, relativ gleichbleibendes Niveau des O₂-Gehaltes und des O₂-Flusses ein. Steigt die Temperatur weiter, steigen auch beide Werte wieder. Diese Ergebnisse konnten durch weitere Versuche bestätigt werden.

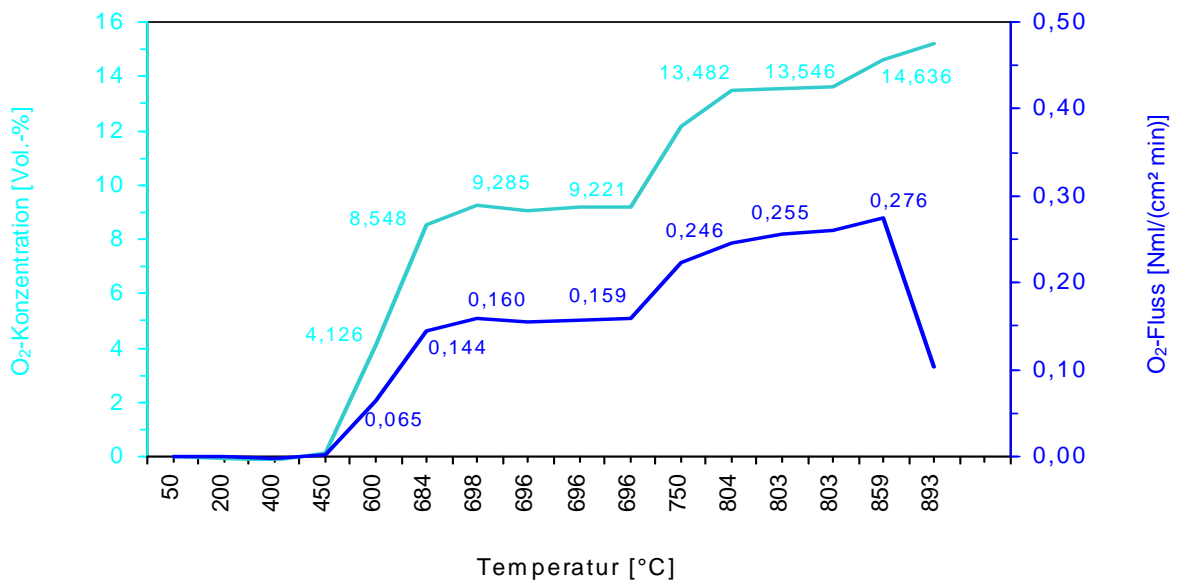


Abbildung 11: O₂-Konzentration und O₂-Fluss von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Membranrohren in Abhängigkeit von der Temperatur, Feed: Luft 10 Nl/min, Sweepgas: Ar 2 Nl/min, Membranfläche: 0,135 m²

Aufgrund der begrenzten thermischen Belastbarkeit der gasdichten Verschlüsse der BSCF-Membranrohre (bis maximal 900 °C belastbar) und der technischen Grenzen des Versuchsreaktors war es noch nicht möglich, das Membranmaterial bis an die Grenzen seiner Temperaturbelastbarkeit (ca. 950 °C) zu testen. Die vorgesehenen Änderungen am Reaktor und ein neues Verschlusskonzept der Membranrohre werden solche Versuche noch im laufenden Projekt ermöglichen.

In weiteren Versuchen wurde mit konstanter Heizrate auf 880 °C (Ist-Temperatur Mittelachse des Reaktors) gearbeitet. Zum Einsatz kamen 7 Membranrohre mit einer aktiven Membranfläche von 0,117 m². Alle anderen Randbedingungen entsprachen denen der Versuche mit stufenweiser Temperaturerhöhung.

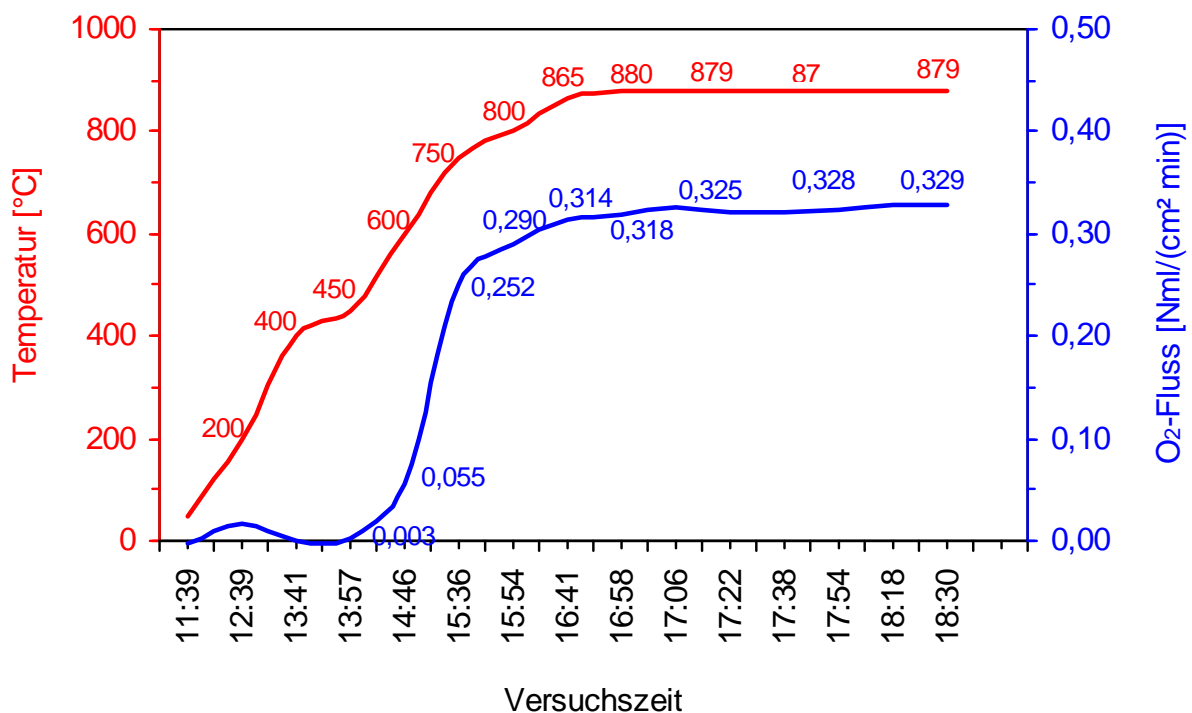


Abbildung 12: Temperaturabhängiger O₂-Fluss von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Membranrohren bei konstanter Heizrate von 3 K/min, Feed: Luft 10 NI/min, Sweepgas: Ar 2 NI/min, Membranfläche: 0,117 m²

Bei einer konstanten Heizrate wurde entsprechend Abb. 12 ein erster Anstieg des Sauerstoffgehalts am Oxymat bei einer Temperatur von 450 °C registriert. Bei 600 °C betrug der O₂-Fluss 0,055 Nml/(cm² · min), bei 750 °C 0,25 Nml/(cm² · min). Auf dem Niveau der Maximaltemperatur von 880 °C (senkrechten Mittellachse des Reaktors) stellten sich ein O₂-Fluss zwischen 0,32 Nml/(cm² · min) und 0,33 Nml/(cm² · min) ein. Die entsprechenden O₂-Gehalte sind zusammen mit dem temperaturabhängigen O₂-Fluss in Abb. 13 dargestellt, sie lagen bei 880 °C zwischen 14,7 bis 14,9 Vol.-%.

Ein direkter Vergleich der Versuche mit konstanter Heizrate und stufenweiser Temperaturerhöhung ergab bis zu Temperaturen von ca. 700 °C keine signifikanten Unterschiede der O₂-Flüsse und der O₂-Gehalte. Es stellten sich in beiden Varianten annähernd gleiche Werte ein, auch die Kurvenstrends sind bei stufenweiser Temperaturerhöhung und bei gleichmäßigem Temperaturanstieg ähnlich. Oberhalb

750 °C wurde hingegen bei Versuchen mit gleichmäßigem Temperaturanstieg ein um ca. 15 % höherer O₂-Fluss gegenüber den Versuchen mit stufenweiser Temperaturerhöhung beobachtet. Dies ist vermutlich auf die temperaturabhängige Freisetzung von Sauerstoff aus dem Membranmaterial zurückzuführen.

In weiteren Versuchen wurden bei konstanter Temperatur (ca. 880 °C) die Volumenströme von Feed- und Sweepgas variiert, um Aussagen über den Einfluss der Volumenströme auf die Sauerstoffpermeation der Membranen ableiten zu können. Messergebnisse sind in Abb. 14 dargestellt.

Bereich 1

Bei konstantem Feedgasstrom von 10 NI/min und einem Sweepgasstrom von 1 bis 4 NI/min stieg der O₂-Fluss von 0,18 Nml/(cm² · min) auf 0,43 Nml/(cm² · min). Bei vierfachem Sweepgas-Durchsatz durch die Membranrohre wurde demnach etwa mehr als der doppelte O₂-Fluss erreicht. Durch Verringerung des Sweepgasstroms sank der O₂-Fluss wieder entsprechend ab. Die Dynamik des O₂-Flusses wurde in diesem Bereich zwangsläufig durch die Änderungen des Sweepgas-Flusses bestimmt.

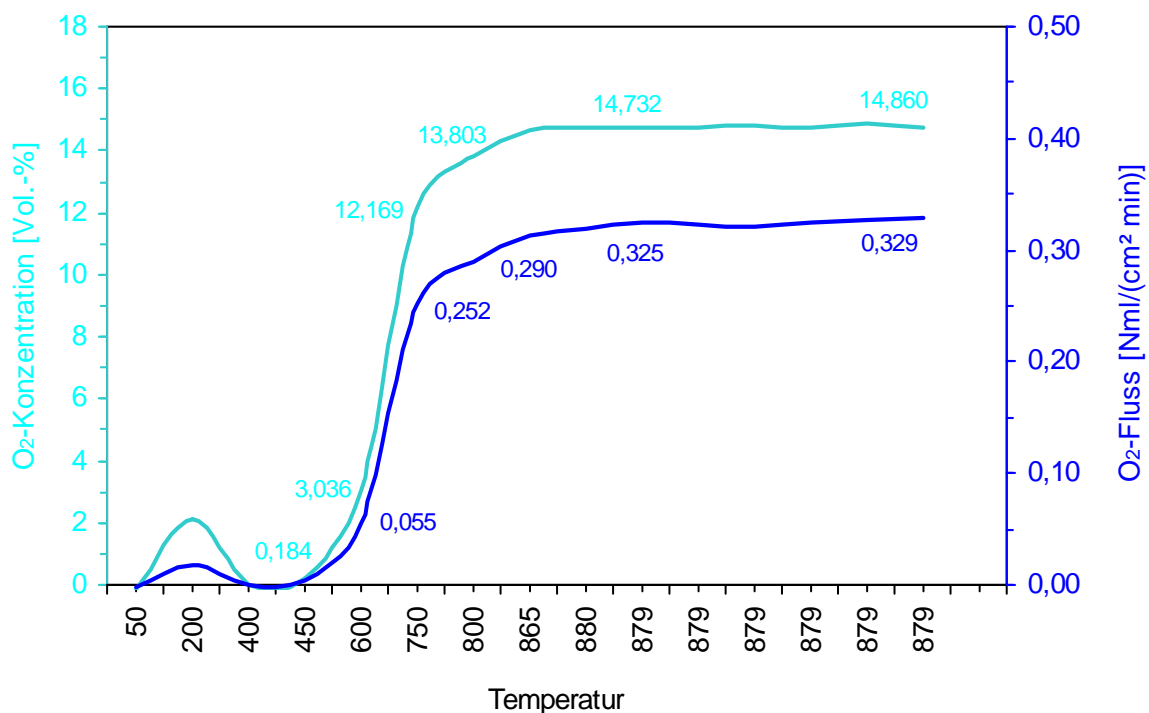


Abbildung 13: O₂-Konzentration und O₂-Fluss von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Membranen abhängig von der Temperatur; Heizrate 3 K/min, Feed: Luft 10 NI/min, Sweepgas: Ar 2 NI/min, Membranfläche: 0,117 m²

Bereich 2

Bei konstantem Sweepgas-Volumenstrom von 2 NI/min und sinkendem Feedgasstrom von 10 auf 5 NI/min sank der O₂-Fluss von 0,31 auf 0,26 Nml/(cm² · min). Eine Reduzierung des Luftdurchsatzes auf 50 % führte demnach zu einer Verringerung des

O₂-Flusses um ca. 17 %. Eine Anhebung des Luftdurchsatzes auf den dreifachen Wert von 15 NI/min ergab einen Anstieg des O₂-Flusses von 0,26 Nl/(cm²·min) auf 0,33 Nl/(cm² · min). Die Verdreifachung des Feedgas-Volumenstroms ergibt demnach einen um ca. 28 % höheren O₂-Fluss. Der Einfluss des Feedgasstroms auf den O₂-Fluss ist somit deutlich geringer als der des Sweepgasstroms.

Bereich 3

Bei konstant hohem Feedgasstrom von 14 - 15 NI/min und einer Erhöhung des Sweepgasstroms von 2 auf 6 NI/min erreichte der O₂-Fluss einen Maximalwert von 0,52 Nl/(cm² · min) bei einem Verhältnis Feedgas : Sweepgas von 3 : 1. Wurde der Feedgas-Volumenstrom weiter auf 17 NI/min erhöht, bei gleichzeitiger Reduzierung des Sweepgas-Volumenstroms von 6 NI/min auf 2 NI/min, dann sank der O₂-Fluss auf 0,29 Nl/(cm² · min) ab. Eine Absenkung des Feedgasstroms auf 10 NI/min bei gleichbleibendem Sweepgasstrom von 2 NI/min bewirkte nur eine geringfügige Absenkung des O₂-Flusses auf 0,28 Nl/(cm² · min). Bei weiterer Reduzierung des Sweepgasstroms auf 1 NI/min und einer Verminderung des Feedgasstroms von 10 auf 5 NI/min stellte sich ein O₂-Fluss von 0,14 Nl/(cm² · min) ein. Der O₂-Fluss wird bei diesen Messbedingungen offensichtlich am stärksten durch den Sweepgas-Durchsatz beeinflusst.

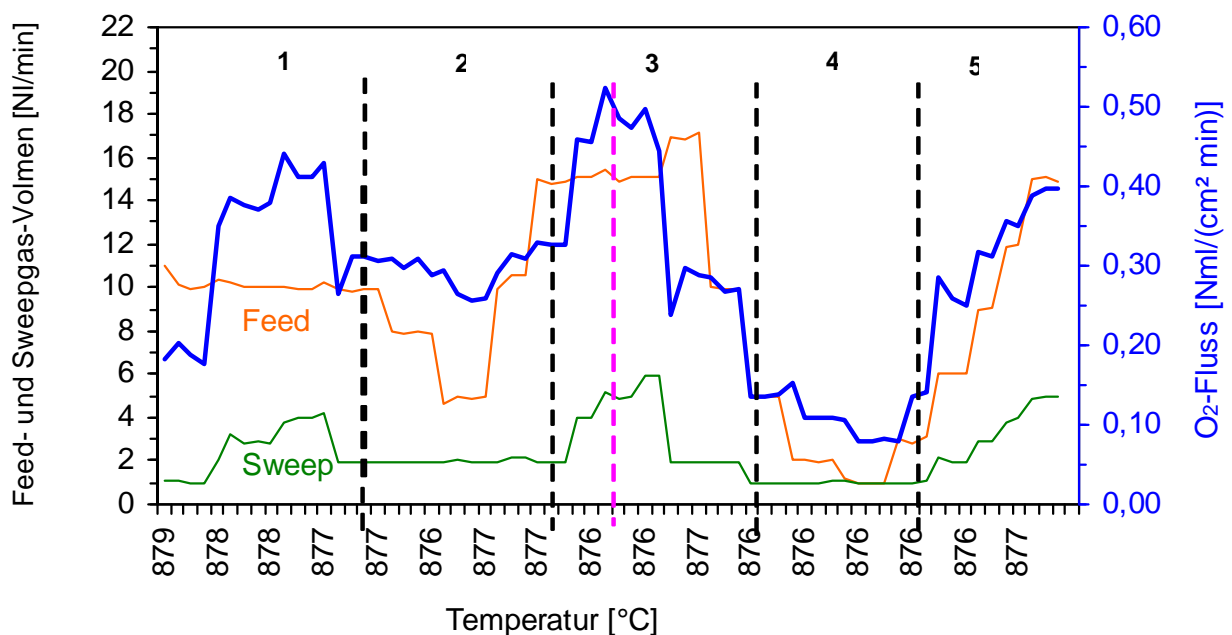


Abbildung 14: Einfluss der Gasvolumenströme (Feed/Sweep) auf den O₂-Fluss von Ba_{0,5}St_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Membranrohren bei ca. 880 °C, Feed: Luft 1 - 17 NI/ min, Sweep: Ar 1 - 6 NI/min, Membranfläche: 0,117 m²

Bereich 4

Nach Reduzierung des Feedgas-Volumenstroms von 5 NI/min auf 1 NI/min bei konstant niedrigem Sweepgas-Volumenstrom von 1 NI/min brach der O₂-Fluss auf 0,08 Nl/(cm² · min) ein. Der bestimmende Einfluss der Absenkung des Feedgas-

Volumenstroms auf die Änderung des O₂-Flusses war hier offensichtlich. Dies ist vermutlich darin begründet, dass es auf der Feedseite aufgrund des sehr geringen Luftdurchsatzes zu einer deutlichen Absenkung des O₂-Partialdrucks kommt.

Bereich 5

Nach stufenweiser Anhebung der Feed- und Sweepgasströme und Variation des Verhältnisses von Feedgasstrom zum Sweepgasstrom von 1 : 1 auf 3 : 1 stieg der O₂-Fluss wieder auf ca. 0,4 Nml/(cm² · min) an. Die Änderungen der Feed- und Sweepgas-Volumenströme bestimmten in diesem Bereich gleichermaßen die Dynamik des O₂-Flusses.

Schlussfolgerung:

Im Sweepgasbetrieb mit Argon gegenüber Luft als Feedgas bei Normaldruck und bei Volumenstrom-Verhältnissen von 2 : 3 bzw. 4 : 5 wurde unter den vorgenannten Rand- und Versuchsbedingungen eine relativ hohe und stabile O₂-Permeation ermöglicht. Die Änderung des Sweepgasstroms hatte, verglichen mit der Änderung des Feedgasstroms, einen stärkeren Einfluss auf den O₂-Fluss.

Versuche mit CSFM 5528–Membranen unter Luft/CO₂

Durch das HITK wurden 50 Membranrohre einer Länge von 240 mm (D/d 10/7 mm) aus den Chargen R 40 und R 41 für Versuche bereitgestellt. Jedes einzelne Membranrohr wurde im SVT -Labor einem Druckhaltetest bei 350 mbar für ca. 60 s unterzogen (Ethanolbad). Es zeigte sich, dass alle Rohre über ihre gesamte Manteloberfläche mehr oder weniger undicht waren. Eine Verwendung dieser Rohre für Vakuumbetrieb und Druckbetrieb war im Grunde ausgeschlossen. Bei einem durchgeführten Vakuumversuch bestätigte sich dies. Bereits im Temperaturbereich zwischen 250 °C und 500 °C wurden bei laufender Vakuumpumpe und ca. 0,15 bar eine Sauerstoffkonzentration von konstant 21 Vol.-% gemessen, was auf dominierende Leckagen der Membranrohre zurückzuführen war.

Für Versuche im Normalbetrieb (Luft/CO₂) mit einer geringfügigen Überdruckdosierung des CO₂ gegenüber der Luftseite schienen diese Membranrohre jedoch einsetzbar, da bei gleichem Druck des Feedgases und des Sweepgases die Leckagen nur einen geringen diffusiv begrenzten Leckstrom verursachen.

In einem ersten Versuch wurden 25 Membranrohre mit einer aktiven Gesamtfläche von 0,173 m² eingesetzt. Die Membranen wurden auf 900 °C erwärmt, als Sauerstoffsinke bzw. Sweepgas diente CO₂, welches über Spüllanzen in die Membranrohre dosiert wurde. Als Feedgas wurde wiederum Umgebungsluft in den Reaktor dosiert, die über eine Öffnung im Flansch (Reaktorkopfplatte) frei ausströmen konnte.

Bis zum Erreichen der Betriebstemperatur wurden Feedgas (Umgebungsluft) und Sweepgas (CO₂) im Verhältnis 10 : 2 Nl/min dosiert. Danach erfolgten verschiedene Variationen der Gasvolumenströme. Die Ergebnisse sind Abb. 15 dargestellt.

Ein erster Anstieg des Sauerstoffgehalts wurde bei ca. 500 °C beobachtet. Zwischen 600 °C und 900 °C wurden eine O₂-Permeation von 0,01 - 0,03 Nml/(cm² · min) und ein O₂-Gehalt von 1,5 bis 1,8 Vol.-% im CO₂-Sweepgas erreicht. (Abb. 15).

Auf dem Plateau der Betriebstemperatur von 900 °C wurde der Sweepgasstrom auf 1 NI/min reduziert. Unter diesen Bedingungen wurde ein O₂-Fluss von ca. 0,033 - 0,037 Nml/(cm² · min) gemessen, der O₂-Gehalt im Argon betrug 5,5 - 6,0 Vol.-%.

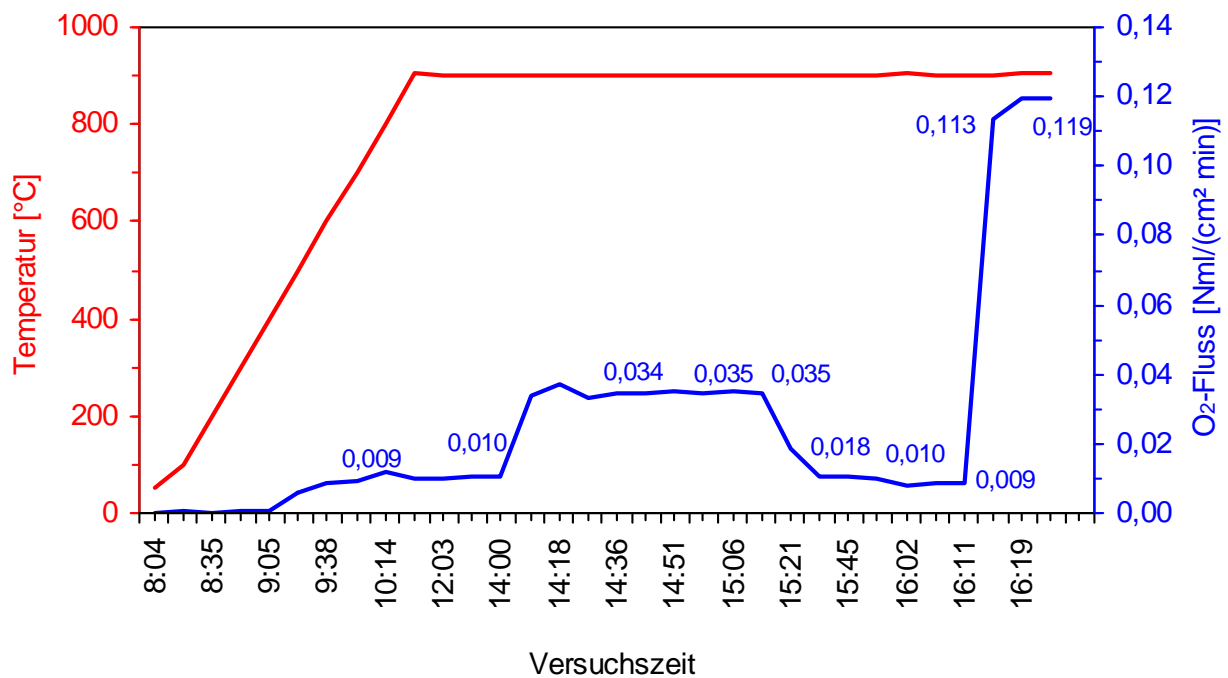


Abbildung 15: Temperaturabhängiger O₂-Fluss von Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-δ}-Membranrohren unter dem Einfluss variierender Gasvolumenströme (Feed/Sweep), Feed: 10 – 16 NI/ min, Sweep: 0 - 3 NI/min, Membranfläche: 0,173 m²

Bei konstantem Sweepgas-Volumenstrom (1 NI/min) wurde der Feedgas-Durchsatz durch den Reaktor auf 12 - 16 NI/min erhöht, ohne dass sich signifikante Änderungen beim O₂-Fluss und beim O₂-Gehalt einstellten.

Mit Rückführung der Gasvolumenströme auf die Ausgangsbedingungen stellten sich auch die entsprechenden, relativ niedrigen O₂-Flüsse und O₂-Gehalte wieder ein.

Eine weitere Änderung der Feed- und Sweepgas-Volumenströme in den Relationen 10 : 3 bzw. 16 : 3 führte zu keinem Anstieg der Permeation. Nach Abstellen des Sweepgas-Flusses stieg die O₂-Konzentration sprunghaft auf über 20 Vol.-% bei einem erfassten O₂-Fluss von ca. 0,12 Nml/(cm² · min). O₂-Fluss und O₂-Gehalte im Sweepgas sind in Abb. 16 dargestellt.

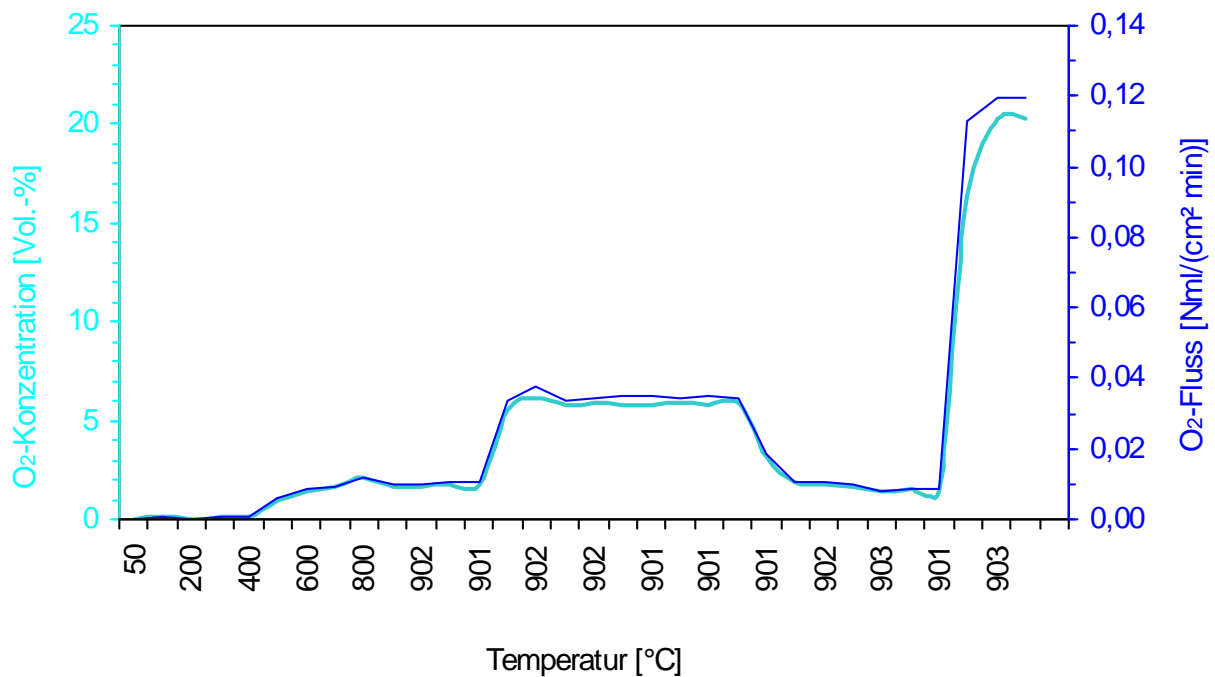


Abbildung 16: O₂-Konzentration und O₂-Fluss von Ca_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_{3-δ}-Membranrohren unter dem Einfluss variierender Gasvolumenströme (Feed/Sweep), Temp.: 900 °C, Feed: 10 - 16 NI/min, Sweep: 0 - 3 NI/min, Membranfläche: 0,173 m²

Weitere Versuche mit dieser Charge Membranmaterial unter veränderten Randbedingungen (z. B. große Sweepgas-Volumenströme bis zu 20 NI/min, Dosierung des Sweepgases über das T-Stück der Spüllanzen, Permeatentnahme über die Lanzenkanüle) bestätigten prinzipiell die oben gezeigten Ergebnisse. Der erfasste O₂-Fluss durch die Membranen blieb insgesamt sehr niedrig.

Aufgrund der festgestellten Leckagen der Membranen und des dargestellten Versuchsverlaufes liegt die Vermutung nahe, dass diese Materialcharge in ihrer Sauerstoffpermeation gehemmt ist. Die Ursachen dafür sind bislang nicht geklärt.

2.3.3 Versuche im Vakuumbetrieb mit BSCF 5582

Für Vakuumversuche standen bis zu 10 Membranrohre unterschiedlicher Länge zur Verfügung. Das Absaugen des Sauerstoffes erfolgte durch Unterdruck über eine Vakuumpumpe mit einem minimalen Enddruck von 150 mbar. Der am Ausgang der Membranrohre (Permeataustritt, Schlauchverbindung zum Messsystem) über ein Manometer gemessene Unterdruck betrug bei laufender Vakuumpumpe ca. 0,9 bar. Hinter der Pumpe erfolgte eine Zumischung von Argon, um den Oxymat mit einem ausreichenden Volumenstrom (minimal 1 l/min) zu versorgen. Der Reaktor wurde mit 10 NI/min Luft durchspült, die Argondosierung betrug 2 NI/min.

Der erste Vakuumversuch erfolgte mit konstanter Heizrate von 3 K, einer Dosierung von Luft/Argon im Verhältnis 10 : 2 (ab Betriebstemperatur 150 °C) und variierenden Gasströmen oberhalb 900 °C. Bis zur Betriebstemperatur von 900 °C wurde der Reaktor auf der Feedseite zunächst drucklos und auf der Sweepseite noch ohne Vakuum betrieben. Ab 900 °C erfolgte dann eine Druckbeaufschlagung des Reaktors

auf der Feedseite mit 3 bar Vordruck. Im Reaktor stellten sich, bedingt durch noch vorhandene Leckagen an der Gesamtanlage, Feeddrücke von ca. 1,4 bis 1,6 bar ein.

Bei einer Betriebstemperatur von ca. 950 °C wurden im Vakuumbetrieb die Druckverhältnisse (drucklos oder 3 bar Vordruck) sowie der Feedgasstrom (14 NI/min) variiert. Die nachfolgende Abb. 17 zeigt den Versuchsverlauf, bei den angegebenen Feed-Drücken handelt es sich um die Vordrücke vor dem Eintritt der Luft in den Reaktor. Die angegebenen Sweepgas-Durchsätze sind lediglich für die Rückrechnung auf die resultierenden O₂-Flüsse erforderlich, sie haben ansonsten keinen Einfluss auf die Versuchsergebnisse.

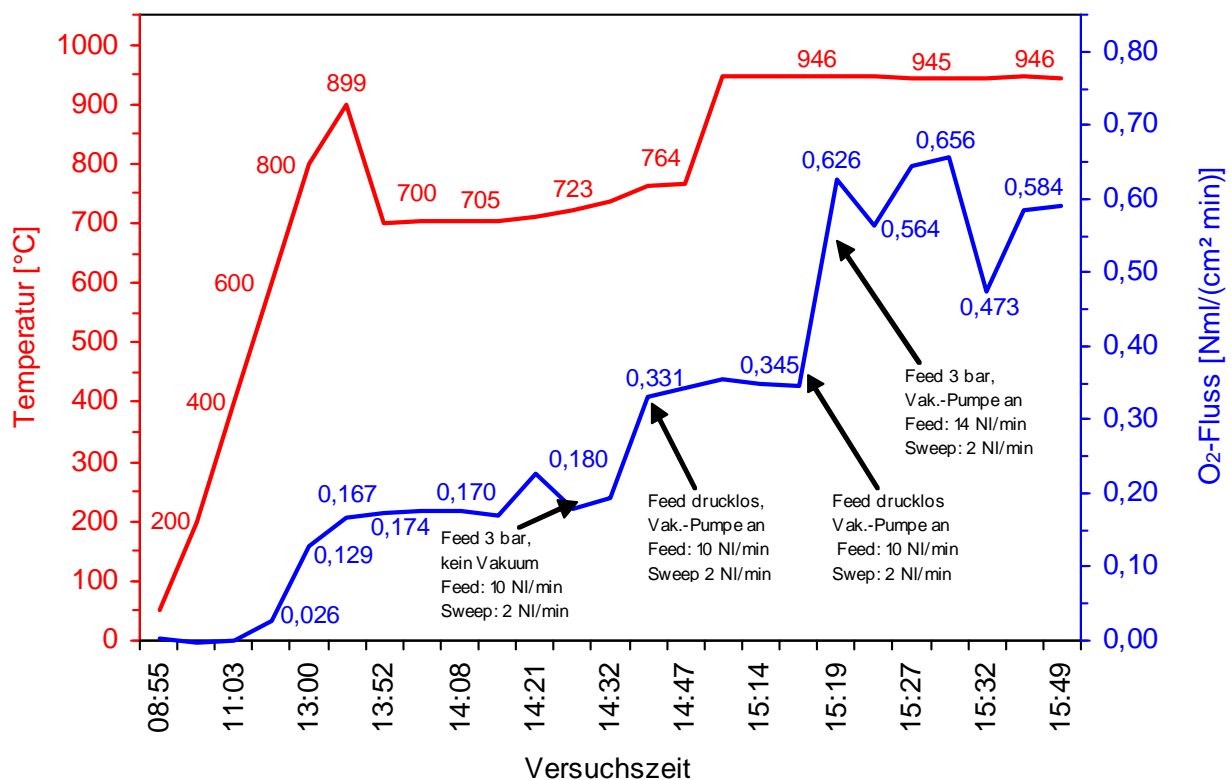


Abbildung 17: O₂-Fluss von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Membranrohren unter Feeddruck/Vakuum; Vakuum: 150 mbar, Feed-Vordruck: 3 bar, Feed: 10 NI/min, Oxyamat-Zumischung: Ar 2 NI/min, Membranfläche: 0,166 m²

Ein erster Anstieg des O₂-Gehalts im zugemischten Argon wurde bei 511 °C beobachtet, bei 600 °C lag der O₂-Fluss bei 0,026 Nml/(cm² · min). Bei 800 °C wurde ein Fluss von 0,13 Nml/(cm² · min) bei einem O₂-Gehalt von 11,5 Vol.-% und bei 900 °C ein O₂-Fluss von 0,17 Nml/(cm² · min) bei einem O₂-Gehalt von 14,1 Vol.-% gemessen. Die angegebenen O₂-Gehalte sind für den Versuch an sich jedoch irrelevant, da sie nur durch die nachträgliche Zumischung von Argon erzielt wurden. Im Vakuumbetrieb wird an sich bei Ausschluss von Leckagen reiner Sauerstoff erzeugt.

Durch Druckbeaufschlagung des Reaktors auf der Feedseite und Temperaturerhöhung (bis 950 °C) konnte die Sauerstoff-Permeation nochmals deutlich gesteigert werden. Sie erreichte bei ca. 950 °C einen Wert von 0,36 Nml/(cm² · min). Nach Zuschaltung der Vakuumpumpe und Druck auf der Feedseite erhöhte sich der O₂-Fluss auf ca.

0,59 Nml/(cm² · min). Durch Erhöhung des Feedgas -Volumenstroms von 10 NI/min auf 14 NL/min verbesserte sich der O₂-Fluss weiter und pegelte sich zwischen 0,63 Nml/(cm² · min) und 0,66 Nml/(cm² · min) ein.

Abb. 18 zeigt den Verlauf des O₂-Gehaltes im zugemischten Argon und des O₂-Flusses unter den jeweiligen Versuchsbedingungen. Nach Abschaltung der Argon-Zumischung hinter der Vakuumpumpe gab es kurzzeitig einen steilen Anstieg des O₂-Gehaltes, da der abgesaugte Sauerstoff nicht mehr durch zudosiertes Argon verdünnt wurde. 15 min später brach jedoch der O₂-Fluss zusammen, die gemessene O₂-Konzentration pegelte sich bei 21 Vol.-% ein, was auf ein Membranleck schließen ließ. Die Darstellung der O₂-Gehalte im zugemischten Argon besitzt an sich für die Bewertung des Verfahrens keine Bedeutung, da das Argon nur zur Realisierung eines ausreichenden Gasdurchsatzes am Oxymat dient und die Membranrohre nicht durchströmt.

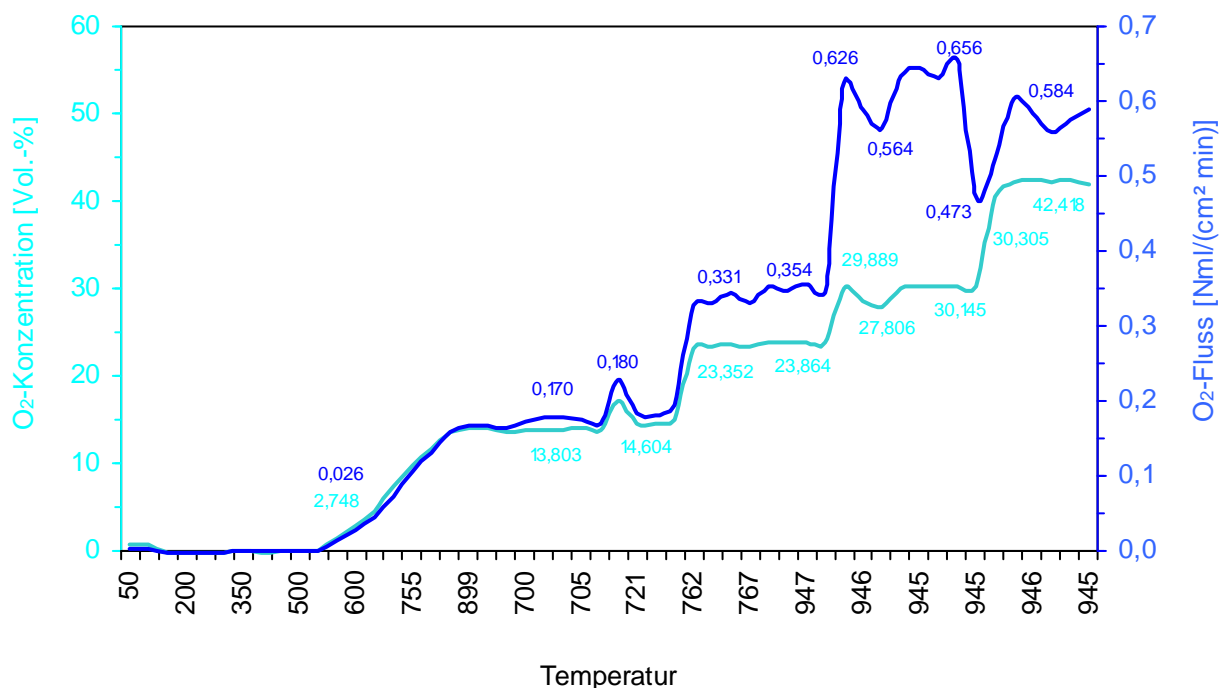


Abbildung 18: Temperaturabhängiger O₂-Fluss und O₂-Gehalt von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Membranen unter Feeddruck/Vakuum, Vakuumdruck: 150 mbar, Feed-Vordruck: 3 bar, Feed: 10 - 14 NI/min, Oxymat-Zumischung: Ar 2 NI/min, Membranfläche: 0,166 m²

Diese Werte werden lediglich für die Umrechnung auf den O₂-Fluss benötigt. Für die nachfolgenden Vakuumversuche wird deshalb auf diese Darstellung verzichtet.

Die Wirkung einer Druckerhöhung auf der Feedseite und ihre Kombination mit dem Vakuum auf der Sweepgasseite führten zu deutlich höheren O₂-Flüssen als bei den bisherigen Versuchen im Sweepgasbetrieb. Ein O₂-Fluss von 0,630 Nml/(cm² · min) lag auch über der Festlegung des 1. Meilensteines. Es kam hinzu, dass der reale Feeddruck im Reaktor durchweg wesentlich unter den hier angegebenen Vordrücken des Feedgases lag, die Randbedingungen des 1. Meilensteins waren somit übererfüllt.

Weitere Versuche unter Vakuum wurden bei variierendem Feedgas-Volumenstrom von 5 - 15 NI/min, Vordrücken auf der Feedseite von 3 bar und einem gleichmäßigen Aufheizprozess bis zu einer Temperatur von 900 °C durchgeführt (Abb. 19). Die nachfolgend dargestellten Ergebnisse wurden an einer Membranfläche von 0,09 m² erzielt.

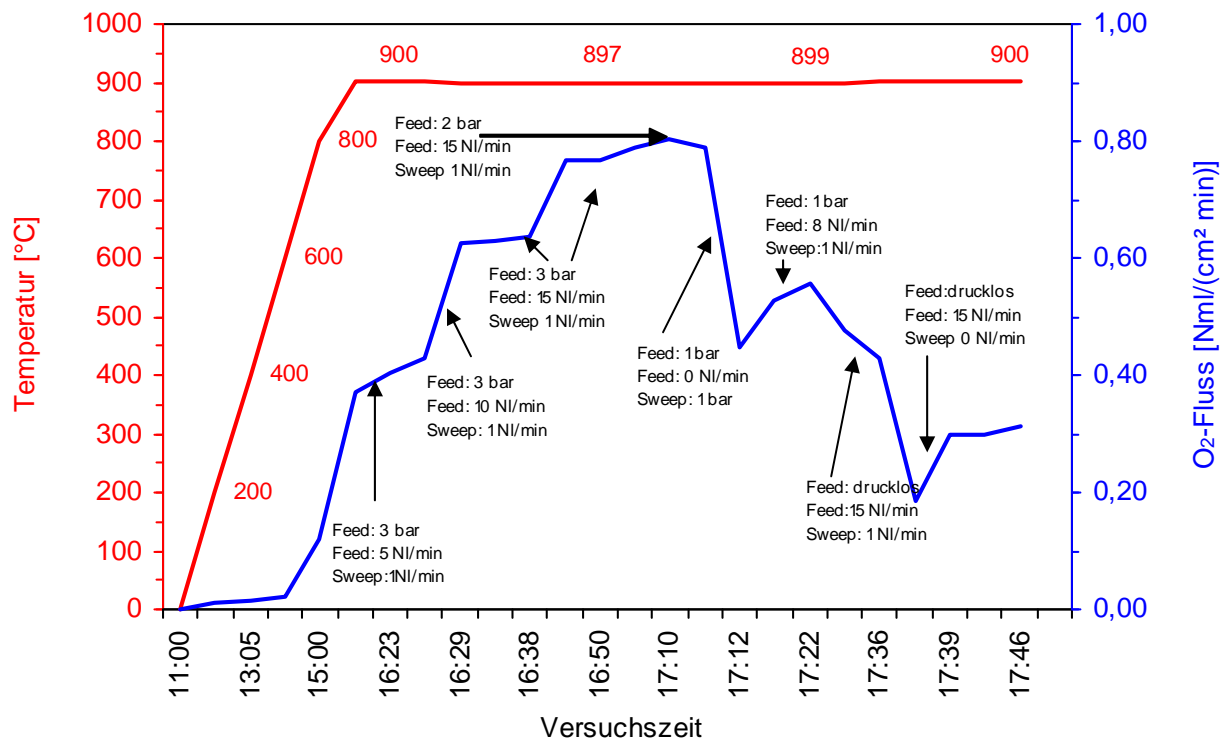


Abbildung 19: O₂-Fluss von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}-Membranrohren unter Feeddruck/Vakuum, Temp.: max. 900 °C, Vakuumdruck: 150 mbar, Feed-Vordruck: 1 - 3 bar, Feed: Luft 5 - 15 NI/min, Oxymat-Zumischung: Ar 1 NI/min, Membranfläche: 0,09 m²

Während der Aufheizphase bis zum Erreichen der Betriebstemperatur von ca. 900 °C wurde der Reaktor feedseitig drucklos und mit Vakuum auf der Permeatseite gefahren. Der Reaktor wurde mit 5 NI/min Luft durchspült, Argon wurde mit 1 NI/min nach der Membranpumpe zudosiert. Im Temperaturbereich bis 450 °C wurden am Oxymat niedrige, mit steigender Temperatur leicht ansteigende O₂-Gehalte erfasst. Zwischen 500 °C und 800 °C erhöhte sich der O₂-Fluss von 0,016 auf 0,12 Nml/(cm² · min). Über 870 °C Betriebstemperatur betrug der O₂-Fluss 0,26 Nml/(cm² · min), mit Erreichen der Betriebstemperatur von 900 °C bereits 0,34 Nml/(cm² · min). Anschließend wurde der Reaktor mit 3 bar Vordruck gefahren. Der Innendruck (luftseitig) betrug auf Grund von Leckagen in der Kopfplatte ca. 1,5 bar. Mit diesem luftseitigen Druck stellten sich O₂-Flüsse von 0,34 - 0,36 Nml/(cm² · min) ein.

Eine weitere Erhöhung der Permeation wurde durch die Erhöhung der zugeführten Luftmenge von 5 NI/min auf 10 NI/min und eine nochmalige Erhöhung auf 15 NI/min erreicht. Der O₂-Fluss stieg dabei auf 0,57 bzw. 0,70 Nml/(cm² · min). Die anschließende Reduzierung des Luftvordruckes von 3 bar auf 2 bar hatte keine signifikanten Auswirkungen. Es wurde vermutet, dass der reale Feeddruck sich dabei

nicht wesentlich absenkte. Erst mit einer nochmaligen Vordruckreduzierung auf 1 bar und einer Verminderung der Luftzufuhr auf 8 NI/min verminderte sich der O₂-Fluss auf 0,53 Nml/(cm² · min). Ein vorgenommener Druckausgleich des Reaktors gegenüber dem Umgebungsdruck bedingte dann eine weitere Verringerung des O₂-Flusses.

Der Einfluss des Vordruckes auf der Feedseite und des Vakuums auf der Permeatseite konnte in weiteren Versuchen bestätigt werden. Dabei wurde mit einer Heizrate von 3 K bis auf 900 °C aufgeheizt und anschließend isotherm gehalten. Bei einem Vordruck von 3 bar und 15 NI/min Luftdurchsatz stellte sich im Reaktor ein Druck von ca. 1,5 bar ein. Der Argonstrom wurde anfangs mit 1 NI/min nach der Vakuumpumpe zudosiert und später auf 2 bzw. 3 NI/min angehoben.

Abb. 20 zeigt den Einfluss des Feedgasstroms und der Temperatur auf den O₂-Fluss. In der Aufheizphase wurden zunächst Feedgas und Sweepgas im Verhältnis 15 : 1 bei einem Reaktor-Innendruck von ca. 1,5 bar dosiert. Dabei war die Vakuumpumpe noch nicht eingeschaltet. Zwischen 400 °C und 600 °C lag der O₂-Fluss nahezu konstant bei 0,01 Nml/(cm² · min) und stieg dann langsam an. Bei 800 °C wurde ein O₂-Fluss von 0,04 Nml/(cm² · min) registriert, bei 900 °C erreichte der O₂-Fluss 0,12 Nml/(cm² · min). Der Überdruck auf der Luftseite der Membran hatte dabei einen relativ geringen Einfluss auf die O₂-Permeation.

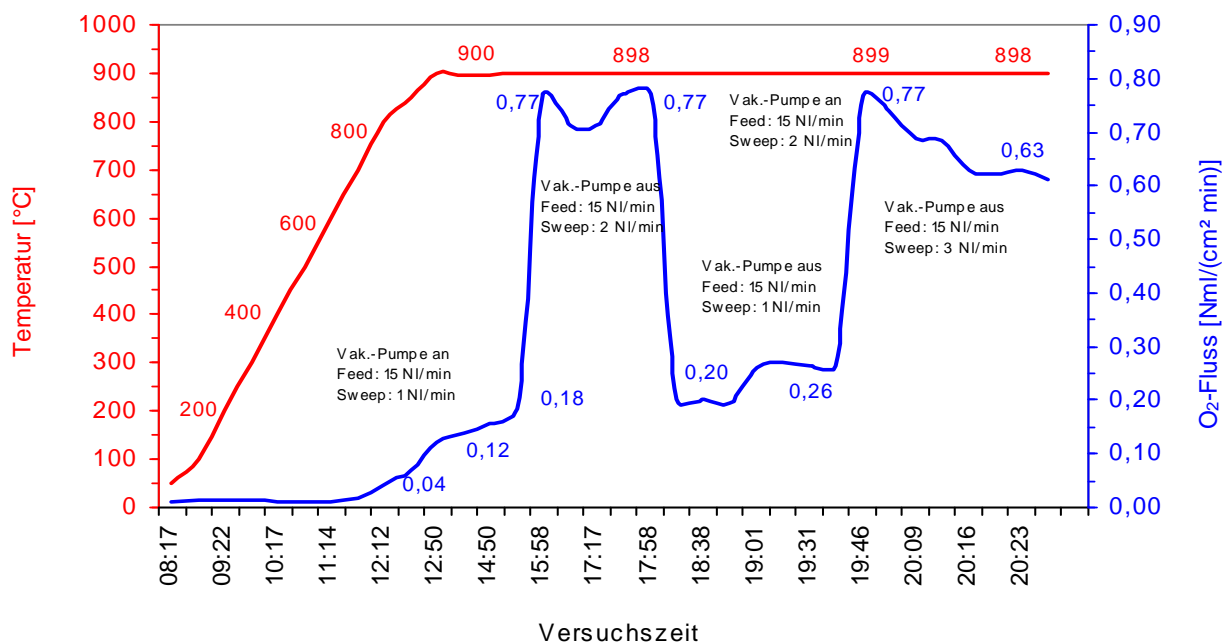


Abbildung 20: O₂-Fluss von Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ}- Membranrohren unter Vakuum/Feeddruck, Vakuum: 150 mbar, Feeddruck: ca. 1,5 bar, Feed: Luft 15 NI/min, Oxymat-Zumischung: Ar 1 - 3 NI/min, Membranfläche: 0,05 m²

Nach Einschalten der Vakuumpumpe stieg der Sauerstoff-Fluss steil an und erreichte Werte von 0,71 bis 0,77 Nml/(cm² · min) bei stabilem Verlauf auf diesem Niveau. Nach Ausschalten der Vakuumpumpe gingen die Werte auf das vorherige Niveau zurück. Das erneute Zuschalten der Vakuumpumpe ließ dann die Permeation erneut auf das Niveau von 0,70 bis 0,77 Nml/(cm² · min) ansteigen.

Die Versuche unter Vakuumbedingungen haben gezeigt, dass die verwendeten BSCF 5582 Membranrohre einen hohen O₂-Fluss dann möglich machen, wenn auf der Permeatseite Vakuum angelegt wird. Eine Druckerhöhung allein oder in Verbindung mit einem größeren Volumenstrom auf der Feedseite scheint hingegen nur relativ geringe Auswirkungen auf den O₂-Fluss zu haben. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die realen Feeddrücke nur maximal 1,5 bar erreichten. Für technologische Umsetzungen kann es darüber hinaus durchaus von Interesse sein, wenn der Aufwand für Druckbehälter (Reaktoren) entfällt.

2.4 Reaktor-Erprobung an einer industrienahen Feuerungsanlage (BFI)

Das Betriebsforschungsinstitut (BFI) betreibt auf dem Gebiet der HKM Hüttenwerke Krupp Mannesmann GmbH eine Brennersuchanlage (BVA). Neben Untersuchungen an Brennern und Wärmeüberträgern werden dort auch Versuche zur Gasaufbereitung und Gasbehandlung durchgeführt.

Im Rahmen des Projekts soll an der BVA der Sauerstoffreaktor zur Brennluftanreicherung erprobt werden. Hierfür wurden verschiedene Betriebsvarianten erarbeitet, welche nachfolgend kurz vorgestellt werden.

Für eine technische Ankopplung des Sauerstoffreaktors an eine großindustrielle Brenneranlage sind drei grundlegend verschiedene Betriebsvarianten möglich:

- Überdruckbetrieb
- Vakuumbetrieb
- Direkteinsatz im Abgasstrom

2.4.1 Konventionelle Betriebsweise

Bei einem konventionellen Betrieb eines Industrieofens mit Brennluftvorwärmung wird die für die Verbrennung benötigte Luft über einen Wärmetauscher vom Abgas erwärmt und anschließend zu den Brennern geleitet (Abb. 21). Ein Teil der im Abgas enthaltenen Energie kann so dem Ofenprozess wieder zugeführt werden. Bei einer Ofentemperatur von 1.200 °C und konventioneller zentraler Brennluftvorwärmung wird am Brenner in der Regel eine Temperatur von ca. 300 °C erreicht. Damit wird eine Brenngasersparnis von ca. 22 % erzielt.

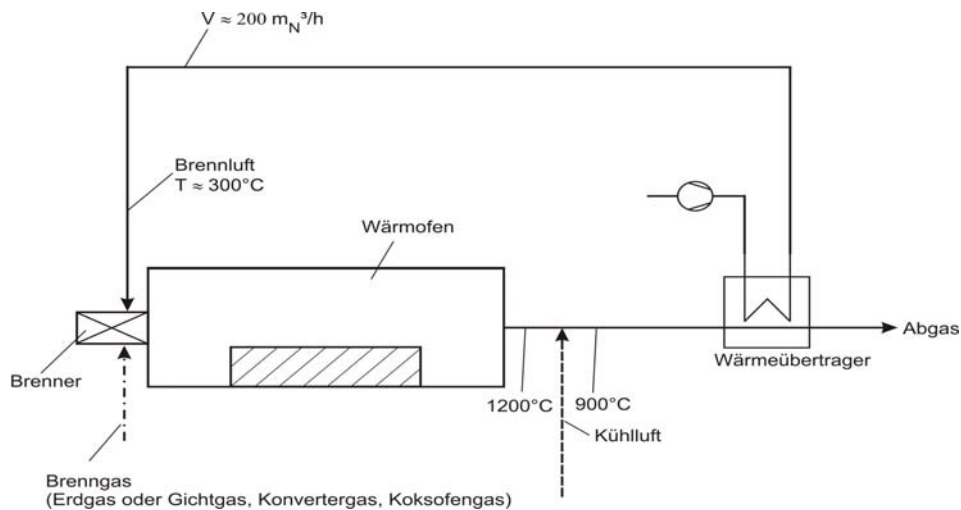


Abbildung 21: Konventionelle Betriebsführung eines Industrieofens mit Brennluftvorwärmung

2.4.2 Überdruckbetrieb

Bei der Betriebsführung des Sauerstoffreaktors im Überdruck (Abb. 22) wird Luft zunächst komprimiert, durch die Abgase erwärmt und zum Sauerstoffreaktor geführt. Hier heizt sie die Membran auf Betriebstemperatur auf und gibt den Sauerstoff zur Anreicherung der Brennluft ab. Anschließend wird sie weiter in einen zweiten Wärmetauscher geleitet und wärmt dort die Brennluft vor. Die vorgewärmte Brennluft wird geringfügig verdichtet, in den Membranreaktor geleitet, dort mit Sauerstoff angereichert und dann zum Brenner geleitet. Durch die Sauerstoffanreicherung und die hohe Temperatur der Brennluft kann eine Brenngasersparnis von bis zu 37 % erzielt werden.

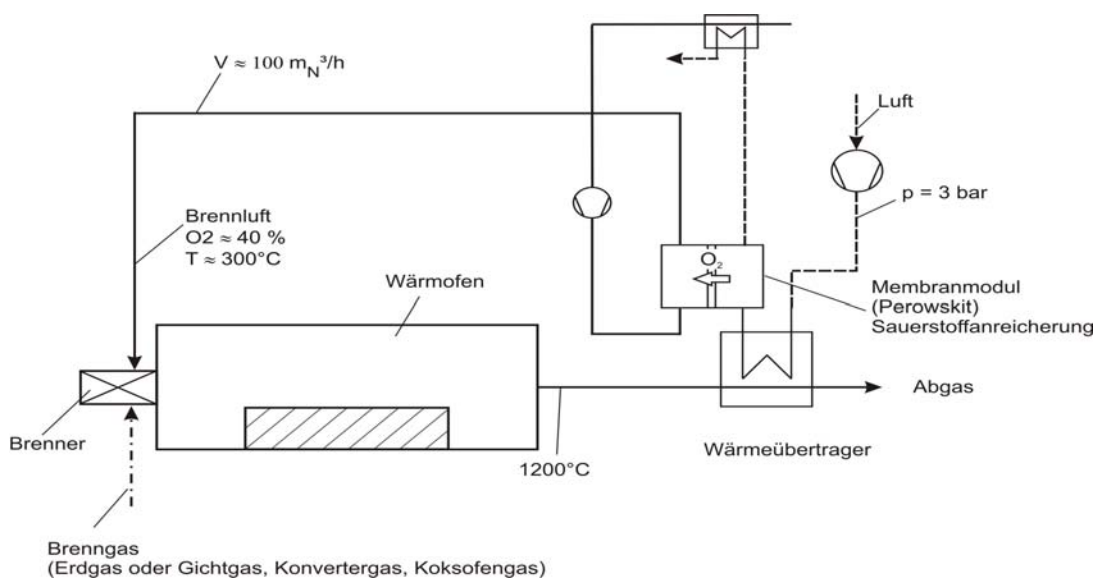


Abbildung 22: Überdruckbetrieb eines Industrieofens

Das Problem dieser Betriebsweise ist der hohe Druck, unter dem das Modul arbeiten muss. Da der Druck mit kalter Luft aufgebaut wird, muss diese vor dem ersten Wärmetauscher verdichtet werden. Es ist ein Hochtemperatur-Wärmetauscher für hohe Drücke notwendig. Ein derartiger Wärmeüberträger ist jedoch nicht verfügbar. Somit kann eine Überdruckbetriebsweise derzeit nicht realisiert werden.

2.4.3 Vakuumbetrieb

Bei der Vakuumbetriebsweise (Abb. 23) wird die vom Abgas erwärmte Luft wieder als Sauerstoffspender und Wärmeträger für die Membran und anschließend zum Erwärmen der Brennluft genommen. Auf der anderen Seite der Membran wird das Gas (Sauerstoff) aus dem Reaktor mit einer Vakuumpumpe abgesaugt. Der gewonnene Sauerstoff wird mit der vorher erwärmten Luft gemischt und zum Brenner geleitet. Auf diese Weise hat man wieder eine erwärmte und mit Sauerstoff angereicherte Luft für die Verbrennung zur Verfügung.

Für die Realisierung dieser Betriebsweise ist ein Wärmeüberträger für Temperaturen von ca. 1.200 °C nötig. Derartige Wärmeüberträger werden u. a. vom BFI entwickelt und stehen zur Verfügung.

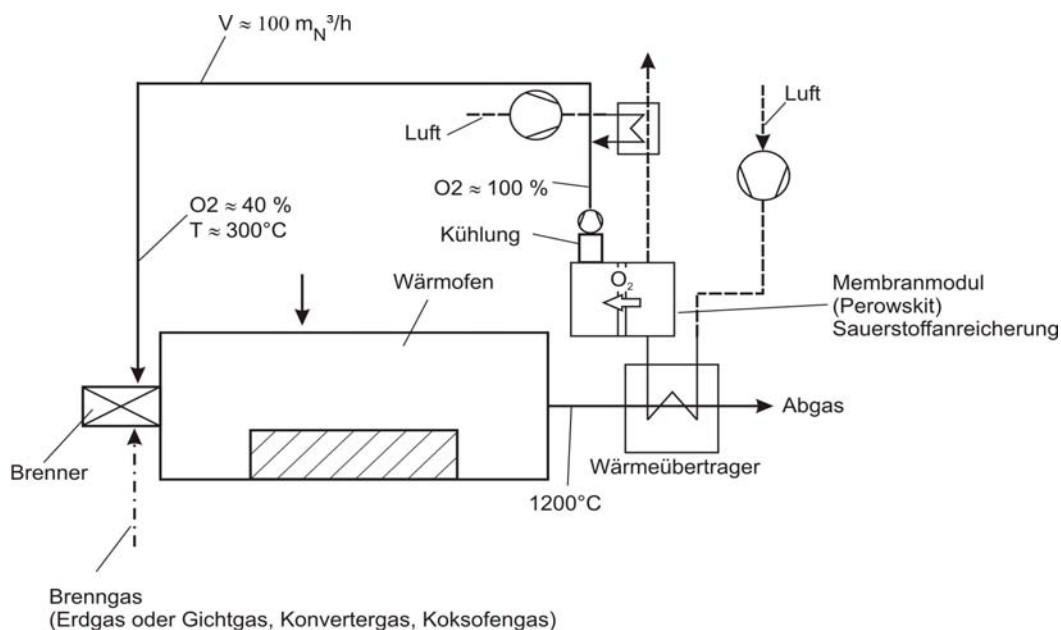


Abbildung 23: Vakuumbetrieb an einem Industrieofen

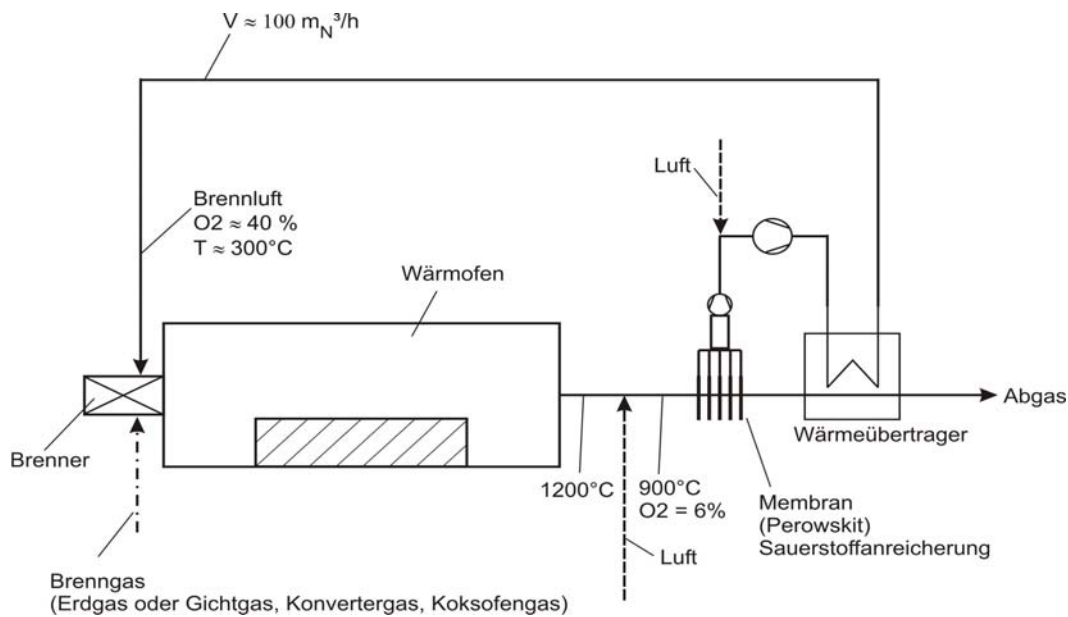


Abbildung 24: Direkt im Abgasstrom betriebene Perowskitmembran

2.4.4 Betrieb direkt im Abgasstrom

Eine weitere Möglichkeit der Betriebsführung ist der direkte Einsatz eines Membranreaktors im Abgasstrom (Abb. 24). Hier werden die Membranrohre direkt in den vorher mit Luft vorgemischten Abgasstrom gehängt und mit einer Vakuumpumpe abgesaugt. Auch wenn diese Möglichkeit zunächst sehr einfach erscheint, erfordert sie eine abgasresistente Membran. Die im Projekt vorgesehenen Perowskite sind jedoch bei den Einsatztemperaturen in einem CO₂-haltigen Abgasstrom nicht stabil. Daher wird diese Variante nicht weiter verfolgt.

2.4.5 Vergleich der Betriebsweisen und Energieeinsparung

Alle drei Betriebsweisen haben ihre Vor- und Nachteile. Diese sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Überdruckbetrieb	Vakuumbetrieb	Direkt im Abgasstrom
<ul style="list-style-type: none"> + hohe Sauerstoffanreicherung + sehr großes Einsparpotential + gute Wärmeführung zum Modul - Modul, Gasleitungen und Wärmeüberträger druckfest - Wärmetauscher noch nicht vorhanden 	<ul style="list-style-type: none"> + hohe Sauerstoffanreicherung + Modul und Leitungen drucklos + großes Einsparpotential - Wärmeüberträger für 1200 °C - Abkühlung des Sauerstoffs vor Vakuumpumpe 	<ul style="list-style-type: none"> + direkter Einsatz im Abgasleitung + Nutzung vorhandener Technik (Wärmeüberträger) + einfaches Handhaben der Membran - nicht so große Anreicherung - weniger Ersparnis - Modul nicht CO₂-resistent

Tabelle 2: Vergleich der Betriebsarten

Die möglichen Einsparpotentiale für Energie und Brenngas für einen Ofen mit 1.200 °C Prozesstemperatur sind in Abb. 25 zusammengefasst. Als Abgasverlust wird die im Rauchgas verbleibende Enthalpie (Wärmeinhalt in [kJ/kg]) verstanden.

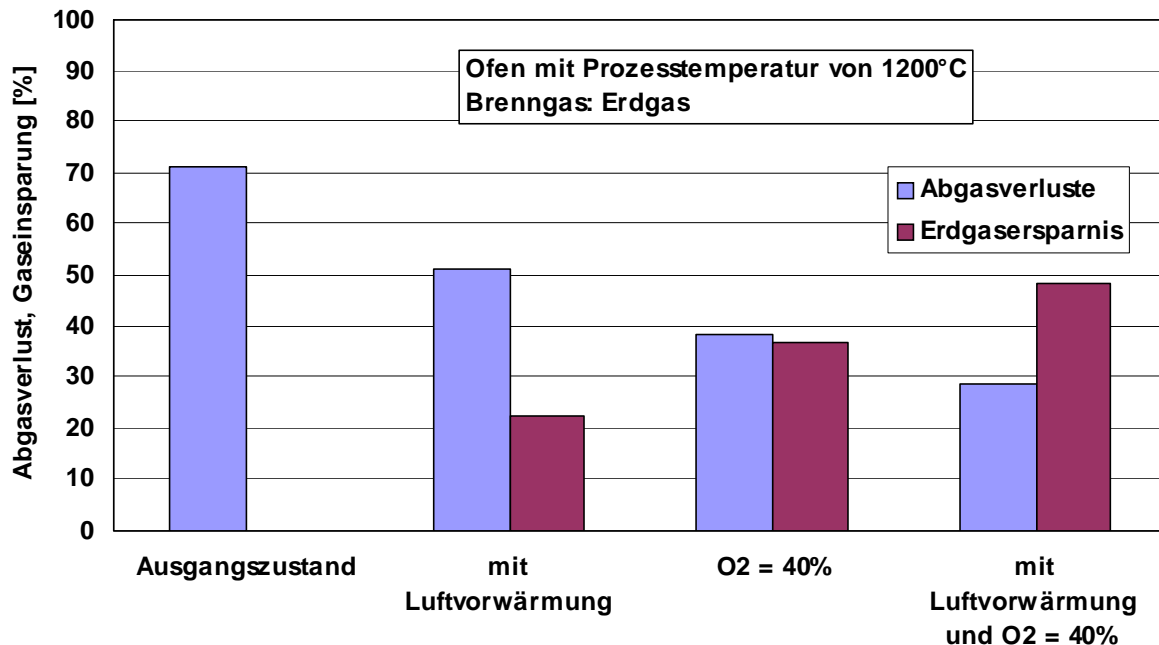


Abbildung 25: Energie und Erdgaseinsparung mit Luftvorwärmung und Sauerstoffanreicherung

2.4.6 Auswahl einer geeigneten Betriebsweise für die Versuche

Nach Abwägung der Vor- und Nachteile der einzelnen Betriebsweisen und Gesprächen mit den anderen Projektpartnern wurde entschieden, die Vakuumvariante an der BVA des BFI zu erproben. Die Auswahl geeigneter Vakuumpumpen und der Einbau an der BVA sind die nächsten Arbeitsschritte des BFI.

2.5 Up-scal-fähige Membrangeometrie (HITK)

Die Reaktorbaugruppe bestand bisher aus einseitig verschlossenen Einkanalrohren, in die der Permeatstrom durch eine Edelstahlkapillare eingeführt wurde. Diese Vorgehensweise ist für große Module und Anlagen aufgrund der komplizierten Anbindung und Abdichtung der Gasströme zu aufwendig. Hierfür sollen neue Membrangeometrien verwendet werden, die eine innere Umlenkung des Permeatstroms ermöglichen, um eine einseitige Anbindung zu ermöglichen.

Für die Herstellung dieser neuen Membrangeometrie sind erheblich größere Mengen an Ausgangspulver nötig. Außerdem hat sich gezeigt, dass es erhebliche Schwankungen in der Qualität der einzelnen Pulverchargen gibt, die einen hohen Anpassungsaufwand während der Verarbeitung erforderlich machen. Aus diesen Gründen sollen Pulver in der Größenordnung von 1 Tonne hergestellt werden, um eine stabile Ausgangsbasis für

die Membranherstellung zu schaffen. Hierzu wurde nach preiswerten Rohstoffen gesucht und diese angemustert. Die Pulverherstellung sollte dann im 1. Quartal 2008 erfolgen.

2.6 Verbindungstechnik Stahl/Keramik (HITK)

2.6.1 Recherche und Vorauswahl geeigneter Stahlsorten

Das Reaktormodul soll bei Temperaturen bis ca. 950 °C für die O₂-Separation eingesetzt werden. Die Verbindung der keramischen Membranrohre mit konventionellen Werkstoffen muss bei diesen Temperaturen an sämtlichen Material-Übergängen gasdicht und mechanisch stabil sein. Eine Zwangskühlung der Fügebereiche würde zusätzlichen Energie- und Materialaufwand erfordern, die Konstruktion und den Anschluss des Moduls wesentlich verkomplizieren und darüber hinaus für den Havariefall (Ausfall der Kühlung) zu erheblichen Mehraufwendungen für die erforderliche Sicherheitstechnik führen.

Das Design temperaturwechselbeständiger Fügungen von Keramiken mit Stählen ist dem charakteristischen Bruchverhalten dieser Materialien und ihrem thermischen Ausdehnungsverhalten anzupassen. Keramiken sollten möglichst auf Druck, Metalle hingegen eher auf Zug belastet werden, da die entsprechende maximale mechanische Belastbarkeit wesentlich höher ist als für den jeweils umgekehrten Fall. Dies kann für konventionelle Keramiken relativ einfach realisiert werden, da deren thermische Ausdehnungskoeffizienten i. A. wesentlich unter denen der Stähle liegen. Ausgehend von einer Fügung bei hoher Temperatur führt die Abkühlung zu einer stärkeren Schrumpfung der Metallkomponente und damit zur angestrebten Spannungsverteilung.

O₂-permeable keramische Membranmaterialien weisen jedoch wesentlich höhere Ausdehnungskoeffizienten als konventionelle Keramikmaterialien auf, sie liegen sogar meist über den üblichen Stählen. Ein geeigneter Stahl sollte einen geringfügig höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die Keramik aufweisen.

Stähle, die aufgrund ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten als potentiell geeignet eingestuft werden, müssen darüber hinaus zunderbeständig unter den Verfahrensbedingungen sein und eine ausreichende mechanische Stabilität aufweisen. Insbesondere bei Totaldruckdifferenzen zwischen den Gasräumen muss außerdem eine ausreichende Kriechfestigkeit bei hoher Temperatur gegeben sein. Geeignete Stähle werden als hochwarmfest bezeichnet.

In Tabelle 3 sind die mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von hochwarmfesten (Gruppe 2.4...) und zunderbeständigen Stählen (1.47.. – 1.49..) denen der im Projekt eingesetzten Membranmaterialien gegenüber gestellt. Übereinstimmende farbliche Markierungen verdeutlichen die Zuordnung potentiell geeigneter Stähle zu den entsprechenden Membranmaterialien.

Bezeichnung	W.-Nr.	T _{Arbeit}	Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei T									
			100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Nicrofer 7520	2.4951	1100	10,8		13,3		14,3		15,4		17,1	
Nicrofer 6023HT	2.4851	1050	13,8	14,4	14,6	14,8	15,1	15,7	16,3	16,7	17,2	17,7
Nicrofer 6025HT	2.4633	1200	11,9	13,5	14,0	14,5	14,7	14,9	15,7	16,6	17,1	17,5
Nicrofer 3220H	1.4958	950	14,4		15,8		16,6		17,4		18,2	
Cronifer 1525Ti	1.4890	1000	16,6	16,8		17,0		17,5				
X10NiCrAlTi32-20	1.4876	1100				16,0				17,5		18,5
Nicrofer 3718So	1.4862	1000	15,0		15,9		16,5		17,5		18,5	
X12CrNi25-21	1.4845	1050				17,0				18,0		19,0
X15CrNiSi 25 20	1.4841	1150		15,5		17,0		17,5		18,0		19,0
X15CrNiSi 20 12	1.4828	1000		16,5		17,5		18		18,5		19,5
X20CrNiSi25-4	1.4821	1100				13,5				14,5		15
Fecralloy	1.4767	1300	10,6	11,3		12,3		13		13,8		14,8
Aluchrom 0	1.4765	1350		11,0		12,0		13,0		14,0		15,0
X10CrAl24	1.4762	1150				11,5				12,5		13,5
X18CrN28	1.4749	1100				11,0				12,5		14,0
X10CrAl18	1.4742	1000		10,5		11,5		12,0		12,5		13,5
Aluchrom W	1.4725	1050		11,0		12,0		13,0		14,0		15,0
BSCF5582			14,0	13,6	12,7	12,6	13,7	15,8	16,9	17,7	18,5	18,8
CSFM5528			8,7	10,3	11,2	11,9	12,5	13,1	13,6	14,3	15,2	16,1
L2N			10,6	11,9	12,4	12,7	12,9	13,0	13,0	13,1	13,2	13,4

Tabelle 3: Mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten von Stählen (Literaturdaten) und von gemischt leitenden Keramiken (aus Dilatometrie)

Neben den genannten Eigenschaften der Stähle sind ihre kommerzielle Verfügbarkeit sowie die Lieferform (Rohre nahtlos/geschweißt, Bleche, Vollmaterial, Dimensionen) von entscheidender Bedeutung für die Durchführung von Fügeversuchen und den späteren Modulaufbau. Trotz aufwendiger Recherchen und vielfachen Anfragen an verschiedenste Hersteller und Stahlhändler war innerhalb der Projektlaufzeit nur der Stahl 1.4841 in geeigneten Dimensionen und in Kleinmengen erhältlich, vom Stahl 2.4633 wurden noch vorhandene Restmengen genutzt. Diese Stähle erschienen aufgrund der tabellierten mittleren Ausdehnungskoeffizienten nur für BSCF5582 geeignet, für die Materialien CSFM5528 und L2N (La_2NiO_4) konnte keiner der vorausgewählten Stähle erhalten werden.

2.6.2 Dilatometrie an Keramiken und Stählen

Dilatometrische Messungen des Ausdehnungsverhaltens der Membranmaterialien waren erforderlich, da für diese neuen, in der Entwicklung befindlichen Materialien gesicherte Ausdehnungskoeffizienten nicht bekannt sind. Darüber hinaus ist es bei der Bewertung von Materialverbunden sinnvoll, dass gesamte Ausdehnungsverhalten bis

hin zur Fügetemperatur vergleichend zu bewerten, um Rückschlüsse auf kritische Spannungssituationen in bestimmten Temperaturbereichen ziehen zu können.

Abb. 26 zeigt das Ausdehnungsverhalten (Aufheizen und Abkühlen) der im Projekt untersuchten Membranmaterialien im Vergleich zu drei potentiell geeigneten Stählen.

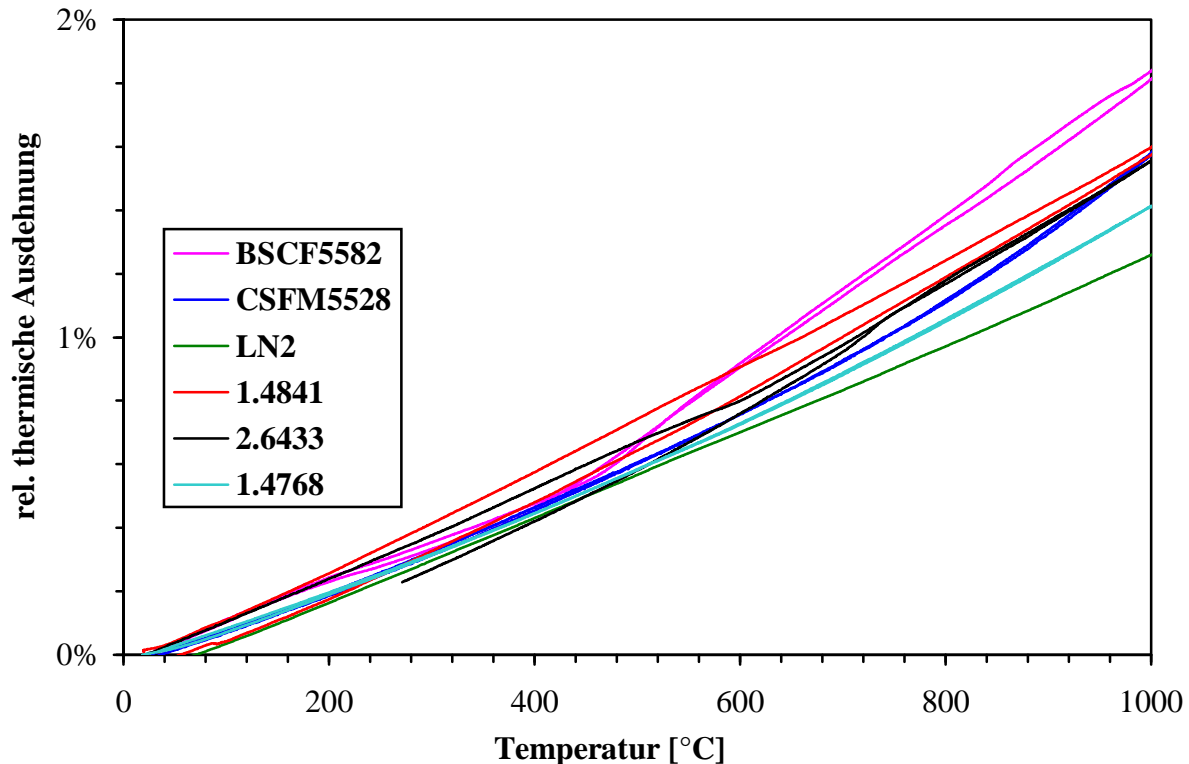


Abbildung 26: Thermische und chemische Dehnung von gemischt leitenden Membranmaterialien im Vergleich zur thermischen Ausdehnung ausgewählter Stähle (Luft, 1 K/min)

Es ist deutlich zu erkennen, dass BSCF5582 die höchste Ausdehnung aller Materialien aufweist, die niedrigste besitzt offensichtlich LN2 (La_2NiO_4). Bei BSCF und CSFM ist darüber hinaus eine deutliche Zunahme des Anstiegs der Dehnungskurve bei 450 °C bzw. um ca. 600 °C zu verzeichnen. Diese Zunahme der thermischen Ausdehnung wird durch die Abspaltung von Sauerstoff aus dem Material und die Ausdehnung des Kristallgitters verursacht und als chemische Dehnung bezeichnet. Sie ist sowohl von der Temperatur als auch vom O_2 -Partialdruck abhängig, so dass auch der O_2 -Partialdruck die Spannungssituation innerhalb einer Fügestelle beeinflusst.

Im Gegensatz zur Vorauswahl in Tab. 3 fällt auf, dass die Ausdehnungskurven aller Stähle deutlich unterhalb des BSCF liegen, obwohl zumindest für 1.4841 anhand der tabellierten Werte eine größere thermische Ausdehnung erwartet wurde. Die mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Stähle wurden deshalb aus den Dehnungskurven berechnet, sie sind in Tabelle 4 den tabellierten Werten der Stähle (blau) gegenüber gestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die in den Datenblättern der Stähle angegebenen mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten systematisch größer sind als die experimentell bestimmten Werte, vor allem bei hohen Temperaturen.

Das am HITK eingesetzte Dilatometer wird regelmäßig mit bekannten Kalibrierstandards überprüft, dabei wurden keinerlei signifikante Abweichungen festgestellt. Bei den häufig vermessenen keramischen Proben wurden bisher auch keine systematischen Abweichungen zu publizierten Werten beobachtet. Die Ursachen der beobachteten Abweichungen sind derzeit noch nicht geklärt. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass alle in den Stahl-Datenblättern angegebenen Ausdehnungswerte systematisch zu hoch liegen.

Bezeichnung	W.-Nr.	T _{Arbeit}	Thermischer Ausdehnungskoeffizient bei T [°C]										
			100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	
Nicrofer 6025HT	2.4633	1200	11,9	13,5	14,0	14,5	14,7	14,9	15,7	16,6	17,1	17,5	
			13,1	13,3	13,4	13,8	14,0	13,8	14,4	15,1	15,5	15,9	
X15CrNiSi 25 20	1.4841	1150	15,5	17,0	17,5	18,0	19,0						
			13,9	14,3	14,8	15,1	15,5	15,6	15,7	15,9	16,1	16,3	
PM 2000	1.4768	1300	8,9	10,5	11,2	11,7	12,2	12,6	13,0	13,5	14,0	14,4	
BSCF5582			14,0	13,6	12,7	12,6	13,7	15,8	16,9	17,7	18,5	18,8	
CSFM5528			8,7	10,3	11,2	11,9	12,5	13,1	13,6	14,3	15,2	16,1	
L2N			10,6	11,9	12,4	12,7	12,9	13,0	13,0	13,1	13,2	13,4	

Tabelle 4: Experimentell bestimmte mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten von Stählen und gemischt leitenden Keramiken im Vergleich zu tabellierten Werten (blau) der Stähle

Auf der Basis dieser Messergebnisse ist festzustellen, dass für BSCF keine Stähle mit ausreichend hohem Ausdehnungskoeffizienten für eine Fügung mit optimierter Spannungsverteilung zur Verfügung stehen. Andererseits liegen die zunächst für BSCF vorausgewählten Stähle sehr nahe am CSFM, insbesondere für 1.4841 ist die mittlere thermische Ausdehnung nur geringfügig größer. Das eröffnet bei entsprechender Gestaltung der Geometrie der zu fügenden Teile die Möglichkeit, die Keramik in den für sie günstigen Druckspannungsbereich, den Stahl hingegen in den Zugspannungsbereich zu bringen. Für L₂Ni erscheint der Stahl 1.4768 geeignet, dieser war allerdings während der gesamten bisherigen Projektlaufzeit nicht in geeigneter Geometrie erhältlich.

Die hier gezeigten systematischen Differenzen zwischen tabellierten und experimentellen Ausdehnungskoeffizienten wurden erst im Verlauf der Untersuchungen und umfangreichen Versuchsserien zur Fügung festgestellt. Aus diesem Grund wurden die meisten Fügeversuche mit Materialkombinationen durchgeführt, die der in 2.6.1 getroffenen Vorauswahl entsprachen.

2.6.3 Vorauswahl kommerziellen Glaslote

Versuche mit Glasloten wurden bisher vor allem zur Fügung von L₂Ni mit ZrO₂ und von BSCF mit den Stählen 2.4633 (Restbestände an Proben) und 1.4841 durchgeführt. Für L₂Ni und BSCF wurden jeweils 4 kommerzielle Glaslote anhand ihres

Erweichungsbereiches, der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der chemischen Zusammensetzung vorausgewählt.

Beim Einsatz von Glasloten als Fügemaaterial wird eine hinreichend stabile Verbindung zwischen Keramik und Metall nur dann erreicht, wenn mindestens die nachfolgenden Kriterien erfüllt sind:

- der thermische Ausdehnungskoeffizient des Glaslotes liegt im Bereich der Werte der Keramik bzw. des Metalls, im Idealfall dazwischen
- das Glaslot benetzt Metall und Keramik gut
- es gibt begrenzte chemische Reaktionen zwischen Lot und Fügepartnern
- der Schmelzpunkt liegt nicht zu hoch (Fügetemperatur ist begrenzt)
- der Erweichungspunkt liegt nicht zu niedrig (mechanische Stabilität)

Für die Fügungen BSCF-Stahl wurde nach umfangreichen Vorversuchen aus einer Vielzahl handelsüblicher Lotgläser ein Lot der Firma Ferro auf der Basis von Al_2O_3 , SiO_2 und Li_2O mit einem für Gläser relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (WAK) von $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ausgewählt. Dieser WAK ist zwar immer noch zu gering, kann aber prinzipiell durch Modifizierung des Glases angepasst werden, da er bereits relativ nahe an dem der Keramik liegt. Dieses Glaslot wurde auch auf Grund seiner Zusammensetzung favorisiert, weil seine Schmelze mit zunehmender Haltezeit zur Rekristallisation und Ausbildung einer Glaskeramik neigt, was zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Festigkeit der Fügung führen sollte.

2.6.4 Fügeversuche mit Glasloten unter Variation des Füllstoffgehaltes

Vorversuche zeigten, dass alle Glaslote sehr heftig mit dem Membranmaterial BSCF5582 reagieren. Dabei korrodiert das Gefüge des Membranmaterials stark, die entsprechenden Glaslote werden durch aus dem Membranmaterial eindiffundierendes Kobalt blau gefärbt. Ursache der starken Reaktionen zwischen dem Membranmaterial und dem Glaslot ist die stark unterschiedliche chemische Zusammensetzung. Die stark basischen Erdalkalioxide reagieren mit den sauren Glasbildnern des Lotes, insbesondere mit SiO_2 und B_2O_3 .

Die starke Reaktivität der Lote muss deutlich abgemildert werden, um eine Zerstörung der Fügung durch Fortschreiten der Reaktionen zu verhindern. Dies ist relativ einfach durch Zumischen von pulverförmigen Membranmaterial möglich. Gleichzeitig mit der Abschwächung der Reaktivität wird dadurch auch der WAK des Glaslotes an den des Membranmaterials angenähert. Bei zu hohen Gehalten an Membranmaterial sinkt jedoch die Benetzung des Stahls bzw. der Keramik durch das Glaslot. Im Extremfall wird eine Haftung des Glaslotes an den zu fügenden Bauteilen nicht mehr erreicht, der Fügospalt wird nicht mehr gefüllt.

Aus den Vorversuchen mit den vorausgewählten Glasloten ergab sich ein optimales Massenverhältnis von Glaslot zu Perowskitpulver von ca. 3 : 1. Oberhalb von ca. 35 - 40 M-% Perowskit wurde keine ausreichende Benetzung mehr erreicht, unterhalb

von 15 M-% war der reaktive Angriff des Membranmaterials zu stark bzw. er wurde nicht schnell genug zum Stillstand gebracht.

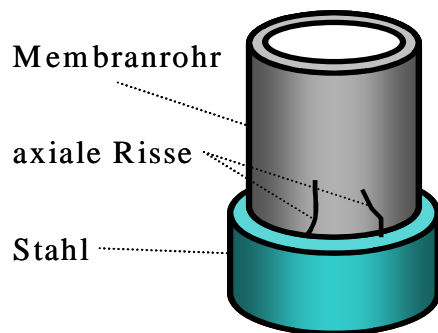


Abbildung 27: Rissbildung bei stumpfer Fügung von 2.4633 & 1.4841 mit BSCF5582 (schematisch)

Zu Beginn der Fügeversuche wurden die zu fügenden Komponenten flächig miteinander verbunden, d. h., es wurden die Stirnflächen von Rohrabschnitten beider Materialien stumpf miteinander im Ofen verlötet. Entsprechend Abb. 27 kam es bei beiden Stählen, allen verwendeten Glasloten und allen Mischungen Glaslot/Membranmaterial im Membranmaterial zu axialen Längsrissen. Diese gingen von der Fügefläche aus und erreichten eine Länge von 2 bis 5 mm. Derartige Risse werden mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine stärkere thermische Dehnung des Membranmaterials gegenüber den Stählen verursacht. Ausgehend von einer Fügetemperatur von 950 bis 1.050 °C führt die Abkühlung auf Raumtemperatur zu einer stärkeren Schrumpfung des Membranmaterials im Vergleich zum Stahl. Die entstehenden tangentialen Zugspannungen sind für Keramiken als besonders kritisch zu bewerten, außerdem ist besonders am Rohrende mit einer verringerten Festigkeit aufgrund von bereits vorhandenen Mikrorissen zu rechnen. Dementsprechend werden diese Zugspannungen durch die Bildung axialer Risse abgebaut.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurde die Geometrie der Fügeflächen so verändert, dass das dünnwandige Membranrohr in einer ringförmigen Nut des Stahlteils lose eingreift. Obwohl dadurch die unterschiedliche thermische Ausdehnung der Materialien nicht beeinflusst werden kann, wurden dadurch rissfreie Fügungen beider Stähle (2.4633 & 1.4841) mit dem Membranmaterial BSCF5582 erhalten. Diese sind gegenüber einem Außendruck von 7 bar (innen 1 bar) bzw. bei Normaldruck gegenüber Vakuum (1 mbar) gasdicht. Bei Umkehrung der Druckdifferenz (hoher Druck auf Innenseite) traten hingegen noch sporadisch Rissbildungen und Undichtigkeiten auf. Dies erscheint jedoch weitgehend unkritisch, da letzter Fall eine untypische Belastungsart hinsichtlich der Einsatzbedingungen darstellt.

Aufgrund der Reaktion des Glaslotes mit dem Membranmaterial und insbesondere der Rekristallisation des Glaslotes sind die Fügungen auch bei Einsatztemperaturen im Bereich der Fügetemperatur noch mechanisch stabil. Dies belegten Versuche zur

Horizontallagerung gefügter Proben bei 950 °C, bei denen die Fügung durch das Eigengewicht der Komponenten auf Biegung beansprucht wurde. Es wurde dabei in 12 h keine merkliche Verformung der Fügung beobachtet. Voraussetzung dafür war allerdings eine ausreichende Haltezeit beim Fügen, um die Kristallisation in der Glasphase voranzutreiben.

Es wurden mit Glasloten gasdichte und mechanisch stabile Fügungen der Stähle 2.4633 und 1.4841 mit BSCF5582 erreicht. Es muss jedoch angemerkt werden, dass das entwickelte Fügeverfahren sehr zeit- und arbeitskraftintensiv ist. So muss vor dem eigentlichen Fügeprozess die Ringnut im Stahl mit Glaslotpaste gefüllt und dabei manuell verdichtet werden, auch das Ende des fügenden Membranrohres wird mit Glaslotpaste beschichtet. In einem nachfolgenden ersten Wärmebehandlungsschritt wird das Glaslot beider separater Teile aufgeschmolzen, nach der Abkühlung werden die vorbehandelten Teile unter Zugabe von weiterem Lot in einem zweiten Wärmebehandlungsschritt gefügt.

2.6.5 Vorauswahl von Metallloten

Das Löten unter Verwendung von Metallloten ist eine etablierte Technik zur Verbindung unterschiedlicher Metalle oder von Metallen mit Keramiken. Die hohen Anwendungstemperaturen der O₂-Separation erfordern das Löten bei noch höheren Temperaturen, dies wird u. a. als Hartlöten bezeichnet.

Konventionelle Hartlote enthalten i. A. oxidierbare metallische Komponenten, die unter den Einsatzbedingungen der O₂-Separation (z. B. Luft bei 900 °C) allmählich durchoxidieren. Dadurch verspröden die Lote und die Fügung wird geschwächt bzw. am Ende zerstört. Ausnahmen bilden lediglich wenige Edelmetall-basierte Lote, von denen die Silberlote am verbreitetsten sind.

Wesentliche Voraussetzung des Lötens mit Metallloten ist eine sehr gute Benetzbarkeit aller zu verbindenden Bauteile durch das Lot sowie ein durchgängig schmaler Fügspalt unter ca. 0,3 mm. Dieser Fügspalt wird bei Überschreiten der Liquidus-Temperatur durch das Lot aufgrund des negativen Kapillardrucks gefüllt. Voraussetzung dafür ist ein niedriger Randwinkel des Lots auf allen zu verbindenden Komponenten.

Bei Metallen wird eine ausreichende Benetzbarkeit bzw. ein niedriger Randwinkel dadurch erzeugt, dass oberflächliche Oxidschichten durch Flussmittel entfernt werden. Bei konventionellen Keramiken werden den Flussmitteln meist Aktivkomponenten (z. B. Titan) zugesetzt, um zumindest oberflächlich eine Reduktion und damit eine ausreichende Benetzung zu erreichen. Gemischt leitende sauerstoff-permeable Keramiken können jedoch durch Aktivkomponenten nicht reduziert werden, da sie während des Fügeprozesses (mit steigender Temperatur) ständig Sauerstoff freisetzen. Dies lässt sich auch durch Arbeiten unter Inertgas oder im Vakuum nicht verhindern.

Eine Alternative dazu ist die Metallisierung (Edelmetallpasten, Aufdampfen, Sputtern etc.) der Keramiken, die metallisierte Oberfläche kann wiederum durch ein Lot benetzt werden. Dies bedeutet aufgrund des zusätzlichen Arbeitsschritts jedoch einen erhöhten

Aufwand, die mechanische Festigkeit der Verbindung wird darüber hinaus wesentlich durch den Haftverbund Metallschicht - Keramik bestimmt.

Als Alternative zum konventionellen Hartlöten und den dabei verwendeten Flussmitteln und Aktivkomponenten wurde in jüngerer Zeit das sogenannte „Reactive Air Brazing“ entwickelt [5], [6]. Das RAB-Löten basiert auf nahezu reinen Silberloten mit sehr geringen Zusätzen oxidischer Additive (CuO, TiO₂, V₂O₅ etc.). Letztere führen aufgrund der Erhöhung der Sauerstoff-Aktivität im Edelmetall zu einer drastisch verbesserten Benetzung von oxidischen Oberflächen. Mit dem RAB-Verfahren kann deshalb im Gegensatz zum Aktivlöten auch an Luft gefügt werden, die Lote und Fügungen sind darüber hinaus unter oxidierenden Bedingungen stabil. Die Liquidus-Temperatur liegt meist nur wenig unter dem Schmelzpunkt des Edelmetalls (CuO-Ag: 942 °C) und kann durch Zusätze weiterer Edelmetallkomponenten (Pt, Pd, Ir) noch etwas angehoben werden.

Ag-Lote sind darüber hinaus relativ duktil und deshalb in der Lage, mechanische Spannungen (z. B. durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten) zwischen den Bauteilen durch plastische Verformung teilweise abzubauen. Der tabellierte thermische Ausdehnungskoeffizient des Silbers liegt mit $19,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sogar etwas höher als der von BSCF5582.

2.6.6 Fügeversuche mit Metallloten unter Variation der Oxidkomponente

Fügeversuche Perowskit - Perowskit: Erste Versuche zum RAB-Löten von Perowskitkeramiken (BSCF5582) wurden unter Verwendung eines CuO-Ag-Lotes unter Variation des CuO-Gehaltes (1 – 30 M-%) durchgeführt. Aufgrund der geringen thermischen Wechselbeständigkeit der Keramik betragen die Heiz- und Kühlraten 3 K/min, die maximale Fügetemperatur 960 °C. Bereits die ersten Versuche zur stumpfen Fügung von Perowskitrohren (BSCF-Rohr 11 mm & BSCF-Rohr 11 mm) ergaben bei CuO-Gehalten von 4 – 8 M-% gasdichte Fügungen, deren He-Leckrate mit $4,3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ nahe der Basislinie des He-Lecktesters lag. Zur Überprüfung der thermischen Belastbarkeit der Fügung wurden zwei RAB-gefügte Rohre (Länge je 50 mm) horizontal bei 900 °C über 12 h auf den äußeren Enden gelagert, so dass die mittige Fügung aufgrund des Eigengewichts auf Biegung belastet wurde. Obwohl diese Temperatur nur ca. 40 K unter der Liquidus-Temperatur des Lotes lag, konnte keine Verformung der Fügung festgestellt werden. Bei Belastung bis zum Bruch (bei Raumtemperatur) erfolgte der Bruch bei mehreren Fügungen z. T. entlang der Fügung, größtenteils jedoch innerhalb der Keramik selbst. Der teilweise Bruchverlauf in der Keramik spricht dafür, dass die mechanische Festigkeit der Fügung im Bereich der Eigenfestigkeit der Keramik liegt.

Das Verfahren wurde erfolgreich dazu eingesetzt, BSCF-Membranrohre einseitig mit BSCF-Tabletten zu verschließen. Diese Membranrohre wurden anschließend im Versuchsstand der SVT getestet, die Resultate wurden bereits in 2.2.1 vorgestellt. Bei den Versuchen kam es sporadisch zum Auslöten der Fügung bei einzelnen

Membranrohren, vermutlich aufgrund lokaler Temperaturspitzen. Da für den einseitigen Verschluss der Membranrohre jedoch die keramische Fügung mit Eigenmaterial erste aussichtsreiche Ergebnisse lieferte, wurde eine Erhöhung der Schmelztemperatur der Ag-Lote bisher nicht weiter verfolgt.

Neben BSCF5582 wurde auch versucht, die asymmetrischen CSFM-Membranen mit RAB-Loten zu fügen. Dabei zeigte sich, dass bei den für BSCF verwendeten CuO-Gehalten von 4 - 8 M-% im Silber das Lot vollständig vom porösen Support aufgenommen wird. Eine feste Verbindung der keramischen Bauteile kommt deshalb so nicht zustande. Bei Verwendung von monolithischen CSFM-Bauteilen wurden hingegen mechanisch feste Fügungen erhalten. Das RAB-Löten ist demnach prinzipiell auch für CSFM-Bauteile geeignet. Bei der Fügung poröser Keramiken muss der Benetzungswinkel des Lotes jedoch so eingestellt werden, dass zwar eine mechanisch stabile Haftung an der Oberfläche der Keramik, aber keine vollständige Infiltration der Porenstruktur stattfindet.

Entsprechend [7] wurde der Anteil von CuO im Ag-Lot weiter verringert und zusätzlich geringe Anteile von TiO₂ zugegeben. Während noch bei 2 M-% CuO vollständige Infiltration des porösen CSFM stattfand, wurde bei 1 M-% CuO, insbesondere in Kombination mit geringen Anteilen TiO₂, mechanisch stabile Fügungen erreicht.

Fügeversuche Perowskit - Stahl: Es wurden hauptsächlich Fügeversuche zur Verbindung der Stähle 2.4633 und 1.4841 mit BSCF5582 durchgeführt, daneben auch einige Versuche zur Fügung des Stahls 1.4841 mit porösem CSFM5528. Bei direkter Werkstoffpaarung der unbehandelten Stähle mit BSCF wurde festgestellt, dass die Benetzung der Stähle relativ schlecht war und dadurch die Fügespalten nicht vollständig gefüllt wurden. Zusätzlich wurde die Bildung poröser, grünlicher Reaktionskrusten auf den Stählen beobachtet, wie sie in der REM-Aufnahme in Abb. 28 zu erkennen sind. EDX-Untersuchungen im REM zeigten, dass die Reaktionsschicht hauptsächlich Ba, Cr und Al enthält, während das Membranmaterial im Fügebereich vor allem an Ba verarmt. Die hohe Porosität der Reaktionsschichten und ihre schlechte Haftung führten dabei zu einer sehr geringen mechanischen Festigkeit des Materialverbundes, der sich darüber hinaus als völlig durchlässig für Gase erwies.

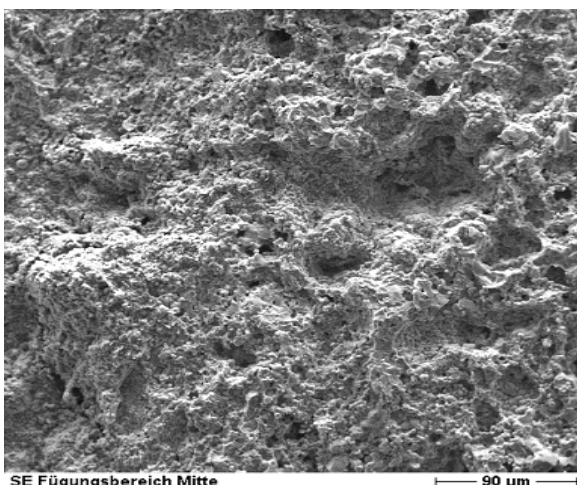


Abbildung 28: Poröse Reaktionskrusten auf Stahl 2.4633 im Fügebereich mit BSCF5582 (REM-Aufnahme)

Da RAB-Lote bevorzugt oxidische Oberflächen benetzen, wurden die Stähle vor den nachfolgenden Fügeversuchen thermisch voroxidiert. Dadurch wurde tatsächlich eine wesentlich bessere Benetzung, eine höhere mechanische Stabilität und eine verbesserte Gasdichtigkeit erreicht, jedoch traten nunmehr aufgrund der unzureichend übereinstimmenden thermischen Ausdehnungs-koeffizienten axiale Längsrisse in der Keramik auf, wie sie schon bei den Glasloten entsprechend Abb. 27 beobachtet wurden. In Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen wird der größere Ausdehnungskoeffizient des BSCF5582 gegenüber beiden Stählen als Ursache angesehen.

Die Ausbildung der oben genannten porösen Reaktionsschichten wurde auf den direkten Kontakt der zu fügenden Bauteile zurückgeführt, die ansonsten mit dem Lot keinerlei Reaktionen zeigten. Außerdem kann die Fehlanpassung der WAK's der Komponenten durch die dünnen Lotschichten nicht ausreichend ausgeglichen werden, obwohl die verwendeten RAB-Lote stets duktil blieben. Aus diesen Gründen wurde mit MgO (definierte Kornfraktion) zunächst ein inerter Füllstoff ins Lot eingebracht, der erfolgreich den direkten Kontakt der Bauteile verhinderte. Es wurden mit diesem gefüllten RAB-Lot mechanisch sehr stabile Fügungen mit vereinzelt sehr geringen Leckraten erhalten, allerdings war die Reproduzierbarkeit der Fügungen völlig unzureichend. Aus diesem Grund wurden die zu fügenden Stahlteile alternativ mit ZrO_2 ($ZrO_2 : Y$) thermisch gespritzt und anschließend thermisch voroxidiert. Es wurden mechanisch hochfeste Fügungen erhalten, wobei einige Teile noch immer eine gewisse Gasdurchlässigkeit zeigten und nur wenige Teile wirklich vakuumdicht waren.

Die derzeitigen Arbeiten bei der Fügung Stahl – BSCF orientieren sich auf die Optimierung der Geometrie der Bauteile im Fügebereich. Bei geeigneter Auslegung der Fügeflächen bestehen in Kombination mit den entwickelten Vorbehandlungsschritten sehr gute Aussichten, eine einfache Technologie zur Herstellung mechanisch fester, temperaturbelastbarer und gasdichter Fügungen von BSCF mit den vorausgewählten Stählen zu erreichen.

Wie oben bereits dargestellt wurde, mussten für die Fügung von porösem CSFM die RAB-Lote in ihrer Zusammensetzung variiert werden. Diese Lote mit geringeren Gehalten an Oxidkomponenten wurden auch für erste Fügungen von CSFM5528 mit dem Stahl 1.4841 eingesetzt. Erfreulicherweise erwiesen sich diese Lote als prinzipiell geeignet für die Fügung von Stahl und Membranmaterial. Eine Bestimmung der Gasdichtigkeit konnte allerdings nicht durchgeführt werden, da die asymmetrischen Membranmaterialien noch zu große Lecks aufweisen und die Fügung deshalb nicht durch Drucktests bewertet werden kann.

Bei den Fügeversuchen mit CSFM traten trotz guter Füllung des Fügespalts sehr häufig tangentielle Risse in den Membranrohren auf, wie sie schematisch in Abb. 29 dargestellt sind. Diese Form der Rissbildung kann unter Einbeziehung der mittleren WAK's in Tab. 4 darauf zurückgeführt werden, dass CSFM5528 einen etwas geringeren Ausdehnungskoeffizienten als der Stahl 1.4841 aufweist. Bei der Abkühlung zieht sich

somit der Stahl etwas stärker zusammen als das Keramikmaterial, so dass das Rohrende der Keramik zusammengedrückt wird. Die damit einhergehende Biegung der Rohrwandung in axialer Richtung führt auf der Außenseite zu axialen Zugspannungen und damit zu tangentialen Rissen, insbesondere bei zusätzlicher mechanischer Belastung. Diese Problematik kann jedoch durch keramikgerechte Auslegung der Fügeflächen relativ einfach gelöst werden, z. B. durch die Einpassung der Rohraußenwand der Keramik in einen dünnwandigen Stahlring. Dieses Konzept wurde bisher aufgrund der unzureichenden Gasdichtigkeit der asymmetrischen Membranen nicht weiter verfolgt.

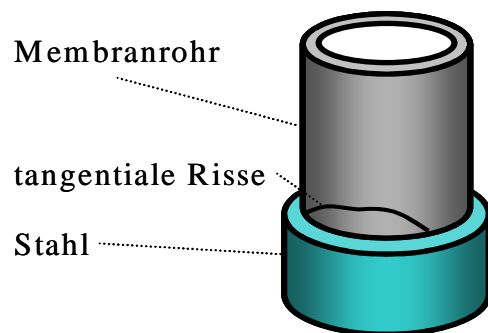


Abbildung 29: Rissbildung bei stumpfer Fügung von 1.4841 mit CSFM5528 (schematisch).

Insgesamt bestehen somit sehr gute Aussichten, auf der Basis von RAB-Loten vakuumdichte Fügungen von Stahl mit BSCF und mit CSFM zu erreichen. Das Verfahren hätte dabei gegenüber den Glasloten den Vorteil des relativ geringem Arbeitsaufwands und der einfacheren Verarbeitbarkeit der Lote.

2.6.7 Einbindung externer Fachleute

Da sich die Ausführung der Verbindung zwischen Keramik und Metall außerordentlich schwierig gestaltete, wurde der Hinweis der Gutachter beherzigt und externer Sachverstand hinzugezogen.

In den Fachgesprächen an der TU Dresden, Institut für Energietechnik, Frau Herrmann und an der TU Berlin, Produktionstechnisches Zentrum, Herr Prof. Wilden zeigte sich sehr schnell, dass hier zwar der Sachverstand für Fügeprobleme vorhanden war, aber keinerlei Erfahrungen in der Nutzung von Perowskiten vorlagen. Beide Einrichtungen hatten auch in Verbindung mit der Hochschule Mittweida, Bereich Lasertechnik, bereits Fügeversuche mit SiC und Metallen vorgenommen, konnten aber zu den speziellen Problemen beim Einsatz von Perowskiten keinerlei Aussagen machen. Vereinbart wurden Versuchsfügungen mit Rohrabschnitten, die jedoch keine verwertbaren Ergebnisse lieferten.

Beide Partner haben die Vereinbarung eines diesbezüglichen Forschungsthemas vorgeschlagen. Im Rahmen dieses Themas war dies aber nicht zu leisten.

Da in der Zusammenarbeit mit zahlreichen Herstellern von Keramiken bei der Sommer-Verfahrenstechnik GmbH bekannt war, dass im Bereich der Herstellung von Röntgenröhren und Solarkollektoren mit Vergussmassen gearbeitet wird, die auch vakuumstabil sind, wurde in diesem Bereich recherchiert.

2.6.8 Fügeversuche mit Vergussmassen für Vakuumanwendungen

Da die bisherigen Fügeversuche vorerst keine reproduzierbaren Ergebnisse geliefert haben, wurde nach anderen Möglichkeiten der Verbindung Keramik-Stahl gesucht.

Aus dem Bereich der Elektrokeramiken ist bekannt, dass hier mit temperaturbeständigen und vakuumdichten Vergussmassen gearbeitet wird. Es zeigte sich allerdings schnell, dass es problematisch werden würde, den genutzten keramischen Inhaltsstoffen einen Wirkungsmechanismus zuzuordnen. In diesem Fachbereich sind umfangreiche Versuche vorgenommen worden, die letztlich ein für den Einzelfall nutzbares Ergebnis erbracht haben.

Allerdings lagen bereits jahrzehntelange Erfahrungen vor, so dass davon auszugehen war, dass die Hersteller der Vergussmassen umfangreiches Wissen besitzen.

Aufbauend auf den nachfolgend genannten Beurteilungskriterien erfolgte die Suche nach geeigneten Materialkompositionen.

2.6.8.1 Auswahlkriterien für die Verbindung

Um nicht weitere unkalkulierbare Einflussfaktoren wirksam werden zu lassen, wurde die bisherige Rohrgeometrie beibehalten. Der Klebe- oder Vergusspalt konnte variabel gestaltet werden, so dass diesbezügliche Anforderungen kein Ausschlusskriterium werden konnten.

Die besonderen Eigenschaften der Perowskite setzen bei einer Fügung ein „quasi inertes“ Verhalten der Vergussmasse gegenüber dem Perowskit voraus.

Für den Einsatz konnten folgende Anforderungen formuliert werden:

- Systemtemperatur bis 1.200 °C
- Einsatzdruck Vakuum gegen 10 bar
- Dehnungsverhalten Perowskit gegen 1.4841
- chemische Aktivität inert

Es war davon auszugehen, dass nur Vergussmassen geeignet sein werden, die auf der Basis eines MgO- oder Al₂O₃ –Füllers arbeiten.

Auf der Basis dieser Forderungen erfolgte eine umfangreiche Recherche bei Herstellern und über das Internet.

2.6.8.2 Lösungsansatz und erweiterte Materialanforderungen

Die im Versuch ermittelten optimalen Betriebstemperaturen an der Membranoberfläche lagen bei ca. 850 °C. Ausgehend davon, dass ein Anwendungsmodul nicht mehr über einen gekühlten Kopf verfügen würde, konnte also von einer Kontakttemperatur in der Vergussstelle von $\ll 850$ °C ausgegangen werden.

Somit war aber auch sicherzustellen, dass die verwendete Vergussmasse bei Temperaturen um 800 °C bereits voll ausgehärtet ist und die gewünschten Materialeigenschaften besitzt.

2.6.8.3 Ausgewählte Materialkomposition

Nach zahlreichen Versuchen zeigte sich ein Material besonders geeignet, so dass hier weitere Versuche angezeigt waren.

Folgende allgemeine Materialeigenschaften wurden ermittelt:

- Basis: - Magnesiumphosphat
- temperaturbeständig bis 1.427 °C
 - beständig gegen Öl, Lösemittel, und die meisten Säuren außer Flusssäure
 - wärmeleitend und beständig gegen Temperaturschocks
 - hervorragender elektrischer Isolator
 - klebt auf Metall, Keramik, Glas, Porzellan und vielen anderen Oberflächen
 - hervorragende Klebeeigenschaften
 - Keramik-ähnlicher Körper

Da der Kleber in Pulverform geliefert wird, ist dieser mit Wasser anzurühren.

Vom Hersteller wird empfohlen, auf 100 Teile Kleber-Pulver 13 Teile Wasser zu geben und mit einer niedrigen Geschwindigkeit zu mischen.

Der Kleber wird bei diesem Verhältnis leicht zähflüssig. Um den Kleber in den schmalen Ringspalt einzubringen, benutzten wir eine Pipette. Nach dem Verkleben härtet der Kleber in einem Zeitraum von 18-24 h bei Raumtemperatur aus.

Nach der Aushärtezeit sollen die Vergussstelle zusätzlich für 4 h bei 82 °C und bei weiteren 4 h bei 105 °C gehärtet werden, um Rissbildungen und Absplitterungen zu vermeiden.

Zusätzlich sind folgende spezifischen Eigenschaften bekannt:

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| ➤ Farbe: | hellgrau |
| ➤ Dichte: | 2563 kg/m ³ |
| ➤ Druckfestigkeit: | 310-385 kg/cm ² |
| ➤ Zugfestigkeit: | 17,58 kg/cm ² |
| ➤ Bruchfestigkeit: | 31,6 kg/cm ² |
| ➤ Thermische Leitfähigkeit: | 0,0344-0,0413 cal cm/s cm K |
| ➤ Thermischer Ausdehnungskoeffizient: | 4,68 x 10 ⁻⁶ |

2.6.8.4 Lösung und Umsetzung mit Standardbauteilen

Vorversuche mit der Vergussmasse haben gezeigt, dass ein stabiles rissfreies Gussgefüge zu erwarten ist.

Für die Ermittlung der Stabilität der Vergussverbindung wurden die bisher genutzten ERMETO- Standardverschraubungen eingesetzt. Um den messtechnischen Aufwand zu reduzieren wurden jeweils 2 Verschraubungen auf ein Membranrohr aufgegossen. Die vom Hersteller vorgegebenen Verarbeitungsvorschriften wurden eingehalten. Nach der vorgeschriebenen Reaktionszeit wurde eine Ruhezeit von 5 Tagen vorgesehen.

2.6.8.5 Versuchsergebnisse

Die Versuchsverbindungen wurden unter Alkohol und unter Vakuum auf Dichtheit getestet. Es zeigte sich, dass von 10 Verbindungen 9 Verbindungen den Anforderungen entsprachen.

Die Einsatzerprobung ist für den Einsatz im Anwendungsreaktor 2 vorgesehen.

3 Anpassung der Reaktorgeometrie an die Versuchsergebnisse

Ausgehend von den Erfahrungen mit der Reaktorgeometrie im Versuchsstand galt es, eine Lösung zu finden, welche unter den verschiedensten Einsatzbedingungen optimal angepasst werden kann. Schwerpunkt war dabei die Maßgabe, dass jedes Membranrohr gleichmäßig durchwärmt sein sollte.

In der praktischen Anwendung werden in Verbrennungsanlagen die gemessenen Emissionswerte auf einen Bezugssauerstoffwert normiert.

Das führt dazu, dass der Einsatz von Sauerstoff bei der aktuellen emissionsrechtlichen Bewertung unsinnig sein kann. Obwohl die Verbrennung durch den zusätzlichen Sauerstoff verbessert wird, kann der verbleibende Restsauerstoff im Abgas zu einer Schlechterbewertung der Anlage führen.

Um den gesetzlichen Forderungen zu genügen, bedarf es demzufolge einer sachlichen Neubewertung der aktuellen Praxis.

3.1 Einzelrohrlösung für Anlagen mit Vergleichssauerstoffwert

Versuche an Perowskitschüttungen haben gezeigt, dass das Material auf Grund seiner Struktur nur schlecht durchwärmt.

Es war also davon auszugehen, dass eine stark kompaktierte Membranrohranordnung in einer Retorte dazu führen würde, dass nur die außen liegenden Rohre hinreichend durchwärmt würden, während die inneren im thermischen Schatten liegen würden. Aus diesem Grund wurde die Entscheidung getroffen, für den ersten Einsatz an einem Industrieofen eine Einzelrohrlösung zu nutzen. So sollte sichergestellt werden, dass alle Rohre die maximale Effektivität erreichen.

Um bezüglich der Wärmeübergangsbedingungen mit strömenden Gasen Klarheit zu erlangen, wurde auf der Basis der konstruktiven Entwürfe eine Berechnung durchgeführt.

Als Basislösung wurden 2 Systeme entworfen.

- Vorgesehen wurde der Einsatz eines Überrohres aus hitzebeständigem Edelstahl und
- alternativ als erster Schritt zu einer „vollkeramischen“ Lösung, ein Überrohr aus SiC (Abb. 30).

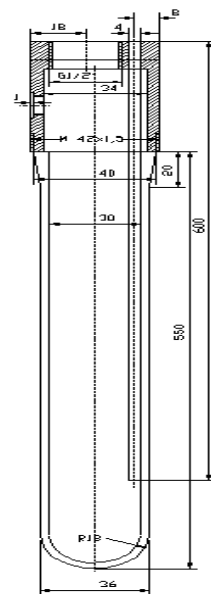


Abbildung 30: Hüllrohr

Für beide Rohrtypen wurde bereits die Option „Abluftöffnung“ vorgesehen. Insbesondere bei den Keramikrohren war es problematisch, die notwendigen Durchmesser anzuarbeiten. Die Einbindung in den Reaktorkopf sollte bei beiden Systemen gleich sein, um generell über beide Optionen verfügen zu können. Im Interesse einer hohen Sauerstoffausbeute sollte jedoch jedes Einzelrohr ideal durchwärmt sein. Die Berechnung erfolgte nach dem Prinzip der finiten Elemente, auf der Grundlage der bisher im Laborversuch gemachten Erfahrungen. Wichtig war es nachzuweisen, dass die Ringspaltströmung mit Luft den Wärmetransport zum Membranrohr nicht behindert und das Rohr selbst über die gesamte aktive Länge mindestens eine Temperatur $> 800\text{ °C}$ hat. Im Interesse einer optimalen energetischen Gestaltung des Gesamtsystems sollten die zu und abströmenden Gase nach dem Prinzip der inneren Rekuperation abgekühlt bzw. erwärmt werden.

Demzufolge sollte sich die Zuluft möglichst im Ringspalt erwärmen, ohne den Wärmetransport zum Membranrohr zu behindern.

Die Berechnung im Bereich der Kopfplatte zeigt, dass die erwartete wechselseitige Wärmeübertragung zwischen den Gasströmen erfolgt. Am Entnahmepunkt stellen sich Temperaturen ein, die technisch zu beherrschen sind (Abb.31).

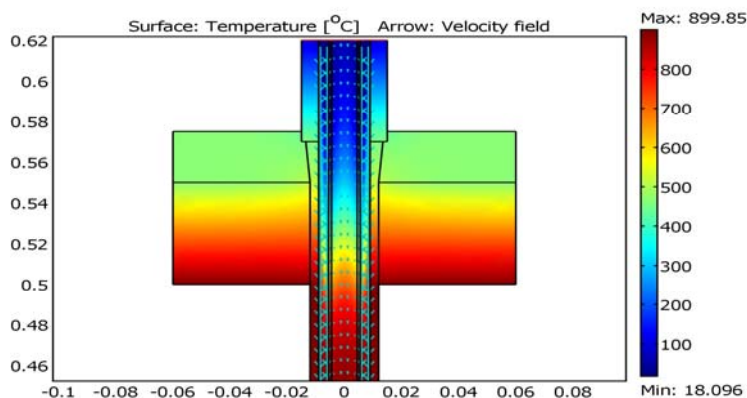


Abbildung 31: Wärmeübergang in der Kopfplatte

Für den Abströmbereich aus dem Ringspalt in den Rauchgasstrom zeigt sich, dass vor dem Austritt in den Abgaskanal die Lufttemperatur mit der Rauchgastemperatur nahezu identisch ist. Am eigentlichen Ausströmquerschnitt tritt eine Verdichtungs-Entspannungssituation auf, die dazu führen kann, dass bei temperaturwechselfempfindlichen Keramiken zu hohe Spannungen auftreten (Abb. 32).

Hier ist beim Einsatz oxydischer Keramiken Vorsicht geboten.

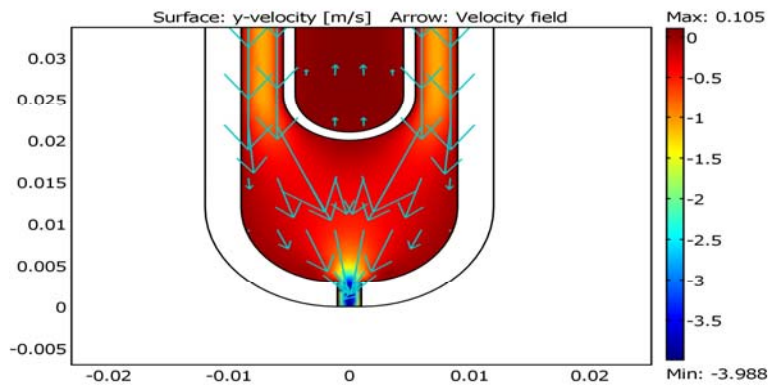


Abbildung 32: Geschwindigkeitsverteilung

Die Berechnung über die gesamte Länge des Membranrohres inkl. Überrohr und den jeweils strömenden Medien zeigt, dass das Membranrohr praktisch die Temperatur des umgebenden Rauchgases erreicht.

Die Berechnungen ergaben, dass die gewählte technische Lösung für einen Praxiseinsatz geeignet ist.

In der beabsichtigten Einbausituation war sicherzustellen, dass möglichst über die gesamte Rohrlänge eine einheitliche Temperatur herrscht (Abb. 33). Damit verbunden war allerdings die Gefahr, dass im Bereich der Isolierung ein sehr hoher Temperaturgradient wirksam werden würde.

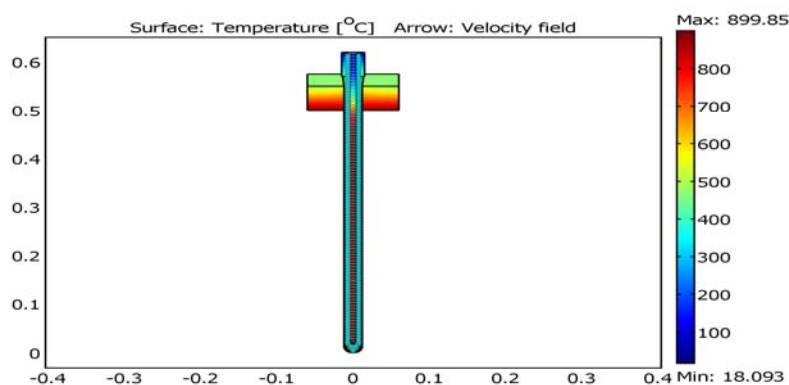


Abbildung 33: Wärmeübergang über die gesamte Membranrohrlänge

Der Gradient ergab sich aus der Ofenraumtemperatur und der Temperatur an der Flanschplatte mit ca. 600 K, bei einer Isolierstärke von 50 mm somit mit 12 K/mm (Abb. 34)

Im Interesse der Sauerstoffergiebigkeit war das wünschenswert, allerdings mit dem Risiko, dass die Rohre in diesem Bereich abreißen würden.

Wie sich später zeigen sollte, waren diese Befürchtungen unbegründet. Kein Rohr kam im Rahmen der Versuchsdurchführung zu Schaden.

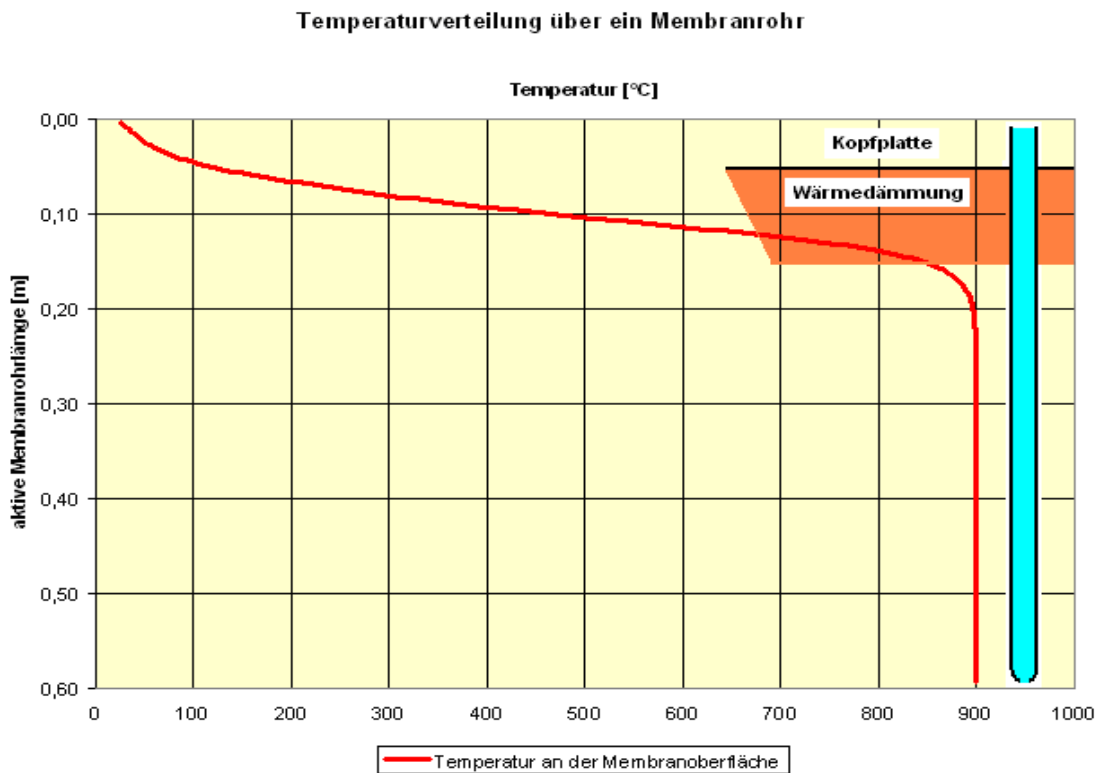


Abbildung 34: Temperaturverteilung über ein Membranrohr

Da davon auszugehen war, dass die Membranrohre bei der gewählten Einzelanordnung alle gleichermaßen durchwärmt sein würden, erfolgte der Aufbau des Testmoduls nach dem folgenden Konzept.

Für einen Schadensfall bestand die Möglichkeit, das betroffene Rohr separat abzusperren.

Die Anwendungssysteme sind also entsprechend Zeichnung (Abb. 38) gasseitig angeschlossen. Für die spätere praktische Anwendung kam vorerst nur die Abluftvariante zum Einsatz.

Entsprechend dieser Konzeption erfolgte die Untersuchung von 4 Einzelsystemen im Labor der SVT mit folgendem Ergebnis:

- maximale Permeation bei 986 °C; 5,8 mbar zu 1 bar: **2,02 Nml/cm² min.**

Die Messung ist im nachfolgenden EXCEL-File dokumentiert (Abb. 35 und 36).

Projektnummer: DBU 25061- 31										
Versuchstyp :		Permeation			Materialkenndaten			Versuchskenndaten		
Versuchsnr. :		11			Versatz : BSCF			Feedgas : Luft		
Bearbeiter :		Groß, Reuner			Lieferdatum : 15.05.2008			Sweepgas : Vakuum		
#	Versuchstag :	081111			Rohrtyp : dicht					
#	Beginn :	07:18:56			Membran [mm]: 1			Feeddruck: 1		
#	Dauer :	9:42:32			Lanzen-Ø [mm]: 0			Sweepdruck : 5,8		
#										
Basis		Retorte			Feedgas, Zuluft - abgemagerte Luft					
	Messwert	Eingabe	Messwert	Rechenwert	Messwert	Messwert	Messwert	Messwert	Rechenwert	
Nr.:	Zeit	Retorte	Retorte	Δt	MFC 1	MFM 2	Landasonde	Druck	MFC1-MFM2	
	hh:mm	Temperatur	Temperatur	Gradient	Feed Zuluft	Feed Abluft	Retentat	Feed	Permeat	
		°C	°C	K/Takt	N l/min	N l/min	Vol.% O2	bar	N l/min	
		0	287	1,20	10,143	10,082	20,609	0,256	0,061	

Abbildung 35: Aufzeichnungsmaske Teil I

081111 11									
aktive Membranfläche				tatsächliche Permeation					
0,0619		m ²		feedseitig				sweepseitig	
619		cm ²		0,07		N l/m ² s			
448		Rohrlänge		0,00		N l/cm ² min		0,0000	
11		Rohrdurchm.		0,24		N m ³ /m ² h			
4		Anzahl		Differenz :		0,00		N l/cm ² min	
Sweepgas, Sauerstoff									
Messwert	Messwert	Messwert	Messwert	Messwert	Rechenwert	Eingabe			
Druck	Meßgaspumpe	MFC3	Oxymat	MFM 4	MFM4*Oxymat	Vakuumsonde			
Sweep	Messgas	Oxymat	Permeat	ges.Permeat	Permeat	Permeat			
mbar	ein/aus	Nl/min	Vol.% O2	N l/min	N l/min	N l/min			
15	0	0,115	0,324	0,103	0,000	0,027			

Abbildung 36: Aufzeichnungsmaske Teil II

Die Messungen haben den funktionellen Ansatz, jedes Membranrohr mit einem eigenem Überrohr zu versehen, bestätigt. Im Ringspalt um das Membranrohr lassen sich so optimale Partialdruckverhältnisse einstellen, was sich positiv auf den Sauerstofftransport auswirkte (Abb.37).

Permeation an einem BSCF System

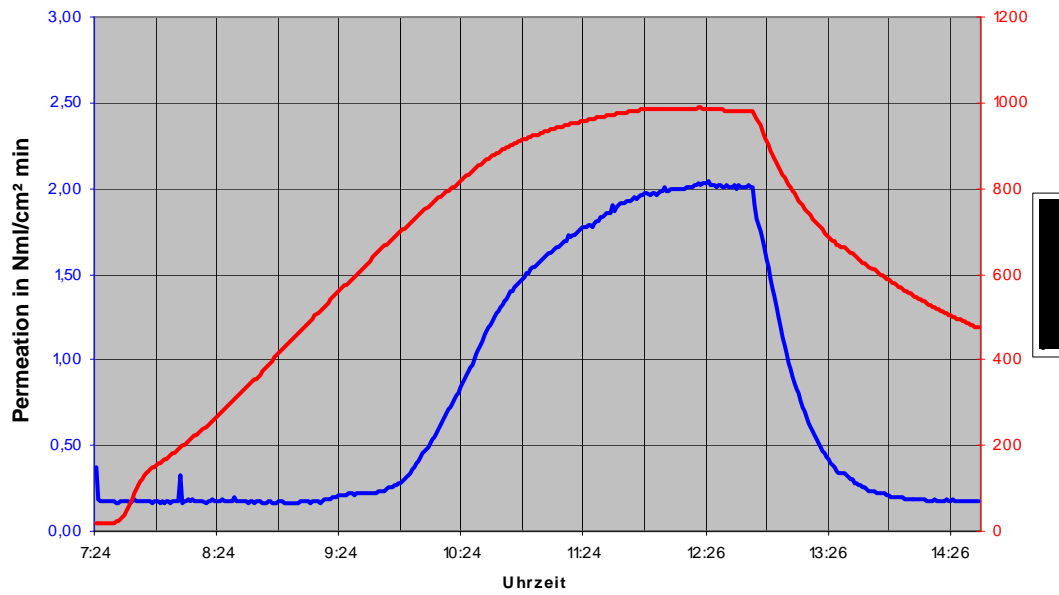


Abbildung 37: Permeation bei einem Versuch am 11.11.08 am SVT - Versuchsstand bei einem Feeddruck von 1 bar und einem Vakuum von 5,8 mbar

Somit war im Laborversuch die Basis für die Nutzung der Einzelrohrsysteme geschaffen worden.

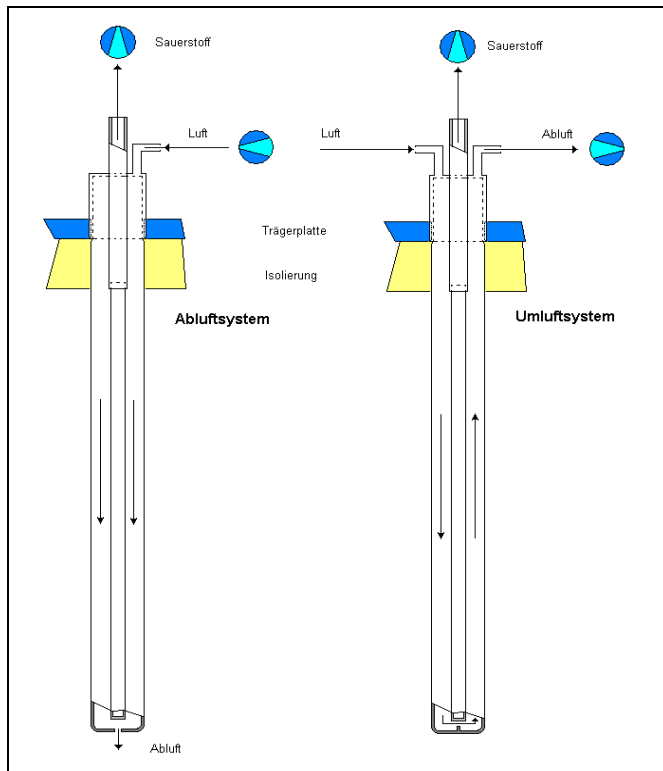


Abbildung 38: Überrohrvariante mit Abluft- und Umluftsystem

3.1.1 Einzelrohrlösung mit Luftaustritt

Für Thermoprozessanlagen, in denen aus verfahrenstechnischen Gründen ein Einsatzgut auf eine bestimmte Temperatur zu erwärmen ist und keine Reaktion mit dem Einsatzgut erfolgt, wird die Beheizung meist mit Erdgas nahstöchiometrisch um $\lambda=1,05$ vorgenommen.

Solche Anlagen unterliegen keiner Regulierung auf der Grundlage eines Vergleichssauerstoffwertes im Abgas. Hier wird es also möglich sein, sowohl Sauerstoff zur Reduzierung des Primärenergiebedarfes einzusetzen, als auch die abgemagerte Luft in das Rauchgas zu entlassen.

Größere Systeme sind somit recht einfach zu gestalten, weil es nur jeweils einen Sauerstoffabgang und eine Luftzuführung gibt. Die gasdichte Dichtflächen reduzieren sich dabei lediglich auf den Sauerstoffabgang.

Diese Lösung wurde mit Überrohren aus Stahl und Keramik aufgebaut. Als Keramik kam ein gepresstes RSiC zur Anwendung.

Zur Bestimmung des Abluftquerschnittes wurden metallische Rohre eingesetzt.

3.1.2 Einzelrohrlösung ohne Luftaustritt

Insbesondere bei Anlagen, in denen verfahrenstechnische Reaktionen in der Gasphase stattfinden, besteht die einzige Möglichkeit zur Normierung der Emissionswerte darin, diese auf einen Bezugssauerstoffwert zu beziehen.

Für den eigentlichen Reaktionsbereich ist dabei der Einsatz von Sauerstoff unkritisch. Die Abgabe des abgemagerten Abluftstroms in das Rauchgas kann allerdings dazu führen, dass sich die Emissionswerte verändern. Aus diesem Grund bedarf es hier einer verwaltungsrechtlichen Lösung, alternativ sind geschlossene Membranrohrsysteme einzusetzen.

3.2 Reaktorgeometrien unter Beachtung des realen Druckverlustes

Der Einbau zusätzlicher Komponenten in den Abgaskanal von Verbrennungsanlagen wird dazu führen, dass sich die Druckverhältnisse erheblich verändern. Das kann zur Folge haben, dass die Anlage nicht mehr sachgerecht arbeiten kann. Bei Anlagen mit rein thermischem Auftrieb wird somit der Einbau von Sauerstoffreaktoren stark eingeschränkt werden.

Verbrennungsanlagen mit Rauchgasreinigung verfügen über einen Abgasventilator, der die Rauchgase aus der Anlage transportiert. Mit dem Einbau eines Sauerstoffreaktors verändert sich auch hier der Druckverlust in den Abgaswegen. Da Abgasventilatoren meist mit einer hinreichenden Regelreserve ausgelegt werden, erscheint ein Einbau möglich.

Werden Anlagen neu konzipiert, können die zu erwartenden Druckverluste gleich mit berücksichtigt werden.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, die denkbaren Reaktorkonzepte bezüglich des im Prozess zu erwartenden Druckverlustes zu vergleichen.

Es ergibt sich folgendes Bild:

- Mehrrohrsysteme lassen eine unzureichende Durchwärmung erwarten, die Kombination mehrerer Rohre in einem Hüllrohr erscheint diesbezüglich problematisch.
- Mehrere Einzelrohre in einem gemeinsamen Reaktor werden ähnliche Probleme bereiten, wenn der Reaktor nur an den Außenseiten von Rauchgas umströmt wird.
- Optimal wäre ein inniger Kontakt der Membranrohre mit dem Rauchgas. Das kann derzeit nur sichergestellt werden, wenn es sich um Einzelrohre mit einem Hüllrohr handelt.

Da derzeit keine Erfahrungen mit Mehrrohrsystemen vorliegen, erscheint eine verbundene Einzelrohlösung vorerst am geeignetsten, um die generelle Wirksamkeit in einer Verbrennungsanlage zu testen.

3.3 Versuchsreaktor zum Einsatz in einer Verbrennungsanlage

Nachdem bei HITK und SVT Komponenten entwickelt, konstruiert, gefertigt und unter Laborbedingungen getestet wurden, folgten am BFI Systemtests an einer Technikumanlage unter betriebsnahen Bedingungen.

Für Technikumversuche steht eine Feuerungsanlage auf dem Gelände der Hüttenwerke Krupp-Mannesmann zur Verfügung. Diese Anlage ist an das Gasnetz des Hüttenwerkes angeschlossen. Damit stehen unterschiedliche Gase zur Verfügung:

- Brenngase vom Schwachgas Hochofengas bis zum Starkgas Erdgas mit einer Spanne im Heizwert von 3 MJ/m_N^3 bis 38 MJ/m_N^3 ,
- technische Gase wie Sauerstoff und Stickstoff,
- Pressluft.

Die Feuerungsanlage besteht aus einer 8 m langen Brennkammer mit einem quadratischen Querschnitt von $1 \times 1 \text{ m}$ (Abb. 39). In dieser Anlage werden beispielsweise Brenner (Brenngasanschlusswert bis $2 \text{ MW}_{\text{thermisch}}$), Dämmstoffe, Materialproben und andere Ofeneinbauten getestet. Durch die Größe der Anlage stellen sich örtliche und zeitliche Temperaturprofile vergleichbar zu Industrieöfen ein. Die bereitgestellten Gase unterliegen Schwankungen, beispielsweise in Zusammensetzung, Staubgehalt, Taupunkt und Druck, wie sie in Industriebetrieben auftreten. Die Testbedingungen sind daher vergleichbar mit einem industriellen Einsatz.



Abbildung 39: BFI- Feuerungsanlage

Das in den vorangegangenen Arbeitsschritten entwickelte Membranmodul wurde in die Feuerungsanlage integriert. Ziel war dabei, eine Membrantemperatur von ca. 800 °C einzustellen. Hauptaugenmerk lag auf einer definierten Temperaturführung der Membran, da schnelle Temperaturwechsel zu einer Zerstörung der keramischen Rohre im Modul führen. Über die Membran wurde eine Spülluft geleitet, die durch überströmende heiße Gase des Ofens erwärmt wurde. Auf der anderen Seite der Membran wurde reiner Sauerstoff mittels einer Vakuumpumpe abgezogen.

4 Konstruktion eines Anwendungsreaktors Version 1, Versuchsaufbau BFI

Für den Praxistest gab es die Zielstellung, Bedingungen zu schaffen, die auch zukünftig reproduzierbar sein würden. Demzufolge sollte keine Ausnahmebetriebssituationen hergestellt werden, sondern „übliche“ Betriebsbedingungen.

Es war davon auszugehen, dass in Phasen der Brennerzuschaltung Heizraten auftreten würden, die eventuell die Membranrohre zerstören könnten. Das wurde in Kauf genommen, allerdings wurde in diesem Zusammenhang auf den Einsatz von keramischen Überrohren verzichtet.

Der prinzipielle Aufbau der Anordnung ist nachfolgendem Bild (Abb. 40) zu entnehmen.

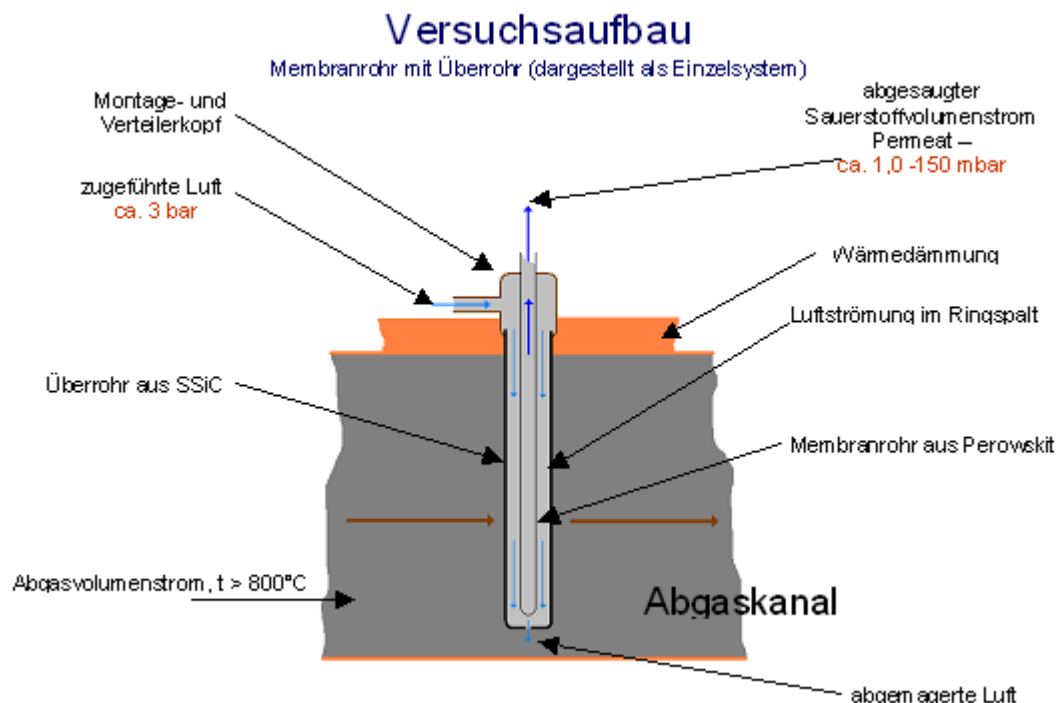


Abbildung 40: Versuchsaufbau der Überrohrvariante mit Abluftsystem

Das zu testende Modul bestand im Wesentlichen aus drei Komponenten - Membranrohre, Hüllrohre und einem runden Flansch.

Mit Hilfe des Flansches wurden die Rohre durch die Hülle des Ofengefäßes geführt. Der Flansch wurde an der Ofendecke befestigt. Die Flanschunterseite befand sich auf Höhe der Ofenzustellung. In den Flansch wurden die Rohre eingeschraubt. Die Hüllrohre wurden außen von heißem Abgas umspült. Zentrisch in jedem Hüllrohr war ein Membranrohr eingespannt. Durch den Spalt zwischen Hüllrohr und Membranrohr wurde Luft geleitet, die am unteren Ende des Hüllrohres durch eine kleine Öffnung in den Ofen/den Kamin austrat. Das umströmende heiße Abgas führte Wärme über das Hüllrohr und die Luft im Spalt an das Membranrohr ab. Der Luftdruck im Spalt konnte

über eine Armatur eingestellt werden. Die Membranrohre waren nach unten dicht. Oben wurde über eine Membranpumpe ein Unterdruck erzeugt und Sauerstoff abgesaugt. Dieser Unterdruck war regelbar. Damit war das Druckgefälle über das Membranrohr variierbar.

Abb. 41 zeigt ein Schema der Feuerungsanlage mit Membranmodul. Abb. 42 zeigt die Leitungen, über die der Sauerstoff aus den Membranrohren abgezogen wurde (metallischer Verteiler mit Gewebeschauch) sowie die Luftanschlüsse der Hüllrohre (blau).

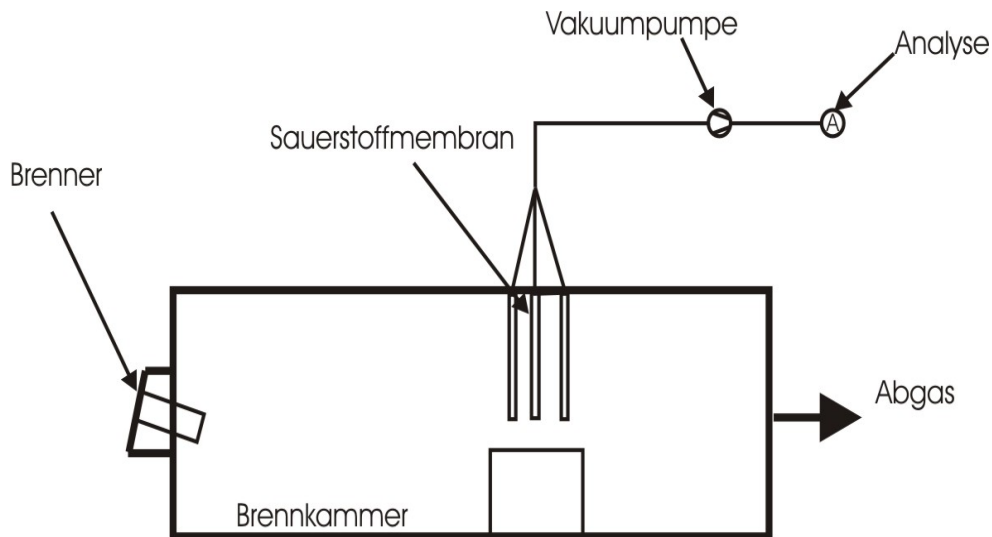


Abbildung 41: Schema der Feuerungsanlage mit Membranmodul

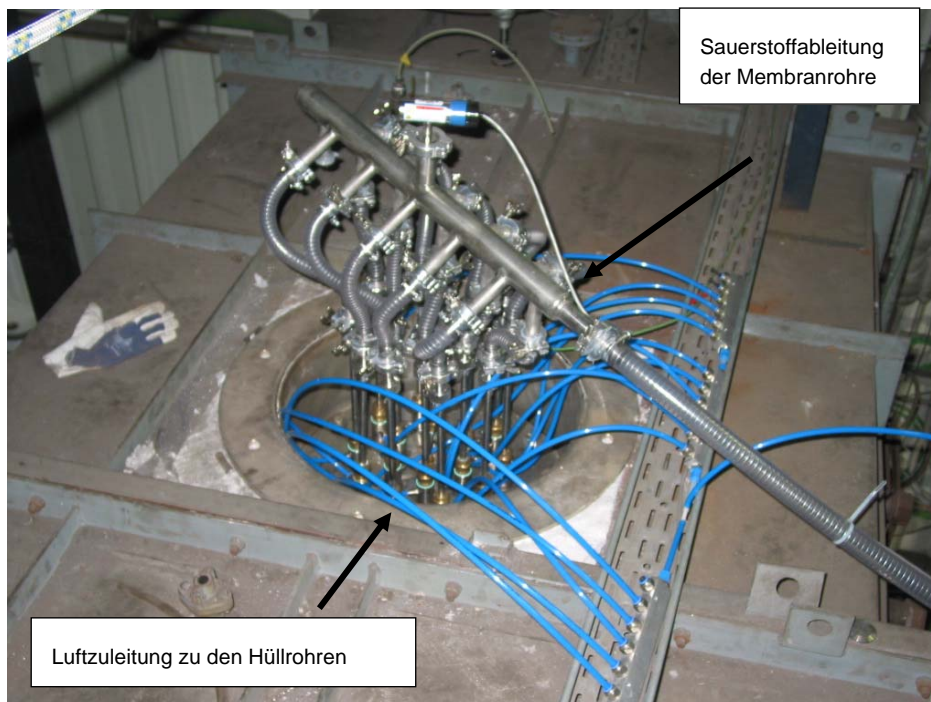


Abbildung 42: Membranmodul mit Anschlussleitungen in der Decke der Feuerungsanlage

Um die Abgase gezielt an den Rohren vorbei zu leiten, wurde innerhalb der Brennkammer eine Mauer aus Hochtemperatursteinen um die Rohre gebaut (Abb. 43 und 44). Das gesamte Modul wurde somit gleichförmig durchströmt. Des Weiteren konnten so auch gezielt Thermoelemente, je eins vor und nach den Rohren angebracht werden. Ein drittes wurde in der Mitte der Rohre angebracht.

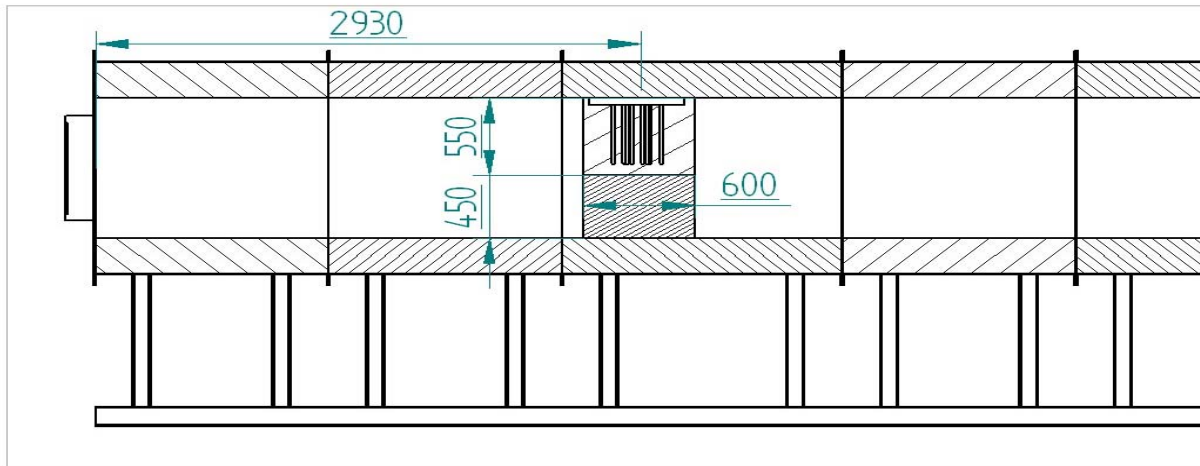


Abbildung 43: Schematische Darstellung der BFI- Feuerungsanlage mit Hochtemperaturmodul für die Sauerstoffanreicherung



Abbildung 44: Foto des angepassten Brennkammerinnenraumes mit Modul

Zur Beheizung der Feuerungsanlage wurde ein 160 kW Impulsbrenner mit Erdgas als Brennstoff eingesetzt. Dieser Brenner ist über einen weiten Leistungsbereich regelbar. Damit konnte die Temperatur in der Feuerungsanlage zwischen Umgebungstemperatur

und ca. 1.200 °C geregelt werden. Besonderes Augenmerk lag in der Regelbarkeit des Aufheiz- und Abkühlgradienten des Systems. Temperaturgradienten erzeugen im Hochtemperaturmembranmodul Thermospannungen, auf die speziell die keramischen Komponenten sowie die Verbindungen zwischen Keramik und Metall empfindlich reagieren.

4.1 Basisanforderungen an den Reaktoraufbau

- Da es sich um den Einsatz in einem industriellen Umfeld handeln würde, war sicherzustellen, dass von der Versuchsanordnung keine Rückwirkung auf den Prozess ausgehen können, sollten Probleme auftreten.
- Für Betriebstemperaturen bis ca. 1.200 °C sollten keine Schäden am System auftreten.
- Der Einbau des Membransystems sollte ohne wassergekühlten Kopf erfolgen, um den damit verbundenen Wirkungsgradverlust nicht darstellen zu müssen.
- Die Membranrohre sollten nach dem Versuch erneut zum Einsatz kommen.

4.2 Versuchsdurchführung

Der Raum zwischen Brenner und Modul wurde durch den Brenner der Feuerungsanlage aufgeheizt. Die sich dort einstellende Temperatur wurde über ein Thermoelement gemessen. Im Folgenden wird die so gemessene Temperatur als „Temperatur der Feuerungsanlage“ bezeichnet. Das Hochtemperaturmembranmodul wurde von dieser Seite mittels Strahlung erwärmt. Weiterhin strömte das Abgas der Verbrennung durch das Modul in den Raum dahinter in Richtung Kamin. Das Abgas gab dabei konvektiv Wärme an die Hüllrohre des Moduls ab. Der Raum, stromabwärts des Moduls, wurde nicht extern beheizt. Er wurde über die Abgase erwärmt und war somit deutlich kühler als der Raum zwischen Brenner und Modul. Im Modul hat sich daher ein Temperaturgradient in Richtung des durchströmenden Abgases eingestellt.

Abb. 45 zeigt diesen Temperaturgradienten für einen Versuchstag.

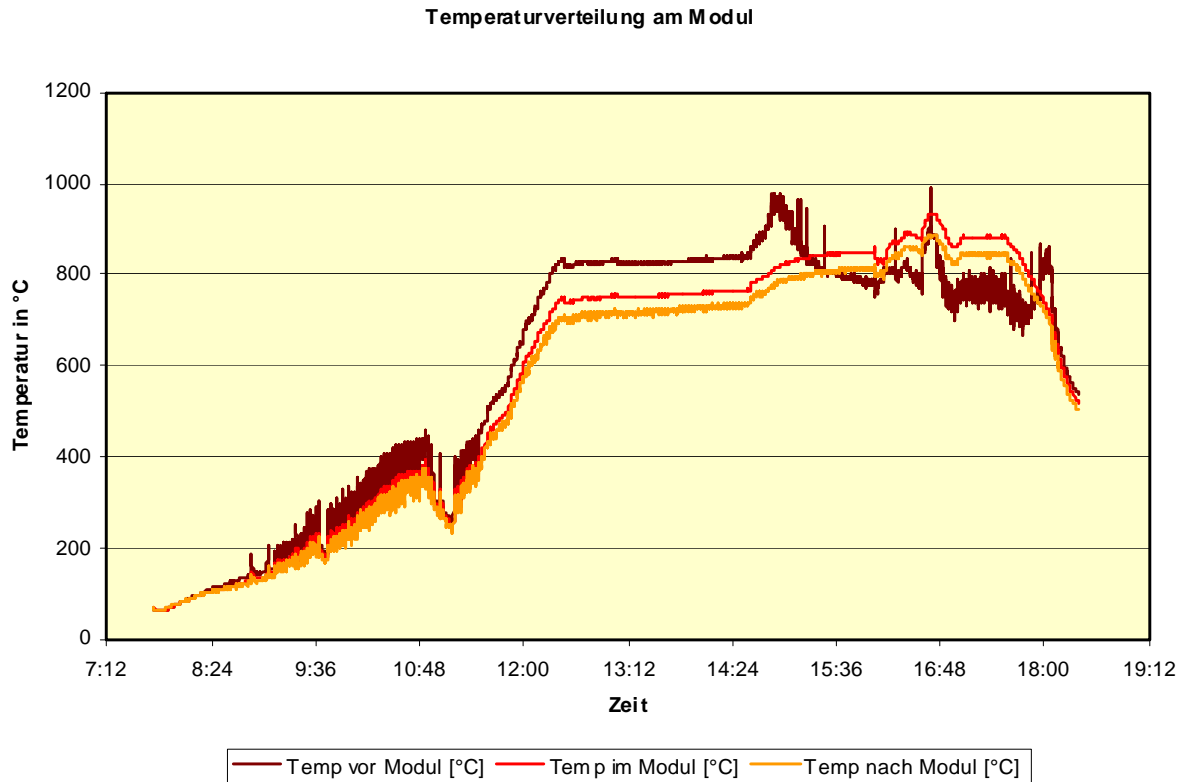


Abbildung 45: Gastemperatur im Ofen vor dem Modul, zentral im Modul und stromabwärts hinter dem Modul

Bis zu einer Ofentemperatur von ca. 100 °C wurde die Feuerungsanlage mittels eines Luftvorwärmers erwärmt. Dann wurde der Impulsbrenner in der Stirnwand der Feuerungsanlage dazugeschaltet. Bis zu einer Temperatur von 500 °C wurde der Brenner taktend betrieben. Oberhalb von 500 °C wurde die Brennerleistung moduliert bis die Zieltemperatur erreicht wurde. Die überwiegende Zeit wurde die Temperatur in der Feuerungsanlage auf einen Wert von ca. 900 °C eingestellt. Während der Versuche wurden Temperaturwerte, Spülluftvolumenstrom, Vakuumdruck und O₂-Konzentration erfasst. Variiert wurden die Temperatur in der Feuerungsanlage, der Vakuumdruck in der Sauerstoffabsaugung und die Spülluftmenge.

4.3 Versuchsergebnisse

Die Abb. 46 zeigt einen Überblick über einen Versuchstag. Deutlich erkennbar ist, dass die Permeation bei ca. 600 °C Brennkammertemperatur begann und bis ca. 900 °C anstieg.

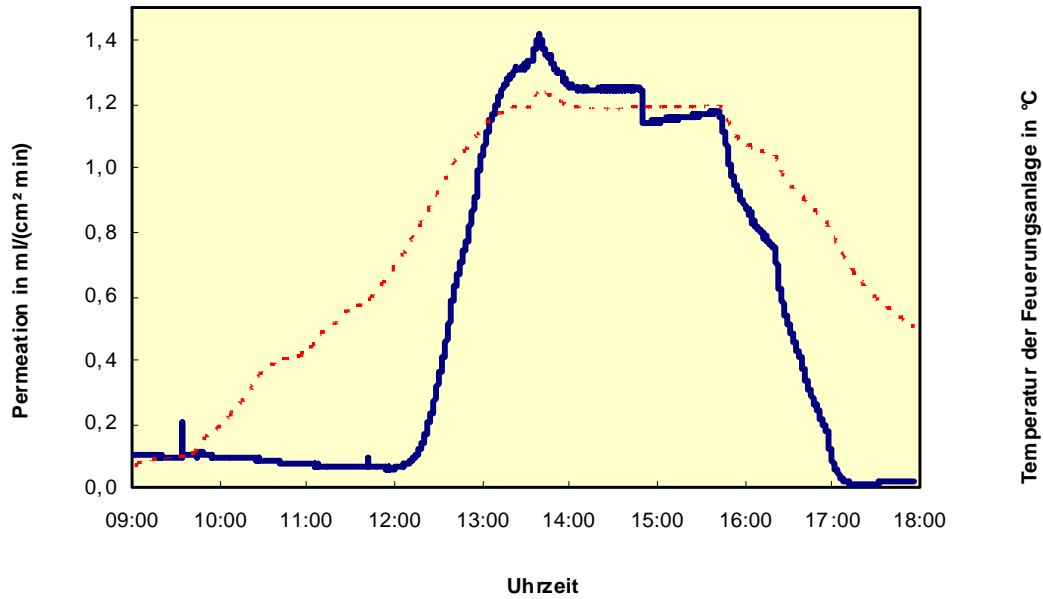


Abbildung 46: Permeationsverlauf während eines Versuchstages

Um die Abhängigkeiten der Permeation zu bestimmen, wurde die Temperatur der Feuerungsanlage, der Druck von Spülluft und Sauerstoffableitung sowie die Spülluftmenge variiert. Abb. 47 zeigt die Abhängigkeit der Permeation von der Temperatur der Feuerungsanlage, also von der Temperatur des überströmenden Abgases. Die Permeabilität stieg zwischen ca. 800 °C und 1.000 °C steil und nahezu linear an. Oberhalb von 1.000 °C nahm der Gradient wieder ab.

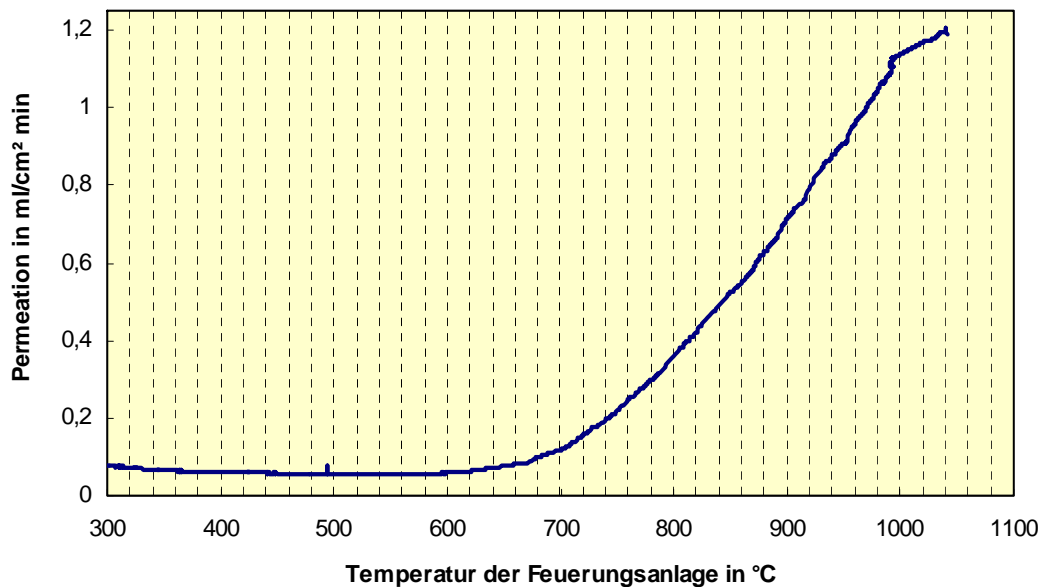


Abbildung 47: Permeation in Abhängigkeit von der Temperatur der Feuerungsanlage

Die Abb. 48 stellt die exponentielle Abhängigkeit der Permeation vom Vakuum im Permeat dar. Je kleiner der Absolutdruck auf Seite des abgesaugten Permeats eingestellt wurde, desto größer war die Permeabilität. Die Permeabilität stieg auch mit ansteigendem Spülluftvolumenstrom (Abb. 49). Ausschlaggebend war hier die Druckerhöhung auf Seite der Spülluft bei ansteigendem Volumenstrom. Eine Absenkung des Absolutdruckes auf Seiten des Permeats und eine Erhöhung des Spülluftvolumenstroms bewirkten eine Erhöhung des treibenden Sauerstoffpartialdruckes über den Membranrohrwänden und somit eine erhöhte Permeation.

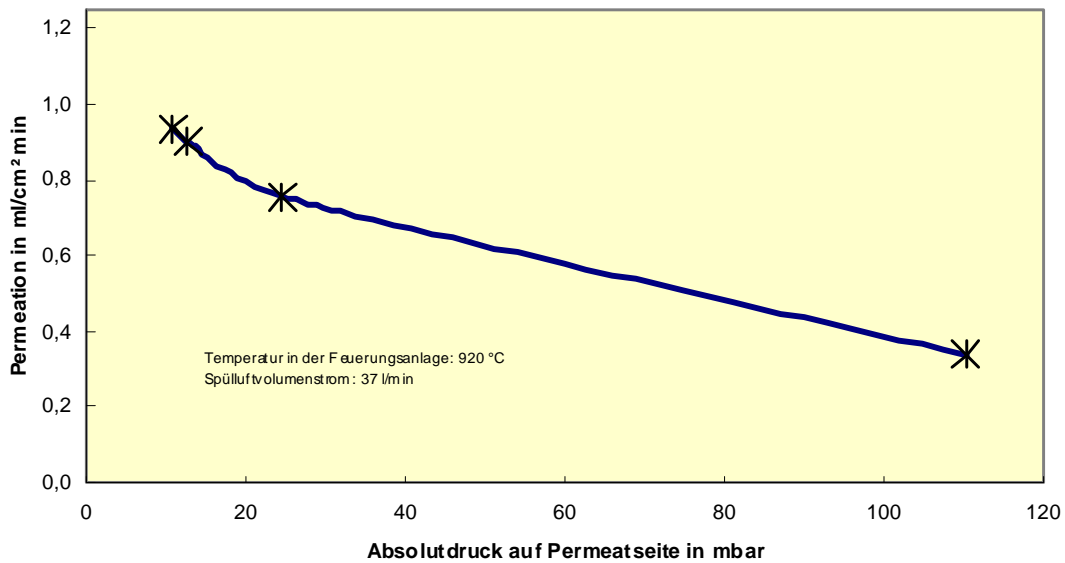


Abbildung 48: Permeation in Abhängigkeit vom Vakuum auf Permeatseite

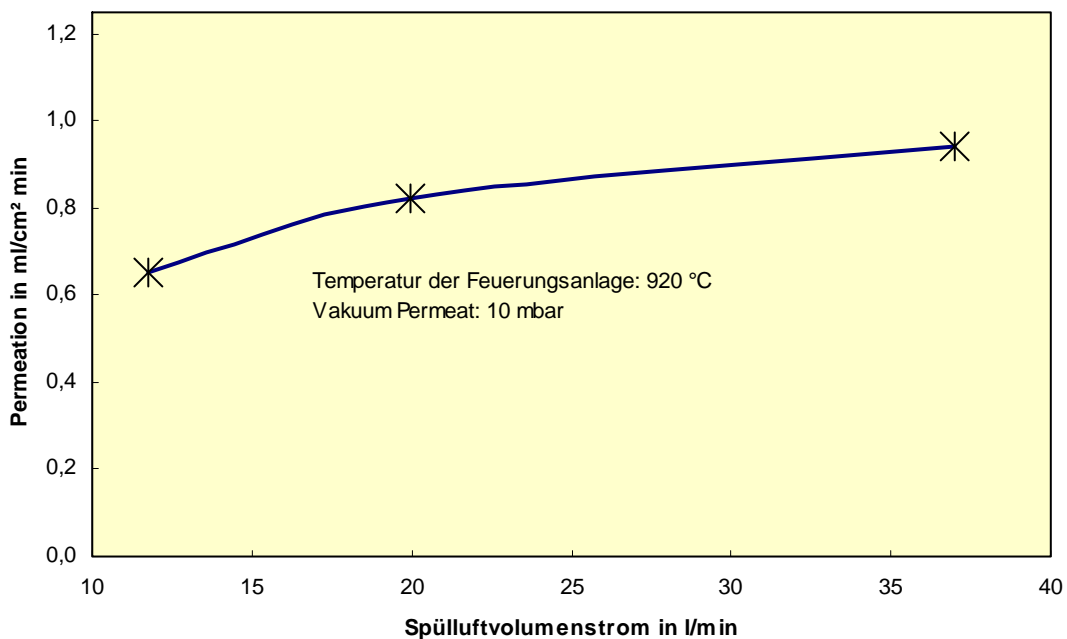


Abbildung 49: Permeation in Abhängigkeit vom Spülluftvolumenstrom

4.4 Zusammenfassende Aussagen

Die Untersuchungen an einer industrienahen Feuerungsanlage haben ergeben, dass das im Forschungsvorhaben entwickelte Hochtemperaturmembranmodul in einer technischen Anlage Permeationsraten erzielt, die nahe an den im Labor von SVT erzielten Werten liegen.

Ein wesentliches Ergebnis ist, dass die keramischen Membranen des Moduls auch unter betriebsnahen Bedingungen standfest sind.

Temperaturgradienten aus An- und Abfahrvorgängen der technischen Anlage führten zu keinerlei Beeinträchtigungen des Moduls.

Besonderes Augenmerk wurde auf den Bereich der Aufheizung im unteren Temperaturbereich der Feuerungsanlage gelegt. Dort wurde der Brenner taktend betrieben. In industriellen Ofenanlagen wird die Prozesstemperatur ebenfalls häufig über Brennertaktung realisiert. Dies führt zu hohen Temperaturgradienten bei Brennerstart und –stopp.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass das entwickelte Modul für einen derartigen Betrieb geeignet ist.

Während der Versuchsphase wurde kein einziges der untersuchten keramischen Rohre im Modul in Folge von Aufheiz- oder Abkühlvorgängen der Feuerungsanlage beschädigt.

Die Untersuchungen an der Feuerungsanlage zur Permeation haben die Erkenntnisse aus dem Labor bei SVT bestätigt.

So wurde gezeigt, dass die Permeation von der Temperatur und dem Druck in den Rohren abhängig ist. Die Höhe dieser Permeation wurde erfasst und dargestellt. Folgende Detailergebnisse sind hierbei herauszustellen:

- Für die Untersuchungen an der technischen Anlage wurde nicht die Temperatur der Membranfläche erfasst, sondern die Temperatur des überströmenden Gases. Ziel war es, Randbedingungen für einen industriellen Einsatz aufzuzeigen. Es konnte gezeigt werden, dass die Permeation bei Temperaturwerten des Abgasstroms zwischen ca. 700 °C und 1.000 °C stark linear mit der Temperatur ansteigt. Darüber hinaus fällt der Gradient wieder ab.
- Es wurden die Laborerkenntnisse hinsichtlich des starken Einflusses der Permeation vom Vakuum auf der Permeatseite des Moduls bestätigt. Mit erhöhtem Vakuum steigt das treibende Partialdruckgefälle über der Membran und somit die Permeation.
- Es wurde ebenfalls ein starker Einfluss des Spülluftstroms auf die Permeation des Moduls gezeigt. Hier ist die Interpretation komplexer. Die Spülluft tritt am oberen Ende in den Spalt zwischen Hüllrohr und Membranrohr ein, durchläuft

diesen Spalt nach unten und gibt dabei einen Teil seines Sauerstoffs über die Membran ab.

Der Vordruck der Spülluft betrug in den Versuchen ca. 0,5 bar. Am unteren Ende tritt die abgemagerte Spülluft aus dem Hüllrohr aus und wird mit dem Abgas abgeleitet.

Mit steigendem Spülluftvolumenstrom steigt einerseits der Druck im Ringspalt und der Sauerstoffgehalt nimmt über die Lauflänge weniger stark ab.

Beide Effekte führen zu einem Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks über der Membranfläche und steigern so die Permeation.

Andererseits wird mit steigendem Spülluftvolumenstrom der Ringspalt stärker gekühlt.

Die Temperatur an der Membranfläche sinkt und somit auch die Permeation.

Die Versuche mit dem Hochtemperaturmembranmodul an der Feuerungsanlage des BFI haben nun gezeigt, dass ein Anstieg der Spülluftmenge zu einer steigenden Permeation führt.

Damit hat der Effekt der Erhöhung des Partialdrucks den der Abkühlung überwogen.

Die erzielte Permeation an der Feuerungsanlage des BFI liegt auf dem Niveau der Laborergebnisse bei SVT. Grund hierfür ist die ähnliche Aufheizung des Moduls. Im Labor wurde das Modul gleichmäßig von allen Seiten in einem geschlossenen Versuchsreaktor beheizt. In der BFI-Feuerungsanlage wird das Modul, wie oben bereits geschildert, auf der Seite des mit dem Brenner beheizten Raumes durch Strahlung und heißes Abgas erwärmt, allerdings zeigt sich hier die dämpfende Wirkung der Hüllrohre.

Beim Durchströmen des Moduls kühlt sich das Abgas ab. Stromabwärts liegt ein deutlich kühlerer Raum.

Dieser Aufbau entspricht aber auch einer zukünftig möglichen Einsatzbedingung im Abgaskanal einer Industrieofenanlage. Abb. 11 zeigt die inhomogene Durchwärmung des Moduls im Betrieb.

Die zum beheizten Teil der Feuerungsanlage angeordneten Rohre sind deutlich wärmer und glühen, die hinteren sind kühler und erscheinen dunkel.

Die Permeation der stromaufwärts angeordneten Membranrohre ist daher höher als die der hinteren.

Der Temperaturabfall über dem Modul ist aus Abb. 46 ersichtlich. Die Temperaturmessung mittels Thermoelementen vor und nach dem Modul ergab eine Differenz von ca. 100 K.



Abbildung 50: Blick vom Kaminende der BFI- Feuerungsanlage auf das Modul, Prozesstemperatur zwischen Brenner und Modul: ca. 900 °C

Für den rauen betrieblichen Einsatz beispielsweise in Industrieöfen der Metall-, Keramik- und Glassindustrie bedarf das Modul weiterer Überprüfungen. Temperaturspitzen und –gradienten können, je nach Einsatzfall, die untersuchten Grenzen übertreten. Weiterhin besteht an vielen Anlagen eine mechanische Beanspruchung durch Stöße und Schwingungen.

Weitere systematische Untersuchungen an einer technischen Feuerungsanlage wie der am BFI sowie Standzeituntersuchungen an industriellen Produktionsanlagen werden daher dringend empfohlen.

Die Untersuchungen an der BFI-Feuerungsanlage (Abb. 50) haben gezeigt, dass der Modulaufbau mit Überrohren und Spülluft einen guten Wärmespeicher und –kompensator darstellt.

Störeinflüsse aus der betrieblichen Umgebung wirken nicht direkt auf die Membran und können mittels der Zwischenstufe der Spülluft gefiltert oder zumindest abgeschwächt werden.

Ansatzpunkt für eine Optimierung der Permeation und Erhöhung der Standfestigkeit im Betrieb könnte beispielsweise eine Steuerung der Spülluft sein, die auf schnelle Temperaturänderungen oder hohe Temperaturspitzen reagiert und diese kompensiert.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Modulleistung in einem Industrieofen ist die Anordnung der Rohre und damit der Membranfläche.

Die Untersuchungen am BFI haben einen merklichen Temperaturgradienten im Modul in Richtung der Queranströmung gezeigt. Die stromabwärts gelegenen Rohre waren deutlich kühler als die vorderen.

Da die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Permeation hat, ist hier Abhilfe zu schaffen. Durch geeignete Parameterwahl (Anordnung der Rohre, Spülluftvolumenstromverteilung in den Rohren, ...) ist eine möglichst einheitliche, für die Permeation günstige Temperatur an der Membranfläche einzustellen.

Weiterhin ist der Montage- und Demontageaufwand einzelner Rohre sowie die gezielte Detektierung fehlerhafter Rohre im Modul sehr zeitaufwendig. Hier sind konstruktive Anpassungen wünschenswert.

Insgesamt kann zu diesem frühen Zeitpunkt der Entwicklung aber bereits gesagt werden, dass das neu entwickelte Hochtemperaturmembranmodul gut geeignet erscheint, Sauerstoff günstig mittels Abwärme industrieller Prozessanlagen zu gewinnen.

In vielen derartigen Anlagen verlässt ein Gas den Prozess bei Prozesstemperaturen von 1.000 °C oder höher.

Für diese Abwärme steht häufig kein geeigneter Abnehmer zur Verfügung. Eine Abgaswärmerückgewinnung ist in einigen Fällen prozessbedingt nicht möglich. Steht die Abwärme permanent und in ausreichender Menge an, so ist eine Stromerzeugung denkbar. Treten jedoch Schwankungen in Höhe und Menge auf, so ist diese Nutzung häufig nicht rentabel oder technisch gar nicht umsetzbar.

Hier ist ein Einsatz des neuartigen Hochtemperaturmembranmoduls denkbar. In den Untersuchungen wurde gezeigt, dass Schwankungen der Betriebsbedingungen für den Einsatz akzeptabel sind.

Das Produkt Sauerstoff kann gut zwischengespeichert und transportiert werden. Es ist daher kein Abnehmer direkt am Ort notwendig.

In anderen Hochtemperaturprozessanlagen wird Abgaswärme mittels Rekuperatortechnik in den Prozess zurückgeführt.

Hier ist häufig zunächst eine Absenkung der Abgastemperatur vor Eintritt in den Rekuperator erforderlich. Die technische Lösung besteht oftmals in der Einblasung von Kühlluft. Damit wird jedoch ein guter Teil nutzbarer Energie nicht verwertet und geht dem Prozess verloren. Mittels des neuartigen Hochtemperaturmembranmoduls kann hier auf Kühlluft einblasung verzichtet werden und das austretende Abgas zur Gewinnung von Sauerstoff eingesetzt werden.

Der gewonnene Sauerstoff kann beispielsweise bei direkt befeuerten Thermoprozessanlagen der Feuerung zugeführt werden. Eine Anreicherung der Verbrennungsluft mit Sauerstoff erhöht den Wirkungsgrad des Ofenprozesses. Denkbar ist auch die Nutzung von reinem Sauerstoff in der Verbrennung. Werden fossile Brennstoffe im Prozess genutzt, so besteht das Abgas dann lediglich aus CO₂ und

Wasser. Nach Kondensation des Wassers kann so ohne weitere energieintensive Zwischenstufen das CO₂ aus dem Abgas gewonnen werden und einer Lagerung zugeführt werden.

5 Konstruktion eines Versuchsreaktors Version 2

Ausgehend von den Ergebnissen der Durchwärmungsberechnung und den praktischen Erfahrungen hat sich eine Grundstruktur für einen Membranreaktor im Maßstab vergrößert und in eine Verbrennungsanlage eingesetzt werden soll. Vorbereitende Schritte zum Design des Versuchsreaktors und zu den Einsatzbedingungen wurden noch im Rahmen dieses Projektes unternommen.

Das Design verfügt über Gassen, die in Abgasströmungsrichtung angeordnet sind (Abb. 51). Bei hinreichender Viskosität des Rauchgases und bei einer entsprechenden Wärmekapazität sollten so ähnliche Durchwärmungsparameter wie bei einer Einzelrohrlösung erzielt werden.

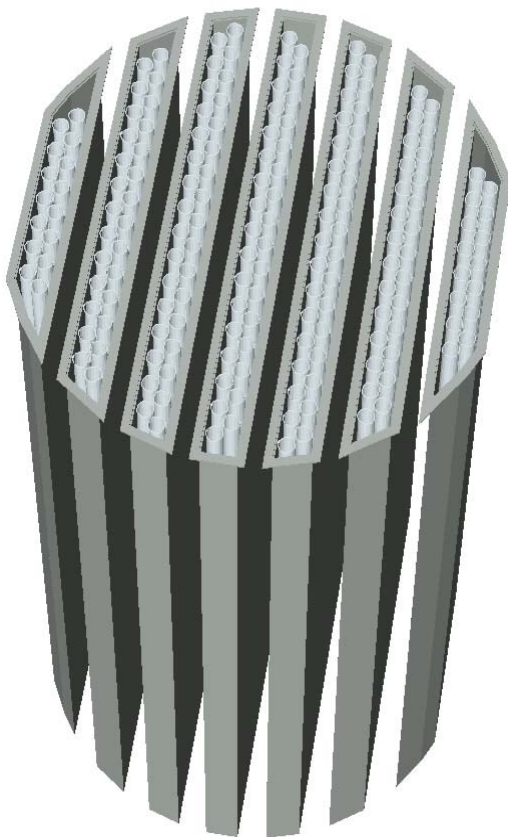


Abbildung 51: Zweiter Reaktorkonstruktionsentwurf

Der Reaktor verfügt über eine gemeinsame Luft- und Sauerstoffführung für jeweils ein Segment.

Die Luftversorgung erfolgt über die Verbrennungsluftventilatoren des Verbrennungsofens.

Bei dem geplanten Einsatz handelt sich um eine emissionsseitig reglementierte Verbrennungsanlage. Hier besteht demzufolge in erster Linie ein Interesse daran, die Emissionswerte mit einem geringeren Energiebedarf in der thermischen Nachverbrennung zu erreichen.

Die im normalen Betriebsprozess vorhandenen Schwankung aller Prozessparameter werden durch die Einbindung des Membranmoduls in die Steuerung der Anlage etwas abgemindert.

Es besteht aber durchaus das Interesse, den Membranreaktor mit stark schwankenden Umgebungsbedingungen zu belasten, um die Betriebssicherheit und die Ausfallrisiken besser beurteilen zu können. Es ist eine Laufzeit des Reaktors über einen Zeitraum von 12 Monaten geplant. Vorgesehen ist der Abgaskanal einer Verbrennungsanlage mit einem Abgasvolumenstrom von ca. 2.500 Nm³/h bei einer Temperatur von < 1.200 °C und einem Wärmeinhalt der Rauchgase von ca. 650 kW. Die Anlage wird im Chargenbetrieb genutzt. Das führt zu Schwankungen in der Temperatur von ca. 800 °C bis 1.200 °C.

Parallel zum Betrieb des Reaktors sollen die Emissionswerte, die an dieser Anlage gemessen werden, dahingehend ausgewertet werden, ob sich ein signifikanter Einfluss bei den Emissionswerten zeigt. Die Vorbereitung zum Bau des Versuchsreaktors Version 2 und zum Einsatz in der Verbrennungsanlage werden Ende März 2010 abgeschlossen sein. Zurzeit wird nach Möglichkeiten der Finanzierung dieser Versuchsphase gesucht.

6 Erreichter Stand im Vergleich zum Antrag

Zusammenfassend wurden folgende Ergebnisse erreicht:

- Es wurden ausführliche Laboruntersuchungen an scheibenförmigen BSCF-Proben zum Einfluss der Membrandicke und der Gasdurchsätze auf den O₂-Fluss durchgeführt. Unter Berücksichtigung der daraus gewonnenen Erkenntnisse konnte gezeigt werden, dass die Messergebnisse im HITK-Labor und im SVT -Labor vergleichbar sind.
- CSFM5582 kommt auf Grund der geringeren Permeabilität nur als dünne geträgerte Membranschicht in Frage. Die bei dünnen Schichten auftretende Restporosität ist noch immer zu hoch für einen permeatseitigen Vakuum- und/oder feedseitigen Druckbetrieb.
- BSCF5582 erreicht als monolithisches Rohr die höchsten bisher beobachteten Flüsse. Aus den experimentellen Daten lässt sich für die versuchsbezogenen Gradienten ein Sauerstofffluss von 1,8 Nml/(cm² · min) darstellen, der über den Meilensteinanforderungen liegt und im Praxistest bestätigt worden ist. Anhand der Messwerte wurden Überlegungen zur verfahrenstechnischen Betriebsweise abgeleitet. Daraus ist erkennbar, dass der Vakuumbetrieb sowohl vom realisierbaren O₂-Fluss als auch hinsichtlich der Einbindung an eine industrielle Anlage am aussichtsreichsten ist.
- Der Versuchsstand bei SVT wurde bezüglich der Sensorik, Leitungsführung und Betriebsweise umgebaut. Hier sollen in Kürze Versuche bei sehr niedrigen Permeatdrücken folgen, um weitere experimentelle Daten für die Vakuumbetriebsweise zu ermitteln.
- Chargenschwankungen bei der Pulverherstellung im kg-Maßstab führten zu hohem Anpassungsaufwand bei der Verarbeitung und Membranherstellung. Deshalb wurde die Möglichkeit der Fertigung von Pulvermengen im 1000 kg-Maßstab vorbereitet.
- Es wurden intensive Untersuchungen zum Fügen Stahl/Keramik durchgeführt, um die Voraussetzungen für die Fertigung eines skalierbaren Hochtemperaturmoduls zu schaffen. Es bestehen sehr gute Aussichten, auf der Basis von RAB-Loten vakuumdichte Fügungen von Stahl mit BSCF und mit CSFM zu erreichen. Der Einsatz von gasdichten Vergussmassen zeigt einen alternativen Weg der Verbindung mit größerem Klebespalt auf.
- Für die Versuchsreaktoren kamen Teflonschneidringverbindungen zum Einsatz. Alle Verbindungen waren dicht.
- Der Versuchsstand der Sommer-Verfahrenstechnik GmbH wurde mit einem Vakuumsystem und genauerer Messtechnik ausgestattet.

- Es wurde die Abhängigkeit des Sauerstoffstroms von den Differenzdrücken und der Primärluftmenge ermittelt.
- Die Untersuchungsergebnisse wurden in eine Reaktorkonstruktion umgesetzt.
- Der Versuchsreaktor wurde in eine Ofenanlage integriert und betrieben
- Die Versuchsergebnisse bestätigten die Laboruntersuchungen und mündeten in eine neue Reaktorkonstruktion

Somit kann festgestellt werden:

- (1) Die wesentlichen Projektziele des ersten Jahres wurden erreicht. Einige apparative Veränderungen nahmen erheblich mehr Zeit in Anspruch als geplant, meist aufgrund sehr langer Lieferzeiten einzelner Komponenten. Dies musste bei der Weiterführung des Projektes, das in wesentlichen Teilen auf Konstruktion und Aufbau von Komponenten beruhte, stärker beachtet werden.
- (2) Die im zweiten Bearbeitungsschritt angestrebten Ergebnisse insbesondere bei der Fügung von Membranrohren mit Stahl konnten nicht wie erwartet erreicht werden. Allerdings zeigte sich, dass der Verguss der Membranrohre mit vakuumdichter Hochtemperaturvergussmasse vergleichbar gute Ergebnisse erwarten lässt.
- (3) Im Interesse der Weiterführung des Vorhabens wurde eine weitere Lösung gefunden, die dann auch in den Versuchsanordnungen zum Einsatz kam. Die vakuumdichte Verbindung zwischen Membranrohr und handelsüblichen Verschraubungen wurde mit einem Teflonschneidring hergestellt. Alle so hergestellten Verbindungen waren auch bei hohen Betriebstemperaturen bis zur Demontage gasdicht.
- (4) Die Reaktorlösung mit Einzelrohren und Hüllrohr hat sich im Praxiseinsatz als richtig und wegweisend herausgestellt. Es konnten unter Betriebsbedingungen nahezu die gleichen Ergebnisse erzielt werden wie im Labor
- (5) Die Untersuchungsergebnisse waren Grundlage für eine Überarbeitung des Reaktordesign.
- (6) Der überarbeitete Reaktor wird 2010 zum Einsatz kommen.

Derzeit ist in Auswertung der Versuche von folgender praktischer Sauerstoffergiebigkeit auszugehen:

Materialqualität des Perowskit:	BSCF 5582
Beginn Sauerstoffpermeation:	600 °C
Optimale Betriebstemperatur:	900 °C
Luft-Sauerstoffverhältnis:	10/1
Optimaler Luftdruckbereich:	< 5 bar
Optimaler Sauerstoffentnahmedruck:	150 mbar
Typische Sauerstoffausbeute:	1,4 Nml/cm² min
Maximale Sauerstoffausbeute:	1,8 Nml/cm² min

Die Projektpartner beurteilen die weiteren Aussichten des Einsatzes von Sauerstoffmembranen insgesamt als ausgesprochen positiv.

Insbesondere die Festlegung auf die Verfahrensvariante Vakuumbetrieb und auf das Material BSCF5582 ermöglicht eine wesentliche Bündelung der zukünftigen Aktivitäten.

Die im Ergebnis der Laboruntersuchung gewählte Reaktorvariante hat sich in der Praxis bewährt und konnte bereits weiterentwickelt werden.

7 Literatur

- [1] Wagner, C.: „Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs“, Z. Phys. Chem. B21 (1933), S. 25 – 41
- [2] Voigt, I., Pippardt, U., Burkhardt, W., Kriegel, R., Schulz, M., Sommer, E., Reuner, W. Kanis, M.: „High temperature oxygen separation with ceramic membranes“ Tagungsband zum 11. Aachener Membran Kolloquium (ISBN 3-86130-927-0), Aachen 2007, S. 133 - 144
- [3] Lu, H., Cong, Y., Yang, W. S.: „Oxygen permeability and stability of $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-}$ as an oxygen-permeable membrane at high pressures“, Sol. St. Ionics, 177 (2006), S. 595 – 600
- [4] Kneer, R., Förster, M., Maier, H. R., Modigell, M., Niehius, R., Peters, N.: „Oxycoal AC – Innovative Herausforderungen für eine saubere Lösung der zukünftigen Stromversorgung“, VGB Powertech, 10 (2006), S. 74 – 81
- [5] Erskine, K. M., Meier, A. M., Pilgrim, S. M.: „Brazing perovskite ceramics with silver/copper oxide braze alloys“, J. of Mat. Sc. 37 (2002), S. 1705 – 1709
- [6] Weil, H. S., Coyle, C. A., Darsell, J. T., Xia, G. G., Hardy, H. S.: “Effects of thermal cycling and thermal aging on the hermeticity and strength of silver copper oxide air-brazed seals”, J. of Power Sources 152 (2005), S. 97 – 104
- [7] Weil, H. S., Kim, J. Y., Hardy, H. S., Darsell, J. T.: “The effect of TiO_2 on the wetting behaviour of silver-copper oxide braze filler metals”, Scripta Materialia 54 (2006), S. 1071 – 1075

8 Publikationen

8.1 Vorträge

1. I. Voigt
"Large-scale manufacturing of inorganic membranes"
9. Jülicher Werkstoffsymposium, 15.-16.11.2007, Jülich
2. W. Burckhardt, R. Kriegel
"Einsatz perovskitischer Materialien zur Hochtemperatur-O₂-Anreicherung und Katalyse" Fördergesellschaft Erneuerbare Energie e.V., Arbeitsgruppentreffen "Biogene Gase – Brennstoffzellen", 28. 04. 2008, Hermsdorf
3. H. Richter, I. Voigt
"Potential contribution of inorganic membranes for O₂-, H₂-separation and vapour permeation to an increased global energy efficiency"
Invited Speaker at round-table discussion "Current Status and Opportunities for the Use of Inorganic Membranes to Reduce Carbon Footprint and Increase Efficiency of Energy Intensive Process", 10th International Conference on Inorganic Membranes, August 18-22, 2008, Tokyo
4. M. Schulz, R. Kriegel, W. Burckhardt
"Modeling of oxygen flux and stress distribution for Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃-membranes at application conditions"
10th International Conference on Inorganic Membranes, August 18-22, 2008, Tokyo
5. R. Kriegel
"Aktuelle Entwicklungstrends von Funktionskeramiken und fúgetechnische Anforderungen"
DVS-Kolloquium „Fügen von Metall, Keramik und Glas“, 24. 02. 2009, Berlin
6. I. Voigt, N. Kaltenborn, H. Richter, P. Puhlfürß, R. Kriegel
„Gas separation by ceramic membranes“
Keynote lecture, Achema, 11-15 May 2009, Frankfurt
7. R. Kriegel, E. Sommer, W. Adler
"Betriebserfahrungen mit BSCF-Membranen im Vakuumbetrieb"
CooreTec-Workshop AG 4 „Oxyfuel“, 05. 11. 2009, Aachen
8. R. Kriegel, I. Voigt, W. Adler, E. Sommer
"Vacuum driven oxygen separation with BSCF membranes"
1st Int. Conf. on Materials for Energy, 04. 07. – 08. 07. 2010, Karlsruhe, submitted

9. R. Kriegel, I. Voigt
 "Hochtemperatur-Sauerstoff-Separation mit leitfähigen keramischen Membranen"
 Sitzung des Dechema-Arbeitsausschusses „Membrantechnik“, 21. 01. 2010,
 Frankfurt a. M.
10. Sommer, E.: Keramische Membranen zur Hochtemperatursauerstoffanreicherung,
 Materialica, 6.10.2008
11. Sommer, E.: Prozessintegrierte Erzeugung und Bereitstellung von Sauerstoff
 zur Optimierung energetischer Prozesse, Vortrag 26.08.2009, Tage der Energie in
 der Gaszentrale Unterwellenborn

8.2 Poster:

1. R. Kriegel, W. Burckhardt, I. Voigt, E. Sommer
 "Benefits of the vacuum process for oxygen production from air using
 $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ membranes"
 10th International Conference on Inorganic Membranes, August 18-22, 2008,
 Tokyo
2. I. Voigt, H. Richter, P. Puhlfürß, N. Kaltenborn, R. Kriegel
 „Gastrennung mit keramischen Membranen“
 SusChem-Workshop „CO₂-Was nun?“, 08.04.2009, Frankfurt
3. Schulz, M., Kämpfer, A., Kriegel, R.: Experimentelle Bestimmung und
 Modellierung der Sauerstoffpermeation durch $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, DKG-
 Jahrestagung, 22. 03. – 24. 03. 2010, Hermsdorf, accepted

8.3 Zeitschriften/Bücher:

1. R. Kriegel, I. Voigt, W. Burckhardt
 „Oxygen separation with mixed conducting ceramic membranes - application
 potential and state of the art“,
 Proc. 10th ECerS Conf., Eds.: J.G.Heinrich and C. Aneziris, Göller Verlag, Baden-
 Baden, Berlin 2007, S. 2161 - 2168 (ISBN: 3-87264-022-4)
2. Sommer, E.: Keramische Membranen zur Sauerstoffabtrennung aus
 Gasgemischen Synthetische Perowskite als gemischt leitende keramische
 Membranen, DKG Beitrag 2009