



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Analyse von Schlackenproben eines Biomasseofens –
eine petrologische und mineralchemische Analyse“

verfasst von / submitted by

Daniel Brugger BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Science (MSc)

Wien, 2019 / Vienna, 2019

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 815

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Erdwissenschaften

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Dr. Rainer Abart

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Wien, am

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Zu aller erst möchte ich mich herzlichst bei meinem Betreuer Rainer Abart bedanken. Durch ihn bestand erst die Möglichkeit die Masterarbeit zu diesem Thema zu verfassen und zu erforschen. Dank seiner Hilfe konnte ich mich in das Studieren der Literatur, in die Probenpräparation, in die Messungen und in das wissenschaftliche Arbeiten vertiefen. Des Weiteren war Rainer Abart eine große Unterstützung beim Arbeiten mit der Mikrosonde und beim Auswerten der Daten. Bei Fragen stand er immer zur Seite und diskutierte mit mir die weiteren Schritte.

Herzlichen Dank an Christian Lengauer für die Unterstützung beim Erarbeiten und Auswerten der Daten des Pulver-Röntgendiffraktometers.

Vielen Dank an Peter Nagl, der mir beim Erforschen der Daten für die XRF – Analyse half und mir die Auswertung der Daten näherbrachte.

Danke an Hugh Rice, der mich in die Arbeit mit dem Rasterelektronenmikroskop einwies.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Ilka Wünsche und Marianne Schwarzinger für die Hilfe bei der Probenpräparation bedanken.

Herzlichen Dank an meine Mitstudenten und Freunde Clara Read und David Heuser, die mir beim Korrekturlesen der Arbeit eine große Hilfe waren.

Zu guter Letzt möchte ich mich herzlichst bei den wichtigsten Personen bedanken. Bei meinen Eltern und meinen Geschwistern für die Unterstützung und Freude, die sie mir bereiten und bei meiner Freundin Theresa, die mir in jeder Lebenslage zur Seite steht. Vielen herzlichen Dank!

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	1
Danksagung	2
1 Einleitung	5
1.1 Informationen zum Biomassekraftwerk.....	6
1.1.1 Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung – Aufbau und Funktion.....	6
1.1.2 Verunreinigungen.....	8
1.1.3 Aschenanalyse.....	9
1.1.4 Technische Daten der Kesselanlage.....	9
1.1.5 Beschreibung der erwarteten Prozessrückstände.....	10
1.2 Untersuchungen zum Verschlackungsproblem der Kesselanlage.....	11
1.3 Ziel der Untersuchung.....	11
2 Methodik	12
2.1 Optische Mikroskopie.....	12
2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRFA).....	12
2.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD).....	14
2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	15
2.5 Elektronenstrahlmikroanalyse (EMS).....	15
3 Proben	17
3.1 Ausgangsmaterial.....	17
4 Ergebnisse	18
4.1 Probenbeschreibung.....	18
4.1.1 Probe 1.....	18
4.1.2 Probe 2.....	21
4.1.3 Proben 3 und 4.....	24
4.1.4 Probe 5.....	29
4.1.5 Probe 6.....	32
4.2 XRFA.....	37

4.3	PXRD	40
4.4	REM und EMS	44
4.4.1	Mineralgefüge	44
4.4.2	Mineralbestand und Mineralchemie der Proben	46
4.4.3	Neugebildete Mineralphasen.....	55
4.4.4	Mineraltabelle.....	65
5	Diskussion.....	66
5.1	Gefüge in Abhängigkeit von der Position in der Kesselanlage.....	66
5.2	Entwicklung des Ausgangsmaterials	67
5.3	Entwicklung der neuen Phasen	67
5.3.1	$K_2Ca_4Si_8O_{21}$	67
5.3.2	Schmelze	68
5.3.3	Cristobalit	71
5.3.4	Wollastonit	71
5.4	Zusammenhang der Phasenzusammensetzung mit der Gesamtchemie	71
6	Conclusio.....	77
7	Literaturverzeichnis	79
8	Abbildungsverzeichnis	81
9	Tabellenverzeichnis	83
Anhang.....		85
	Abstract	85
	Abstract (Englisch).....	85

1 Einleitung

Um Arbeitsprozesse in der Industrie in Bezug auf Gewinn und Nutzung optimieren zu können, ist es notwendig, diese Vorgänge zu verstehen und zu ergründen. In dieser Arbeit bezieht sich dieser Grundsatz auf das Verständnis der Schlackenbildung, die Hintergründe des Verbackens und der Untersuchung der petrologischen und mineralchemischen Eigenschaften einer Industrieschlacke. Die Proben wurden aus einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung eines Biomassekraftwerkes bezogen und der Universität Wien für Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Biomasseöfen dieser Art verbrennen Hackgut und Holzreste aus Nadel- und Laubbäumen, welche über ein Brennstoffsilo der Kesselanlage zugeführt werden. Der eingeblasene Quarzsand dient als Bettmaterial und hat die Funktion des Wärmeübertrags. Dadurch ist eine gleichmäßige Verteilung der Temperatur in der Brennkammer möglich. Durch einströmendes, heißes Gas kommt es zur Aufwirbelung des gesamten Materials und in Folge zur Verbrennung des Holzes. Dabei entstehen an Stellen, an denen es zu abgeschwächter Zirkulation kommt, Verbackungen des Materials. (Zapreva, 2009)

Als Schlacke oder Ascheschmelze wird jene Asche bezeichnet, die so stark erhitzt wird, dass sie nicht mehr im körnigen Zustand, sondern weich bis zähflüssig vorliegt. Allgemein bestehen Schlacken aus Abfallverbrennungen, deren Zusammensetzung mehrere Bestandteile aufweisen kann. Beispiele wären Schmelzprodukte, Asche, sowie zum Teil Unverbranntes. Des Weiteren sind auch Materialien enthalten, welche keine Veränderung durch den Verbrennungsprozess erfahren, wie Glas, Keramikbruchstücke oder Metallschrott (Meinfelder und Richers, 2008; Pfrang-Stotz und Reichelt, 2005).

Bei dem vorhandenen Probenmaterial handelt es sich um SiO_2 -reiche Kornaggregate, welche die Innenausrichtung der Brennkammer, sowie des Zyklons in der Kesselanlage verbacken. Das Problem dabei ist, dass die Verklumpung der Innenwände so stark wird, dass der Kesselbetrieb zusammenbricht und somit zum ungeplanten Stillstehen gezwungen wird. Um dies zu verhindern, muss verstanden werden, wie die Verbackung zustande kommt. Daher werden die Schlacken bezüglich ihrer mineralchemischen Eigenschaften untersucht. Dabei kommt es bei diesem Projekt zur Verwendung mehrerer Methoden für die Materialcharakterisierung.

Durch die Observierung der Handstücke werden interessante Stellen für die Weiterverarbeitung zum Dünnschliff erkannt. Nach dem Erstellen der Dünnschliffe, welche mit Hilfe von Epoxidharz auf einen Glasträger geklebt werden, folgt die optisch mikroskopische Untersuchung der 30 μm dicken Präparate. Mittels optischer Mikroskopie gewinnt man genauere Eindrücke der Schliffe.

Die restlichen Handstücke werden zu feinkörnigem Pulver zermahlen und zu Pulverpresslingen verarbeitet, um Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) und Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) durchzuführen. Um die Zusammensetzung der Gesamtchemie der Kornaggregate erfassen zu können, wird Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) verwendet. Dabei ist eine quantitative Bestimmung der Hauptelemente des Materials, sowie eine semiquantitative Bestimmung von Fluor, Chlor und Schwefel möglich. Anschließend wird mit Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) eruiert, welche Phasen sich in den Proben befinden. Es ist auch eine Bestimmung des amorphen Anteils des Materials möglich. Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Elektronenstrahlenmikroanalyse (EMS) dienen der hochauflösenden Untersuchung der Probenschliffe. Die daraus entnommenen chemischen Analysen und Bilder helfen beim Verständnis der Entstehungsprozesse des Kornaggregates. Anhand der gesammelten Informationen wird mit einer Analyse versucht, die vollständige Klärung der mineralogischen Zusammensetzung, sowie der Bildungsbedingungen des Probenmaterials zu erreichen.

1.1 Informationen zum Biomassekraftwerk

In Zeiten des Klimawandels wird es immer wichtiger, ressourcenschonende und umweltfreundliche Methoden zur Erzeugung von Strom und Wärme zu verwenden. In diesem Biomassekraftwerk wird mit Hilfe einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung (engl. „Circulation fluidized bed combustion“) nachhaltig Strom erzeugt, um damit Haushalte zu versorgen.

Als Biomasse für die zirkulierende Wirbelschichtfeuerung fungieren Holzspäne, Hackschnitzel, Holzpellets und unbehandeltes Holz. Hackgut sind Abfälle, die beim Bewirtschaften von Wäldern entstehen. Somit bleiben Wälder unbeschädigt.

Pro Stunde wird ca. eine LKW-Ladung an Hackgut verbrannt. Mit Hilfe von Quarzsand als Wärmeübertragsmedium werden im Dampfkessel der Feuerungsanlage thermische Leistungen von max. 66 Megawatt geleistet. Es entstehen kaum Schadstoffe für die Umwelt und somit wird mit diesem Verfahren umweltfreundlich Strom produziert.

1.1.1 Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung – Aufbau und Funktion

Grundsätzlich versteht man unter einer Wirbelschicht eine ruhende Feststoffschüttung (z.B. Sand) in einem Behältnis, das von einem Gas durchströmt wird. Durch erhöhte Anströmgeschwindigkeit des Gases gehen die Feststoffpartikel in einen Schwebestand

über. Dabei entsteht ein Gas-Feststoffgemisch, das in seinen physikalischen Eigenschaften einer Flüssigkeit ähnelt. Dies wird als Wirbelschichtzustand bezeichnet (Köse, 1986).

In diesem Biomasseofen wird Holz (in Form von Hackgut) mit erhitztem Quarzsand durch Dampf vermischt und ein Wirbelschichtzustand erzeugt. Dies geschieht vorwiegend in der Brennkammer, die in der Abbildung 1 als Verdampfer gekennzeichnet wird. Die Strömungsgeschwindigkeit der Luft, welche von unten in den Kessel eintritt, wird hoch genug gewählt, um den Bettsand in die Höhe zu reißen und mit dem Brennstoff zu verwirbeln. In diesem Zustand verbrennt und vergast der Brennstoff. Unverbranntes und Überreste werden über Abscheider ausgesiebt.

Durch den Zyklon, auch Fliehkraftabscheider genannt, wird das Bettmaterial von dem Rauchgas getrennt. Die verschmutzte Luft wird über einen Syphon zu Katalysatoren und Rauchgasreinigungsanlagen geleitet und danach gesäubert in die Umwelt abgeführt. Die restlichen Feststoffe fallen durch den Abscheider und kommen über den Feststoffüberhitzer wieder zur eintretenden Strömungsluft. Dadurch entsteht ein Kreislauf, der nicht nur das Material vermengt, sondern auch konstante Temperaturen in der Brennkammer erzeugt. Über die Menge an zugeführten Brennstoff wird die Temperatur reguliert, wobei üblicherweise Temperaturen von 800 – 850°C erreicht werden. Es existieren Heißgasstrahlen (>1000°C), sowie kalte Bereiche im Kessel (<600°C) (Horio, 2013; Nowak und Mirek, 2013).

Die Vorteile einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung, können von zweierlei Seiten betrachtet werden, nämlich von Seite der Prozesstechnik und von Seite der Umwelt.

Vom Standpunkt der Prozesstechnik können die Vorteile folgendermaßen zusammengefasst werden (Hotta et al, 2010):

- Stabile Prozessbedingungen,
- Keine Treibstoffvorbereitungen,
- Feuer wird nur bei Startprozess gebraucht,
- Effizienter Verteilung der Hitze.

Aus der Sicht der Umwelt sind vor allem die geringen Schadstoffemissionen von großem Vorteil. Es ist möglich, eine Vielfalt an verschiedenen Treibstoffen zu verbrennen und gleichzeitig die NO_x-Emissionen gering zu halten. Des Weiteren entstehen kaum Schwefelverbindungen und die CO und C_xH_y Emissionen können aufgrund der guten Entmischung und Verwirbelung in der Brennkammer vermieden werden (Nowak und Mirek, 2013).

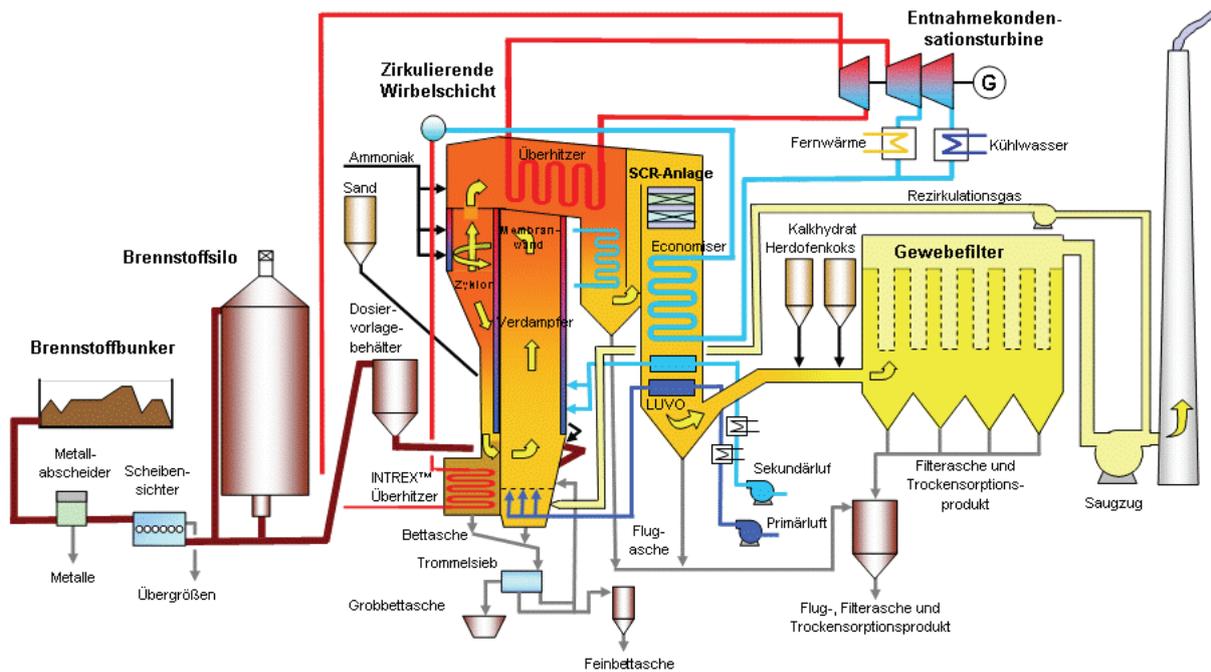


Abbildung 1: Anlagenaufbau einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung (Bildquelle bezogen aus Zapreva (2009))

1.1.2 Verunreinigungen

Quarzsand und Holz beinhalten zu geringen Teilen Verunreinigungen, welche der Kesselanlage beigemischt werden und somit den Prozess der Verschlackung beeinflussen. Damit der reine Quarzsand als solcher gilt, muss er einen Mindestanteil von 96 % SiO_2 besitzen. Die restlichen 3-4 % sind zumeist Komponenten wie Al_2O_3 oder Fe_2O_3 (Koenler, 1989).

Trockenes Holz besteht aus 50% Kohlenstoff (C), 43% Sauerstoff (O), 6% Wasserstoff (H) und <1% Stickstoff (N). Neben diesen Komponenten beinhaltet Holz auch Spurenelemente im Bereich von <1% (Lambertz und Welling, 2010). Diese Spurenelemente sind auch verantwortlich für Verunreinigungen in der Kesselanlage (Tabelle 1).

Tabelle 1: durchschnittliche Anteile an Spurenelementen im trockenen Holz (Lambertz und Welling, 2010)

ppm bzw. mg / kg Holz	Elemente
1000 – 1900	Kalzium (Ca), Kalium (K)
100 – 1000	Magnesium (Mg), Mangan (Mn), Natrium (Na), Schwefel (S), Phosphor (P)
10 - 100	Aluminium (Al), Chlor (Cl), Eisen (Fe), Fluor (F), Zink (Zn)

1.1.3 Aschenanalyse

Obernberger (1997) untersuchte Aschen in Biomassefeuerungen. Dabei wurden zehn Ascheproben aus Fichtenholz aus mehreren Heizkraftwerken in Österreich beprobt und Verbrennungstestläufe über einen Zeitraum von mindestens 48 Stunden durchgeführt. In den in der Tabelle 2 angeführten Ergebnissen sind die hohen CaO und K₂O-Werte der Ascheproben zu beachten.

Tabelle 2: Durchschnittliche Komponentengehalte in den Aschefractionen der Biomassefeuerungen. Alle Angaben in wt%; STABW = Standardabweichung (Obernberger, 1997).

Komponente	Grobasche		Zyklonflugasche		Feinstflugasche	
	Mittelwert	STABW	Mittelwert	STABW	Mittelwert	STABW
CaO	41,7	8,7	35,2	11,8	32,2	6,9
MgO	6,0	1,2	4,4	0,9	3,6	0,7
K ₂ O	6,4	2,1	6,8	2,3	14,3	7,2
P ₂ O ₅	2,6	1,0	2,5	0,9	2,8	0,7
Na ₂ O	0,7	0,2	0,6	0,3	0,8	0,6

1.1.4 Technische Daten der Kesselanlage

In der Tabelle 3 wird auf die technischen Daten der Kesselanlage hingewiesen. Der jährliche Biomassebedarf für den fortlaufenden Betrieb beträgt ca. 190.000 Tonnen. Stündlich

entspricht das einer Biomasse von ca. 24 Tonnen. Zusätzlich wird der Anlage stündlich 400 kg Sand beigemischt. Es resultiert ein stündlicher Output von ca. 670 kg an Ascheprodukten. Die Dampftemperatur beträgt ca. 520°C. Die maximale Brennstoffwärmeleistung beträgt 66 MW und die daraus folgende reine elektrische Stromerzeugung beträgt maximal 24,5 MW.

Tabelle 3: Technische Daten der Kesselanlage. Daten entnommen von der Website des Betreibers. srm = Schüttraummeter, t = Tonne, MW = Megawatt, GWh = Gigawattstunde

Input	
jährlicher Biomassebedarf	ca. 600.000 srm/a (ca. 190.000 t/a)
stündlicher Biomassebedarf	ca. 75 srm/h (ca. 24 t/h)
Sand	ca. 0,4 t/h
Output	
Bettasche – grob	ca. 30 kg/h
Bettasche – fein	ca. 450 kg/h
Flugasche	ca. 200 kg/h
Energiegewinnung	
Brennstoffwärmeleistung	max. 66 MW thermisch
zugeführte Wärmemenge	ca. 470 GWh/a
Frischdampfdruck	ca. 120 bar
Frischdampftemperatur	ca. 520°C
reine Stromerzeugung	max. 24,5 MW elektrisch
Brennstoffnutzungsgrad	bis zu 80 %

1.1.5 Beschreibung der erwarteten Prozessrückstände

Aus Horio (2013), Nowak und Mirek (2013) und Pesek (2015) ist zu entnehmen, dass zirkulierende Wirbelschichtkessel mit Temperaturen von 800 – 850°C arbeiten. Unter diesen Bedingungen entstehen Verbackungen aus Quarzsand und dem Hackgut. Quarz sollte unter diesen Temperaturen als Hochquarz vorliegen. Nach Abkühlung der Proben auf unter 573°C wandelt sich der Hochquarz in Tiefquarz um (Okrusch und Matthes, 2014).

Schlacken sind während der Entstehung aufgrund der hohen Temperaturen und Anströmgeschwindigkeiten des Dampfes zumeist zähflüssig. Das bedeutet, dass der Quarzsand und seine Verunreinigungen sich mit Asche beziehungsweise mit Spurenelementen des verbrannten Holzes vermischen und sich in Ecken anlagern, in denen

die Zirkulation nicht so stark ist. Dabei kommt es zu einer relativ schnellen Abkühlung der Schmelze, was zur Bildung von neuen Phasen führen kann (Horio, 2013; Nowak und Mirek, 2013).

Demnach sind in den verbackten Proben SiO₂-reiche Schlacken mit Rückständen von Holzresten zu erwarten, in denen es aufgrund der schnellen Abkühlung der Schmelze zur Kristallisation neuer Phasen kommen könnte.

1.2 Untersuchungen zum Verschlackungsproblem der Kesselanlage

Die Wirbelschichtfeuerung aus dem Biomassekraftwerk war bereits Thema einer wissenschaftlichen Untersuchung. Pesek (2015) untersuchte dabei vor allem die verfahrenstechnischen Aspekte des Verschlackungsproblems. Dabei wurde postuliert, dass das Brennmaterial der Lieferant von Alkalien ist und zugleich für die Ummantelung des Bettsandes in Form einer Schmelze verantwortlich ist. Dadurch entstehen die Verklumpungen. Weitere störende Substanzen seien Aluminiumoxide und Eisenoxide aus der Verunreinigung des Quarzsandes. Unter diesen Bedingungen bildet sich eine Feldspat-ähnliche Schmelze, die stets amorph vorliegt und somit auf schnelle Abkühlungsprozesse hindeutet. Des Weiteren wurden Cristobalit-Kristalle am Saum um Quarzkörner entdeckt, wobei Cristobalit normalerweise erst ab einer Temperatur von 1470°C gebildet wird. Es wird vermutet, dass die zugeführten Fremdstoffe die Bildungstemperatur des Cristobalits um einiges sinken ließen. Pesek (2015) lieferte auch Lösungsvorschläge für das Problem der Verklumpung. Großteils ging es dabei um die Beseitigung der Fremdpartikel im Brennmaterial und im Quarzsand, wobei dies mit einem großen finanziellen Aufwand verbunden ist. Offen blieb die Frage, welche der Verunreinigungen die Schmelztemperatur herabsetzen konnte.

1.3 Ziel der Untersuchung

Folgende Aspekte waren Untersuchungsgegenstand der Masterarbeit:

- Vollständige Eruierung der mineralogischen Zusammensetzung und des Gefüges der verschlackten Proben,
- Aufklärung der Prozesse, die zum Verbacken führen,
- Klärung der Bildungsbedingungen der neugebildeten Mineralphasen.

2 Methodik

2.1 Optische Mikroskopie

Die Lichtmikroskopie nutzt die Welleneigenschaften des Lichts, sowie die Konstruktionen von Objektiven, um ein vergrößertes Bild eines Objektes darstellen zu können. Dabei kommen zwei unterschiedliche Beleuchtungstechniken zum Einsatz. Beim Durchlichtmikroskop leuchtet das Licht vom Fuß des Mikroskops aus durch das Präparat bis hin zum Objektiv nach oben. Bei der Auflichtmikroskopie wird das Licht zuerst durch das Objektiv auf die Probe geleitet, bevor das reflektierte Licht wieder vom Objektiv aufgenommen wird (Volgger, 2008). Für diese Untersuchung wurde ein Polarisationsmikroskop mit Durchlichtbeleuchtung am Institut für Lithosphärenforschung an der Universität Wien eingesetzt. Mit Hilfe von Polarisationsfiltern unterhalb (Polarisator) und oberhalb (Analysator) des Probenstischs werden optische Eigenschaften von Mineralen wie Anisotropie/Isotropie, sowie Interferenzfarben sichtbar und lassen somit Rückschlüsse auf den Mineralbestand und das Gefüge zu (Abbildung 2).

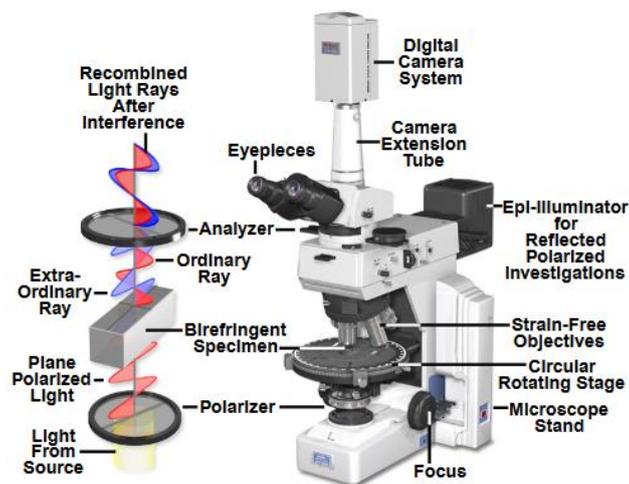


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Polarisationsmikroskops. (Bildquelle aus der Website MicroscopyU, 2019)

2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (XRFA)

Die Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie (engl. „X-Ray Fluorescence Analysis“) ermöglicht eine qualitative und quantitative Charakterisierung der Gesamtchemie von Materialien, wobei die Bestimmung der chemischen Haupt- und Spurenelemente im Fokus der Analyse steht.

Als dominierendes physikalisches Wechselwirkungsphänomen kommt bei XRFA der Photoeffekt zum Tragen. Durch Tiefenionisation werden Elektronen aus den inneren Orbitalen entfernt und durch Elektronen aus höherenergetischen Orbitalen nachbesetzt. Dabei werden charakteristische Röntgenstrahlen freigesetzt, die über Detektoren erfasst werden können. Für das Messverfahren wurde wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDXRF) verwendet. Dabei wird die Fluoreszenzstrahlung durch Beugung an einem Analysatorkristall nach ihren Wellenlängen getrennt (Beckhoff, 2006).

Zur Durchführung der Analyse benötigt es feines (<63 µm), getrocknetes Material. Für die Elementbestimmung wurden aus dem getrockneten Material Pulverpresslinge hergestellt.

Um den Gehalt an volatilen Komponenten in den Proben zu bestimmen, wird der Glühverlust (LOI = „loss on ignition“) bestimmt. Dabei werden die Proben auf 1100°C erhitzt und der resultierende Gewichtsverlust wird in der weiteren Datenauswertung als Gehalt an volatilen Komponenten berücksichtigt (Wheeler, 1999). Dazu zählen alle Verbindungen, die beim Erhitzen gasförmig aus der Probe entweichen. Zu hohen Glühverlusten kommt es bei Proben, die einen hohen Anteil an Karbonaten besitzen oder organische Verbindungen aufweisen (King und Davinson, 1988). Die Pulverpresslinge werden im Trockenschrank bei 90-110°C in einem eingewogenen Platintiegel getrocknet (LOD = „loss on drying“) und danach mit dem Tiegel eingewogen (m_d). Anschließend wird je nach Material und Anwendung die Probe im Muffelofen auf 550-1200°C erhitzt und nach dem Abkühlen wieder eingewogen (m_{gl}). Die Differenz der Einwaage (m_d) der im Trockenschrank getrockneten Probe und der im Muffelofen erhitzten Probe (m_{gl}) ergibt den Anteil an volatilen Komponenten in wt% (V_{gl}) (Möller, 2013).

$$V_{gl} = \frac{\Delta m_{gl}}{m_d} = \frac{m_d - m_{gl}}{m_d} \quad (1)$$

Die Elementanalyse wurde am sequentiellen Röntgenspektrometer PHILIPS PW2404 am Institut der Lithosphärenforschung an der Universität Wien durchgeführt. In diesem Gerät wird die primäre Röntgenstrahlung mit einer Rh-Anode erzeugt und die sekundäre elementcharakteristische Röntgenstrahlung mit mehreren Analysatorkristallen erfasst (LiF200, LiF220, PE002, Ge111, polysynthetischer Monochromator PX1). Des Weiteren kommen mehrere Kollimatoren, Filter und Kanalmasken zum Einsatz, um optimale analytische Bedingungen zu ermöglichen.

2.3 Pulver-Röntgendiffraktometrie (PXRD)

Um quantitative Informationen über Phasenzusammensetzungen von kristallinen Proben zu erhalten, gilt Pulver-Röntgendiffraktometrie (engl. „Powder X-Ray Diffraction“) als eine der wichtigsten Analysemethoden. Sie liefert neben der Phasenzusammensetzung auch kristallografische Aussagen zur Einheitszelle und Kristallstruktur (Allmann, 2003).

Die erhaltenen Beugungsdiagramme werden anhand der umfassenden Referenzdatenbank für Pulver-Röntgendiffraktometrie, dem Powder Diffraction File (The International Centre for Diffraction Data - ICDD) ausgewertet, um eine qualitative Phasenanalyse der Proben zu erhalten. Mit Hilfe des Rietveld-Verfahrens können Intensitäten der Beugungsreflexe einer quantitativen Phasenanalyse, sprich einer Ermittlung der Mengenanteile einzelner Phasen, unterzogen werden. Anschließend werden mittels der Methode der Referenzintensitätsverhältnisse die Anteile an amorphen Mengenanteilen in der Probe bestimmt. Sie nutzt Korund als Referenzsubstanz (Spieß et al, 2009).

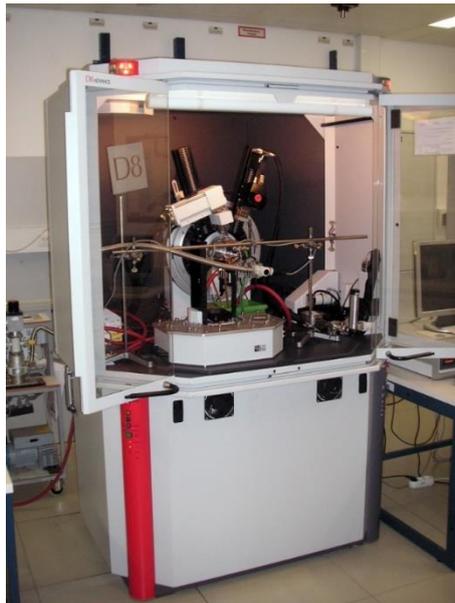


Abbildung 3: Bruker D8-Advance Pulver Röntgendiffraktometer mit theta-theta Geometrie. (Bildquelle: Institut für Mineralogie & Kristallographie, Universität Wien, 2019)

Für diese Arbeit wurden Pulverpresslinge erstellt und Untersuchungen an einem Bruker D8-Eco Pulver-Röntgendiffraktometer mit Bragg-Brentano theta-theta Goniometer mit Szintillationszähler am Institut für Mineralogie und Kristallografie an der Universität Wien durchgeführt (Abbildung 3). Strahlungsquelle ist eine Cu-K_α Anode und als Detektor fungiert ein LNYXEYE Detektor.

2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (engl. „Scanning Electron Microscope“ (SEM)) werden benötigt, um Beobachtungen von Objektoberflächen mit einer örtlichen Auflösung im μm -Bereich durchführen zu können. Dabei ist es möglich qualitative und (semi-) quantitative Informationen in Form von BSE- oder SE-Bildern und mikrochemischer Analysen zu beschreiben (Goldstein et al, 2018; Reimer und Pfefferkorn, 1977).

Insgesamt wurden im Zuge dieser Masterarbeit sechs polierte Dünnschliffe untersucht. Von diesen Proben wurden BSE-Bilder (BSE = backscattered electrons) und SE-Bilder (SE = secondary electrons) am Rasterelektronenmikroskop FEI Inspect S-50 an der Universität Wien erstellt (Abbildung 4), sowie chemische Punktanalysen mit Hilfe des energiedispersiven Röntgenspektrometers (EDAX Apollo XV) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV und die Kantenlängen der aufgenommenen Bilder betrug zwischen 300 bis 4000 μm .

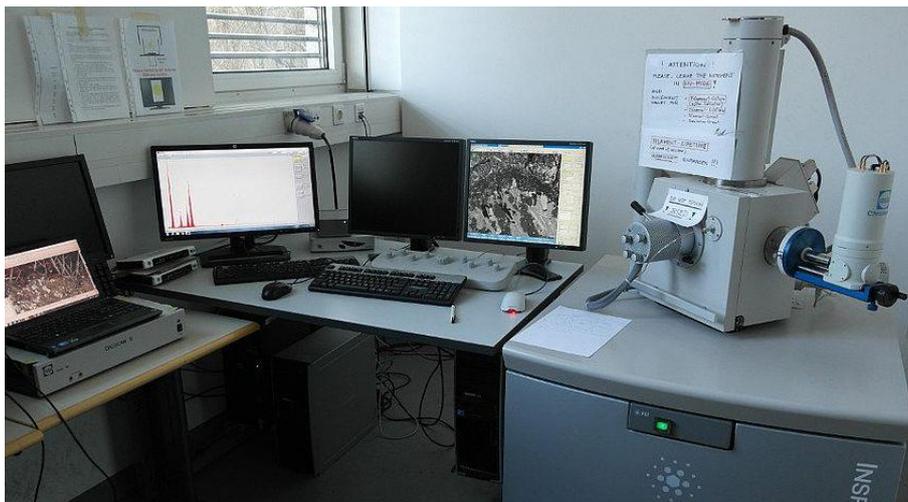


Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskop FEI Inspect S-50 (Bildquelle: Department für Lithosphärenforschung, Universität Wien, 2019)

2.5 Elektronenstrahlmikroanalyse (EMS)

Die Elektronenstrahlmikroanalyse ist eine Technik, die für quantitative Analytik im Kleinbereich von ca. 1 μm von festen Proben verwendet wird.

Der wesentliche Unterschied zum Rasterelektronenmikroskop liegt in der WDS-Analyse der Röntgenspektren. Die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDS) besitzt eine bessere Energieauflösung als die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS), welche am Rasterelektronenmikroskop FEI Inspect S-50 eingesetzt wird. Die bessere Energieauflösung

minimiert die Überlagerung der Peaks und führt zu genaueren quantitativen Analysen. Weitere Vorteile sind geringere Hintergrundgeräusche während des Analyseprozesses. Dies erlaubt Analysen im Kleinbereich von ca. 1 μm , führt jedoch zu längeren Messzeiten. Des Weiteren ist es im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie möglich, zusätzliche Messungen mit Standards von bekannter Zusammensetzung für die Quantifizierung zu nutzen (Reed, 2005; Goldstein et al, 2018).

Für die Probenanalyse wurde an der CAMECA SX Five Elektronenstrahlmikrosonde am Institut für Lithosphärenforschung an der Universität Wien gearbeitet (Abbildung 5). Die Mikrosonde verfügt über eine Feldemissionskathode und fünf Kristallspektrometer, um hochauflösende Elementanalytik an polierten Festkörperoberflächen durchzuführen. Der Fokus dieser Methode für diese Arbeit lag darin, die Proben in der bestmöglichen Auflösung darzustellen und elementchemisch zu untersuchen. Die Beschleunigungsspannung des Geräts während der Analysen betrug 15 kV.

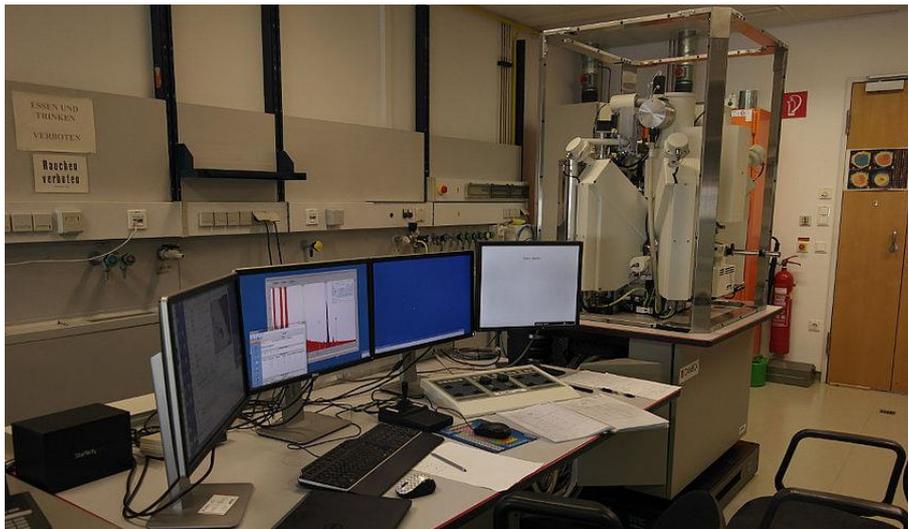


Abbildung 5: Labor der Elektronenstrahlmikrosonde CAMECA SX Five (Bildquelle: Department für Lithosphärenforschung, Universität Wien, 2019)

3 Proben

3.1 Ausgangsmaterial

Bei den Proben handelt es sich um mehrere cm-starke Ansammlungen von Schlacke an den Innenwänden des Biomasseofens. Da die Probennahme von dem Unternehmen vorgenommen wurde, ist die genaue Position der Handstücke in der Kesselanlage nicht bekannt. Lediglich aus welchen Teilen der Anlage das Material abstammt, wurde als Information weitergeleitet. Bei den Stücken 1 bis 4 handelt es sich um Material aus dem Zyklon. Die Proben 5 und 6 stammen direkt aus der Brennkammer. Es wurden aus den Handstücken insgesamt 13 polierte Dünnschliffe mit einer Stärke von 30 µm hergestellt. In der Tabelle 4 werden die angewendeten Methoden für die einzelnen Proben aufgezählt.

Tabelle 4: Aufzählung der Proben und der an ihnen angewendeten Methoden.

	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	4.1	4.2	5.1	5.2	6.1	6.2	6.3
polierter Dünnschliff	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
optische Mikroskopie	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
XRF	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	
XRD	✓	✓		✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓	
REM		✓	✓		✓			✓	✓				✓
EMS					✓								✓

4 Ergebnisse

4.1 Probenbeschreibung

Die makroskopische Beschreibung der Proben bezieht sich rein auf ihre äußerliche Erscheinung. Sie klärt vor allem die Unterschiede in Bezug auf Lagen, Farbunterschiede, Korngrößenunterschiede, Gefüge und Abstände zwischen den Körnern.

4.1.1 Probe 1

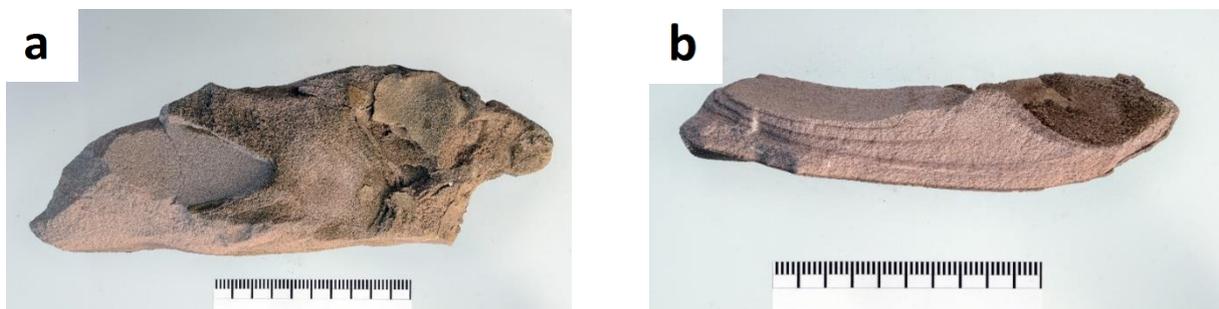


Abbildung 6: Handstück zu den Proben 1.1 und 1.2. Die Maße betragen ca. 20 cm x 8 cm x 5 cm. Abbildung (a) stellt die in den Kessel gerichtete Seite der Probe dar. Abbildung (b) zeigt den Querschnitt mit seinen Schichtungen.

Bei der Probe 1 handelt es sich um ein Handstück aus dem Zyklon des Biomasseofens. Die Maße betragen ca. 20 cm x 8 cm x 5 cm. In der Abbildung 6a ist die in den Kessel gerichtete Seite der Probe zu sehen. Die Begründung für die Annahme liegt an der Oberfläche der Probe. Die Seite, die der Wand zugeordnet ist, sollte eine glatte, gleichmäßige Oberfläche besitzen. Die Seite mit der unregelmäßigen Oberfläche zeigt demnach die in die Kesselanlage gewandte Seite. Das Material ist porös und zeigt eine leichte Oberflächenschicht, welche sich makroskopisch nicht bestimmen lässt. Diese Oberflächenschicht ist nur an der in den Kesselraum gerichteten Seite ersichtlich und erscheint im Gegensatz zum restlichen Handstück in einem erblassten rosa beziehungsweise grau - braun. Die Farbe des restlichen Kornaggregats lässt sich mit einem rosa – lila Ton beschreiben. An den Seiten (Abbildung 6b) sieht man violette Schichtungen in den Proben. Dabei handelt es sich um drei Schichtungen mit einer Breite von ca. 4 mm. Die Dicke der einzelnen Lagen ist konstant gleichbleibend. Sie sind im Querschnitt des Handstücks ersichtlich und verlaufen relativ parallel zueinander. Die violetten Lagen berühren sich kein einziges Mal im Handstück. Dies könnte ein Indikator für zumindest zwei unterschiedliche Prozessbedingungen sein. Wodurch der Farbunterschied wirklich entsteht, kann makroskopisch nicht geklärt werden.

Das Handstück wurde halbiert und aus jeder Hälfte ein Dünnschliff produziert (Schliff 1.1 und 1.2).

4.1.1.1 Probe 1.1

4.1.1.1.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

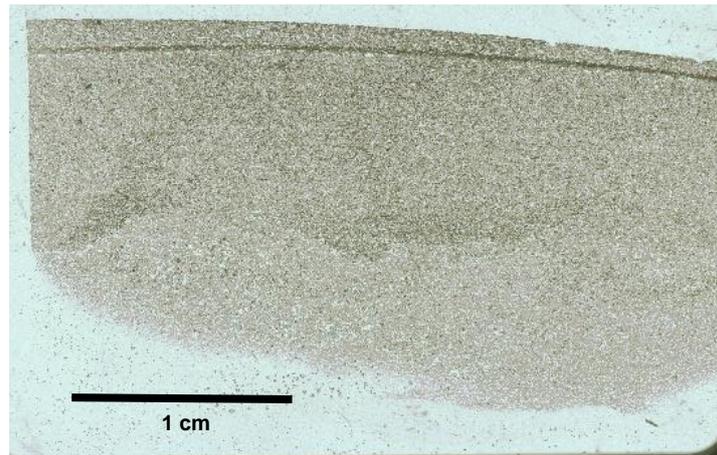


Abbildung 7: Dünnschliff 1.1. im Überblick

Im Dünnschliff (Abbildung 7) ist makroskopisch vor allem die dunkle Lage im oberen Teil des Schliffs markant. Oberhalb der dunklen Schicht besteht der Mineralverbund vorwiegend aus einer schlierigen Matrix. Der restliche Schliff scheint makroskopisch aus verbackten Körnern zu bestehen. Bis auf die Farbunterschiede im zentralen Bereich gibt es hier keine besonderen Merkmale.

4.1.1.1.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Unter dem Mikroskop sind in der dunklen Lage im oberen Teil des Schliffs amorphe, bohnenförmige, braunrote Partikel zu erkennen, welche sich nicht eindeutig identifizieren lassen. Es könnte sich dabei um Aschereste handeln. Des Weiteren besteht der oberste Teil des Schliffs vorwiegend aus einer schlierigen, vermutlich glasigen Masse, in der es kaum detritäre Mineralkörner gibt. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um eine neue Phase handelt, die sich aus einer Schmelze gebildet hat.

In der glasigen Matrix sind kleine, nur wenige μm große, tafelige Stängel zu sehen. Bei diesen Stängeln scheint es sich um neu gebildete idiomorphe Minerale zu handeln. Rund um die

detritären Körner bildet sich ein Saum, aus welchem nadelförmige Spitzen hervorstehen. Lichtmikroskopisch ist aber nicht zu erkennen, woraus der Saum beziehungsweise die nadelförmigen Spitzen bestehen könnten.

Im Zentralbereich des Schliffs sind viele detritäre Mineralkörner vorhanden. Vor allem Quarz (SiO_2), sowie Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) sind dominant. Der geschätzte Anteil beträgt 60 % Quarz, 30 % Kalifeldspat und 10 % sonstige Minerale. Von der schlierigen, glasigen Masse ist hier wenig vorhanden. Die bräunlichen, bohnenförmigen Partikel sind im gesamten Schliff zu finden, jedoch erscheinen sie im Zentralbereich seltener als in der dunklen Lage.

Im unteren Teil des Schliffs nimmt die Anzahl an detritären Körnern wieder stark ab. Hier werden zum Großteil nur sehr kleine Bruchstücke von Mineralen gefunden (ca. 10 - 50 μm). Die mittlere Korngröße im Schliff beträgt ca. 150 - 200 μm .

4.1.1.2 Probe 1.2

4.1.1.2.1 Makroskopische Dünnschliffschreibung

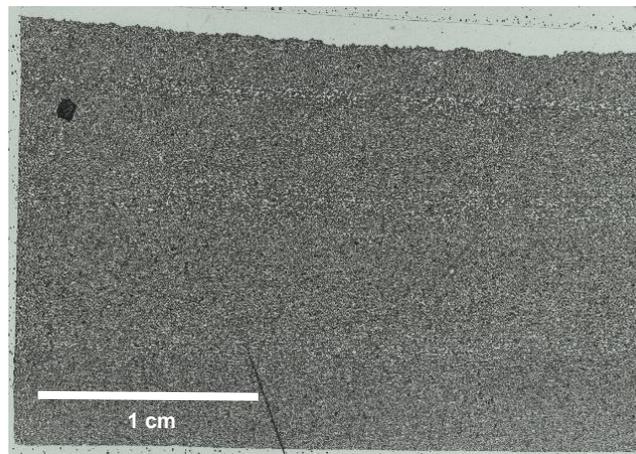


Abbildung 8: Dünnschliff 1.2 im Überblick

Makroskopisch unterscheidet sich dieser Schliff (Abbildung 8) im Gegensatz zur Probe 1.1 durch die unterschiedlichen Lagen im Schliff. Die homogene Matrix wird von drei Querstreifen durchzogen, in denen es etwas mehr Hohlraum zu geben scheint. Genauere Details sind nicht zu erkennen.

4.1.1.2.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Optisch mikroskopisch ähnelt der Schliff der Probe 1.1. Die makroskopisch beobachteten dunklen Lagen in der Abbildung 6b sind im Schliff 1.2 als Querstreifen erkennbar.

Die drei Lagen bestehen hauptsächlich aus schlieriger, glasiger Masse, in der sich viele Mineralbruchstücke (5-30 μm) befinden. In der glasigen Matrix gibt es viele Bereiche, die frei von detritären Körnern sind. Des Weiteren ist mikroskopisch erkennbar, dass die glasige Masse immer wieder kleinere, leere Hohlräume im Schliff hinterlässt.

Demnach scheint die violette Schichtung im Handstück die glasige Matrix im Schliff zu sein.

Die helleren Lagen enthalten wiederum detritäre Mineralkörner. Wie schon im Schliff zuvor, sind vor allem Quarz und Feldspat dominant.

Die tafelige, neugebildete Phase ist selten zu sehen und falls vorhanden befindet sie sich in der schlierigen Masse. Wie auch im Schliff 1.1 ist ein Saum zu erkennen, welcher sich um die detritären Mineralkörner anliegt.

Die mittlere Korngröße beträgt ca. 150 - 200 μm .

4.1.2 Probe 2

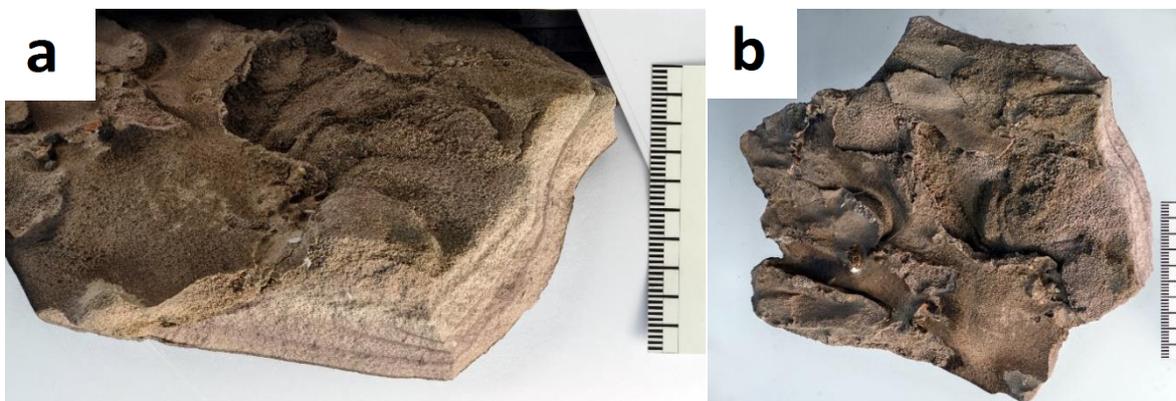


Abbildung 9: Handstück zu den Proben 2.1 und 2.2. Die Maße betragen ca. 20 cm x 20 cm x 4 cm. Abbildung (a) zeigt den Querschnitt der Probe, Abbildung (b) stellt die in den Kesselraum gerichtete Seite der Probe dar.

Bei dem Handstück zu den Proben 2.1 und 2.2 handelt es sich ebenfalls um Kornaggregate aus dem Zyklon der Brennkammer. Die Maße betragen ca. 20 cm x 20 cm x 4 cm.

Wie im Vergleich der Abbildung 6 mit der Abbildung 9 gut zu sehen ist, ähneln sich die Proben 1 und 2. Die in den Kesselraum gerichtete Seite des Handstücks weist eine gräuliche Oberflächenschichte auf und die Probe ist porös.

Im Querschnitt sind unterschiedliche Lagen durch hellere und dunklere rosa-violett Töne zu erkennen. Sie verlaufen relativ parallel zueinander und besitzen eine Dicke von 3-5 mm.

Das Handstück wurde in der Mitte geteilt und anschließend wurde aus jeder Hälfte der Probe ein Dünnschliff produziert. Dünnschliff 2.1 stammt von einem Bereich des Handstücks, der dem Kesselraum näher ist, Dünnschliff 2.2 kommt aus einem Bereich nahe der Ofenwand.

4.1.2.1 Probe 2.1

4.1.2.1.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

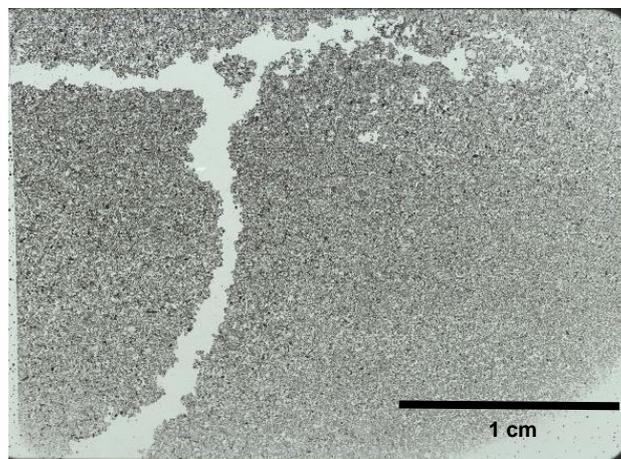


Abbildung 10: Dünnschliff 2.1 im Überblick

Auffällig bei der Probe 2.1 ist, dass die Körner und Minerale größer sind als bei den Proben zuvor (Abbildung 10). Damit einhergehend sind die Hohlräume zwischen den einzelnen Mineralen auch größer. Es sind weder eine Schichtung, noch die schlierige, mikrokristalline Masse im Schliff erkennbar.

Ansonsten ist dieser Dünnschliff makroskopisch nicht von der Probe 1 zu unterscheiden.

4.1.2.1.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Nach mikroskopischer Untersuchung bestätigt sich, dass die Minerale im Dünnschliff um einiges größer sind, als bei den Proben zuvor. Die mittlere Korngröße beträgt ca. 250 μm , wobei es einige Mineralkörner in der Größenordnung von 500 μm gibt. Der Mineralverbund ist im Allgemeinen etwas aufgelockert und es ist so gut wie keine schlierige Matrix vorhanden.

Das hat zur Folge, dass fast ausschließlich detritäre Mineralkörner vorkommen.

Mineralogisch gesehen gibt es jedoch kaum Unterschiede. Quarz und Feldspat dominieren im Schliff. Die Ränder der detritären Mineralkörner weisen auch hier Säume auf, aus denen oft nadelige Spitzen hervorstehen.

4.1.2.2 Probe 2.2

4.1.2.2.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

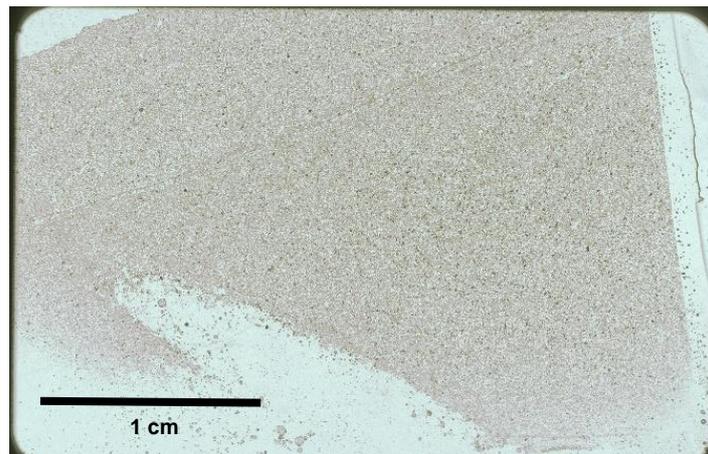


Abbildung 11: Dünnschliff 2.2 im Überblick

Generell anzumerken ist, dass die Kontaktfläche mit der Kesselwand des Zyklons eine dünne, schwarze Schicht an den Handstücken hinterlässt. In diesem Dünnschliff wurde versucht, jene Kontaktfläche miteinzubeziehen.

Makroskopisch ist der dünne schwarze Rand der Kontaktfläche mit der Kesselwand kaum ersichtlich. Die Mineralkörner sind wieder kleiner als im Schliff 2.1. Es scheint eine Variation der Korngröße in Abhängigkeit vom Abstand zur Kesselwand zu geben. Je näher die Proben an der Wand sind, desto kleiner sind auch die Korngrößen.

Quer über den Schliff erstreckt sich eine dünne Lage. Dabei dürfte es sich wieder um Anteile der glasigen, schlierigen Phase handeln.

4.1.2.2.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Die Kontaktfläche zur Kesselwand besteht durchgehend aus den braunen, bohnenförmigen Partikeln. Der Anteil dieser Partikel ist im gesamten Schliff um einiges größer als bei den Proben zuvor.

Die Lage, welche sich mittig quer über den Schliff zeigt, besteht aus der schlierigen Masse, in der sich die tafeligen Kristalle bilden. Die mittlere Korngröße der detritären Mineralkörner im Schliff beträgt ca. 150 - 200 μm .

Ansonsten lassen sich über die optische Mikroskopie kaum Unterschiede zu den anderen Proben erkennen.

4.1.3 Proben 3 und 4

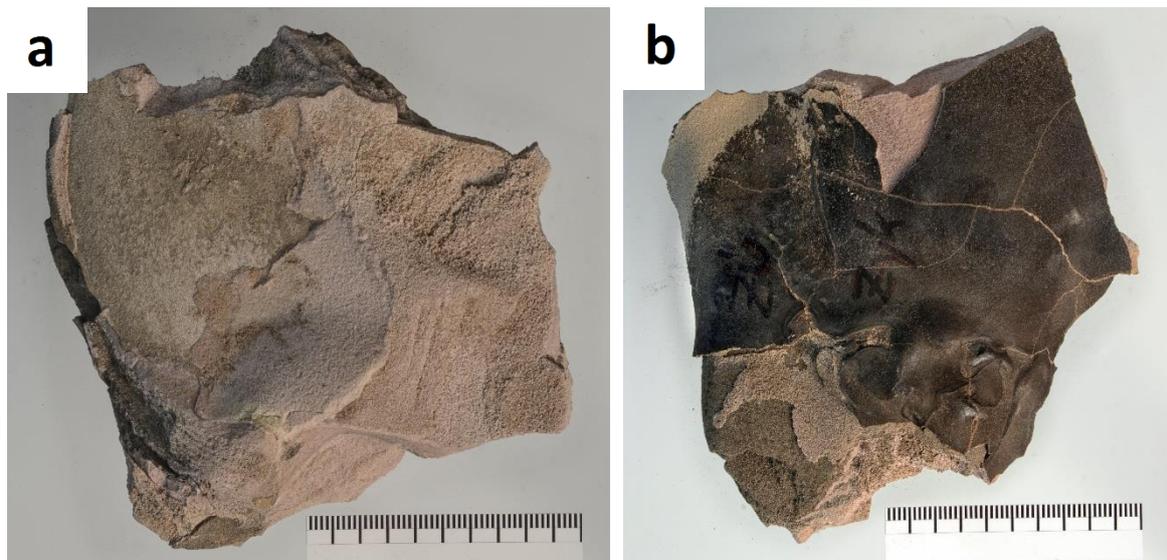


Abbildung 12: Handstück, zu den Proben 3.1, 3.2. Die Maße betragen ca. 15 cm x 15 cm x 5 cm. Abbildung (a) zeigt die in den Kesselraum gerichtete Seite. In der Abbildung (b) betrachtet man die Kontaktfläche mit der Kesselwand.

Bei diesem Handstück handelt es sich um eine Probe aus dem Übergang zwischen dem Zyklon und dem Kessel. Die Maße des Handstücks betragen ca. 15 cm x 15 cm x 5 cm. In der Abbildung 12a ist die in den Kesselraum gerichtete Seite zu sehen. Leichte Spuren von der Oberflächenschichte sind zu sehen. Im Querschnitt sind Lagen zu erkennen, wobei der Farbunterschied zwischen den unterschiedlichen Lagen geringer ist als bei den bisherigen Handstücken. Ansonsten ähneln die Proben den vorherigen Handstücken. In der Abbildung 12b wird die Kontaktfläche zur Kesselwand gezeigt. Dabei handelt es sich um eine grauschwarze, poröse Schicht mit einer Stärke von ca. 2 mm. Aus diesem und noch einem weiteren optisch identen Stück wurden die Dünnschliffe 3.1, 3.2, 4.1 und 4.2 hergestellt.

4.1.3.1 Probe 3.1

4.1.3.1.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

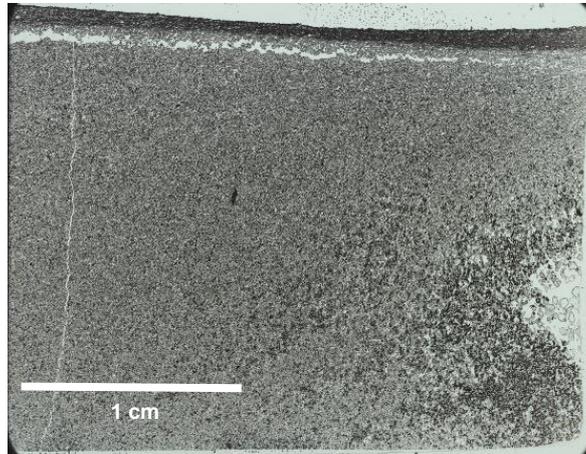


Abbildung 13: Dünnschliff 3.1 im Überblick

Dieser Schliff ist aus einer Position des Handstücks entstanden, aus der man die oberste Randschicht, also die Kontaktfläche zur Wand des Kessels, miteinschließen konnte. Jene Schicht unterscheidet sich optisch vom restlichen Schliff durch die schwarze Farbe (Abbildung 13). Im rechten unteren Halbfeld sticht ein Hohlraum heraus, welcher von größeren, detritären Körnern, sowie von einer Matrix dunklerer Mineralkörner umgeben ist. Der Rest des Schliffs ähnelt makroskopisch den Vorgängern.

4.1.3.1.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Die Randschicht besteht durchgehend aus opaken, ovalen Körnern, welche von 5 - 30 μm großen Bruchstücken von Quarz und Feldspat umgeben sind. Die tafeligen Phasen, die sich in der mikrokristallinen Matrix aufhalten, häufen sich rund um den makroskopisch sichtbaren Hohlraum im oberen Bereich des Schliffs.

Im rechten unteren Bereich befinden sich detritäre, große Quarzkörner, sowie zu gleichen Anteilen die braunen, ovalen Partikel.

Der Mineralverband des restlichen Schliffs gleicht denen der Schliffe davor. Im Zentralbereich fällt auf, dass viele Minerale Säume mit hervorstehenden Spitzen besitzen und die braunen Partikel ebenfalls Säume mit nadeligen Spitzen haben. Ob es sich beim Saum der detritären Mineralen und dem Saum der braunen Partikeln um den gleichen handelt, kann

lichtmikroskopisch nicht herausgefunden werden. Das ist ein Gegenstand der Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop (REM) und an der Elektrostrahlmikrosonde (EMS).

Die mittlere Korngröße im Zentralbereich beträgt 150 – 200 μm . Die Mineralkörner im rechten unteren Halbfeld sind deutlich größer ($>400 \mu\text{m}$).

4.1.3.2 Probe 3.2

4.1.3.2.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

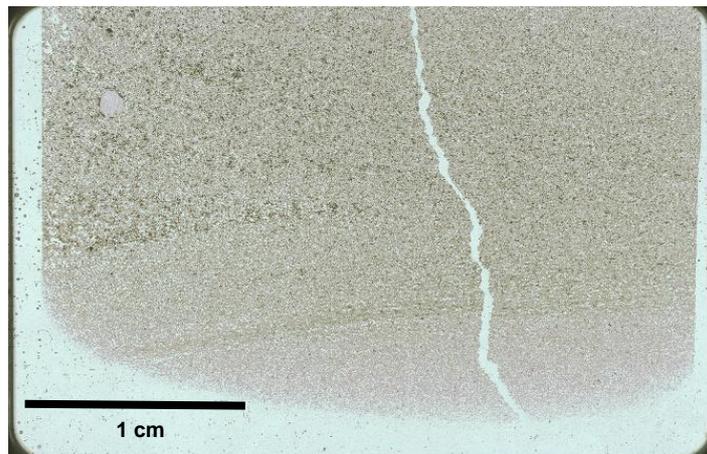


Abbildung 14: Dünnschliff 3.2 im Überblick

Makroskopisch lässt sich kein großer Unterschied zu den Schliffen davor erkennen. Lediglich verfügt der untere Abschnitt des Schliffs über Querstreifen unterschiedlicher Farben. Des Weiteren erscheinen links mittig im Schliff vermehrt dunkle Körner.

4.1.3.2.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Mikroskopisch gesehen gibt es keine Veränderungen im Vergleich zum mineralogischen Inhalt der bisherigen Schliffe. Die dunklen Streifen bestehen aus der schlierigen, mikrokristallinen Masse. Die tafelige Phase ist in die glasige Masse eingebunden. Bei den größeren Körnern mittig links handelt es sich um die braunen, bohnenförmigen Partikel.

Über den ganzen Schliff verteilt findet man Mineralkörner mit Rändern von neuentstandenen Saum, die zum Großteil Nadeln besitzen, welche strahlenförmig von den Mineralkörnern wegstehen. Die mittlere Korngröße beträgt auch hier ca. 150 – 200 μm .

4.1.3.3 Probe 4.1

4.1.3.3.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

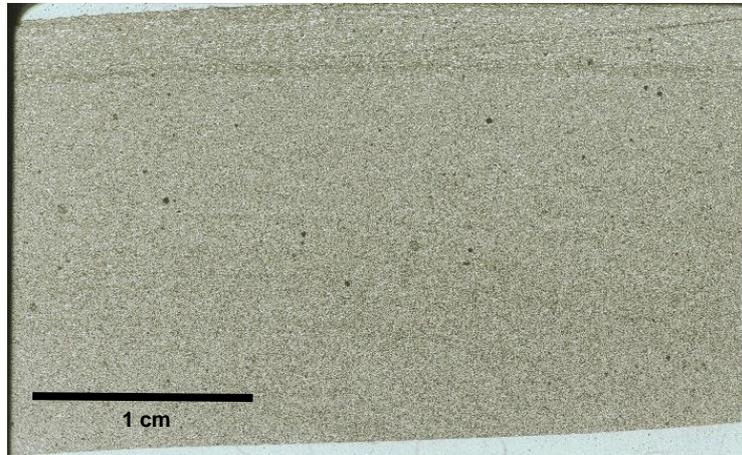


Abbildung 15: Dünnschliff 4.1 im Überblick

Makroskopisch gesehen ist der Schliff 4.1 bisher der homogenste Schliff. Ein Querstreifen im oberen Bereich des Schliffs ist makroskopisch erkennbar. Die Matrix oberhalb und unterhalb des Querstreifens unterscheidet sich voneinander. Oberhalb des Querstreifens sind kleine freie Hohlräume in der Matrix zu erkennen. Aufgrund der bisherigen Beobachtungen ist das ein Indikator für die schlierige, glasige Masse. Im Bereich unterhalb des Streifens sind keine Hohlräume zu erkennen.

4.1.3.3.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Der dunkle Querstreifen zeigt hauptsächlich eine sehr feine Quarz- und Feldspat-Matrix in der Größenordnung von 5 - 50 μm . Der Bereich oberhalb des Querstreifens besteht aus schlieriger, mikrokristalliner Masse mit der eingebundenen tafeligen Phase.

Der restliche Schliff besteht hauptsächlich aus detritären Mineralkörnern mit Säumen. Die mittlere Größe der detritären Mineralkörner beträgt ca. 150 – 200 μm , die mittlere Dicke der Säume ca. 5 und 10 μm .

4.1.3.4 Probe 4.2

4.1.3.4.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

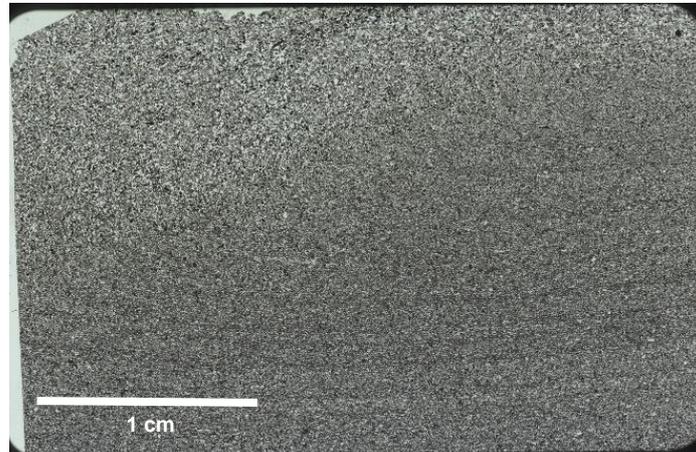


Abbildung 16: Dünnschliff 4.2 im Überblick

Dieser Schliff zeigt im Gegensatz zu den Schliffen zuvor viele dunkle Körner im oberen Bereich des Dünnschliffs. Des Weiteren ziehen sich parallel verlaufende Querstreifen unterschiedlicher Färbung durch den unteren Bereich des Schliffs. Dieser Dünnschliff wurde aus einem Bereich des Handstücks gefertigt, in dem es einige Schichtabfolgen von violett-rosafarbenen Lagen gibt.

4.1.3.4.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Die dunklen Körner entsprechen den ovalen, braunen Partikeln. Rund um diese Körner bildet sich ein besonders dicker Saum (ca. 15 - 20 μm). Der Saum selbst besitzt an vielen Stellen spitze Nadeln, die in freie Hohlräume der Matrix wachsen.

Bei den Streifen, die aus den violetten Schichten des Handstücks stammen, handelt es sich wie auch schon zuvor um die schlierige Masse. Sie beinhaltet viele tafelige, idiomorphe Kristalle.

4.1.4 Probe 5

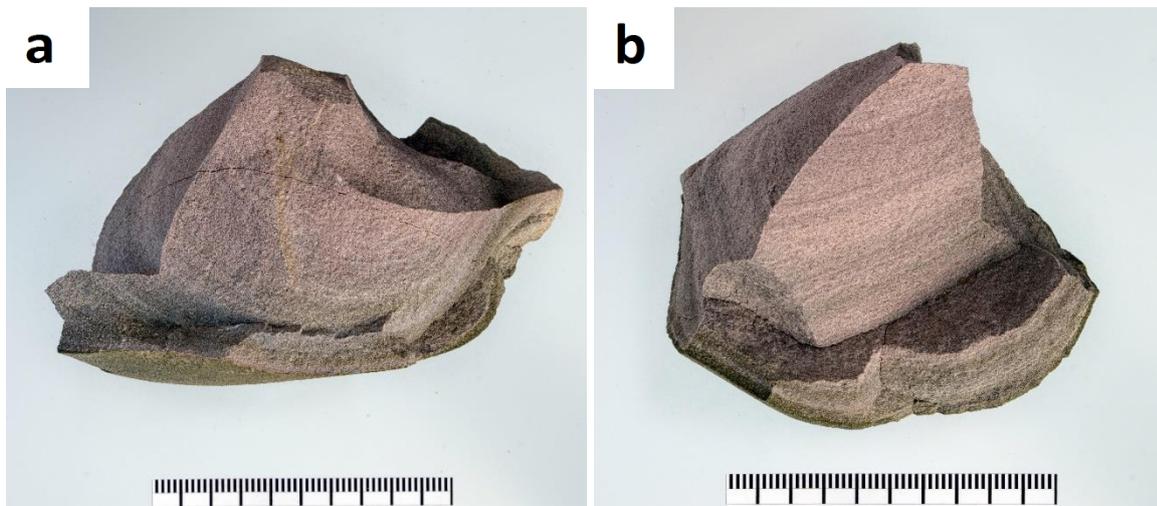


Abbildung 17: Handstück zu der Probe 5, das direkt aus der Brennkammer der Kesselanlage stammt. Die Maße für jedes Bruchstück betragen jeweils ca. 12 cm x 12 cm x 10 cm.

Das in zwei Teile zerbrochene Handstück, aus dem die Schiffe 5.1 und 5.2 gefertigt wurden, stammt aus der Brennkammer der Wirbelschichtfeuerung. Der größte Unterschied zu den anderen Proben besteht in der Kompaktheit des Kornaggregats. Die Probe ist nicht porös und besitzt auch keine Oberflächenschichte. Ausgehend von der dunklen Randschicht, die links unten in der Abbildung 17a zu sehen ist, besitzt das Handstück regelmäßige Lagen, welche an den unterschiedlichen Rosatönen in den Abbildung 17a und Abbildung 17b zu erkennen sind. Die Dicke der einzelnen Lagen beträgt im Durchschnitt ca. 1 – 2 mm und ist um vieles geringer als in den Handstücken zuvor. Viele dieser Lagen besitzen ein dunkles Rosa – helleres Violett. Dabei dürfte es sich um die glasige-mikrokristalline Phase handeln. Die Bereiche, aus denen die Dünnschliffe hergestellt wurden, stammen aus dem Randbereich zur Wand des Ofens (Probe 5.1) und direkt aus dem Zentralbereich des Kornaggregats (Probe 5.2).

4.1.4.1 Probe 5.1

4.1.4.1.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

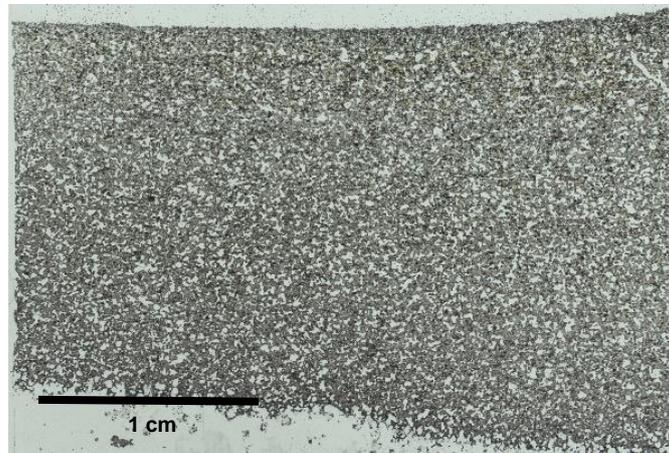


Abbildung 18: Dünnschliff 5.1 im Überblick

Der größte makroskopische Unterschied zu den vorherigen Proben ist, dass so gut wie der gesamte Mineralverbund die bisher beobachteten Charakteristika der glasigen Matrix besitzt. Der Mineralverbund erscheint sehr feinkörnig und es entstehen Hohlräume zwischen der Matrix. Trotz vermehrter Hohlräume im Schliff ist das Handstück eindeutig kompakter als die Kornaggregate zuvor. Es scheint eine Korrelation zwischen dem Anteil der glasigen-mikrokristallinen Phase und der Kompaktheit der Handstücke zu geben.

Der Randbereich, welcher in der Abbildung 18 am oberen Bildrand zu sehen ist, besitzt keine Hohlräume und makroskopisch dunkler als der Rest des Schliffs.

4.1.4.1.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Die gesamte Matrix besteht nur mehr aus der glasig-mikrokristallinen Matrix. Detritäre Körner, also vor allem Körner in der Größenordnung $>200\ \mu\text{m}$ sind zum Großteil verschwunden. Viele Bruchstücke detritärer Körner in der Größe von ca. $10\text{-}100\ \mu\text{m}$ sind vorhanden. Von den noch existierenden detritären Körner sind die meisten in die glasige Matrix eingebunden und von Säumen umgeben. Des Weiteren ist die Anzahl der tafeligen Kristalle um einiges höher als in den Proben zuvor.

4.1.4.2 Probe 5.2

4.1.4.2.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

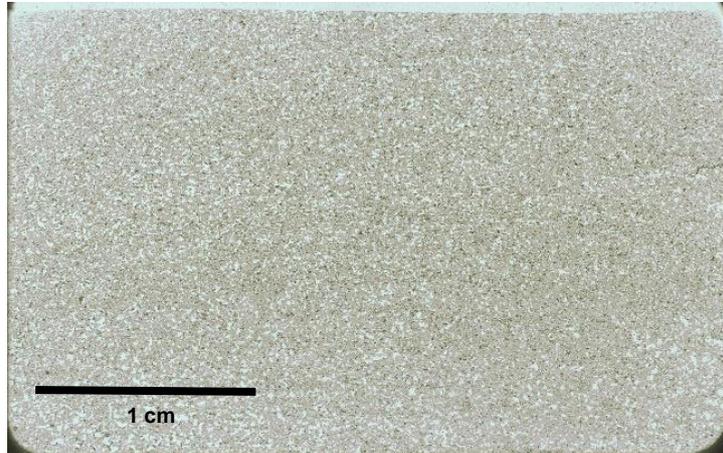


Abbildung 19: Dünnschliff 5.2 im Überblick

In diesem Schliff sind makroskopisch nahezu keine besonderen Merkmale erkennbar. Bei genauem Betrachten werden Querstreifen durch unterschiedliche Färbung sichtbar und im unteren Bereich des Schliffs sind die Hohlräume größer, was auf die schlierige, mikrokristalline Matrix hindeutet.

4.1.4.2.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Es sind kaum mehr detritäre Mineralkörner im Schliff. Zumeist sind nur noch Bruchstücke davon vorhanden.

Der Schliff 5.2 besteht zum Großteil aus der glasig-mikrokristallinen Phase. Unter dem Mikroskop sieht man, dass der Schliff eine regelmäßige Schichtung besitzt. Die Schichtabfolge besteht abwechselnd aus einer Schicht der glasigen Phase und einer gemischten Schicht. Die gemischte Schicht besteht aus der glasigen Phase mit braunen, ovalen Partikeln, die zusammen mit detritären Mineralkörnern in der Größe von ca. 80 - 100 μm vorkommen.

4.1.5 Probe 6



Abbildung 20: Handstück der Probe 6. Dabei handelt es sich um eine Probe aus der Brennkammer des Kessels. (a) Ansicht von oben (b) Spuren der Oberflächenschichte an der Seitenfläche (c) Seitenansicht, in welcher die unterschiedlichen Lagen des Handstücks zu sehen sind.

Das Handstück zur Probe 6 stammt ebenfalls aus der Brennkammer. Im Unterschied zur Probe 5 hat dieses Handstück eine Oberflächenschichte und poröse Stellen (Abbildung 20a). Wie die Abbildung 20c zeigt, gibt es eine Anzahl an unterschiedlichen Lagen, wobei die Farben der Lagen mit schwarz, grau, weiß, rosa, violett und beige sehr unterschiedlich sein können. Die Dicke der Lagen beträgt im Schnitt ca. 1 – 2 mm und sie verlaufen parallel zueinander. Der optische Gesamteindruck dieser Probe zeigt die vielfältigsten Eigenschaften aller Handstücke. Bei den beiden Handstücken 5 und 6 kann nicht bestimmt werden, aus welchen Teilen des Kessels sie stammen. Bis auf die große Anzahl an unterschiedlichen Farbschichten, ähneln sie sich jedoch wenig.

4.1.5.1 Probe 6.1

4.1.5.1.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung



Abbildung 21: Dünnschliff 6.1 im Überblick

Der Schliff 6.1 wurde aus dem Bereich des Handstücks erstellt, welcher die unterschiedlichen Lagen besonders gut zeigt (Abbildung 20c).

Makroskopisch zeigt der Schliff viele unterschiedliche Merkmale. Im oberen Bereich des Dünnschliffs ist der Schliff sehr homogen, was aus bisherigen Beobachtungen auf detritäres Material hinweist. Die im Handstück sichtbaren Lagen mit ihren Farbunterschieden sind am Schliff makroskopisch durch die Querstreifen ersichtlich. In der Umgebung dieser Querstreifen sind mehr Hohlräume im Schliff zu erkennen. Dies deutet auf die glasige Masse hin. Im unteren Bereich des Dünnschliffs ist die Kornverteilung wieder homogener. Dabei sind einige dunkle Körner zu erkennen, was für ein vermehrtes Auftreten der braunen Partikel spricht.

4.1.5.1.2 Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung

Im obersten Bereich des Schliffs gibt es vermehrt detritäre Mineralkörner mit einer mittleren Korngröße von ca. 150 – 200 μm . Dieser Bereich ist gleichzusetzen mit der Kontaktfläche des Handstücks zur Wand der Brennkammer. Der Hauptanteil der detritären Körner besteht aus

Quarz und Feldspat. Ein Großteil dieser Mineralkörner besitzt auch einen Saum mit abstehenden, strahlförmigen Nadeln.

Der zentrale Bereich des Schliffs, gekennzeichnet durch Querstreifen, wird vor allem durch eine Anhäufung von ca. 20 µm großen Bruchstücken (entspricht den dunklen Querstreifen) und glasiger Phase (entspricht dem helleren Zwischenraum) dominiert.

In der mikrokristallinen, glasigen Matrix ist eine große Anzahl an der tafeligen, neugebildeten Phase zu sehen.

Der untere Bereich des Schliffs besteht vorwiegend aus detritären Quarz- und Feldspatkörnern sowie aus den braunen, ovalen Partikeln, bei denen es sich um Aschepartikel handeln könnte. So gut wie jedes Korn ist von einem Saum umgeben.

4.1.5.2 Probe 6.2

4.1.5.2.1 Makroskopische Dünnschliffbeschreibung

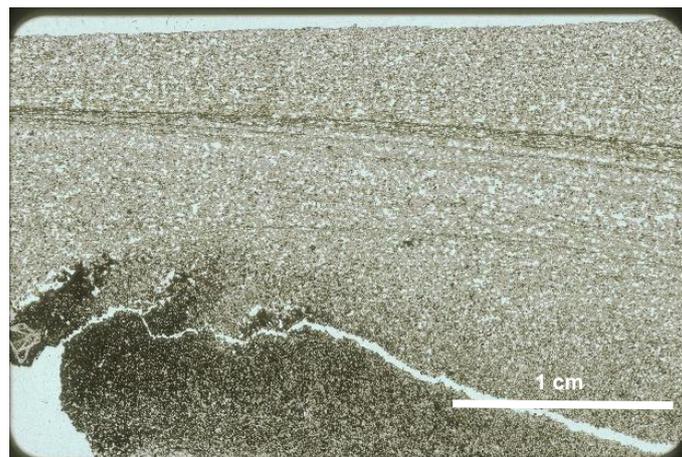


Abbildung 22: Dünnschliff 6.2 im Überblick

Der Schliff 6.2 stammt aus einem Teil des Handstücks, wo versucht wurde einen Teil der Oberflächenschicht miteinzubeziehen.

Der obere Bereich des Schliffs besitzt durchwegs die makroskopischen Merkmale der glasigen Phase. Es sind viele Hohlräume im Schliff zu erkennen. Einzelne Mineralkörner sind nicht zu sehen. Der Querstreifen ähnelt denen aus der Probe 6.1. Dabei könnte es sich entweder um die glasige Masse oder um eine Ansammlung kleiner Bruchstücke von Mineralen handeln.

Der untere Bereich ist jener Teil des Handstücks, der die Oberflächenschicht zeigen soll. Er wird von dunklen Körnern dominiert. Hier lässt sich bis auf die dunkle Farbe makroskopisch nichts Weiteres erkennen

4.1.5.2.2 *Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung*

Der obere Teil des Dünnschliffs besteht durchgehend aus der schlierigen, mikrokristallinen Masse. Es können sehr viele tafelige Phasen in der Matrix gefunden werden. In die glasige Matrix eingebunden, findet man außerdem Überreste detritärer Mineralkörner mit einer mittleren Korngröße von ca. 100 µm.

Der untere Abschnitt des Schliffs, der die Oberflächenschichte darstellt, besteht durchwegs aus den braunen, ovalen Partikeln mit einer mittleren Korngröße von ca. 200 µm.

Aus dieser Beobachtung wird ersichtlich, dass es sich bei der Oberflächenschichte und den braunen, ovalen Partikeln um dasselbe Material handelt. Dadurch, dass die Partikel vor allem an die Oberfläche der Proben anhaften, ist es ein weiterer Indikator dafür, dass es sich um Aschepartikel handeln könnte, die in der Ofenatmosphäre ausfallen.

4.1.5.3 *Probe 6.3*

4.1.5.3.1 *Makroskopische Dünnschliffbeschreibung*

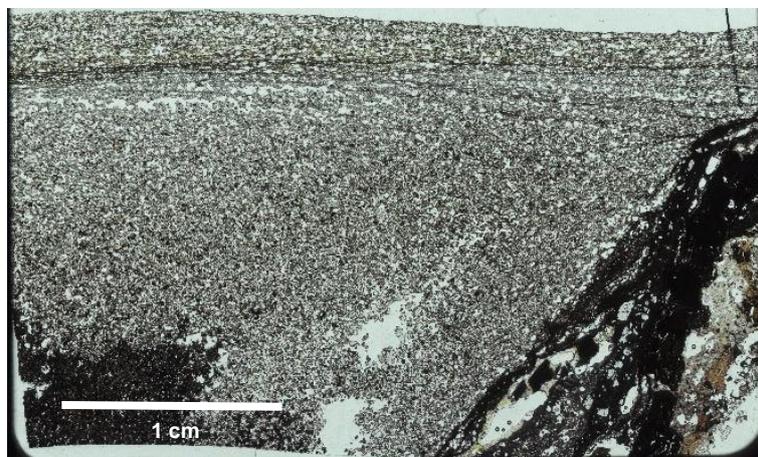


Abbildung 23: Dünnschliff 6.3 im Überblick

Der Schliff 6.3 (Abbildung 23) stammt aus einem Bereich des Handstücks, wo die Oberflächenschichte der Proben und der Inhalt des Kornaggregats zu sehen sind. Es ist makroskopisch der Vielfältigste aller Schliffe. Im oberen Bereich des Schliffs ziehen sich Querstreifen durch den Schliff, in deren Umgebung Hohlräume vorhanden sind. Diese Hohlräume weisen auf die glasige Matrix hin. Der Zentralbereich des Dünnschliffs scheint im Gegensatz zu den anderen Schliffen des Handstücks 6 aus einer Mischung von glasiger Matrix, detritären Mineralkörnern und braunen Partikeln zu bestehen. Links unten erscheint

ein Bereich, in welchem viele dunkle Körner den Schliff dominieren. Über die rechte Seite des Schliffs zieht sich eine schwarze Struktur mit großen Mineralkörnern von über 500 µm in ihrer Matrix. Der Bereich links unten und der rechte Bereich des Schliffs stellen die Partikel der Oberflächenschichte dar.

4.1.5.3.2 *Optisch mikroskopische Dünnschliffbeschreibung*

Der obere Bereich des Schliffs wird von der schlierigen, glasigen Masse dominiert. Die Querstreifen im Schliff sind konzentrierte Ansammlungen kleiner Bruchstücke in der Größe von ca. 20 µm. In der mikrokristallinen Matrix befinden sich viele tafelige Phasen. Um die detritären, zum Teil eingebetteten Mineralkörner, entsteht ein ausgeprägter Saum von ca. 20 µm Größe.

Der Zentralbereich des Schliffs besteht aus einer Mischung von detritären Mineralkörnern mit Saum und der schlierigen, glasigen Matrix. Je weiter unten man den Schliff betrachtet, desto häufiger erscheinen die braunen, ovalen Partikel, welche den linken unteren Bereich komplett einnehmen und einige andere Mineralkörner in diesem Bereich überdecken.

Im rechten Bereich des Schliffs ist eine amorphe, undurchsichtige Struktur erkennbar, in welcher sich verhältnismäßig sehr große Mineralkörner wie Quarz befinden. Bei den hellen Stellen am rechten Bildrand handelt es sich um die glasige Matrix.

Wie auch im Schliff 6.2 stellt sich heraus, dass es sich bei der Oberflächenschichte der Handstücke um die braunen Partikel handelt.

4.2 XRFA

Insgesamt 10 der 13 Proben wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht.

Tabelle 5: XRF-Ergebnisse der 10 Proben. Alle Angaben sind in wt% angegeben. LOI beschreibt den Glühverlust des getrockneten Probenmaterials nach Erhitzung auf 950°C. Anbei befinden sich auch Analysen zum Durchschnittswert und zur Standardabweichung für die Proben aus dem Zyklon (1-4), die Proben aus der Brennkammer (5-6), sowie für die gesammelten Proben.

Probe	SiO ₂ [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	Fe ₂ O ₃ [wt%]	MnO [wt%]	MgO [wt%]	CaO [wt%]	Na ₂ O [wt%]	K ₂ O [wt%]	P ₂ O ₅ [wt%]	SO ₃ [wt%]	LOI [%]
1.1	58	0,61	5,5	1,7	0,56	2,2	13	1,2	13	1,5	1,7	0,21
1.2	56	0,45	5,4	1,5	0,49	1,9	10	1,3	16	1,2	4,9	0,24
2.2	60	0,51	5,8	1,5	0,51	2,3	13	1,1	11	1,7	0,91	0,63
3.1	42	0,56	4,6	1,8	0,64	2,3	11	4,6	17	1,5	12	0,84
4.1	48	0,42	4,3	1,5	0,56	2	13	2	17	1,3	8,6	0,36
4.2	50	0,48	4,5	1,7	0,53	1,9	12	2,5	17	1,2	8,3	0,23
5.1	54	0,63	5	1,7	0,47	1,6	9,6	2,5	17	0,9	5,7	0,31
5.2	55	0,63	5,1	1,7	0,51	1,6	10	1,5	19	0,95	3,5	0,15
6.1	51	0,83	4,9	1,9	0,54	1,8	11	2,3	19	1	4,2	0,96
6.2	50	0,8	4,5	1,9	0,56	1,9	11	1,9	19	1,1	5,7	0,71
Ø 1-4	52,3	0,5	5,0	1,6	0,5	2,1	12,0	2,1	15,2	1,4	6,1	0,42
Ø 5-6	52,5	0,7	4,9	1,8	0,5	1,7	10,4	2,1	18,5	1,0	4,8	0,53
Ø 1-6	52,4	0,6	5,0	1,7	0,5	2,0	11,4	2,1	16,5	1,2	5,6	0,46
σ 1-4	6,26	0,06	0,57	0,12	0,05	0,17	1,15	1,22	2,34	0,18	3,95	0,24
σ 5-6	2,06	0,09	0,23	0,10	0,03	0,13	0,62	0,38	0,87	0,07	0,96	0,32
σ 1-6	5,02	0,13	0,47	0,14	0,05	0,24	1,25	0,97	2,50	0,25	3,18	0,28

Bei den Probenvorbereitungen der Analyse ist es bereits zu unerwarteten Ereignissen gekommen. Bei der Bestimmung des Glühverlusts (Tabelle 5) zeigen die Proben eine Tendenz des Zusammenbackens beziehungsweise des partiellen Schmelzens bei bereits 950°C. Dies bestätigt eine Ofentemperatur unter 950°C. Daher wurden keine Schmelzpillen zur Bestimmung der Hauptelemente hergestellt, da ein Verlust des Probenmaterials die Folge gewesen wäre.

Das Ergebnis der LOI-Untersuchung ergibt einen Anteil von <1% an volatilen Komponenten in jeder der einzelnen Schlackenproben. Somit lässt sich sagen, dass die unverbrannten Anteile an Holz in der Schlacke unter 1% der Gesamtmaterie beträgt.

Die XRF – Analyse ergibt, dass die Gesamtchemie der einzelnen Proben mit einzelnen Ausnahmen relativ konstant ist.

SiO₂ ist mit einer Ausnahme in der Probe 3.1 mit 42 wt% im Bereich von 48 - 60 wt% in den Proben enthalten. Die zweitgrößte Komponente der Schlacke ist K₂O im Bereich von 11 - 19 wt%. CaO erreicht 9,6 – 13 wt%. Al₂O₃ hält sich konstant im Bereich von 4,3 – 5,8 wt%. Na₂O kommt mit einer Ausnahme bei Probe 3.1 mit 4,6 wt% im Bereich von 1,1 – 2,5 wt% vor. Fe₂O₃, MgO, P₂O₅ sind jeweils im Bereich von 1 – 2 wt% vertreten. TiO₂ und MnO sind in Spuren vorhanden.

Überraschend sind die hohen Anteile von SO₃, welche Werte bis zu 12 wt% in Probe 3.1 aufweisen.

Im Allgemeinen gilt es anzumerken, dass die Summen der Gewichtsprozent der Elemente aus SiO₂, CaO und Al₂O₃ negativ mit den Kombinationen aus K₂O, Na₂O und SO₃ korreliert (Abbildung 24). In der Probe 2.2 sind die Summen der Oxide SiO₂, CaO und Al₂O₃ jeweils am Maximum der Zyklonproben, während K₂O, Na₂O und SO₃ Minimalwerte aufweisen und vice versa in der Probe 3.1.

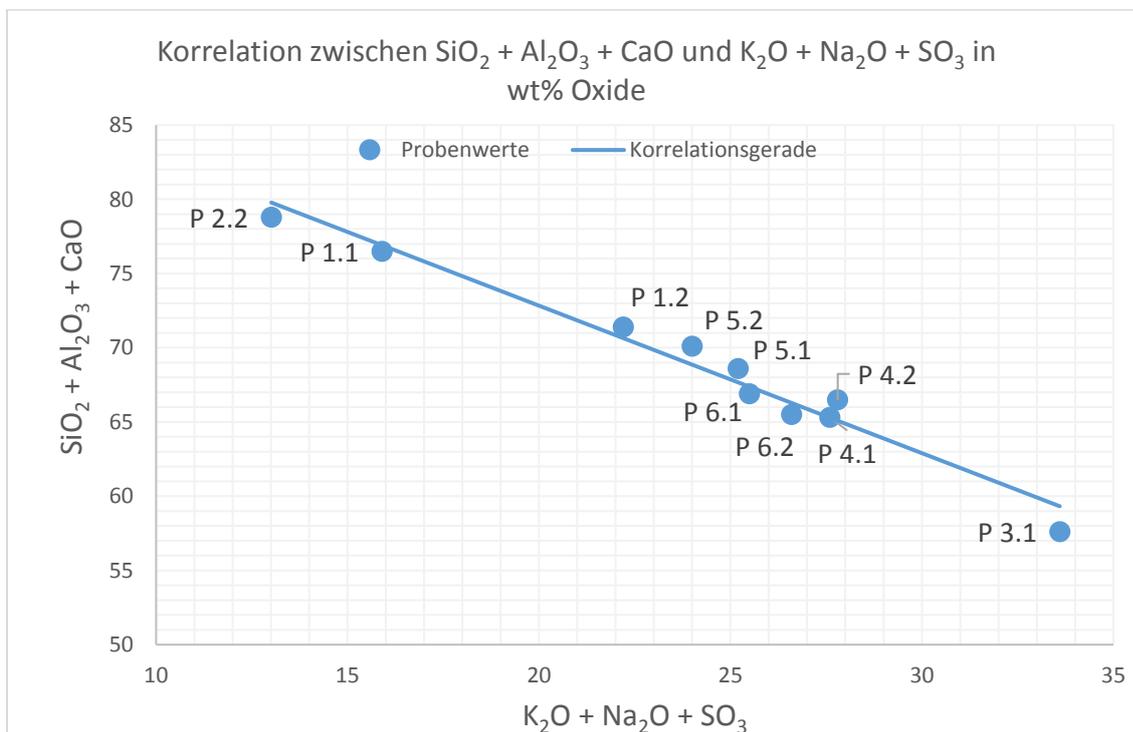


Abbildung 24: Korrelation zwischen den Summen aus SiO₂ + Al₂O₃ + CaO und K₂O + Na₂O + SO₃. Die einzelnen Proben werden als Punkte im Diagramm gezeigt. Die durchgezogene Regressionslinie zeigt die Korrelation zwischen den beiden Elementsummen.



Abbildung 25: grafische Darstellung der Elementchemie der XRF-Analyse. Alle Angaben in wt% Oxide.

4.3 PXRD

Es wurden 10 Proben für die Phasenanalyse der Pulver-Röntgendiffraktometrie verwendet. Die Ergebnisse zeigen eine homogene Verteilung der Phasen über das gesamte Probenmaterial. Das XRD-Diagramm mit den überlagerten Spektren aller Proben, zeigt zum Großteil übereinstimmende Spektren (Abbildung 26). Demnach herrscht in den Proben eine analoge Mineralogie.

Abbildung 27 zeigt die Phasenanalyse einer einzelnen Probe. Aufgrund der gleichbleibenden Mineralogie wird die Phasenzusammensetzung dieser Analyse als Richtwert für die gesamten Proben genommen.

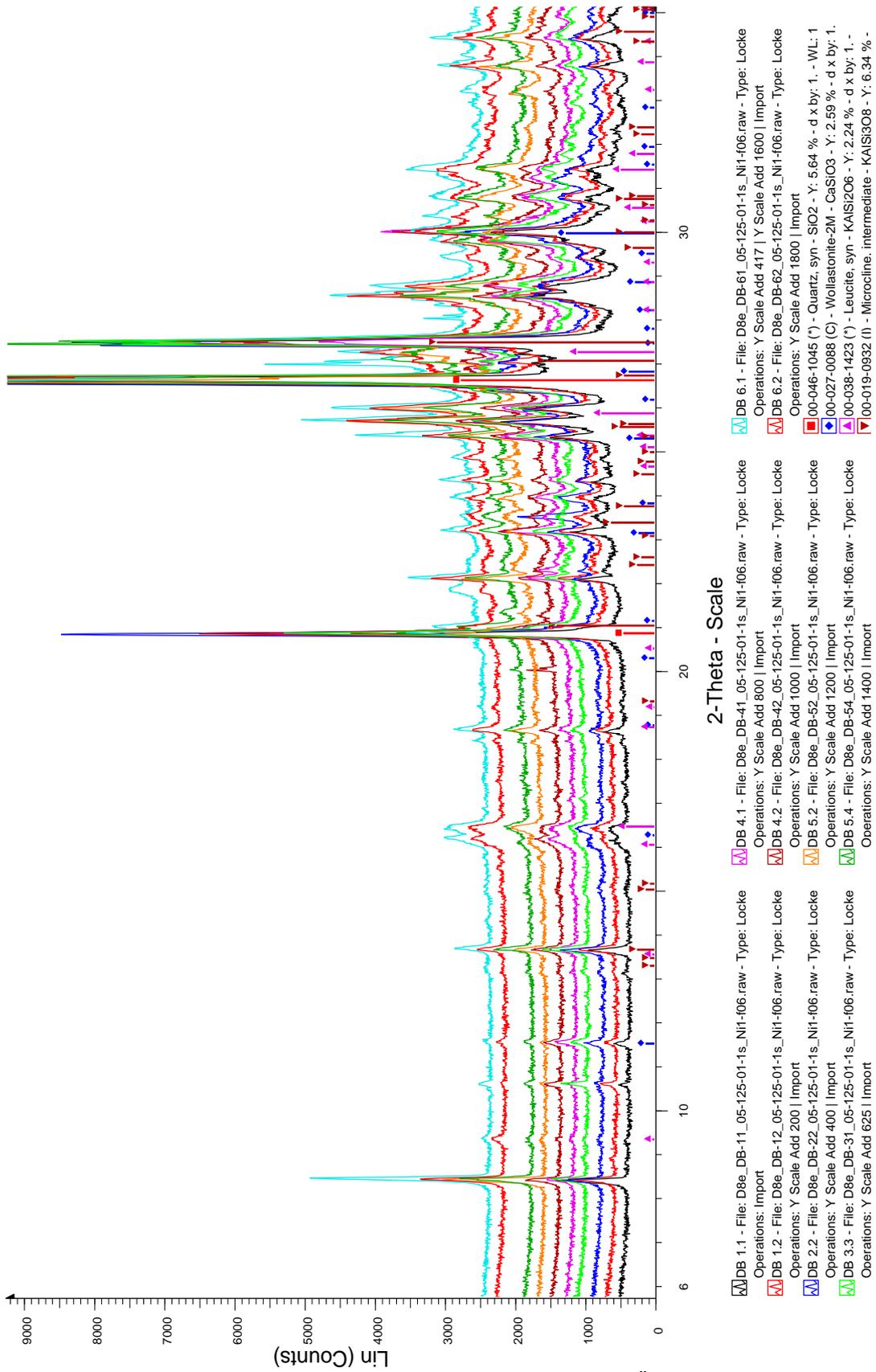


Abbildung 26: überlagerte PRXD-Diagramm der 10 Proben. Anhand der Überlagerung ist ersichtlich, dass die Proben eine analoge Mineralogie besitzen.

6.1+cor

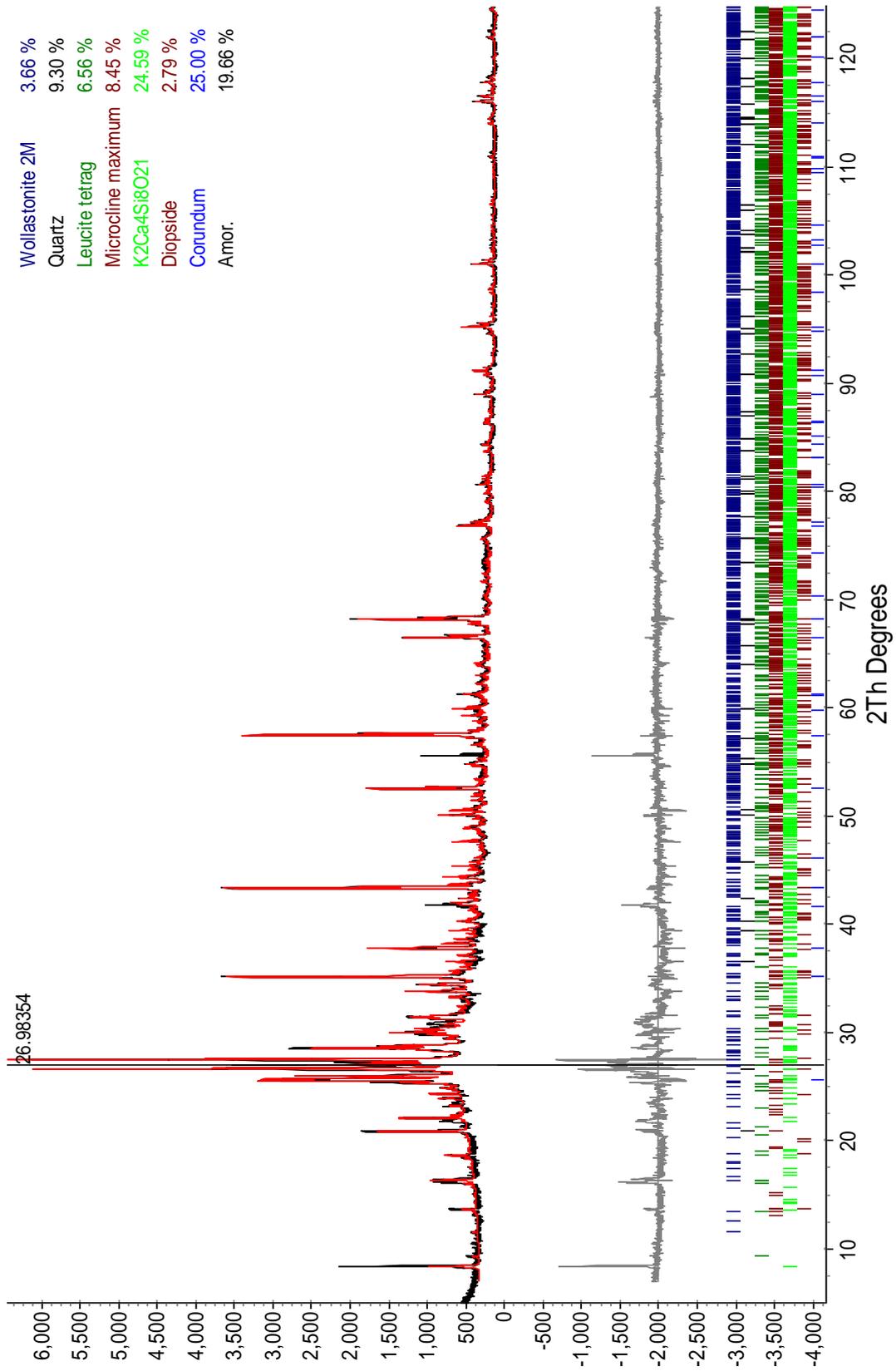


Abbildung 27: PXRD-Spektrum der Probe 6.1. Dieses Spektrum wird als Referenz der Phasenanalyse verwendet. In der Abbildung ist das Spektrum inklusive Zugabe von 25 % Korund dargestellt. Über den Korund lässt sich der amorphe Anteil der Probe bestimmen.

Anhand der Pulverdaten lässt sich die Phasenzusammensetzung der Proben folgend darstellen:

Tabelle 6: Auswertung der PRXD-Phasenanalyse an der Probe 6.1. Der amorphe Anteil beschreibt den Anteil der Probe, der unbekannt ist, beziehungsweise nicht kristallin vorliegt. Alle Angaben in wt%.

Mineral	Strukturformel	Anteil in der Probe [wt%]
Wollastonit	CaSiO_3	4,88
Quarz	SiO_2	12,40
Leucit	KAlSi_2O_6	8,75
Mikroklin	KAlSi_3O_8	11,27
$\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$	$\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$	32,79
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	3,72
amorpher + unbekannter Anteil		26,21

Die Phasenanalyse bestätigt die Annahmen, dass vor allem Quarz und Feldspäte dominierend sind. Den größten Anteil einer einzelnen Mineralphase der Pulvermessung macht ein K-Ca Silikat mit der Summenformel $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ mit über 32 wt% aus. Hierbei handelt es sich um die tafelig, längliche Kristalle, die im Kapitel 4.1 in den Beobachtungen der optischen Mikroskopie beschrieben werden. Die Phase hält sich in der Schmelze auf und bildet den Großteil der neu gebildeten Minerale. Bei $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ handelt es sich um ein Phase, welche von Arroyabe et al (2009) synthetisiert wurde. Dabei wurde K_2CO_3 , CaCO_3 sowie SiO_2 in einem Verhältnis von 1:3:6 homogenisiert und zu Pulverpresslingen verarbeitet. Durch Kristallwachstum mit Hilfe der Flux-Methode, sprich der Kristallbildung in einer Lösung, wurden unter Temperaturen von bis zu 1100°C sowohl Einkristalle von $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ als auch Wollastonit gebildet.

Mit über 26 wt% ist der amorphe und unbekannte Anteil der Probe sehr hoch. Den größten Teil des unbekanntes Anteils dürfte die glasige, mikrokristalline Masse einnehmen.

Die vollständige Lösung des Pulverdiagramms war nicht möglich. Einige Peaks konnten keiner bekannten Struktur zugeordnet werden.

4.4 REM und EMS

Anhand von BSE- und SE-Analytik sowie von mikrochemischen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop und an der Elektronenstrahlmikrosonde wurden quantitative Informationen über die Elementchemie gewonnen. BSE-Bilder, welche zum Verständnis der Mineralchemie und des Mineralgefüges beitragen, wurden dabei aufgenommen. Insgesamt wurden sieben Dünnschliffe am Rasterelektronenmikroskop und zwei Schliffe intensiv an der Mikrosonde untersucht.

4.4.1 Mineralgefüge

Die Proben verfügen über unterschiedliche Gefüge, was auf unterschiedliche Bildungsbedingungen in den einzelnen Teilen des Ofens hinweist. In den Proben 1 und 2 (Abbildung 28) besteht der Großteil des Mineralverbundes aus detritären Mineralkörnern. Die Proben stammen aus dem Zyklon der Kesselanlage. Hier gibt es so gut wie keine glasige oder mikrokristalline Masse. Die Korngröße variiert zwischen 150 und 500 μm .

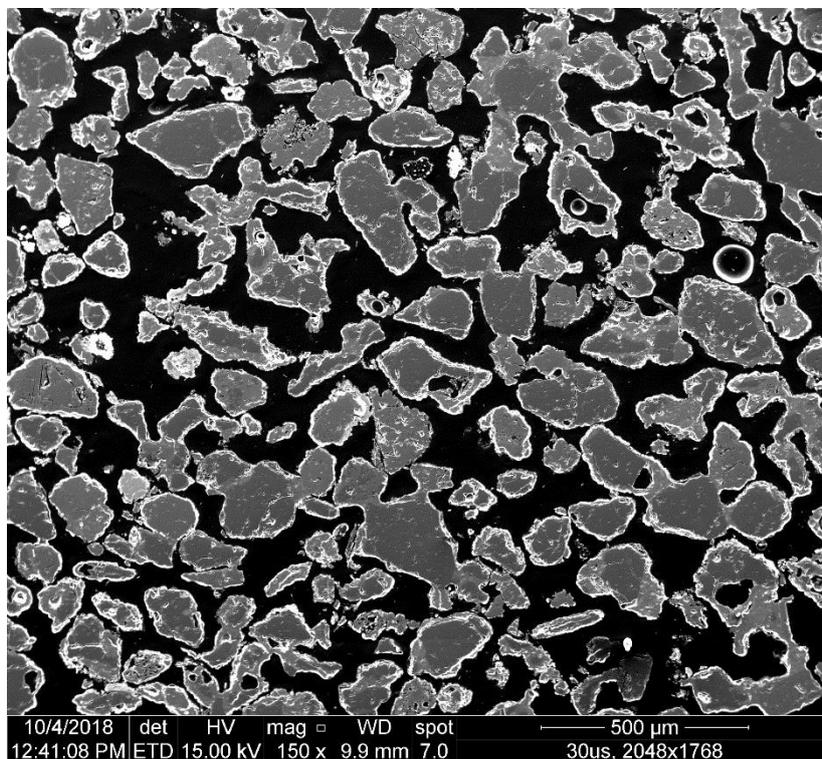


Abbildung 28: SE-Bild eines Ausschnitts aus der Probe 2.1. Die Übersicht zeigt freiliegende, nicht-orientierte detritäre Mineralkörner und praktisch keine glasige oder mikrokristalline Matrix.

Im Vergleich dazu sind die Proben 3 und 4 (Abbildung 29), die ebenfalls aus dem Zyklon stammen, bereits von einer schlierigen Matrix umgeben. Bei der Matrix handelt es sich um glasige, mikrokristalline Schmelze. Die Minerale werden dabei von der glasigen Matrix ummantelt. Die Korngrößen werden im Schnitt kleiner. Die Körner in der Übersicht der Abbildung 29 besitzen eine Größe von 50 - 300 μm .

In den Proben 5 und 6, welche aus der Brennkammer stammen, sind kaum Körner über 200 μm vorhanden (Abbildung 30). Die Proben bestehen zum größten Teil aus der glasigen Matrix, in der sich detritäre Körner einbetten und immer kleiner werden.

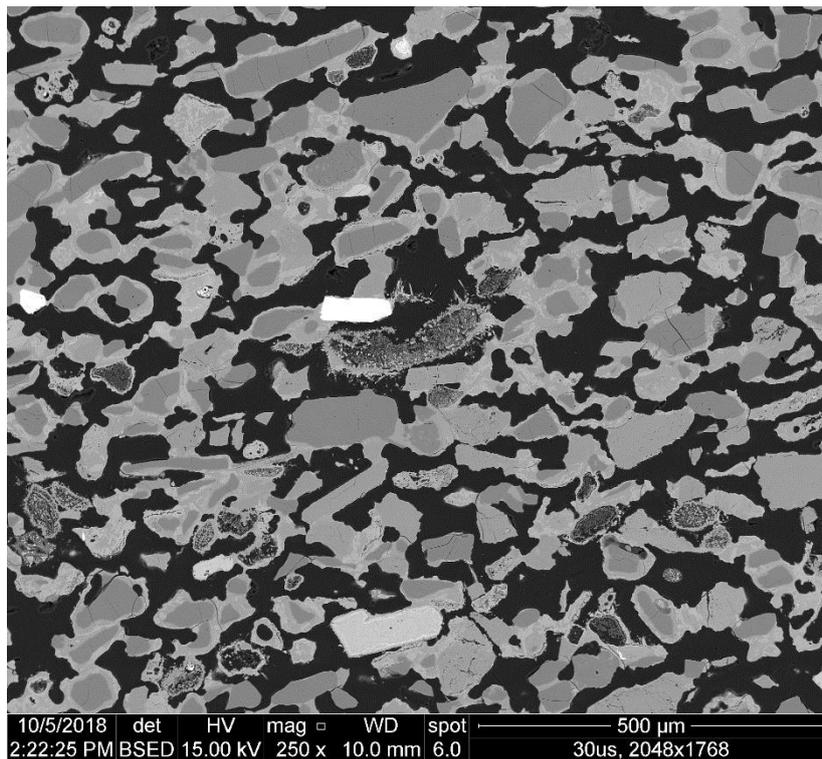


Abbildung 29: BSE-Bild der Probe 4.2. Zu sehen sind detritäre Mineralkörner, die von einem Saum ummantelt sind.

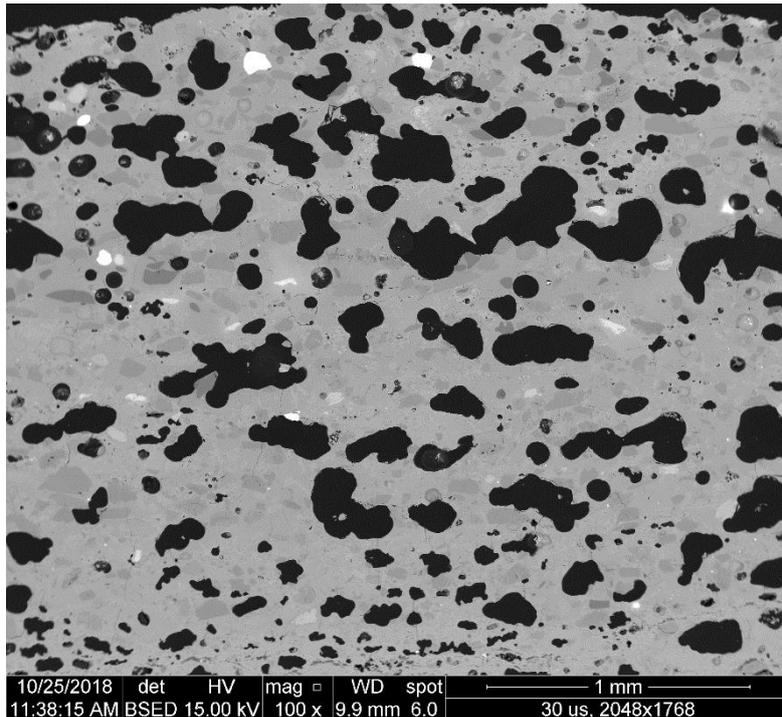


Abbildung 30: BSE-Bild der Probe 6.3. Die Probe besteht zum Großteil aus der glasigen Matrix. Detritäre Mineralkörner sind in der Matrix eingebettet und werden kleiner.

4.4.2 Mineralbestand und Mineralchemie der Proben

Neben Quarz (SiO_2), Kalifeldspat (KSiAl_3O_8) und Leucit (KAlSi_2O_6) sind es vor allem akzessorisch auftretende Minerale, wie Almandin ($\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$), Ilmenit (FeTiO_3), Monazit (CePO_4) und Zirkon (ZrSiO_4) (siehe Anhang Abbildung 47), die vereinzelt in den Schliffen vorkommen. Aufgrund ihrer Kornform, sowie der anwachsenden Säume an den Kornrändern lässt sich eindeutig sagen, dass diese Körner schon im ursprünglichem Mineralbestand vorliegen.

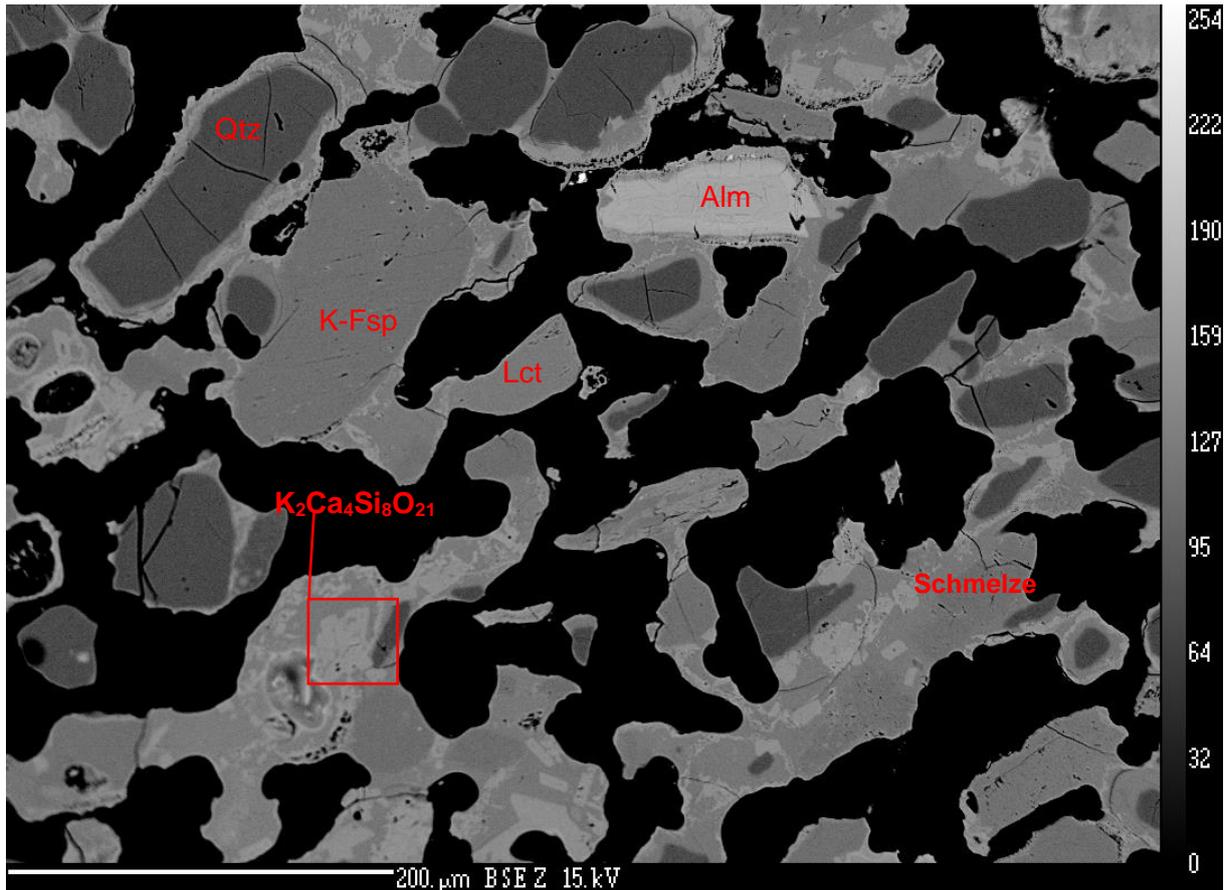


Abbildung 31: BSE-Bild der Probe 3.1, aufgenommen an der EMS. Die Abbildung zeigt eine Übersicht mit Quarzkörnern (Qtz), Kalifeldspäten (K-Fsp), Almandin (Alm) und Leucit (Lct). Säume an den detritären Mineralkörnern sind erkennbar und die glasige Matrix enthält neugebildete Mineralphasen.

Wie in der Abbildung 31 zu sehen ist, besitzen die in dunkelgrauer Farbe gezeigten Quarzkörner abgerundete Grenzflächen zur umliegenden glasigen Matrix. Die Körner werden von Säumen aus mikrokristalliner Matrix und Wollastonit umgeben. Es scheint so, als würden die Säume an den Körnern anhaften. Um die Kalifeldspäte, die kaum veränderte Korngrenzen besitzen, entsteht ein dünner Saum. Bei den tafeligen Kristallen handelt es sich um die neugebildete Phase $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ (siehe Abschnitt 4.4.3.2).

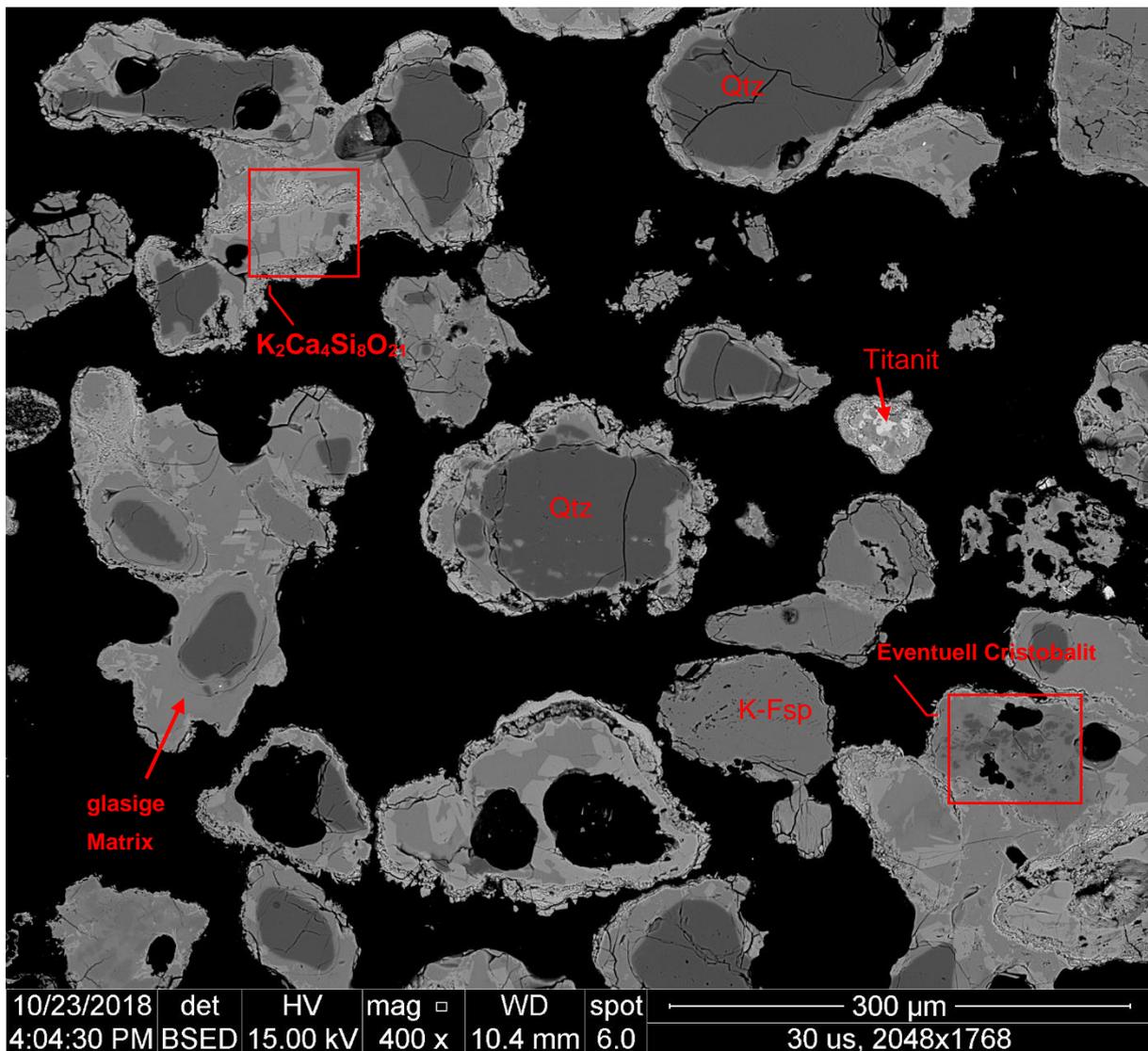


Abbildung 32: BSE-Bild der Probe 4.2, aufgenommen am REM.

Interessant in der Abbildung 32, welche die Probe 4.2 zeigt, ist das Quarzkorn in der Mitte. Es besitzt Risse und Brüche um das noch bestehende Korn. In der Randzone des Kornes sieht man, wie sich die glasige Matrix, die ursprünglich Schmelze war, zwischen die Überreste des Quarzes und der Bruchzone drängt. Die kleinen Quarzstücke der Randzone schmelzen auf und reichern die Schmelze mit SiO_2 an und es bleiben kleine Überreste an Quarz-Strukturen über. Auf der rechten Seite der Abbildung 32 gibt es eine Phase, die rein chemisch dem Quarz gleicht, jedoch aus vielen kleinen dendritischen Kristallen in der Größenordnung von ca. 10 – 20 μm besteht. Hier könnte eine neue Phase, der Cristobalit, entstanden sein. Im Abschnitt 4.4.3.4 wird darauf näher eingegangen.

4.4.2.1 Granat

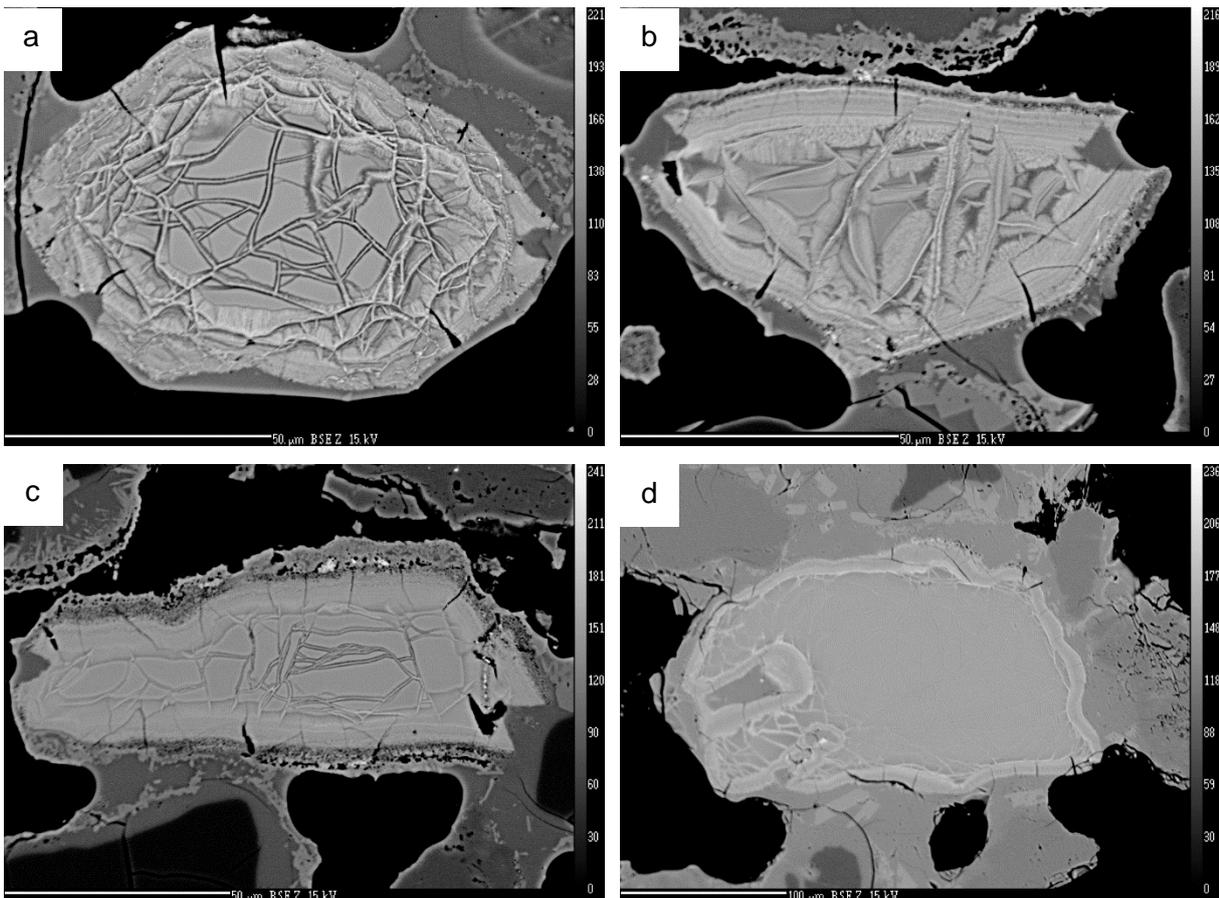


Abbildung 33: BSE-Bilder von Granatkörnern in den Proben 3.1 (a, b und c) und 6.3 (d), aufgenommen an der EMS.

In den Proben sind häufig Almandine ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), ein Eisen-Aluminium Granatendglied, vorzufinden. Der fast reine Quarzsand sollte keine Granatspuren enthalten, somit dürfte die Herkunft der Granatkörner in der Verunreinigung der Holzpartikel liegen.

In der Abbildung 33 sind Almandine aus den Proben 3.1 (a, b und c) und 6.3 (d) abgebildet. Wie zu erkennen ist, sind vor allem die Granate aus der Probe 3.1 durch nicht-orientierte Risse und einen Reaktionssaum am Rand gekennzeichnet. Die Körner scheinen durch die vorherrschenden Bedingungen im Biomasseofen teilweise aufgeschmolzen und von Schmelze durchflossen worden zu sein. Die Zusammensetzungen der einzelnen Körner unterscheiden sich ein wenig, jedoch unterliegt die Änderung des chemischen Inhalts jedes Mal dem gleichen Muster. Die Zentren der Granate besitzen die Chemie eines Almandins. Die chemischen Anteile von SiO_2 , CaO , MgO und MnO nehmen in Richtung Randzone kontinuierlich ab. Die Reaktionssäume sind vor allem mit K_2O und Na_2O angereichert. Die Anteile an FeO bleiben weitestgehend konstant (siehe Anhang Tabelle 17 - Tabelle 20).

Um die Elementverteilung der Granate zu veranschaulichen, wurden an der Elektronenstrahlmikrosonde Elementverteilungsbilder des Almandins aus der Abbildung 33d erstellt.

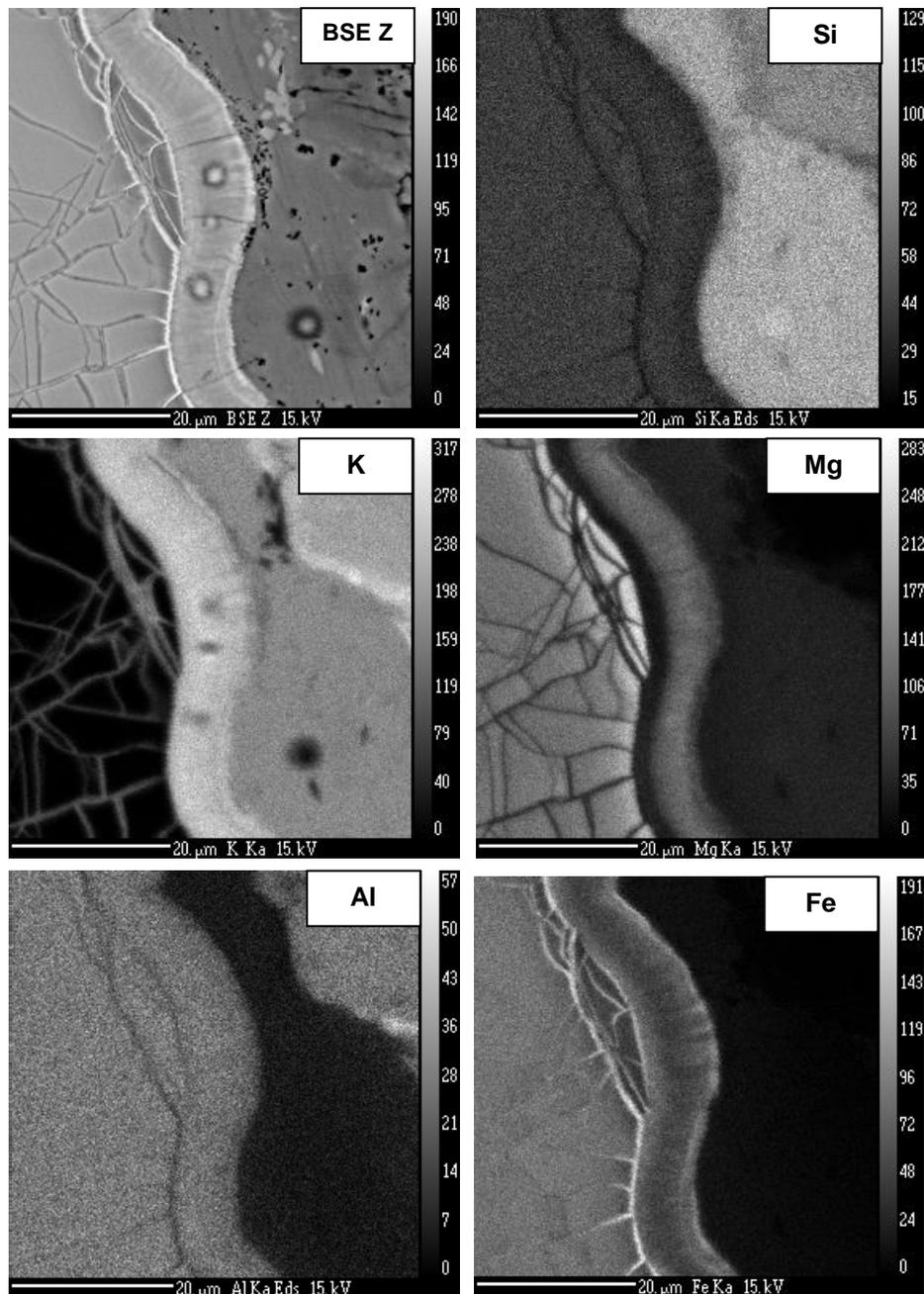


Abbildung 34: Elementverteilung im Almandin und im Reaktionssaum des Mineralkorns aus der Abbildung 33d. In der linken Bildhälfte ist das Almandin-Korn umgeben von einem dicken Saum. Rechts befindet sich die SiO₂- und K₂O-reiche glasige Matrix. Es werden die Elementverteilungen von Silizium, Kalium, Magnesium, Aluminium und Eisen gezeigt.

Die chemische Elementverteilung des Almandins ist auf der jeweiligen linken Bildhälfte festgehalten. Man sieht eine Anreicherung von Silizium, Magnesium, Aluminium und Eisen. Silizium ist in der glasigen Matrix so stark angereichert, dass es im Almandin in der Abbildung 34 sehr dunkel erscheint, jedoch mit einem Anteil von ca. 35-40 wt% im Almandin vorhanden ist.

Rechts vom Saum befindet sich die SiO₂- und K₂O-reiche Schmelze. Der Saum selbst beinhaltet von allen angeführten Elementen Anteile, was darauf hindeutet, dass es sich hier um ein Produkt einer Reaktion zwischen dem Almandinkorn und der Schmelze handelt.

Dabei kommt es im Vergleich zur Chemie des Zentralbereichs von Almandin zum Anstieg des K₂O-Gehalts um 17 wt%. Der Einbau des Kaliums geht mit einem durchschnittlichen Abfall des FeO-Gehalts (um ca. 11 wt%), des MgO-Gehalts (um ca. 1-2 wt%) und des Al₂O₃-Gehalts (um ca. 2 wt%) einher. CaO kommt im Reaktionssaum nur in Spuren vor.

Die Randzone des Almandins baut währenddessen MgO ein. Es kommt im Vergleich zum Zentralbereich des Almandins zum 1,5-fachen Anstieg des MgO-Gehalts. Die Anteile an SiO₂ und Al₂O₃ steigen ebenfalls ein wenig in der Randzone. Der Anteil an FeO ist in der Randzone um einiges geringer als im Zentralbereich des Almandins (2-9 wt%).

Die kaliumreiche Schmelze dringt durch die Reaktion über den Reaktionssaum in die entstandenen Risse in den Almandin ein. FeO reichert sich hingegen in den dünnen Rissen am Übergang zum Reaktionssaum an, was den Abfall des FeO-Gehalts in der Randzone des Almandins erklärt. CaO befindet sich zu konstanten Werten im gesamten Almandin, jedoch ist im Reaktionssaum praktisch kein CaO vorhanden (siehe Anhang Tabelle 20).

4.4.2.2 Überreste der Holzasche

Die braunen, ovalen Partikel stellen sich beim Vergleich der chemischen Zusammensetzung mit den Literaturdaten von Obernberger (1997) als Reste der Holzasche heraus (Tabelle 8). Sie befinden sich in allen Proben und bleiben zum Teil an der Oberfläche der Handstücke haften.

Die Partikel erreichen im Schnitt eine Größe von 100 – 200 µm. Sie sind porös und die chemische Analyse zeigt, dass sie chemisch inhomogen sind (siehe Tabelle 7 und Abbildung 35). Die Partikel besitzen einen CaO-Anteil von 10 - 44 wt%, einen SiO₂-Anteil von 8 - 27 wt%, der Anteil an MgO liegt zwischen 5 - 32 wt% und P₂O₅ hat einen Anteil von 6 – 22 wt%. Die Aschepartikel sind die einzige Quelle, in der auch SO₃ nachweisbar gemessen wurde. Wie es zu einem Gesamtchemieanteil von bis zu 12 wt% Schwefel in der Probe 3.1 kommt, wie die XRF-Analyse zeigt (Abschnitt 4.1), kann dadurch aber nicht erklärt werden.

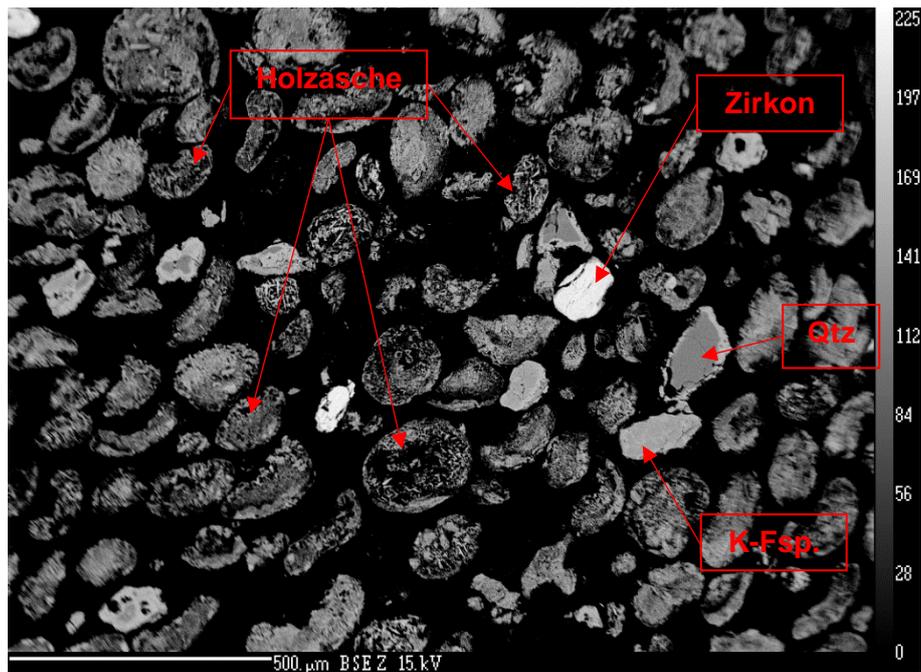


Abbildung 35: BSE-Bild der Probe 6.3. mit zahlreichen bohnenförmigen, porösen Holzschepartikel. Bild aufgenommen an der EMS.

Tabelle 7: repräsentative REM-Analysen der Holzasche. Angaben in wt%.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na₂O	-	0,46	-	0,72	-	0,68	-	-	0,53	-	-
MgO	9,08	15,40	5,45	22,81	14,70	24,14	33,94	32,62	19,92	19,48	26,38
Al₂O₃	4,92	4,34	5,17	5,23	3,48	3,32	3,88	8,02	4,50	3,24	4,02
SiO₂	8,05	11,47	16,73	18,80	13,00	18,31	24,21	24,95	27,48	12,22	10,96
P₂O₅	21,30	20,69	16,46	7,99	21,99	15,66	6,18	6,22	13,19	18,19	17,24
SO₃	3,41	2,84	3,38	-	-	-	0,56	-	2,10	2,15	2,17
K₂O	-	-	-	-	-	-	-	1,81	3,26	-	-
CaO	43,77	35,09	44,10	34,71	37,55	30,33	26,87	9,88	22,05	37,03	39,22
MnO	4,65	5,18	3,25	6,24	6,48	7,55	4,37	9,72	3,43	4,48	-
FeO	4,81	4,53	5,46	3,51	2,80	-	-	6,79	3,54	3,21	-
Total	99,99	100,00	100,00	100,01	100,00	99,99	100,01	100,01	100,00	100,00	99,99

Beim Vergleich der chemischen Inhalte der Daten aus Tabelle 7 mit den Ascheanalysen von Obernberger (1997) werden Parallelen deutlich erkennbar (Tabelle 8). Die chemischen Analysen der Grob- und Zyklonflugasche ergaben ähnliche chemische Durchschnittswerte von CaO und Al₂O₃. FeO, SiO₂ und K₂O sind in der Restholzanalyse höher, als die Mittelwerte bei

den vorliegenden Analysen 1-11. Über die geringen Werte von MgO und P₂O₅ der Ergebnisse von den Literaturdaten kann keine qualifizierte Aussage gemacht werden, da bei den Analyse von Obernberger (1997) nur ein Salzsäureauszug der Proben vollzogen wurde und die Analyse von MgO und P₂O₅ als nicht sicher deklariert wurde.

Tabelle 8: durchschnittliche Elementverteilung der Holzasche aus Tabelle 7 im Vergleich mit den postulierten Werten von Obernberger (1997).

Elementverteilung	Na₂O [wt%]	SiO₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al₂O₃ [wt%]	K₂O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	P₂O₅ [wt%]	SO₃ [wt%]
Ø Asche 1-11	0,22	16,93	20,36	4,56	0,46	5,03	3,15	32,78	15,01	1,51
Ø Asche Obernberger	-	25,33	3,1	4,67	7,05	1,93	3,2	32,45	1,1	1,63

Aufgrund der Inhomogenität der Ascheanalysen lassen sich keine übereinstimmenden Aussagen im Vergleich zu anderen Ascheanalysen treffen. Es gibt sowohl chemisch als auch von der Partikelform Ähnlichkeiten. Daher wird in Folge davon ausgegangen, dass es sich bei den bohnenförmigen, im Durchlicht braunen und im BSE porösen Partikeln um Asche handelt.

4.4.2.3 Mineralchemie des Ausgangsmaterials

In der Tabelle 9 wurden repräsentative chemische Analysen inklusive Strukturformelberechnungen der wichtigsten Phasen dargestellt, die schon im Ausgangsmaterial vorhanden waren. In der Tabelle 9 wurde auf die Addition der chemischen Analyse von Quarz verzichtet.

Bei den Untersuchungen handelt es sich um EMS-, sowie REM-Analysen der Mineralkörner. Die Schwankungen der Strukturformeln sind auf die Messungenauigkeiten der Analysemethoden zurückzuführen.

Tabelle 9: repräsentative EMS und REM Analysen von eingebetteten Phasen in der glasigen Matrix. Oxidkomponenten werden in wt% Oxide, Elementangaben der Strukturformel werden in Atome pro Formeleinheit angegeben.

	Kalifeldspat			Almandin				Zirkon	Diopsid	Monazit	Titanit
	KAlSi ₃ O ₈			Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂				ZrSiO ₄	CaMgSi ₂ O ₆	CePO ₄	CaTiSiO ₅
	1	2	3	1	2	3	4				
	REM	EMS	EMS	EMS	EMS	EMS	EMS	REM	REM	REM	EMS
Na ₂ O	-	0,20	0,01	0,02	0,01	0,06	0,02	-	-	-	0,01
MgO	-	-	0,01	6,18	2,08	6,39	1,44	-	18,38	-	-
Al ₂ O ₃	19,17	19,08	19,47	21,72	21,23	21,14	21,19	-	-	-	1,09
SiO ₂	65,45	66,19	65,18	38,20	36,65	38,30	37,02	33,42	59,12	-	29,70
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,23	-
K ₂ O	15,37	15,91	15,30	0,16	0,09	0,59	-	-	-	-	0,06
CaO	-	0,04	0,08	2,59	0,91	1,26	7,66	-	22,50	1,18	27,47
TiO ₂	-	-	0,03	0,05	-	-	0,11	-	-	-	37,11
MnO	-	-	-	0,35	2,52	0,63	4,08	-	-	-	0,13
FeO	-	-	-	30,97	36,42	30,42	28,92	-	-	-	1,23
ZrO	-	-	-	-	-	-	-	66,58	-	-	-
ThO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,47	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,58	-
Ce ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,54	-
Total	99,99	101,42	100,07	100,23	99,91	98,77	100,43	100	100	100	96,80
Na	-	<0,01	<0,01	<0,01	-	0,01	<0,01	-	-	-	<0,01
Mg	-	-	<0,01	0,74	0,26	0,77	0,18	-	-	-	-
Al	1,09	1,07	1,11	2,05	2,09	2,02	2,05	-	1,03	-	0,04
Si	2,96	2,95	2,95	2,87	2,87	2,92	2,85	0,98	2,07	-	0,95
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,17	-
K	0,95	0,97	0,94	0,02	0,01	0,06	-	-	-	-	-
Ca	-	<0,01	<0,01	0,22	0,08	0,11	0,67	-	-	0,04	<0,01
Ti	-	-	<0,01	<0,01	-	-	0,01	-	0,9	-	1,01
Mn	-	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	0,95
Fe	-	-	-	2,09	2,54	2,07	1,99	-	-	-	0,04
Zr	-	-	-	-	-	-	-	1,02	-	-	-
Th	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,04	-
La	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,25	-
Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-
Σ Kat.	5,00	5,00	5,00	8,00	8,00	8,00	8,00	2,00	4,00	2,00	3,00

4.4.3 Neugebildete Mineralphasen

4.4.3.1 Glasige, mikrokristalline Matrix

Bei der glasigen, mikrokristallinen Masse handelt es sich eine amorphe Phase. Sie entsteht beim Abkühlen der 850°C heißen Schmelze. Optisch erkennbar ist die Phase durch ihre schlierige Struktur (Abbildung 37). Die amorphe Matrix ist in jeder der Proben vorhanden, jedoch ist der relative Anteil an glasiger Matrix in den Proben der Brennkammer (Proben 5 und 6) höher, als in den Proben des Zyklons (Proben 3 und 4).

Im Durchschnitt besitzt die glasige Masse in der Probe 6.3 (aus der Brennkammer) höhere SiO₂ und CaO Werte, als in der Probe 3.1 (aus dem Zyklon). Die Probe 3.1 besitzt zudem im Schnitt um den Faktor 2 höhere Na₂O Werte, sowie um den Faktor 2,5 höhere Al₂O₃ Werte als die Probe 6.3 (Tabelle 10). Des Weiteren gibt es Schwankungen in den MnO, FeO und CaO Werten der einzelnen Proben. Die Schwankungen der Komponenten sind auf den BSE-Bildern nicht zu erkennen. Messpunkte, die wenige µm voneinander entfernt sind, besitzen ebenfalls Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung. Daraus lässt sich schließen, dass die glasige Matrix keine homogene Chemie besitzt. Die vollständigen Messdaten zur glasigen, mikrokristallinen Masse befinden sich im Anhang in den Tabelle 21 und 22.

Tabelle 10: repräsentative Messungen sowie durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Schmelze in den Proben 3.1 und 6.3. Messungen wurden mit der EMS durchgeführt. MP steht für Messpunkt.

		MP	Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total
Repräsentative Messungen	Probe 3.1	61	1,53	77,11	3,42	1,84	8,83	1,5	0,90	3,03	0,28	98,44
		67	1,31	77,15	3,5	2,71	8,66	0,98	1,59	2,38	0,11	98,46
		86	1,29	76,91	2,74	4,68	8,64	0,81	1,09	2,15	0,13	98,48
	Probe 6.3	7	0,70	79,87	4,58	0,43	8,46	0,86	1,13	2,62	0,13	98,76
		8	0,67	80,67	2,89	1,08	8,22	0,85	0,46	3,92	0,09	98,82
		59	0,52	77,99	2,92	2,14	8,01	0,41	4,55	1,88	0,04	98,50
	Ø 3.1		1,46	77,03	3,62	2,12	8,84	1,04	1,25	2,71	0,18	98,26
	Ø 6.3		0,74	79,20	3,49	0,84	8,54	0,89	1,28	3,16	0,30	98,43

In den Proben 3.1 und 6.3 bestehen negative Korrelationen zwischen $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$. Das bedeutet, dass bei höheren $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ - Werten die Summe der Komponenten $\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ – Werten niedriger werden und vice versa. In der Probe 6.3 ist die Korrelation schwächer ausgeprägt als in der Probe 3.1.

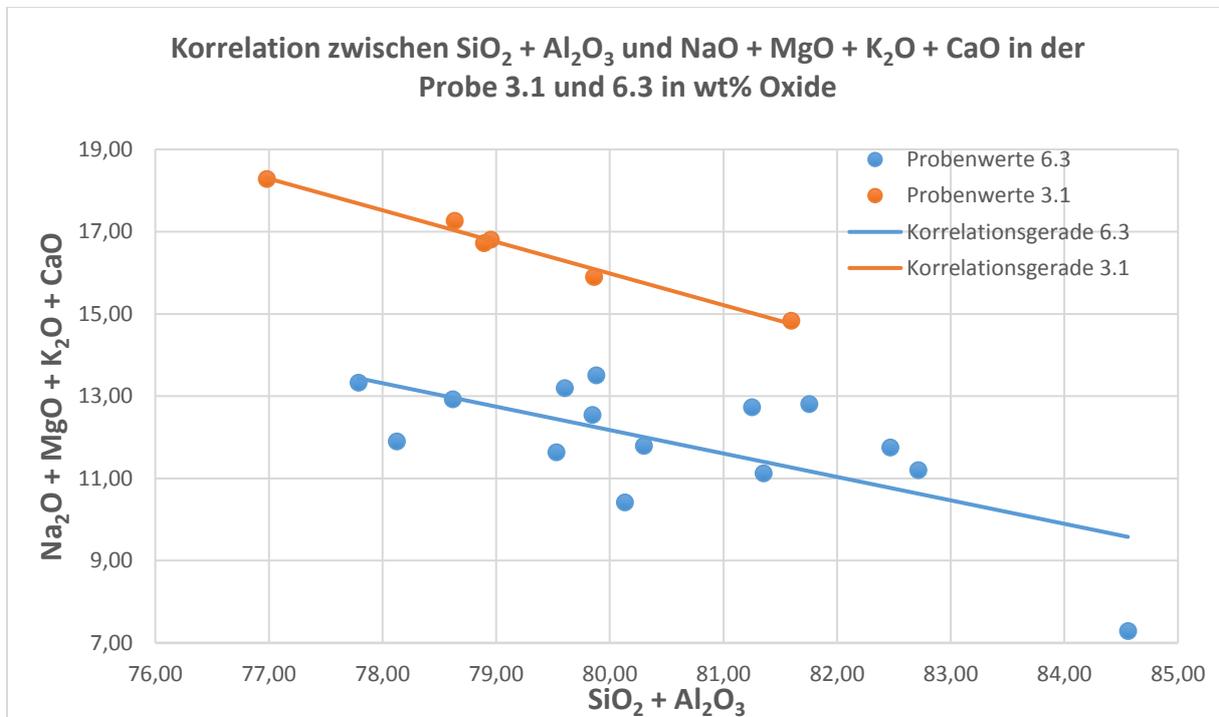


Abbildung 36: Korrelation zwischen $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ in der Probe 3.1 und 6.3.

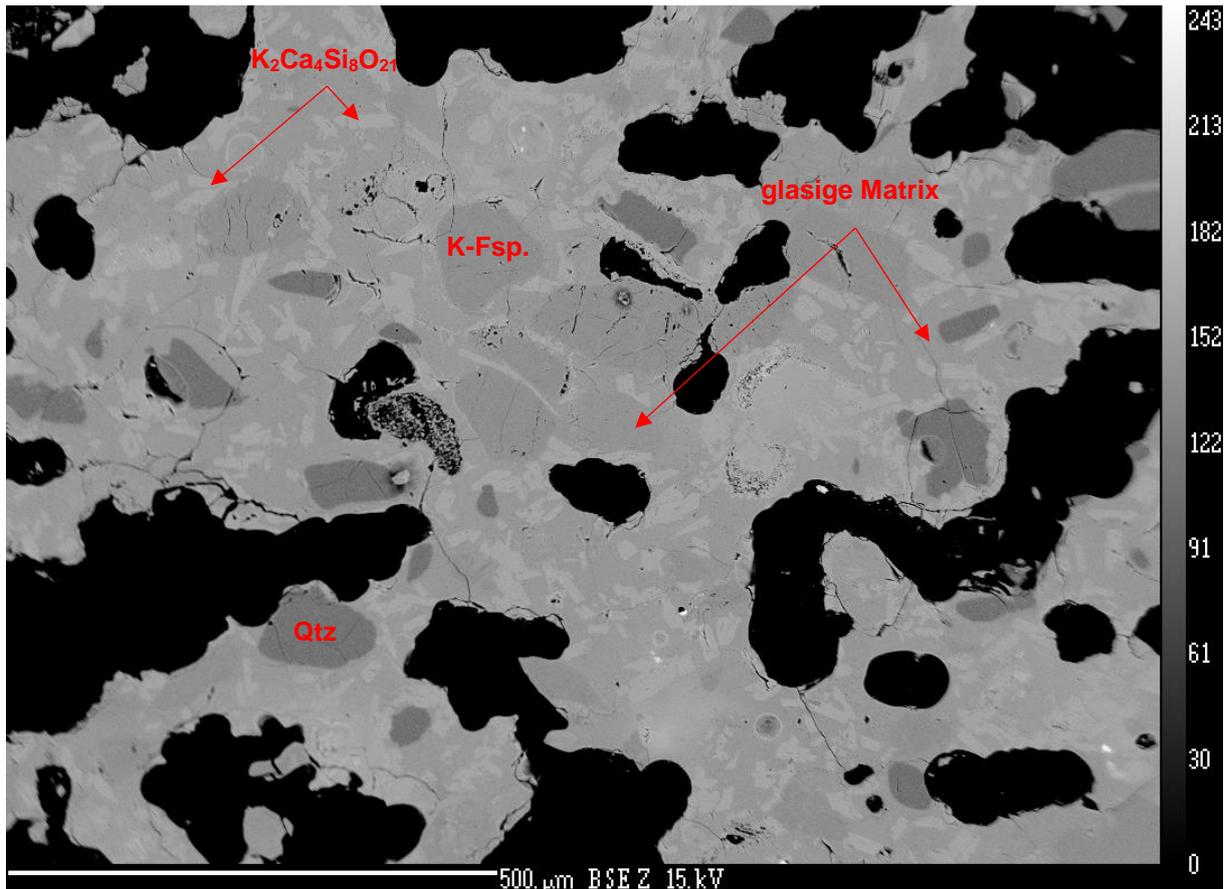


Abbildung 37: REM-Bild der Probe 6.3, aufgenommen mit der EMS. Zu sehen sind teilweise aufgeschmolzene Quarzkörner, Kalifeldspäte und die tafelige Phase $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ in SiO_2 -reicher Matrix.

4.4.3.2 $K_2Ca_4Si_8O_{21}$

Arroyabe et al (2009) beschreiben das Kalium – Kalzium Silikat als Schichtsilikat, welches aus nicht-stöchiometrischer Schmelze auskristallisiert. Es besitzt eine triklin Struktur und kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ unter folgenden kristallographischen Parametern aus: $a = 6.8052(3) \text{ \AA}$, $b = 7.1049(3) \text{ \AA}$, $c = 11.2132(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 96.680(4)$, $\beta = 105.280(4)$, $\gamma = 109.259(4)$, $Z = 1$, $V = 481.28(4) \text{ \AA}^3$.

In der Abbildung 37 sieht man die 10 – 50 μm großen Kristalle in der nicht-stöchiometrischen, glasigen Masse. Sie ist die hellste Phase im BSE-Bild und besitzt zumeist eine tafelige Form. Die Phase ist in den gesamten Proben zu finden und bildet sich überall, wo ursprünglich Schmelze zu finden war. Demnach kristallisiert $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ in der Schmelze aus. Die chemische Zusammensetzung der $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ - Kristalle wurde mit der EMS an den Proben 3.1 und 6.3 gemessen.

Tabelle 11 zeigt die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von $K_2Ca_4Si_8O_{21}$, sowie einige repräsentative Messpunkte aus den Proben 3.1 und 6.3. Die Zusammensetzung der phasenbestimmenden Elemente variiert dabei um 0,5 - 5 %. Einzig Na_2O ist in der Probe 3.1 um den Faktor 2 höher. Die vollständigen Messdaten sind im Anhang zu finden.

Tabelle 11: repräsentative Messungen sowie durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Phase $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ in den Proben 3.1 und 6.3. Messungen wurden mit der EMS durchgeführt. MP steht für Messpunkt.

		MP	Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total
Repräsentative Messwerte	Probe 3.1	65	0,62	60,08	0,18	0,06	10,75	0,17	0,04	27,86	0,00	99,77
		66.	0,68	59,92	0,14	0,04	10,85	0,23	0,08	27,73	0,01	99,67
		88.	0,63	59,99	0,20	0,00	10,83	0,27	0,06	27,51	0,00	99,46
	Probe 6.3	12	0,33	60,35	0,08	0,03	11,34	0,14	0,03	27,35	0,00	99,63
		13	0,29	60,71	0,10	0,01	11,33	0,12	0,02	27,40	0,01	100,01
		33	0,27	60,64	0,15	0,01	11,29	0,30	0,19	27,19	0,10	100,12
		37	0,26	60,50	0,16	0,00	11,31	0,20	0,06	27,59	0,01	100,12
	Ø 3.1		0,66	60,31	0,20	0,04	10,82	0,22	0,08	27,68	0,00	100
Ø 6.3		0,26	60,57	0,16	0,04	11,17	0,18	0,08	27,53	0,02	100	

4.4.3.3 Wollastonit

Wollastonit ($CaSiO_3$) wird als einfaches Kettensilikat in kontaktmetamorphen Kalksilikaten bei Temperaturen von über 400°C gebildet. Wollastonit-Tc, bildet sich im Temperaturbereich von 400°C – 1150°C und kristallisiert im triklinen Kristallsystem (Okrusch und Matthes, 2014). In den vorliegenden Proben entsteht Wollastonit an der Oberfläche von Säumen, besitzt die Form von nadelförmigen Spitzen und wächst dabei in leere Hohlräume (siehe Abbildung 38). Wollastonit ist in jeder Probe zu finden, wobei die Nadeln Größen von 5 – 30 µm besitzen. Da Wollastonit nur an den äußeren Rändern von Säumen entsteht und die Nadeln in Hohlräume wachsen, kann man davon ausgehen, dass sich Wollastonit erst während des

Abkühlprozesses nach Erstarrung der Schmelze bildet. Bei einer flüssigen Schmelze wäre diese Wachstumsform nicht möglich.

In der Tabelle 12 wird eine Summenformelberechnung für Wollastonit durchgeführt. Wollastonit baut zum Teil Fremdatome ein. Magnesium-, Kalium-, Mangan- und Eisenatome findet man in der Strukturformel auf der Position des Kalziums.

Tabelle 12: Dargestellt werden repräsentative Messungen von Wollastonit inklusive der berechneten Summenformel von CaSiO_3 . Gemessen wurde mit REM und EMS. Oxidkomponenten werden in wt% Oxide, Elemente der Strukturformel werden in Atome pro Formeleinheit angegeben.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	EMS	EMS	EMS	REM						
Na₂O	0,21	0,07	0,03	-	-	-	-	-	-	-
MgO	0,56	1,36	1,55	-	1,45	1,70	1,04	1,83	0,56	0,74
Al₂O₃	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO₂	52,07	52,15	54,46	51,19	54,11	56,20	58,88	55,99	55,41	53,33
K₂O	0,83	0,13	0,15	-	-	1,97	3,52	-	-	-
CaO	45,2	45,51	44,15	48,81	44,43	40,13	36,55	42,18	44,03	45,94
MnO	0,39	1,40	1,24	-	-	-	-	-	-	-
FeO	0,13	0,01	0,07	-	-	-	-	-	-	-
Total	99,53	100,63	101,65	100	99,99	100	99,99	100	100	100,01
Na	0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0,02	0,04	0,05	-	0,04	0,05	0,03	0,05	0,02	0,02
Al	<0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	0,98	0,97	1,00	0,96	1,01	1,05	1,10	1,05	1,04	1,00
K	0,02	<0,01	<0,01	-	-	0,05	0,09	-	-	-
Ca	0,97	0,96	0,93	1,04	0,95	0,85	0,78	0,90	0,94	0,98
Mn	0,01	0,02	0,02	-	-	-	-	-	-	-
Fe	<0,01	<0,01	<0,01	-	-	-	-	-	-	-
Σ Kationen	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00

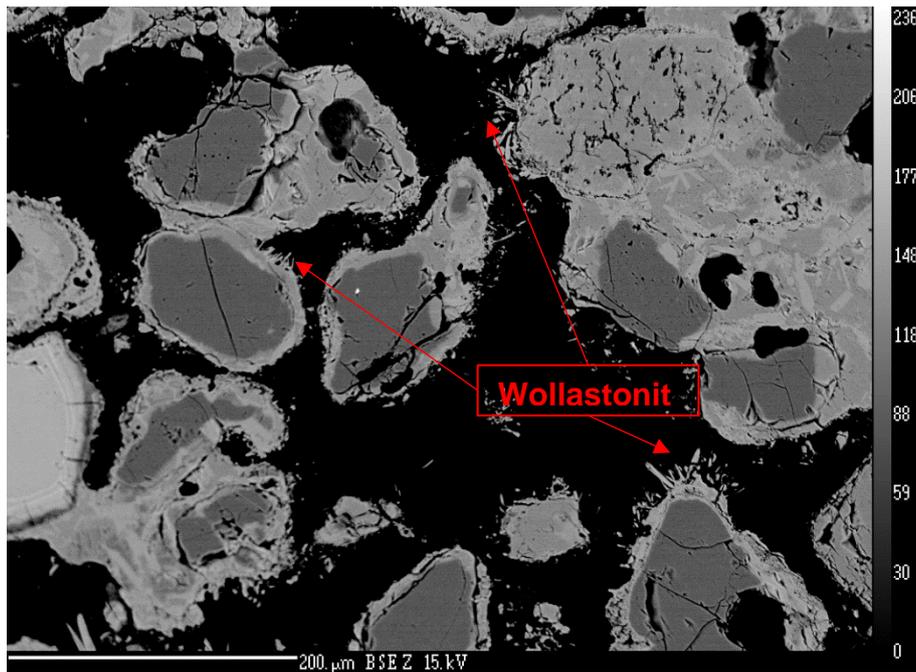


Abbildung 38: BSE-Bild der Probe 6.3, aufgenommen mit der EMS. Zu sehen sind mehrere Minerale, mit Fokus auf Wollastonit, ersichtlich an den wegstehenden Nadeln von Säumen.

4.4.3.4 Cristobalit

Cristobalit ist eine Hochtemperaturmodifikation von SiO_2 . Der Stabilitätsbereich reicht bei einem Druck von 1 bar von $1470^\circ\text{C} - 1723^\circ\text{C}$. Unterschieden werden dabei Tiefcristobalit (α -Cristobalit) und Hochcristobalit (β -Cristobalit). Tiefcristobalit kristallisiert tetragonal, Hochcristobalit besitzt eine kubische Kristallstruktur. Während des Abkühlprozesses wandelt sich β -Cristobalit bei einer Temperatur von $240 - 275^\circ\text{C}$ in den bei Raumtemperatur metastabilen α -Cristobalit um (Okrusch und Matthes, 2014).

Die Vermutung, dass es sich bei den dunklen Kristallen in der Abbildung 39 um Cristobalit handelt, kommt daher, dass ansonsten die Ränder von Quarzkörnern eindeutig anschmelzen und Säume bilden, was bei den Kristallen in der Abbildung 39 nicht der Fall ist. Die Kristalle des neugebildeten Cristobalits bilden dendritische Strukturen, was auf schnelles Kristallwachstum hindeutet. Die Größe einzelner Kristallkörner der Phase beträgt höchstens $5 \mu\text{m}$.

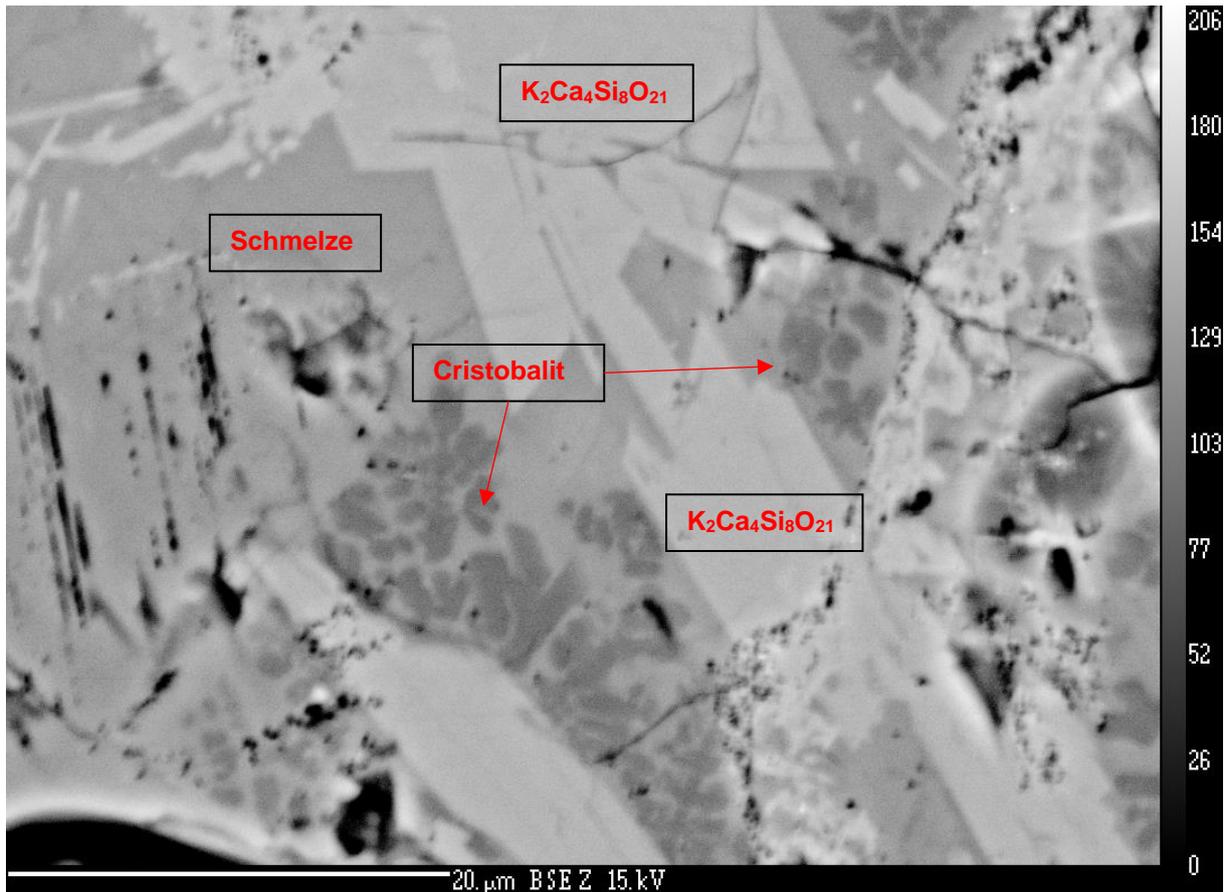


Abbildung 39: BSE-Bild der Probe 6.3, aufgenommen mit der EMS. Die dunklen SiO_2 Bereiche des Bildes zeigen charakteristische dendritische Wachstumsformen, sowie schuppenartige Ausbildungen, die auf Cristobalit hindeuten.

Dendrite entstehen häufig bei der Bildung von neuen Phasen, die durch Übersättigung der Schmelze besonders schnell wachsen (Markl, 2015). In der Untersuchung von Pesek (2015) wurden auch Cristobalit-Kristalle beobachtet.

Eindeutige Beweise dafür, dass die neugebildete Phase Cristobalit ist, gibt es demnach nicht, jedoch gibt es viele Hinweise, dass es sich hierbei nicht um Quarz, sondern um eine schnell auskristallisierte SiO_2 -Modifikation handelt.

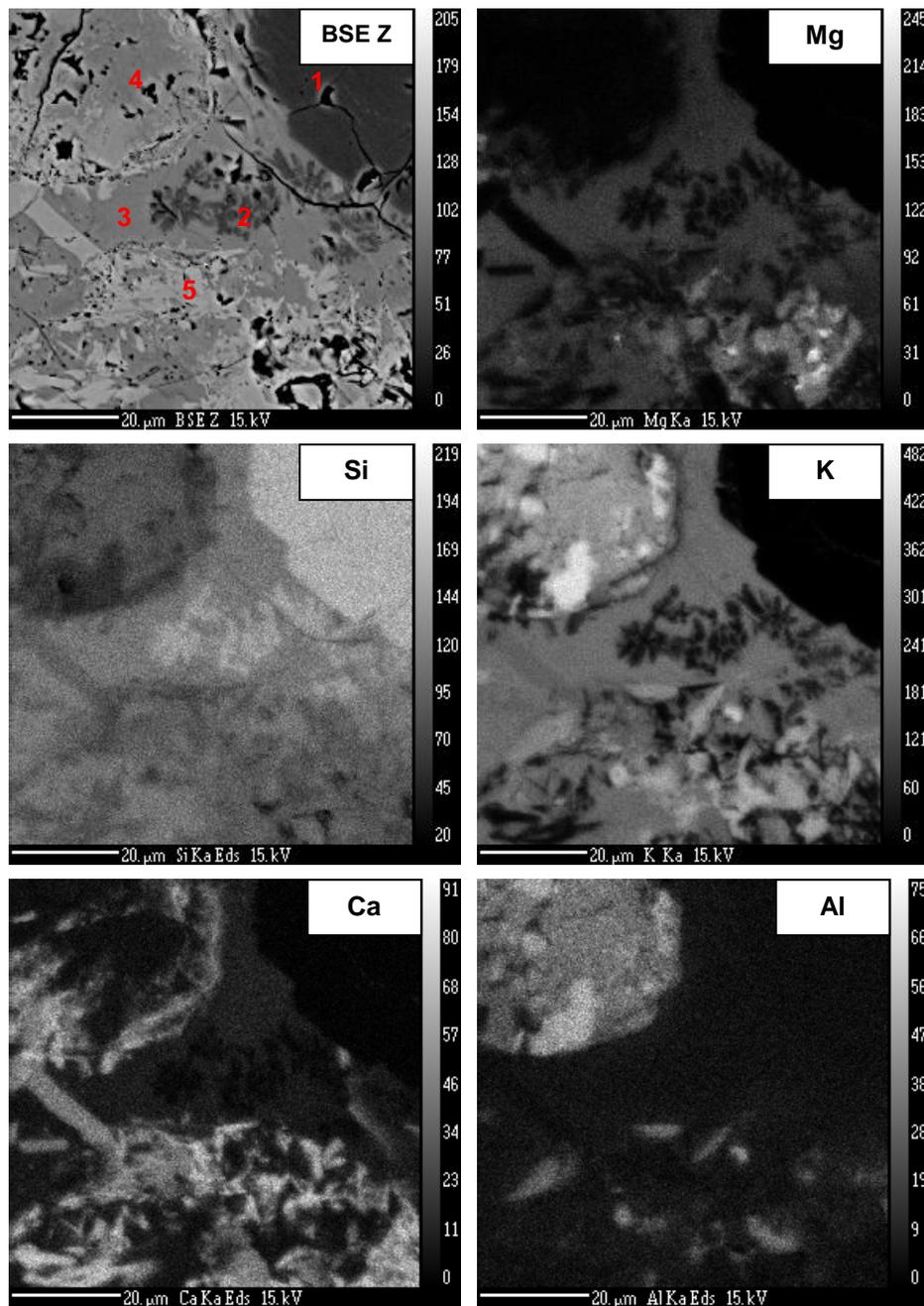


Abbildung 40: Elementverteilungsbilder eines Bereichs aus der Probe 6.3, der vermutlich Cristobalit enthält. Die Bilder wurden mit der EMS aufgenommen. (1) Quarz, (2) Cristobalit, (3) Schmelze, (4) Kalifeldspat, (5) $K_2Ca_4Si_8O_{21}$.

In der Abbildung 40 werden Elementverteilungsbilder von Cristobalit dargestellt. Es ist dabei eindeutig zu erkennen, dass die Dendrite nur SiO_2 anreichern. Ob sich die Anteile an Silizium der mikrokristallinen Matrix in der Umgebung der Dendrite verringern, wurde nicht gemessen und ist auf den Bildern nicht ersichtlich.

4.4.3.5 Saumbildung

In der Literatur zur Schlackenbildung wird „Coating“ als ein Hauptgrund genannt, wie es zur Saum- und in weiterer Folge zur Schlackenbildung kommt (Öhman et al, 2000; Visser et al, 2002). Es bezeichnet die Ummantelung von zumeist Bettsandpartikeln durch aufgeschmolzenes Material. Aufgrund adhäsiver Kräfte haften die Komponenten aneinander und bilden so den Saum. In weiterer Folge kommt es zur Agglomeration der Körner.

Nuutinen et al (2004) zeigen in ihrem Paper, dass kalium- und natriumreiche Coatingschichten adhäsive Kräfte auf Mineralkörner ausüben und es so zur Agglomeration kommen kann. Die inneren Schichten der Säume bestehen zumeist aus kaliumhaltiger Schmelze. Die äußeren Schichten der Säume besitzen kalziumreichere Phasen und amorphe Schmelze. Brus et al (2005) untersuchten Biomasseöfen, in denen die Brennstoffe Kalium, reaktives Silizium und andere Aschebildenden Elemente enthielten. Eine Erkenntnis aus der Untersuchung ist, dass es eine direkte Adhäsion von teilweise aufgeschmolzenen, kaliumreichen Aschepartikeln mit silikatischen Mineralkörnern gibt. Bei Brennstoffen mit sehr hohem Anteil an Kalium kommt es während der Gas- und Aerosolphase zur direkten Adhäsion der Kalium-Komponenten, was zur Sinterung und Agglomeration in einer viskosen Schmelze führt.

4.4.3.5.1 Saumbildung durch Anhaften von Schmelze und detritären Mineralkörnern

In den meisten detritären Mineralkörnern der Proben kommt es zum Anhaften von Schmelze am Mineralkorn. Dabei besitzt die Ummantelung der Mineralkörner die gleiche Chemie wie die glasige Matrix. Diese Reaktion ist bei allen Quarz- und Feldspatkörnern zu beobachten.

Die innere Schicht der Ummantelung gleicht der K_2O -haltigen, glasigen Matrix. Die äußere Schicht der Ummantelung entspricht oft dem Ca-Silikat Wollastonit. Am Wollastonit gibt es keinen weiteren Saumwachstum.

Auch an manchen Aschepartikeln ist ein Saumwachstum durch Ummantelung zu erkennen. Dies ist zumeist verbunden mit einer großen Anzahl spitzer, wegstehender Kristallnadeln, wobei es sich hier um Wollastonit handelt. Die Kristallisation von Wollastonit an Aschepartikeln ergibt insofern Sinn, da hier SiO_2 -reiche Schmelze kalziumreiche Aschepartikel ummantelt (Abbildung 41).

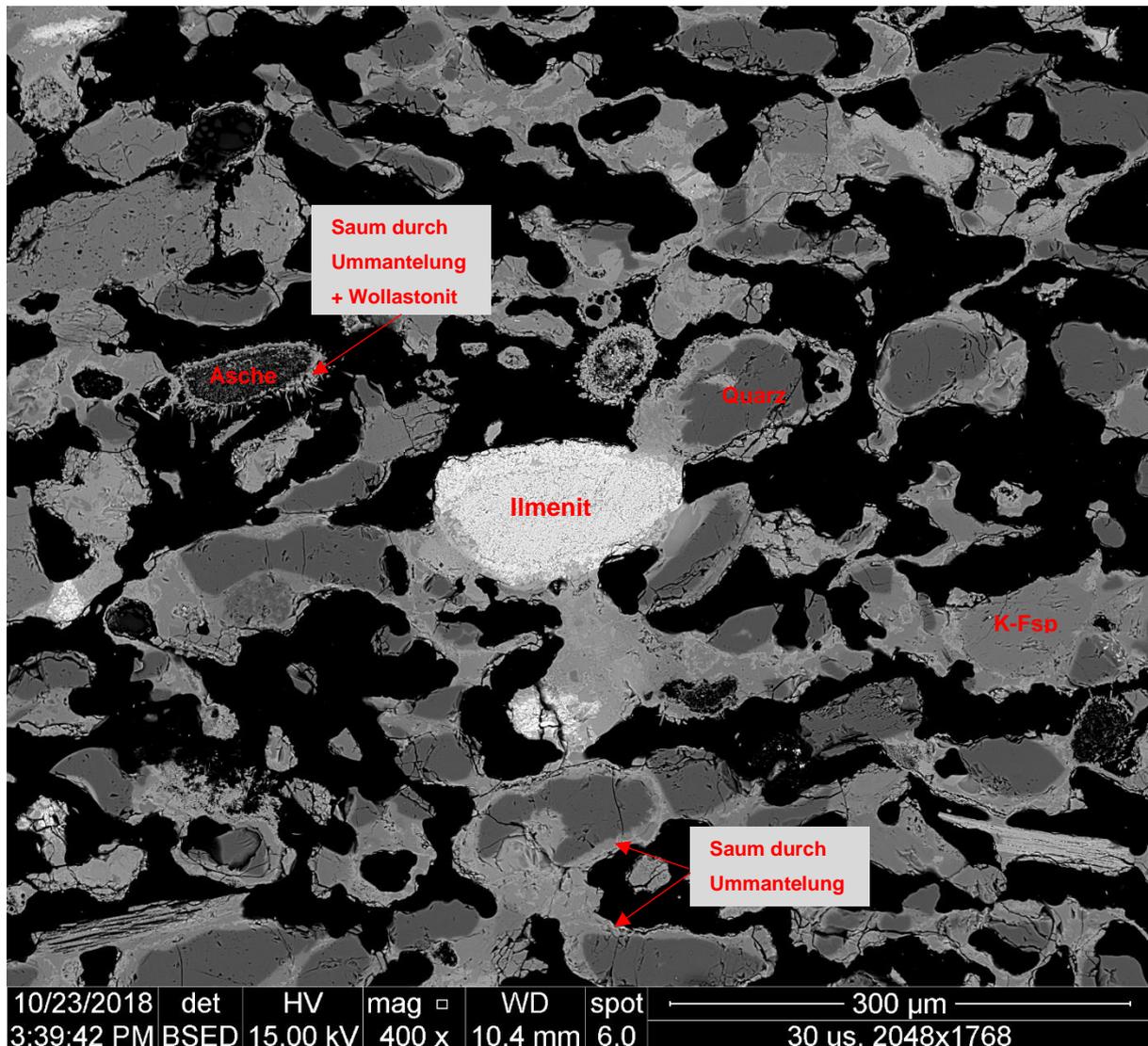


Abbildung 41: BSE-Bild der Probe 4.1, aufgenommen am REM. Das Bild zeigt die Saumbildung durch Ummantelung an detritären Mineralkörnern und an Aschepartikeln.

4.4.3.5.2 Saumbildung durch Reaktion zwischen Schmelze und detritären Mineralkörnern

In Almandinkörnern kann eine Reaktion zwischen Schmelze und Granat beobachtet werden. Dabei entsteht ein Saum mit einer Chemie, die zwischen dem Almandin und der glasigen Matrix liegt. Der Reaktionssaum reichert sich mit 17 wt% K_2O an (siehe Tabelle 20).

In der Abbildung 33d ist dies gut ersichtlich. Der Saum, der dabei entsteht, besitzt eine Größe von 5 -10 μm .

4.4.4 Mineraltabelle

In der Tabelle 13 werden alle Phasen, die durch REM oder EMS bestimmt wurden, aufgelistet. Bei vielen Mineralkörnern handelt es sich um akzessorische Minerale, die durch die Verunreinigung des Ausgangsmaterials in die Kesselanlage gelangt sind.

Tabelle 13: Mineraltabelle mit allen, nachgewiesenen Phasen. Proben 1-4 stammen aus dem Zyklon, Proben 5-6 stammen aus der Brennkammer.

Mineralkörner aus dem Ausgangsmaterial oder den Verunreinigungen			
Mineralname	Strukturformel	Zyklon	Brennkammer
Quarz	SiO ₂	✓	✓
Alkalifeldspat	KAlSi ₃ O ₈	✓	✓
Zirkon	ZrSiO ₄	✓	✓
Almandin	Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	✓	✓
Ilmenit	FeTiO ₃		✓
Forsterit	Mg ₂ SiO ₄	✓	
Leucit	KAlSi ₂ O ₆	✓	✓
Monticellit	CaMgSiO ₄	✓	✓
Andalusit	Al ₂ SiO ₅	✓	✓
Diopsid	CaMgSi ₂ O ₆	✓	✓
Monazit	CePO ₄	✓	✓
Rutil	TiO ₂	✓	✓
Titanit	CaTiSiO ₅		✓
Neugebildete Mineralphasen			
Mineralname	Strukturformel	Zyklon	Brennkammer
Cristobalit	SiO ₂	✓	✓
Wollastonit	CaSiO ₃	✓	✓
	K ₂ Ca ₄ Si ₈ O ₂₁	✓	✓

5 Diskussion

5.1 Gefüge in Abhängigkeit von der Position in der Kesselanlage

Die unterschiedliche Porosität, die Kompaktheit der Proben, sowie die Chemie der einzelnen Handstücke hängt von der Position in der Wirbelschichtfeuerung ab.

Die Proben 1 und 2 stammen direkt aus dem Zyklon, dessen Aufgabe es ist, die festen Phasen während des Kreislaufprozesses wieder in die Brennkammer einzuschleusen. Durch den Rückfall in den Zyklon sind die Proben in diesem Bereich nicht den Luftgasströmen, sowie den extremen thermischen Prozessen ausgesetzt, wodurch es während der Agglomeration zu einem weniger stark kompaktierten Gefüge kommt. Dies erklärt den Korngrößenunterschied der Proben 1 und 2 (150 - 250 µm) zu den Proben 5 und 6 (ca. 100 µm).

Die Proben 3 und 4 sind porös und die mittlere Korngröße ist ca. gleich wie in den Proben 1 und 2. Die Handstücke stammen aus der Übergangszone des Zyklons der Brennkammer, was einerseits die obere Eingangszone des Zyklons und andererseits die Austrittszone des Zyklons retour in die Brennkammer sein kann (siehe Abbildung 1).

Der Anteil an glasiger Masse ist durch die mikroskopische Beobachtung höher einzuschätzen. Aschepartikel treten häufiger auf und die Schwefelkonzentrationen erreichen in den Proben 3 und 4 ihr Maximum, wie durch XRF-Analyse gezeigt wird. Im Allgemeinen sollten Partikel in der Atmosphäre des Ofens am höchsten Punkt bei minimalen Luftströmen ausfallen. So würden sich die erhöhten Konzentrationen an Schwefel- und Aschepartikel erklären lassen. Aufgrund der hohen Schwefelkonzentrationen, die im oberen Bereich des Kessels logischer erscheinen, dürften die Proben 3 und 4 aus dem Eingangsbereich des Zyklons stammen.

Die Proben 5 und 6 stammen direkt aus der Brennkammer des Kessels. Dies zeigt sich durch die Kompaktheit der Probe 5, sowie den sehr hohen Anteil an glasiger Masse in beiden Proben. Die glasige Matrix und die Bildung von $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ zeigen, dass in der Brennkammer konstante Temperaturen herrschen.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Proben aus der Brennkammer tendenziell kompakter sind, als die Proben aus dem Zyklon. Die Anteile an glasiger Matrix sind in den Proben aus der Brennkammer viel höher als bei den Proben aus dem Zyklon. Des Weiteren wird vermutet, dass die Proben durch das Ausfällen von Schwefeloxiden und Aschepartikeln im oberen Bereich des Zyklons angereichert werden.

5.2 Entwicklung des Ausgangsmaterials

Kalifeldspat sowie Leucit ändern sich kaum in der bestehenden Matrix. Es bilden sich zum Teil Säume, jedoch schmelzen die detritären Körner nicht auf und reichern somit auch nicht die Schmelze der Proben an.

Quarzsand schmilzt zum Teil auf und reichert die Schmelze mit SiO_2 an. Die XRD-Analyse zeigt einen Anteil an reinem Quarz von ca. 12 wt%.

Aus den Beobachtungen des Almandins geht hervor, dass die Almandinkörner eindeutig aufbrechen und von Schmelze durchflossen werden. Der Saum ist ein Reaktionssaum zwischen der Schmelze und dem Almandin. Bei der Reaktion bildet sich eine kaliumreiche Phase, die keiner Strukturformel zuordenbar ist. Währenddessen reichern sich in der Randzone des Almandins MgO , SiO_2 und Al_2O_3 an. Der FeO-Gehalt sinkt sowohl im Reaktionssaum als auch in der Randzone und reichert sich in kleinen Rissen in der Randzone der Mineralkörner an.

Ungeklärt bleibt die Frage des hohen Schwefelgehalts in den Proben. Bis auf geringe Schwefelgehalte in den Ascheproben konnte in den restlichen Phasen kein SO_3 verifiziert werden. Auffällig ist der hohe Schwefelgehalt in den Proben 3 und 4, die sich im Übergang zwischen Brennkammer und Zyklon befinden. Dafür verantwortlich dürften feinste Aschepartikel im oberen Bereich des Kessels sein, die SO_3 in der Atmosphäre der Kesselanlage ausfällen und an den Körnern der Probe anhaften.

5.3 Entwicklung der neuen Phasen

5.3.1 $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$

Arroyabe et al (2009) synthetisierten die Phase auf zwei verschiedene Arten. Bei beiden Methoden wurden die Proben auf mindestens 900°C erhitzt und ein beziehungsweise fünf Tage auf dieser Temperatur gehalten, um sie danach wieder auf Raumtemperatur auskühlen zu lassen. Die treibende Hauptkomponente der Synthese war KCl. Des Weiteren wurden Wollastonit-Kristalle in den Syntheseproben entdeckt.

In diesen Proben bildet sich $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ in der einer SiO_2 -reichen Schmelze. $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ entzieht der Schmelze CaO , K_2O und SiO_2 und lässt die Schmelze vor allem SiO_2 -reicher und

CaO-ärmer werden. Bei angenommenen Prozesstemperaturen von ca. 850°C kommt man in einen ähnlichen Temperaturbereich der Synthesen von Arroyabe et al (2009). Wie lange sich die Proben auf Prozesstemperatur befinden, ist nicht bekannt.

5.3.2 Schmelze

Bei Untersuchungen bezüglich Korrelationen zwischen den einzelnen Komponenten in der Schmelze kommt es zu folgenden Erkenntnissen.

Die SiO₂-reiche Schmelze bezieht den Großteil ihrer Komponenten aus dem aufgeschmolzenen Quarz und den Holzresten, wie im Abschnitt 5.4 zu sehen ist. Durch das Kristallisieren der Phase K₂Ca₄Si₈O₂₁ entzieht sie der Schmelze vor allem CaO sowie K₂O, womit sich die Schmelze dem Quarz in dem Diagramm der Abbildung 42 nähert. Somit lassen sich auch die negativen Korrelationen im Bezugssystem SiO₂+Al₂O₃ zu Na₂O+K₂O+CaO erklären. Bei erhöhten SiO₂+Al₂O₃ Werten besitzt die Schmelze erniedrigte Na₂O+K₂O+CaO Werte und umgekehrt. Sprich in einer Umgebung, in der viel der neugebildeten Phase K₂Ca₄Si₈O₂₁ vorhanden ist, wird die Schmelze höhere SiO₂+Al₂O₃ Werte aufweisen. Der Kalifeldspat spielt in der Schmelze eine untergeordnete Rolle, da sein Auftreten weder die Chemie der Schmelze, noch die der neugebildeten Phase beeinflusst.

In den Abbildung 43 und Abbildung 44 sind negative Korrelationen von Al₂O₃ zu Na₂O+K₂O+CaO zu beobachten. Je mehr Al₂O₃ sich in der Schmelze befindet, desto weniger Na₂O+K₂O+CaO ist in der Schmelze vorhanden. Die logische Konsequenz daraus ist, dass K₂Ca₄Si₈O₂₁ die Alkalien und das CaO aufnimmt und verhältnismäßig mehr Al₂O₃ in der Schmelze überbleibt.

Der Anteil an Al₂O₃ der Gesamtchemie ist höher als der Anteil von Al₂O₃ in der Schmelze, wofür das Vorkommen von Kalifeldspat und Leucit verantwortlich ist.

Der Anteil an Na₂O+K₂O+CaO, sowie das Verhältnis von CaO zu K₂O der Gesamtchemie, ist bis auf bei K₂Ca₄Si₈O₂₁ deutlich höher als jener der Schmelze und den restlichen angeführten Phasen in den Abbildungen 43 und 44. Demnach fehlt den Proben die Quelle für die Alkalien und Kalzium. Mehr dazu in Abschnitt 5.4.

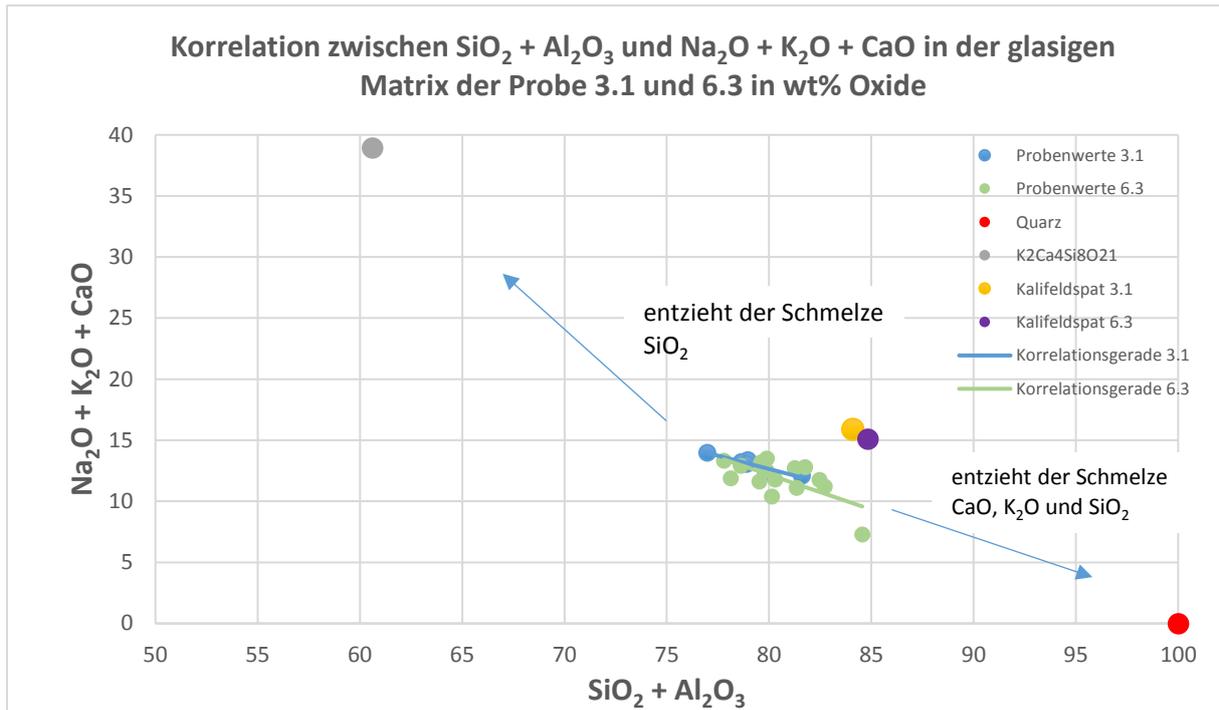


Abbildung 42: Korrelation zwischen den Komponenten $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ und den Komponenten $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ in den Schmelzen der Proben 3.1 und 6.3.

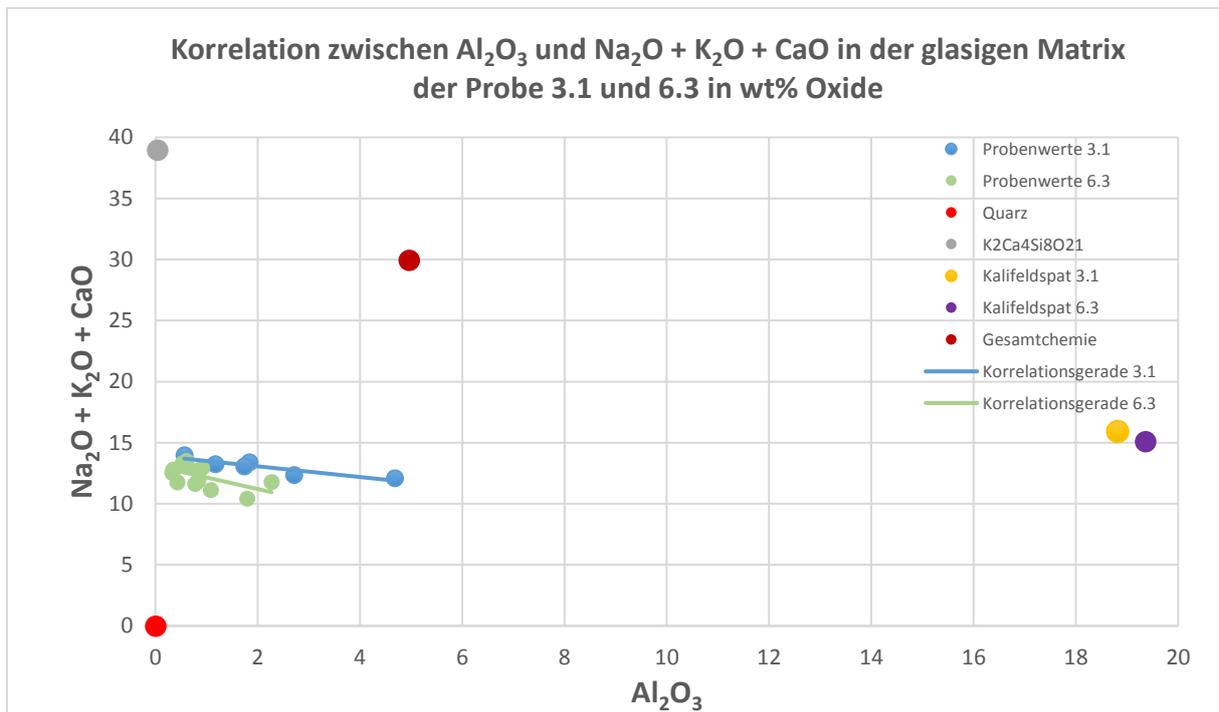


Abbildung 43: Korrelation zwischen der Komponente Al_2O_3 und den Komponenten $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ in den Schmelzen der Proben 3.1 und 6.3.

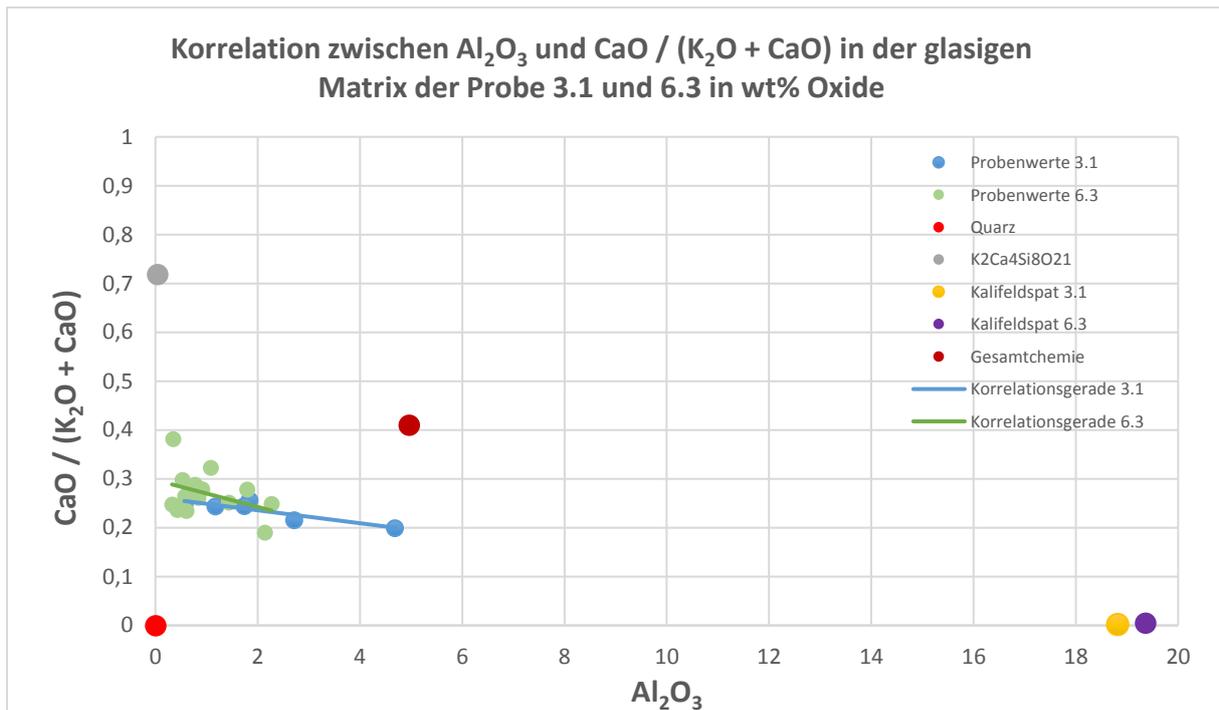


Abbildung 44: Korrelation zwischen der Komponente Al_2O_3 und dem Komponentenverhältnis $\text{CaO} / (\text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ in den glasigen Phasen der Proben 3.1 und 6.3.

5.3.2.1 Passive SiO_2 -Anreicherung der Schmelze

Aus den Untersuchungen ist bekannt, dass $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ aus der vorliegenden Schmelze auskristallisiert und der Schmelze vor allem Kalium, Kalzium und Silizium entzieht. Aus der XRD-Analyse und den chemischen Analysen der beiden Phasen lässt sich die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze bestimmen (Tabelle 14).

Tabelle 14: Berechnung der Ausgangsschmelze in der Probe 6.3. Dabei wird der XRD-Anteil einzelner Phasen und die Durchschnittschemie der Phasen verwendet, um die Chemie der Ausgangsschmelze zu bestimmen.

	XRD-Anteil [wt%]	Anteil in Ausgangsschmelze [%]	Na_2O [wt%]	SiO_2 [wt%]	MgO [wt%]	Al_2O_3 [wt%]	K_2O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]
$\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$	32,79	55,58	0,26	60,57	0,16	0,04	11,17	0,18	0,08	27,53
glasige Schmelze	26,21	44,42	0,72	80,79	3,54	1,02	8,30	0,87	1,44	3,04
Ausgangsschmelze	59	100	0,46	69,56	1,67	0,47	9,90	0,49	0,67	16,65

Dabei wird erkenntlich, dass durch das Auskristallisieren von $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ die Schmelze passiv an SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , MnO und FeO angereichert wird. Die glasige Schmelze reichert sich

dabei vor allem an SiO_2 an, wodurch es zu einer SiO_2 -Übersättigung der glasigen Schmelze kommen könnte.

5.3.3 *Cristobalit*

Die Annahme, dass es sich bei den dendritischen SiO_2 -Kristallen um Cristobalit handelt, dürfte aufgrund ihrer Wachstumsform und dem Vorkommen in den Proben von Pesek (2015) begründet sein. Das Auftreten von Cristobalit in den Proben beschränkt sich auf wenige Kristalle beziehungsweise dendritische Wachstumsformen in der Schmelze. Durch das Auskristallisieren von $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ scheint es zu einer Übersättigung von SiO_2 in der Schmelze zu kommen.

Bei besonders schnellem Wachstum in einer übersättigten Lösung, kommt es laut Markl (2015) bevorzugt zur Bildung von Dendriten. Diese Übersättigung dürfte der Grund sein, wie es zum Auftreten der dendritischen Cristobalit-Kristalle kommt. Wie das bei einer Temperatur von nur 850°C möglich ist, ist aber nicht nachvollziehbar.

5.3.4 *Wollastonit*

Wollastonit bildet in den Proben nadelförmige Spitzen am äußeren Rand von Säumen. Da diese Nadeln in Hohlräume wachsen und nicht zerstört vorliegen, gibt es Grund zur Annahme, dass sich Wollastonit während der Abkühlphase der Schmelze bildet. So können die Nadeln in die Hohlräume wachsen, ohne von der ursprünglich viskosen Schmelze zerstört zu werden. Bei der Synthese der Phase $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ von Arroyabe et al (2009) wurden ebenfalls Wollastonit-Kristalle entdeckt. Im Gegensatz dazu konnten in den Proben von Pesek (2015) bei gleichen mechanischen wie thermischen Bedingungen weder Wollastonit- noch $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ -Kristalle entdeckt werden.

5.4 Zusammenhang der Phasenzusammensetzung mit der Gesamtchemie

Um deutliche Zusammenhänge zwischen den Holz- beziehungsweise Aschepartikel und der Gesamtchemie herzustellen, wurden in diesem Abschnitt neben den chemischen

Messergebnissen der REM-Analyse auch Literaturdaten von Aschepartikel von Obernberger (1997) hinzugezogen.

Wie in der Abbildung 45 zu sehen ist, liegt die Gesamtchemie der Proben zwischen den Zusammensetzungen der dominierenden Phasen Quarz, Kalifeldspat, $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ und den Holzresten. Es wird angenommen, dass das verbrannte Holz für die beträchtlichen Mengen an CaO und K_2O in den Proben verantwortlich ist.

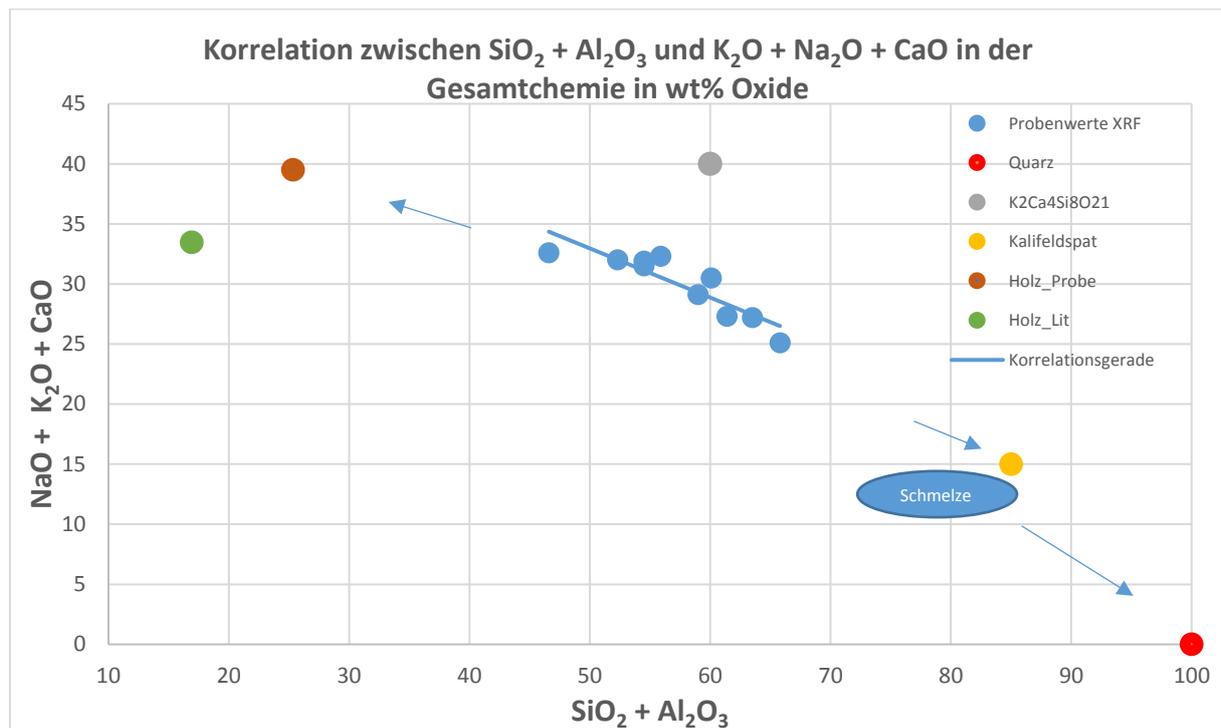


Abbildung 45: Korrelation der Komponenten $SiO_2 + Al_2O_3$ mit den Komponenten $Na_2O + K_2O + CaO$ in Bezug auf die Gesamtchemie.

In der Tabelle 1 sieht man, dass Kalzium, Kalium, Natrium und Magnesium zu den wichtigsten Spurenelementen von Holz gehören. Deshalb wird anbei mit Hilfe einer Komponententransformation versucht zu zeigen, wie einflussreich der Beitrag der Spurenelemente des Holzes an der Gesamtchemie der Schlacken ist.

Um im Allgemeinen eine Komponententransformation durchzuführen, wird eine Transformationsmatrix aufgestellt. Hier stellt man die Häufigkeiten einzelner Elemente der Gesamtchemie aus der XRF-Analyse n den Häufigkeiten der Elemente der wichtigsten Phasen aus der XRD-Analyse $\frac{v_i}{N(O \text{ in } m_i)} * m_i$ gegenüber (2).

m_i entspricht dem chemischen Inhalt der Phase i in Form von Oxiden. v_i entspricht der Häufigkeit der Phase i in Oxid-Gewichtsprozent aus der XRD-Analyse. $N(O \text{ in } m_i)$ ist die Anzahl der Sauerstoffatome im Oxid m_i .

$$\begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \dots \\ n_c \end{pmatrix} = \frac{v_1}{N(O \text{ in } m_1)} \begin{pmatrix} m_1^1 \\ m_2^1 \\ \dots \\ m_c^1 \end{pmatrix} + \frac{v_2}{N(O \text{ in } m_2)} \begin{pmatrix} m_1^2 \\ m_2^2 \\ \dots \\ m_c^2 \end{pmatrix} + \dots + \frac{v_c}{N(O \text{ in } m_c)} \begin{pmatrix} m_1^c \\ m_2^c \\ \dots \\ m_c^c \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\vec{n} = v_1 * \vec{m}_1 + v_2 * \vec{m}_2 + \dots + v_c * \vec{m}_c \quad (3)$$

Um die linke Seite der Gleichung (n) zu berechnen, muss der Massenanteil von den Elementen der wichtigsten Oxide aus den Ergebnissen der XRF-Analyse (w_{Element}) berechnet werden (4).

$$w_{\text{Element}} = \frac{M_{\text{Element}}}{M_{\text{Oxid}}} \quad \text{Bsp.: } w_{\text{Si}} = \frac{M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}} \quad (4)$$

Anschließend wird mit den Ergebnissen aus der XRF-Analyse des entsprechenden Oxids multipliziert (5).

$$n_1 = w_1 * XRF_{\text{Oxid}_1} \quad \text{Bsp.: } n_{\text{Si}} = w_{\text{Si}} * XRF_{\text{SiO}_2} \quad (5)$$

$$n^{\text{E}} = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \dots \\ n_c \end{pmatrix} \quad (6)$$

Damit erhält man den reinen Gehalt einzelner Elemente aus der XRF-Analyse.

Um die rechte Seite der Gleichung zu berechnen, werden die wichtigsten Phasen aus der XRD-Analyse m_i^{E} in Zusammensetzungsvektoren aufgeteilt (7).

$$m_i^{\text{E}} = \begin{pmatrix} m_{\text{SiO}_2}^{\text{E}} \\ m_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{E}} \\ m_{\text{CaO}}^{\text{E}} \\ m_{\text{K}_2\text{O}}^{\text{E}} \\ m_{\text{Na}_2\text{O}}^{\text{E}} \end{pmatrix}, \text{Qtz} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{Kfsp} \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

Um den reinen Elementgehalt der Phasen aus der XRD-Analyse zu berechnen, müssen die Komponenten normiert werden. Dabei wird die Häufigkeit einer Phase aus der XRD-Analyse $v(1,2, \dots, c)$ durch die Anzahl der Sauerstoffatome der Phase dividiert $N(O \text{ in } m_i^{\text{E}})$. Schließlich wird mit den Zusammensetzungsvektoren (m_i^{E}) multipliziert und man erhält den reinen Elementgehalt der Phasen aus der XRD-Analyse (8).

$$n^E = m_i^E * \frac{v_i^E}{N(O \text{ in } m_i^E)} \quad (8)$$

So steht links der reine Elementgehalt aus der Gesamtchemie (XRF-Analyse) und rechts der reine Elementgehalt der wichtigsten Phasen (XRD-Analyse). Schlussendlich wird ein Element, das nicht durch das Holz freigesetzt wird, in beiden Analysen gleichgesetzt, um die anderen Elemente miteinander vergleichen zu können.

Aus der XRD-Analyse wurden Quarz, Kalifeldspat, Leucit, $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ sowie die durchschnittliche Chemie der amorphen Matrix für die Berechnung herangezogen, welche gemeinsam über 90% der Gesamtchemie der Proben ausmachen. Bei den ca. 10 % der restlichen Phasen handelt es sich um Phasen, die nicht entscheidend in die Gesamtchemie eingreifen. Wegen der Annahme, dass durch das Holz kein Silizium freigesetzt wird, werden die Berechnungen auf Silizium normiert. Die gesamten Berechnungen sind im Anhang zu finden. Die Resultate werden in der Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Ergebnisse der Komponententransformation. Direkter Vergleich zwischen der Gesamtchemie (B) und den Phasen mit dem größten Volums-Anteil in der XRD-Analyse (M). Unter Verhältnis B/M ist der prozentuale Anteil der Elemente der XRD-Analyse in den Elementen der Gesamtchemie zu verstehen.

Element	Bulk (B)	XRD-Phasen (M)	Verhältnis B/M [%]
n(Si)	45,81	45,81	100%
n(Al)	4,95	3,98	80,40%
n(Ca)	15,24	9,35	61,35%
n(K)	25,61	9,47	36,98%
n(Na)	2,91	0,54	18,56%
n(Mg)	2,26	1,08	47,78%

Durch den Vergleich der Gesamtchemie der XRF-Analyse und die Summe der Zusammensetzung der XRD-Phasen in der Tabelle 15 ist zu erkennen, dass vor allem die Alkalien Kalium und Natrium, sowie die Elemente Kalzium und Magnesium in viel höherer Konzentration in der Gesamtchemie, als in der Phasen der XRD-Analyse vorhanden sind.

Das bedeutet, dass die wichtigsten Phasen der XRD-Analyse die Bulkchemie nicht in ihrer Gesamtheit beschreiben können. Dementsprechend fehlt ein bedeutender Faktor, der die restlichen chemischen Inhaltsstoffe für die Schlackenproben liefert. In diesen Proben kann der

fehlende Faktor nur das Holz sein und somit bestätigen sich die Vermutungen aus der Abbildung 45, dass durch das verbrannte Holz ein großer Anteil an Kalium und Natrium, sowie ein beträchtlicher Anteil an Kalzium und Magnesium freigesetzt wird und in die Gesamtchemie miteinfließt.

In den chemischen Untersuchungen der Aschepartikel (siehe Tabelle 7) gibt es kaum Na_2O und K_2O , was dafürspricht, dass der gesamte Anteil der Alkalien in die Schmelze übergeht. Dadurch, dass kaliumreiche Phasen vor allem in den Säumen konzentriert zu finden sind, werden die Vermutungen von Nuutinen et al (2004) untermauert. Sie beschreiben, dass das Coating der Mineralkörner durch das Auftreten von kalium- und natriumreichen Phasen unterstützt wird.

Demnach kann davon ausgegangen werden, dass es aufgrund der Bildung von kalium- und natriumreichen Phasen durch die Freisetzung der Holzreste zur Bildung von Säumen kommt. In Folge dessen kommt es zur Agglomeration von Körnern und daher ist die Saumbildung einer der Hauptgründe für die Verbackungen in der Wirbelschichtfeuerung.

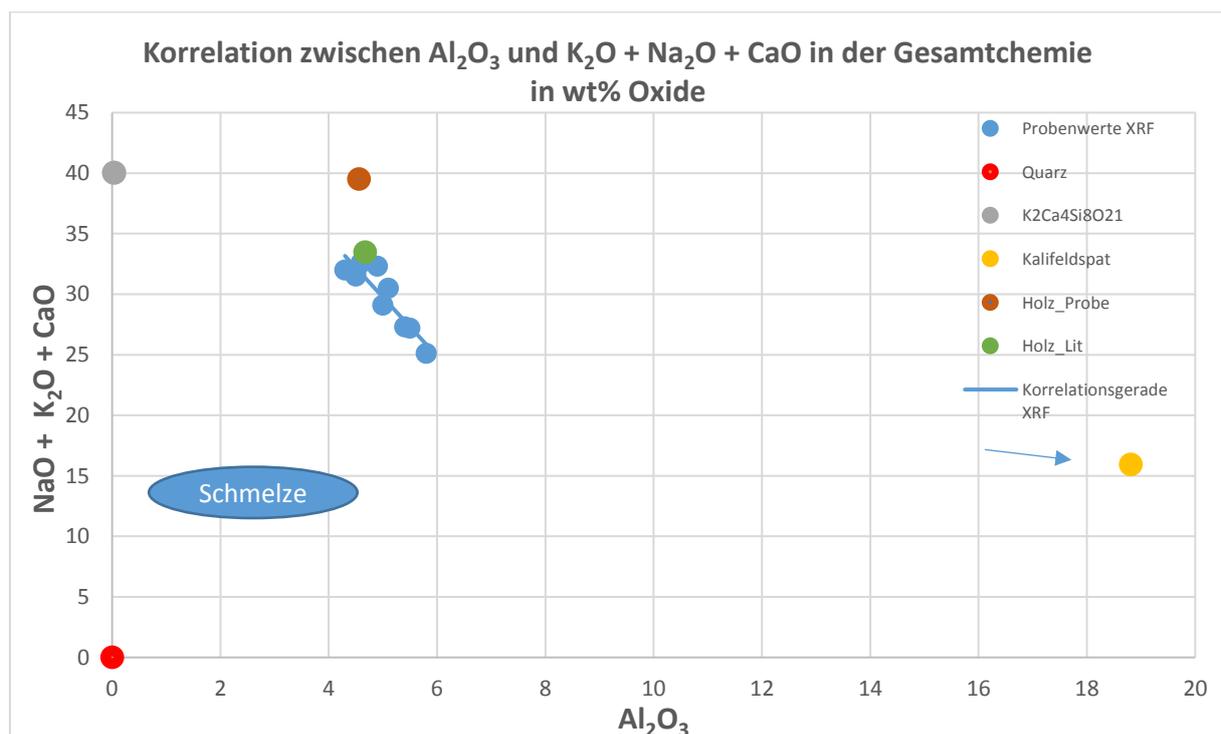


Abbildung 46: Korrelation von Al_2O_3 und den Komponenten $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ in Bezug auf die Gesamtchemie.

In Abbildung 46 soll die Beziehung von Al_2O_3 in der Gesamtchemie und den aluminiumhaltigen Phasen verdeutlicht werden.

Pesek (2015) postulierte, dass der nicht ganz reine Quarzsand Aluminiumoxid in das System einschleust und es somit zu Al_2O_3 -Verunreinigungen kommt. Wie in Abbildung 46 zu sehen

ist, besitzt die glasige Masse (1-4 wt% Al_2O_3) geringere Al_2O_3 Konzentrationen als die Aschepartikel und die Gesamtchemie (ca. 5 wt% Al_2O_3).

Wie die Beobachtungen gezeigt haben, sind nur die Phasen $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$, Wollastonit und Cristobalit aus der Schmelze entstanden. Die aluminiumhaltigen Phasen, Kalifeldspat und Leucit, sind detritär und schmelzen nicht bei den vorherrschenden Temperaturen. Das ist wesentlich für die Annahme, dass die zusätzlichen Mengen an Al_2O_3 in der Bulkchemie von Verunreinigungen aus dem Holz kommen.

In Folge dessen, kann davon ausgegangen werden, dass die Holzreste die Kesselanlage auch mit Al_2O_3 beliefern und die Kalifeldspäte den Anteil an Al_2O_3 in der Gesamtchemie auf ca. 5 wt% erhöhen. Die Behauptung, dass der Quarzsand viel Al_2O_3 in das System einschleust, kann diesen Entschlüssen nach nicht bestätigt werden.

6 Conclusio

Anhand einer Kombination aus optischer Mikroskopie, XRD-, XRF-, REM- und EMS-Analyse wurden folgende Kenntnisse gewonnen:

- Das Gefüge und die Kompaktheit der Proben sind abhängig von der Position in der Kesselanlage.
- Die wichtigsten Phasen in den Verbackungen sind Quarz, Kalifeldspat, Leucit, Wollastonit und $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ sowie eine glasige, mikrokristalline Phase, die aus der Schmelze hervorgegangen ist. Akzessorisch auftretende, aber für Erkenntnisse wichtige Minerale sind Cristobalit und Almandin.
- Der LOI beträgt unter 1%, somit gibt es kaum organische Rückstände im Probenmaterial.
- Die Betriebstemperaturen von Wirbelschichtfeuerungen liegen laut Literaturdaten bei 800 – 850°C. Das partielle Aufschmelzen der Proben während der LOI-Bestimmung bei 950°C und die Tatsache, dass Kalifeldspat keine Aufschmelzung erfährt, bestätigen zumindest ungefähr die Daten aus der Literatur (Horio, 2013; Nowak und Mirek, 2013).
- Die glasige, mikrokristalline Phase besteht zu knapp 80 wt% aus SiO_2 , 8 wt% aus K_2O , sowie jeweils ca. 3 wt% aus MgO und CaO.

Aus der ursprünglichen Schmelze kristallisiert $K_2Ca_4Si_8O_{21}$, eine trikline Struktur, welche wenige μm große, tafelige Kristalle ausbildet und im Jahr 2009 das erste Mal durch Arroyabe et al synthetisiert wurde. Der Anteil an $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ in den Proben beträgt ca. 32 wt%.

Eine mögliche Begleiterscheinung dieser Bildung ist Cristobalit und später Wollastonit, der sich in diesen Proben vor allem in den äußeren Schichten von Säumen nadelförmig in die leere Matrix wachsend, bildet. Da diese Nadeln noch ausgeprägt zu sehen sind, ist davon auszugehen, dass Wollastonit im Laufe des Abkühlungsprozesses im starren Zustand der Schmelze entsteht.

- Es gibt starke Anzeichen dafür, dass sich Cristobalit in dendritischer Form in der Schmelze entsteht. Der Grund für die Bildung von Cristobalit dürfte eine SiO_2 - Übersättigung der Schmelze in Folge der Kristallisation von $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ sein. Obwohl eine SiO_2 -Übersättigung der Schmelze vorliegt, bleibt es ungeklärt, wie die Bildung von Cristobalit bei Temperaturen von 850°C möglich ist.
- Unklar ist auch, wie es zur hohen Konzentration von SO_3 , vor allem im oberen Bereich des Zyklons, kommt (bis zu 12 wt%). Eine Vermutung ist, dass das SO_3 während der

Verwirbelungen in der Atmosphäre des Kessels an den angeschmolzenen Proben haften bleibt.

- An fast allen detritären Mineralkörnern entstehen Säume. Dabei gibt es eine Unterscheidung von zwei Säumen.

Bei den meisten Mineralkörnern und auch an Aschepartikel kommt es zur Ummantelung der Phasen. Dabei besitzt der Saum die Chemie der glasigen, mikrokristallinen Phase.

An Almandinkörnern bilden sich Säume, die in Folge einer Reaktion entstehen. Dabei besitzt der Reaktionssaum eine Chemie, die zwischen dem Granat und der Schmelze liegt. Auffallend ist die Anreicherung des Saums an K_2O von ca. 17 wt%.

- Wie schon von Nuutinen et al (2004) und Brus et al (2005) beobachtet, bilden sich in Folge des Aufschmelzens der Holzreste durch Coating von kaliumhaltigen Phasen Säume an Mineralkörnern. Dies führt durch Agglomeration zu verbacktem Material und somit ein Hauptgrund für die Schlackenbildung ist.
- Anhand chemischer Korrelationen zwischen $SiO_2 + Al_2O_3$ und $K_2O + Na_2O + CaO$ wird erklärt, dass die Schmelze chemisch eindeutig eine Mischkomponente aus den Holzresten und Quarz ist und $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ als Produkt der Schmelze hervorgeht.
- Mit einer Gegenüberstellung von XRD- und XRF-Daten wird anhand einer Komponententransformation gezeigt, dass die Holzreste die Hauptquelle für Alkalien und Kalzium sind und einen großen Beitrag zur chemischen Vielfalt der Schlacken leisten.

7 Literaturverzeichnis

- Allmann R. Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung. 2nd ed. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg; 2003.
- Arroyabe E, Kaindl R, Többens DM, Kahlenberg V. Synthesis, crystal structure, and vibrational spectroscopy of K(2)Ca(4)Si(8)O(21)--an unusual single-layer silicate containing Q(2) and Q(3) units. *Inorg Chem.* 2009;48(24):11929–34. doi:10.1021/ic901762u.
- Beckhoff B. Handbook of practical x-ray fluorescence analysis. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag GmbH; 2006.
- Brus E, Öhman M, Nordin A. Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels. *Energy Fuels.* 2005;19(3):825–32. doi:10.1021/ef0400868.
- Department für Lithosphärenforschung, Universität Wien. Labors. 2019. <https://lithosphere.univie.ac.at/forschung/labors/>. Accessed 18 Jun 2019.
- Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 4th ed. New York, NY: Springer New York; 2018.
- Horio M. Overview of fluidization science and fluidized bed technologies. In: Scala F, ed. Fluidized-bed Technologies for Near-zero Emission Combustion and Gasification. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd; 2013. p. 3–41. doi:10.1533/9780857098801.1.3.
- Hotta A, Yue G, Zhang H, Zhao C, Luo Z, editors. Foster Wheeler's Solutions for Large Scale CFB Boiler Technology: Features and Operational Performance of Łagisza 460 MWe CFB Boiler: Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion. Springer Berlin Heidelberg; 2010.
- Institut für Mineralogie & Kristallographie, Universität Wien. 2019. <https://www.univie.ac.at/Mineralogie/forschung.htm#Equipment>. Accessed 18 Jun 2019.
- King B-S, Davinson V. Sample preparation method for major-element analyses of carbonate rocks by X-ray spectrometry. *X-Ray Spectroscopy.* 1988(17):85–7.
- Koensler W. Sand und Kies: Mineralogie, Vorkommen, Eigenschaften, Einsatzmöglichkeiten; 54 Tabellen. Stuttgart: Enke; 1989.
- Köse K. Energie aus der Wirbelschicht: Flexiblere Energieumwandlung durch den Einsatz von Wirbelschichtfeuerungen. *Der Wirtschaftsingenieur.* 1986(18):40–3.
- Lambertz G, Welling J. Die chemische Zusammensetzung von naturbelassenem Holz. 2010. <https://www.winkelheide.de/upload/8048936-VTI-Expertise-April2010-chemische-zusammensetzung-von-naturbelassendem-holz.pdf>.

- Markl G. Minerale und Gesteine: Mineralogie - Petrologie - Geochemie. 3rd ed. Berlin: Springer Spektrum; 2015.
- Möller G. Geotechnik: Bodenmechanik. 2nd ed. Berlin: Ernst & Sohn; 2013.
- Nowak W, Mirek P. Circulating fluidized bed combustion (CFBC). In: Scala F, ed. Fluidized-bed Technologies for Near-zero Emission Combustion and Gasification. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd; 2013. p. 701–764. doi:10.1533/9780857098801.3.701.
- Nuutinen LH, Tiainen MS, Virtanen ME, Enestam SH, Laitinen RS. Coating Layers on Bed Particles during Biomass Fuel Combustion in Fluidized-Bed Boilers. Energy Fuels. 2004;18(1):127–39. doi:10.1021/ef0300850.
- Öhman M, Nordin A, Skrifvars B-J, Backman R, Hupa. Energy Fuels. 2000:169–78.
- Okrusch M, Matthes S. Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 9th ed. Berlin: Springer Spektrum; 2014.
- Pesek A. Untersuchung von Bildungsmechanismen von Agglomeratenkörper im Bettmaterial eines Biomasse-Wirbelschichtkessels; 2015.
- Reed SJB. Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology. Cambridge: Cambridge University Press; 2005.
- Reimer L, Pfefferkorn G. Raster-Elektronenmikroskopie. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1977.
- Spieß L, Teichert G, Schwarzer R, Behnken H, Genzel C. Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. 2nd ed. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden; 2009.
- The International Centre for Diffraction Data - ICDD. <http://www.icdd.com/>.
- Visser HJM, van Lith S, Kiel JHA. In Proceedings: 12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection,. 2002(1):585–8.
- Website MicroscopyU. Polarized Light Microscopy. 2019. <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-light-microscopy>. Accessed 18 Jun 2019.
- Wheeler BD. Analysis of Limestones and Dolomites by X-ray fluorescence. The Rigaku Journal. 1999(16):16–25.
- Zapreva S. Wirtschaftlichkeit und Nachhaltigkeit des größten Wald-Biomassekraftwerks Europas. 2009. https://nachhaltigwirtschaften.at/resources/edz_pdf/20091112_10_biomasse_kraftwerk_s_immering_susanna_zapreva.pdf?m=1469661095.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anlagenaufbau einer zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung (Bildquelle bezogen aus Zapreva (2009))	8
Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Polarisationsmikroskops. (Bildquelle aus der Website MicroscopyU, 2019).....	12
Abbildung 3: Bruker D8-Advance Pulver Röntgendiffraktometer mit theta-theta Geometrie. (Bildquelle: (Institut für Mineralogie & Kristallographie, Universität Wien, 2019)	14
Abbildung 4: Rasterelektronenmikroskop FEI Inspect S-50 (Bildquelle: Department für Lithosphärenforschung, Universität Wien, 2019).....	15
Abbildung 5: Labor der Elektronenstrahlmikrosonde CAMECA SX Five (Bildquelle: Department für Lithosphärenforschung, Universität Wien, 2019).....	16
Abbildung 6: Handstück zu den Proben 1.1 und 1.2. Die Maße betragen ca. 20 cm x 8 cm x 5 cm. Abbildung (a) stellt die in den Kessel gerichtete Seite der Probe dar. Abbildung (b) zeigt den Querschnitt mit seinen Schichtungen.	18
Abbildung 7: Dünnschliff 1.1. im Überblick.....	19
Abbildung 8: Dünnschliff 1.2 im Überblick.....	20
Abbildung 9: Handstück zu den Proben 2.1 und 2.2. Die Maße betragen ca. 20 cm x 20 cm x 4 cm. Abbildung (a) zeigt den Querschnitt der Probe, Abbildung (b) stellt die in den Kesselraum gerichtete Seite der Probe dar.	21
Abbildung 10: Dünnschliff 2.1 im Überblick.....	22
Abbildung 11: Dünnschliff 2.2 im Überblick.....	23
Abbildung 12: Handstück, zu den Proben 3.1, 3.2. Die Maße betragen ca. 15 cm x 15 cm x 5 cm. Abbildung (a) zeigt die in den Kesselraum gerichtete Seite. In der Abbildung (b) betrachtet man die Kontaktfläche mit der Kesselwand.	24
Abbildung 13: Dünnschliff 3.1 im Überblick.....	25
Abbildung 14: Dünnschliff 3.2 im Überblick.....	26
Abbildung 15: Dünnschliff 4.1 im Überblick.....	27
Abbildung 16: Dünnschliff 4.2 im Überblick.....	28
Abbildung 17: Handstück zu der Probe 5, das direkt aus der Brennkammer der Kesselanlage stammt. Die Maße für jedes Bruchstück betragen jeweils ca. 12 cm x 12 cm x 10 cm.	29
Abbildung 18: Dünnschliff 5.1 im Überblick.....	30
Abbildung 19: Dünnschliff 5.2 im Überblick.....	31
Abbildung 20: Handstück der Probe 6. Dabei handelt es sich um eine Probe aus der Brennkammer des Kessels. (a) Ansicht von oben (b) Spuren der Oberflächenschichte an der Seitenfläche (c) Seitenansicht, in welcher die unterschiedlichen Lagen des Handstücks zu sehen sind.	32
Abbildung 21: Dünnschliff 6.1 im Überblick.....	33
Abbildung 22: Dünnschliff 6.2 im Überblick.....	34
Abbildung 23: Dünnschliff 6.3 im Überblick.....	35
Abbildung 24: Korrelation zwischen den Summen aus $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ und $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$. Die einzelnen Proben werden als Punkte im Diagramm gezeigt. Die durchgezogene Regressionslinie zeigt die Korrelation zwischen den beiden Elementsummen.	38

Abbildung 25: grafische Darstellung der Elementchemie der XRF-Analyse. Alle Angaben in wt% Oxide.	39
Abbildung 26: überlagerte PRXD-Diagramm der 10 Proben. Anhand der Überlagerung ist ersichtlich, dass die Proben eine analoge Mineralogie besitzen.	41
Abbildung 27: PXRD-Spektrum der Probe 6.1. Dieses Spektrum wird als Referenz der Phasenanalyse verwendet. In der Abbildung ist das Spektrum inklusive Zugabe von 25 % Korund dargestellt. Über den Korund lässt sich der amorphe Anteil der Probe bestimmen.	42
Abbildung 28: SE-Bild eines Ausschnitts aus der Probe 2.1. Die Übersicht zeigt freiliegende, nicht-orientierte detritäre Mineralkörner und praktisch keine glasige oder mikrokristalline Matrix.	44
Abbildung 29: BSE-Bild der Probe 4.2. Zu sehen sind detritäre Mineralkörner, die von einem Saum ummantelt sind.	45
Abbildung 30: BSE-Bild der Probe 6.3. Die Probe besteht zum Großteil aus der glasigen Matrix. Detritäre Mineralkörner sind in der Matrix eingebettet und werden kleiner.	46
Abbildung 31: BSE-Bild der Probe 3.1, aufgenommen an der EMS. Die Abbildung zeigt eine Übersicht mit Quarzkörnern (Qtz), Kalifeldspäten (K-Fsp), Almandin (Alm) und Leucit (Lct). Säume an den detritären Mineralkörnern sind erkennbar und die glasige Matrix enthält neugebildete Mineralphasen.	47
Abbildung 32: BSE-Bild der Probe 4.2, aufgenommen am REM.	48
Abbildung 33: BSE-Bilder von Granatkörnern in den Proben 3.1 (a, b und c) und 6.3 (d), aufgenommen an der EMS.	49
Abbildung 34: Elementverteilung im Almandin und im Reaktionssaum des Mineralkorns aus der Abbildung 33d. In der linken Bildhälfte ist das Almandin-Korn umgeben von einem dicken Saum. Rechts befindet sich die SiO ₂ - und K ₂ O-reiche glasige Matrix. Es werden die Elementverteilungen von Silizium, Kalium, Magnesium, Aluminium und Eisen gezeigt.	50
Abbildung 35: BSE-Bild der Probe 6.3. mit zahlreichen bohnenförmigen, porösen Holzschepartikel. Bild aufgenommen an der EMS.	52
Abbildung 36: Korrelation zwischen SiO ₂ + Al ₂ O ₃ und Na ₂ O + MgO + K ₂ O + CaO in der Probe 3.1 und 6.3.	56
Abbildung 37: REM-Bild der Probe 6.3, aufgenommen mit der EMS. Zu sehen sind teilweise aufgeschmolzene Quarzkörner, Kalifeldspäte und die tafelige Phase K ₂ Ca ₄ Si ₈ O ₂₁ in SiO ₂ -reicher Matrix.	57
Abbildung 38: BSE-Bild der Probe 6.3, aufgenommen mit der EMS. Zu sehen sind mehrere Minerale, mit Fokus auf Wollastonit, ersichtlich an den wegstehenden Nadeln von Säumen.	60
Abbildung 39: BSE-Bild der Probe 6.3, aufgenommen mit der EMS. Die dunklen SiO ₂ Bereiche des Bildes zeigen charakteristische dendritische Wachstumsformen, sowie schuppenartige Ausbildungen, die auf Cristobalit hindeuten.	61
Abbildung 40: Elementverteilungsbilder eines Bereichs aus der Probe 6.3, der vermutlich Cristobalit enthält. Die Bilder wurden mit der EMS aufgenommen. (1) Quarz, (2) Cristobalit, (3) Schmelze, (4) Kalifeldspat, (5) K ₂ Ca ₄ Si ₈ O ₂₁	62
Abbildung 41: BSE-Bild der Probe 4.1, aufgenommen am REM. Das Bild zeigt die Saumbildung durch Ummantelung an detritären Mineralkörnern und an Aschepartikeln.	64
Abbildung 42: Korrelation zwischen den Komponenten SiO ₂ + Al ₂ O ₃ und den Komponenten Na ₂ O + K ₂ O + CaO in den Schmelzen der Proben 3.1 und 6.3.	69
Abbildung 43: Korrelation zwischen der Komponente Al ₂ O ₃ und den Komponenten Na ₂ O + K ₂ O + CaO in den Schmelzen der Proben 3.1 und 6.3.	69

Abbildung 44: Korrelation zwischen der Komponente Al_2O_3 und dem Komponentenverhältnis $\text{CaO} / (\text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ in den glasigen Phasen der Proben 3.1 und 6.3.	70
Abbildung 45: Korrelation der Komponenten $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ mit den Komponenten $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ in Bezug auf die Gesamtchemie.	72
Abbildung 46: Korrelation von Al_2O_3 und den Komponenten $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ in Bezug auf die Gesamtchemie.	75
Abbildung 47: BSE-Bild der Probe 5.1, aufgenommen mit REM. Die Abbildung zeigt die glasige Matrix mit einem Monazit und zwei Zirkon-Körnern.	87
Abbildung 48: Zusammensetzungsvektoren der wichtigsten Phasen aus der XRD-Analyse	91

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: durchschnittliche Anteile an Spurenelementen im trockenen Holz (Lambertz and Welling, 2010)	9
Tabelle 2: Durchschnittliche Komponentengehalte in den Aschefractionen der Biomassefeuerungen. Alle Angaben in wt%; STABW = Standardabweichung (Oberberger, 1997).	9
Tabelle 3: Technische Daten der Kesselanlage. Daten entnommen von der Website des Betreibers. srm = Schüttraummeter, t = Tonne, MW = Megawatt, GWh = Gigawattstunde	10
Tabelle 4: Aufzählung der Proben und der an ihnen angewendeten Methoden.	17
Tabelle 5: XRF-Ergebnisse der 10 Proben. Alle Angaben sind in wt% angegeben. LOI beschreibt den Glühverlust des getrockneten Probenmaterials nach Erhitzung auf 950°C . Anbei befinden sich auch Analysen zum Durchschnittswert und zur Standardabweichung für die Proben aus dem Zyklon (1-4), die Proben aus der Brennkammer (5-6), sowie für die gesammelten Proben.	37
Tabelle 6: Auswertung der PRXD-Phasenanalyse an der Probe 6.1. Der amorphe Anteil beschreibt den Anteil der Probe, der unbekannt ist, beziehungsweise nicht kristallin vorliegt. Alle Angaben in wt%.	43
Tabelle 7: repräsentative REM-Analysen der Holzasche. Angaben in wt%.	52
Tabelle 8: durchschnittliche Elementverteilung der Holzasche aus Tabelle 7 im Vergleich mit den postulierten Werten von Oberberger (1997).	53
Tabelle 9: repräsentative EMS und REM Analysen von eingebetteten Phasen in der glasigen Matrix. Oxidkomponenten werden in wt% Oxide, Elementangaben der Strukturformel werden in Atome pro Formeleinheit angegeben.	54
Tabelle 10: repräsentative Messungen sowie durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Schmelze in den Proben 3.1 und 6.3. Messungen wurden mit der EMS durchgeführt. MP steht für Messpunkt.	55
Tabelle 11: repräsentative Messungen sowie durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Phase $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ in den Proben 3.1 und 6.3. Messungen wurden mit der EMS durchgeführt. MP steht für Messpunkt.	58
Tabelle 12: Dargestellt werden repräsentative Messungen von Wollastonit inklusive der berechneten Summenformel von CaSiO_3 . Gemessen wurde mit REM und EMS. Oxidkomponenten werden in wt% Oxide, Elemente der Strukturformel werden in Atome pro Formeleinheit angegeben.	59

Tabelle 13: Mineraltabelle mit allen, nachgewiesenen Phasen. Proben 1-4 stammen aus dem Zyklon, Proben 5-6 stammen aus der Brennkammer.....	65
Tabelle 14: Berechnung der Ausgangsschmelze in der Probe 6.3. Dabei wird der XRD-Anteil einzelner Phasen und die Durchschnittschemie der Phasen verwendet, um die Chemie der Ausgangsschmelze zu bestimmen.....	70
Tabelle 15: Ergebnisse der Komponententransformation. Direkter Vergleich zwischen der Gesamtchemie (B) und den Phasen mit dem größten Volums-Anteil in der XRD-Analyse (M). Unter Verhältnis B/M ist der prozentuale Anteil der Elemente der XRD-Analyse in den Elementen der Gesamtchemie zu verstehen.....	74
Tabelle 16: Auswertung der XRF-Analyse. Angaben in wt%.....	86
Tabelle 17: Elementchemie des Granats aus der Abbildung 33a, gemessen mit EMS.....	87
Tabelle 18: Elementchemie des Granats der Abbildung 33b, gemessen mit EMS.	88
Tabelle 19: Elementchemie des Granats der Abbildung 33c, gemessen mit EMS.....	88
Tabelle 20: Elementchemie des Granats der Abbildung 33d, gemessen mit EMS.	88
Tabelle 21: chemische Zusammensetzung der glasigen, mikrokristallinen Phase in der Probe 3.1, gemessen mit EMS.....	89
Tabelle 22: chemische Zusammensetzung der glasigen, mikrokristallinen Phase in der Probe 6.3, gemessen mit EMS.....	89
Tabelle 23: Zusammensetzung der Mineralphase $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ in der Probe 3.1, gemessen mit EMS.	90
Tabelle 24: Zusammensetzung der Mineralphase $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ in der Probe 6.3, gemessen mit EMS.	90
Tabelle 25: Normierung der XRF-Werte auf die jeweiligen Elemente.....	91
Tabelle 26: Berechnung der Multiplikationsfaktoren für die Transformationsmatrix der XRD-Minerale	91
Tabelle 27: Berechnung der Summe von Elementen in der XRD-Analyse.....	92
Tabelle 28: Normierung von XRF- und XRD-Elementwerten und Vergleich der beiden Ergebnisse in [%].....	92

Anhang

Abstract

Die mineralchemische Untersuchung von Schlackenproben einer Wirbelschichtfeuerung, deren Materialquelle aus reinem Quarzsand und Holzresten mit Verunreinigungen besteht, ist das zentrale Thema dieser Arbeit.

In der Wirbelschichtfeuerung wird Quarzsand als Wärmeübertragsmedium verwendet und neigt aus unbekanntem Gründen zur Aggregation. Die dabei entstehende Verbackung stellt ein Problem für den Betrieb der Kesselanlage dar. Um dies vorzubeugen, sollen die Gründe für die Verschlackung erforscht werden. Die dabei formulierten Forschungsfragen beschäftigen sich mit der Bestimmung der mineralchemischen Zusammensetzung, sowie der Klärung der Herkunft und der Entstehung der Schlacken.

Es wurden aus drei verschiedenen Bereichen des Kessels Handstücke der Schlackenproben entnommen und daraus 13 optische Dünnschliffe erstellt. Für den empirischen Teil dieser Arbeit wurden folgende Methoden verwendet. Die optische Mikroskopie dient zur Beobachtung der Proben. Röntgenfluoreszenz (XRF) und Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) werden für quantitative, chemische Analysen angewendet. Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie Elektronenstrahlmikroanalyse (EMS) ermöglichen gezielte Beobachtungen im μm -Bereich sowie qualitative und chemische Analysen.

Die Ergebnisse zeigen, dass es unter den vorhandenen Bedingungen von ca. 850°C zur Bildung von neuen Mineralphasen wie Wollastonit, Cristobalit, $\text{K}_2\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{21}$ und einer SiO_2 -reichen Schmelze kommt. Die Holzreste und ihre Verunreinigungen sind verantwortlich für die Zufuhr von großen Mengen an K_2O , Na_2O , MgO und CaO sowie von geringen Mengen an FeO und MnO . Die K_2O -angereicherte Schmelze bleibt an Mineralen haften beziehungsweise reagiert mit Mineralkörnern, wodurch es zu einem kaliumreichen Saum kommt. Aufgrund von ständiger Aufschmelzung und Agglomeration weiterer Minerale, kommt es im Zuge der Saumbildung zur Bildung von schlackenartigem Material.

Abstract (Englisch)

The mineral chemical investigation of slags from a fluidized bed combustion, where the material mainly consists of quartz sand, wood residues and their fouling, is the central topic of this thesis. In this fluidized bed combustion quartz sand is used as a heat transfer medium and tends to agglomerate for unknown reasons. The formation of slags is a problem for the operation of the bed combustion system. The research question is to find out the chemical

composition of the minerals, to clarify the origin of the chemical composition of the material itself and to explain the unknown reasons for the formation of the slags.

13 optical thin sections were made from hand pieces taken from three different areas of the combustion chamber. Methods such as optical microscopy for monitoring, X-ray fluorescence (XRF) and powder X-ray diffraction (XRD) for quantitative chemical analysis, as well as electron probe micro analysis (EPMA) and scanning electron microscopy (SEM) for qualitative chemical analysis were used for the empirical part of the master's thesis. The results show that new mineral phases grow at the existing conditions (850°C), such as Wollastonite, Cristobalite, $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ and a quartz-rich melt. The wood residues and their fouling are responsible for the supply of big amounts of K_2O , Na_2O , MgO and CaO , as well as small amounts of FeO and MnO . It is primarily K_2O -enriched-melt that coats most minerals or reacts chemically with grains of garnet-minerals. Due to permanent fusion and agglomeration of further materials, slags originate because of this coating.

Anhang chemischer Analysen

XRF Analyse

Tabelle 16: Auswertung der XRF-Analyse. Angaben in wt%.

Element	1.1	1.2	2.2	3.1	4.1	4.2	5.1	5.2	6.1	6.
SiO ₂	58	56	60	42	48	50	54	55	51	50
TiO ₂	0,61	0,45	0,51	0,56	0,42	0,48	0,63	0,63	0,83	0,8
Al ₂ O ₃	5,5	5,4	5,8	4,6	4,3	4,5	5	5,1	4,9	4,5
Fe ₂ O ₃	1,7	1,5	1,5	1,8	1,5	1,7	1,7	1,7	1,9	1,9
MnO	0,56	0,49	0,51	0,64	0,56	0,53	0,47	0,51	0,54	0,56
MgO	2,2	1,9	2,3	2,3	2	1,9	1,6	1,6	1,8	1,9
CaO	13	10	13	11	13	12	9,6	10	11	11
Na ₂ O	1,2	1,3	1,1	4,6	2	2,5	2,5	1,5	2,3	1,9
K ₂ O	13	16	11	17	17	17	17	19	19	19
P ₂ O ₅	1,5	1,2	1,7	1,5	1,3	1,2	0,9	0,95	1	1,1
H ₂ O	0,21	0,24	0,63	0,84	0,36	0,23	0,15	0,31	0,96	0,71
SO ₃	1,7	4,9	0,91	12	8,6	8,3	5,7	3,5	4,2	5,7
Cl	0,013	0,011	0,012	0,015	0,01	0,0078	0,011	0,013	0,019	0,014
total	99,193	99,391	98,972	98,855	99,05	100,35	99,261	99,813	99,449	99,084

REM und SEM

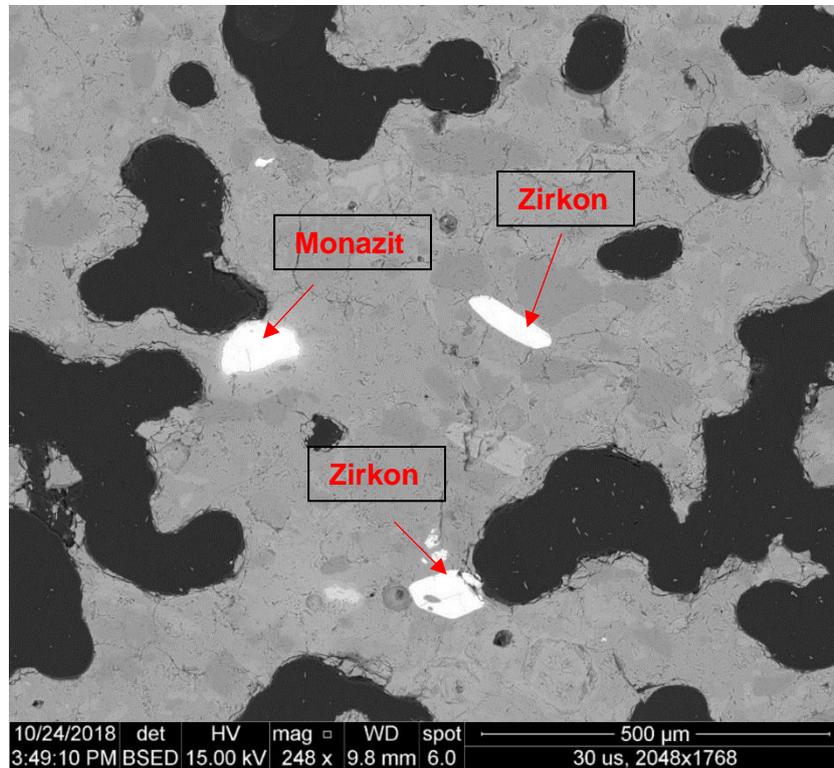


Abbildung 47: BSE-Bild der Probe 5.1, aufgenommen mit REM. Die Abbildung zeigt die glasige Matrix mit einem Monazit und zwei Zirkon-Körnern.

Granat

Tabelle 17: Elementchemie des Granats aus der Abbildung 33a, gemessen mit EMS.

Probe Gt_33a		Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total [wt%]
1	innen	0,02	36,66	2,05	21,24	0,08	2,48	36,51	0,90	0,00	99,95
2	innen	0,01	36,70	2,03	21,15	0,07	2,47	36,56	0,89	0,00	99,87
3	innen	0,00	36,58	2,15	21,31	0,11	2,60	36,20	0,95	0,01	99,92
4	Zon. unten	1,05	25,29	0,55	13,93	7,43	0,84	43,77	0,16	-0,01	93,00
5	Zon. unten	0,52	28,29	0,44	17,16	12,28	1,03	36,54	0,11	0,01	96,37

Tabelle 18: Elementchemie des Granats der Abbildung 33b, gemessen mit EMS.

Probe Gt_33b	Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total [wt%]
innen	0,02	37,64	4,65	21,42	0,16	0,29	33,23	2,55	0,04	99,99
innen	0,03	38,77	7,71	22,03	0,15	0,40	28,70	2,63	0,05	100,48

Tabelle 19: Elementchemie des Granats der Abbildung 33c, gemessen mit EMS.

Probe Gt_33c		Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total [wt%]
1	innen	0,00	37,13	1,15	21,23	0,10	3,14	29,39	7,54	0,16	99,84
2	innen	0,00	37,09	1,11	21,21	0,12	3,03	29,63	7,74	0,14	100,10
3	Zon. unten	0,41	31,17	0,66	19,06	15,97	2,32	26,99	0,14	0,11	96,85
4	Zon. unten	0,28	31,86	0,93	19,31	15,43	3,03	25,47	0,18	0,16	96,68
5	Zon. oben	0,43	30,42	0,86	19,40	15,47	2,61	27,74	0,21	0,15	97,30
6	Zon. oben	0,26	30,24	0,69	17,64	14,10	2,45	30,53	0,21	0,10	96,21
7	Zon. oben	0,58	31,28	0,75	19,00	15,63	2,41	27,50	0,21	0,12	97,46
8	Zon. oben	0,26	31,16	0,74	18,72	14,58	2,45	28,38	0,23	0,10	96,63

Tabelle 20: Elementchemie des Granats der Abbildung 33d, gemessen mit EMS.

Probe Gt_33d		Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total [wt%]
1	Innen links	0,18	39,28	7,85	22,17	1,39	0,33	26,34	1,14	0,01	98,69
2	Innen mitte	0,00	39,17	9,73	22,50	0,01	0,40	27,19	1,35	0,02	100,38
3	Innen rechts	0,02	39,26	9,68	22,86	0,31	0,45	26,55	1,34	0,04	100,52
4	Innen Rand rechts	0,02	39,29	10,94	22,85	0,11	0,45	25,59	1,25	0,04	100,53
5	Innen Rand oben	0,03	40,93	16,01	23,45	0,50	0,61	18,08	1,15	0,04	100,80
6	Innen Rand oben 2	0,01	39,96	14,11	23,04	0,05	0,51	21,94	1,19	0,03	100,86
7	Saum rechts 1	0,11	35,81	8,76	21,35	17,25	0,16	15,43	0,07	0,01	98,95
8	Saum rechts 2	0,12	36,37	8,45	21,75	17,00	0,18	15,23	0,02	0,02	99,16
9	Saum rechts 3	0,12	35,48	8,44	21,45	17,23	0,19	15,89	0,04	0,02	98,85
10	Saum oben 1	0,15	35,61	6,99	20,34	17,11	0,26	15,52	0,07	0,03	96,07
11	Saum oben 2	0,13	33,92	7,93	19,94	17,95	0,23	18,68	0,04	0,03	98,85
12	Saum links	0,16	35,79	6,59	20,70	17,26	0,12	17,17	0,04	0,02	97,86

Glasige, mikrokristalline Phase

Tabelle 21: chemische Zusammensetzung der glasigen, mikrokristallinen Phase in der Probe 3.1, gemessen mit EMS.

Messpunkt	Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total [wt%]
61	1,53	77,11	3,42	1,84	8,83	1,5	0,90	3,03	0,28	98,44
67	1,31	77,15	3,5	2,71	8,66	0,98	1,59	2,38	0,11	98,46
71	1,64	76,41	4,30	0,57	9,30	1,11	1,53	3,04	0,07	97,96
86	1,29	76,91	2,74	4,68	8,64	0,81	1,09	2,15	0,13	98,48
87	1,55	77,46	4,03	1,17	8,84	0,99	0,97	2,85	0,16	98,05
92	1,46	77,16	3,66	1,74	8,77	0,83	1,46	2,83	0,36	98,24

Tabelle 22: chemische Zusammensetzung der glasigen, mikrokristallinen Phase in der Probe 6.3, gemessen mit EMS.

Messpunkt	Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total [wt%]
4	0,65	80,44	3,10	2,27	7,93	0,96	0,88	2,62	0,33	99,18
6	0,49	84,21	4,48	0,35	4,20	1,02	0,52	2,60	0,07	97,93
7	0,70	79,87	4,58	0,43	8,46	0,86	1,13	2,62	0,13	98,76
8	0,67	80,67	2,89	1,08	8,22	0,85	0,46	3,92	0,09	98,82
9	0,72	81,94	3,07	0,53	7,74	0,66	0,46	3,29	0,11	98,51
10	0,67	80,75	4,18	0,60	8,00	0,89	0,54	2,45	0,07	98,16
19	0,84	77,21	3,91	0,58	9,19	1,30	2,35	3,30	0,10	98,78
20	0,83	79,56	3,33	0,33	9,54	0,81	0,60	3,14	0,07	98,19
40	0,75	78,78	3,70	0,82	9,06	0,82	1,26	3,38	0,11	98,71
41	0,72	79,01	3,63	0,84	8,73	0,83	1,50	3,09	0,08	98,43
42	0,78	80,34	3,01	0,91	8,62	0,89	0,66	3,33	0,10	98,62
43	0,70	76,33	2,75	1,80	8,09	0,89	2,15	3,12	2,43	98,25
46	0,92	77,84	3,63	0,78	8,54	1,20	1,08	3,46	0,07	97,51
59	0,52	77,99	2,92	2,14	8,01	0,41	4,55	1,88	0,04	98,50
60	0,61	78,09	3,16	1,44	8,25	0,68	3,14	2,77	0,20	98,35



Tabelle 23: Zusammensetzung der Mineralphase $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ in der Probe 3.1, gemessen mit EMS.

Messpunkt	Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total [wt%]
64	0,67	60,80	0,19	0,04	10,84	0,18	0,12	26,67	0,00	99,46
65	0,62	60,08	0,18	0,06	10,75	0,17	0,04	27,86	0,00	99,77
66.	0,68	59,92	0,14	0,04	10,85	0,23	0,08	27,73	0,01	99,67
88.	0,63	59,99	0,20	0,00	10,83	0,27	0,06	27,51	0,00	99,46
91.	0,67	59,13	0,30	0,04	10,56	0,25	0,09	27,91	0,00	98,95

Tabelle 24: Zusammensetzung der Mineralphase $K_2Ca_4Si_8O_{21}$ in der Probe 6.3, gemessen mit EMS.

Messpunkt	Na ₂ O [wt%]	SiO ₂ [wt%]	MgO [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	K ₂ O [wt%]	MnO [wt%]	FeO [wt%]	CaO [wt%]	TiO ₂ [wt%]	Total [wt%]
5	0,24	61,65	0,25	0,03	10,89	0,21	0,02	26,75	0,03	100,10
11	0,27	60,33	0,10	0,04	11,10	0,11	0,04	27,45	0,00	99,38
12	0,33	60,35	0,08	0,03	11,34	0,14	0,03	27,35	0,00	99,63
13	0,29	60,71	0,10	0,01	11,33	0,12	0,02	27,40	0,01	100,01
18	0,27	60,65	0,13	0,07	11,16	0,11	0,10	27,58	0,01	100,09
31	0,24	59,97	0,27	0,10	11,14	0,27	0,11	27,60	0,05	99,75
32	0,25	61,04	0,20	0,02	11,36	0,22	0,10	27,40	0,03	100,60
33	0,27	60,64	0,15	0,01	11,29	0,30	0,19	27,19	0,10	100,12
34	0,27	60,49	0,07	0,02	11,36	0,10	0,06	27,75	0,00	100,10
35	0,28	59,98	0,14	0,02	10,17	0,12	0,08	29,65	0,02	100,47
36	0,24	60,53	0,09	0,01	11,33	0,10	0,05	27,68	0,01	100,06
37	0,26	60,50	0,16	0,00	11,31	0,20	0,06	27,59	0,01	100,12
38	0,24	60,21	0,20	0,04	11,01	0,21	0,09	27,23	0,00	99,22
39	0,21	60,81	0,36	0,15	11,56	0,24	0,08	26,79	0,00	100,18

Komponententransformation

Tabelle 25: Normierung der XRF-Werte auf die jeweiligen Elemente

Element	XRF [wt% Oxid]	$w_{EI} =$ M_{EI} / M_{Oxid}	XRF* w_{EI}	Normierung der Summe XRF
Si	52,4	0,47	24,49	45,81
Al	5	0,53	2,65	4,95
Ca	11,4	0,71	8,15	15,24
K	16,5	0,83	13,69	25,61
Na	2,1	0,74	1,56	2,91
Mg	2	0,60	1,21	2,26
Fe	1,7	0,78	1,32	2,47
Mn	0,5	0,80	0,40	0,75
Summe	91,6		53,46	100

$$m_i^E = \begin{pmatrix} m_{SiO_2}^E \\ m_{Al_2O_3}^E \\ m_{CaO}^E \\ m_{K_2O}^E \\ m_{Na_2O}^E \\ m_{MgO}^E \\ m_{FeO}^E \\ m_{MnO}^E \end{pmatrix}, \text{Quarz} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, K_2Ca_4Si_8O_{21} \begin{pmatrix} 8 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, Kfs.p. \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \text{Schmelze} \begin{pmatrix} 13 \\ 0,5 \\ 1,5 \\ 2 \\ 0,5 \\ 1 \\ 0,25 \\ 0,25 \end{pmatrix}, \text{Leucit} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Abbildung 48: Zusammensetzungsvektoren der wichtigsten Phasen aus der XRD-Analyse

Tabelle 26: Berechnung der Multiplikationsfaktoren für die Transformationsmatrix der XRD-Minerale

	XRD [wt%]	Anzahl O- Ionen	$v = \text{XRD} /$ $N(\text{O-Ionen})$
Quarz	12,40	2	6,20
K₂Ca₄Si₈O₂₁	32,79	21	1,56
Kalifeldspat	11,25	8	1,41
Schmelze	26,21	30	0,87
Leucit	8,25	6	1,38

Tabelle 27: Berechnung der Summe von Elementen in der XRD-Analyse.

Element	Quarz * v	K ₂ Ca ₄ Si ₈ O ₂₁ * v	Kalifeldspat *v	Schmelze *v	Leucit *v	Summe Elemente XRD
Si	6,20	12,49	4,22	11,36	2,75	37,02
Al	0,00	0,00	1,41	0,44	1,38	3,22
Ca	0,00	6,25	0,00	1,31	0,00	7,56
K	0,00	3,12	1,41	1,75	1,38	7,65
Na	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,44
Mg	0,00	0,00	0,00	0,87	0,00	0,87
Fe	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,22
Mn	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,22

Tabelle 28: Normierung von XRF- und XRD-Elementwerten und Vergleich der beiden Ergebnisse in [%]

Element	Summe XRF	Normierungsfaktor Si (XRF) / Si (XRD)	Summe XRD	XRF / XRD [%]
Si	45,81	1,24	45,81	100
Al	4,95		3,98	80,40
Ca	15,24		9,35	61,35
K	25,61		9,47	36,98
Na	2,91		0,54	18,56
Mg	2,26		1,08	47,78
Fe	2,47		0,27	10,93
Mn	0,75		0,27	36,00