Fraunhofer IST	**Abschlussbericht FERROTHERM Förderkennzeichen: 50RP2310**	

Titel:

Abschlussbericht Fraunhofer IST/ICT

FERROTHERM

Projekt: » Kohlenstofffreie Energiegewinnung mit Hilfe von Eisenverbrennung und elektrochemischem Recycling
Laufzeit: 01.05.2023 - 30.04.2025

Beschreibung:	**Verteiler (alphabetisch):**
Der vorliegende Abschlussbericht fasst die wesentlichen Ergebnisse des Fraunhofer IST und des Fraunhofer ICT für das Projekt FERROTHERM im Projektzeitraum vom 01.05.2023 - 30.04.2025 zusammen.	DLR Konsortium (optional)

Autor:

Datum, Unterschrift

Prüfer: (Projektleiter falls nicht identisch mit Ersteller)

Datum, Unterschrift

Vers.	Datum:	Änderung	Seiten	Verfasser
01	11.08.2025	Original	50	A. Dietz

Inhaltsverzeichnis

1 Kurze Darstellung ... 4
1.1 Aufgabenstellung ... 4
1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde ... 4
1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens ... 5
1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand ... 6
1.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte ... 6
1.4.2 Stand der Wissenschaft und Technik: ... 7
1.4.3 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste ... 9
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen ... 9
2 Eingehende Darstellung ... 9
2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen ... 9
2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises ... 48
2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit ... 48
2.4 Voraussichtlicher Nutzen ... 48
2.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt ... 49
2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses ... 49
3 Verwendete Literatur ... 50

1 Kurze Darstellung

1.1 Aufgabenstellung

Aufgabe des vorangegangenen Projektes „FERROTHERM“ war die Entwicklung eines Prozesses, mit dem die Energieversorgung auf dem Mond gesichert werden kann. Hintergrund ist der Gedanke an eine länger andauernde Besiedelung des Mondes mit Menschen. Einer der wichtigsten Punkte dabei ist die kontinuierliche und zuverlässige Bereitstellung von Energie, auch für längere Zeiträume. Sonnenenergie in Form von Photovoltaik oder Solarthermie ist auf Grund der Tag/Nachtzyklen auf dem Mond nicht uneingeschränkt verfügbar. Die Materialien dazu (Brennstoffe) sollen dabei direkt vor Ort aus dem verfügbaren Material Regolith hergestellt werden. Regolith ist eine Mischung verschiedener Metalloxide wie z. B. Eisenoxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid (Metalloid) und weiteren Oxiden. Daraus wird in einem vorgelagerten Schritt Eisen hergestellt, welches als Brennstoff wirkt. Dieser Brennstoff wird zusammen mit dem ebenfalls aus Regolith gewonnenen Sauerstoff verbrannt, um Wärme zu erzeugen, die wiederum für Stromerzeugung genutzt werden kann. Das entstandene Eisenoxid liegt in fester Form vor und kann mit überschüssiger Solarenergie elektrochemisch wieder in nutzbares Eisen und Sauerstoff überführt werden.

Ein wichtiger Nebenaspekt dieses Verfahrens ist die Möglichkeit der terrestrischen Nutzung: Auch auf der Erde kann Eisen mittels Luft verbrannt werden, die festen Verbrennungsrückstände können – anders als bei fossilen Brennstoffen – leicht eingesammelt und mittels überschüssiger Energie (Solar, Wind) wieder zurückgeführt werden. Dieses nachhaltige Verfahren führt zur weiteren Dekarbonisierung der Energieversorgung.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben bestand aus folgenden Partnern:

Fraunhofer IST

Fraunhofer ICT

Hauptaufgabe des Fraunhofer ICT war die Untersuchung des Verbrennungsprozesses von Eisen zu Eisenoxid. Dabei ging es um Unterschiede zwischen der Nutzung von Luft (terrestrische Anwendung und reinem Sauerstoff, wie er auf dem Mond verwendet würde. Dazu wurden die Verbrennungsproben gesammelt und mittels spektroskopischer Untersuchungen die Unterschiede bestimmt, insbesondere, was die Verteilung der unterschiedlichen Oxidationsstufen beim Eisenoxid betrifft.

Im Fraunhofer IST wurden unterschiedliche elektrochemische Verfahren zur Reduktion der Eisenoxide untersucht. Schwerpunkt war, wie das reduzierte Eisen als Produkt vorliegt, da

dieses die Effizienz der Wiederverwertbarkeit bestimmt (z. B. festes Bulkmaterial oder fein verteiltes Pulver). Auch im IST wurden die Reaktionsprodukte analysiert.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die Planung sowie der Ablauf des Forschungsprojektes sind in Abbildung 1 und Abbildung 2 zu erkennen. Das Projekt begann planmäßig am 1.5.2023 und endete planmäßig am 30.4.2025. Die Ausgaben hielten sich im geplanten Rahmen.

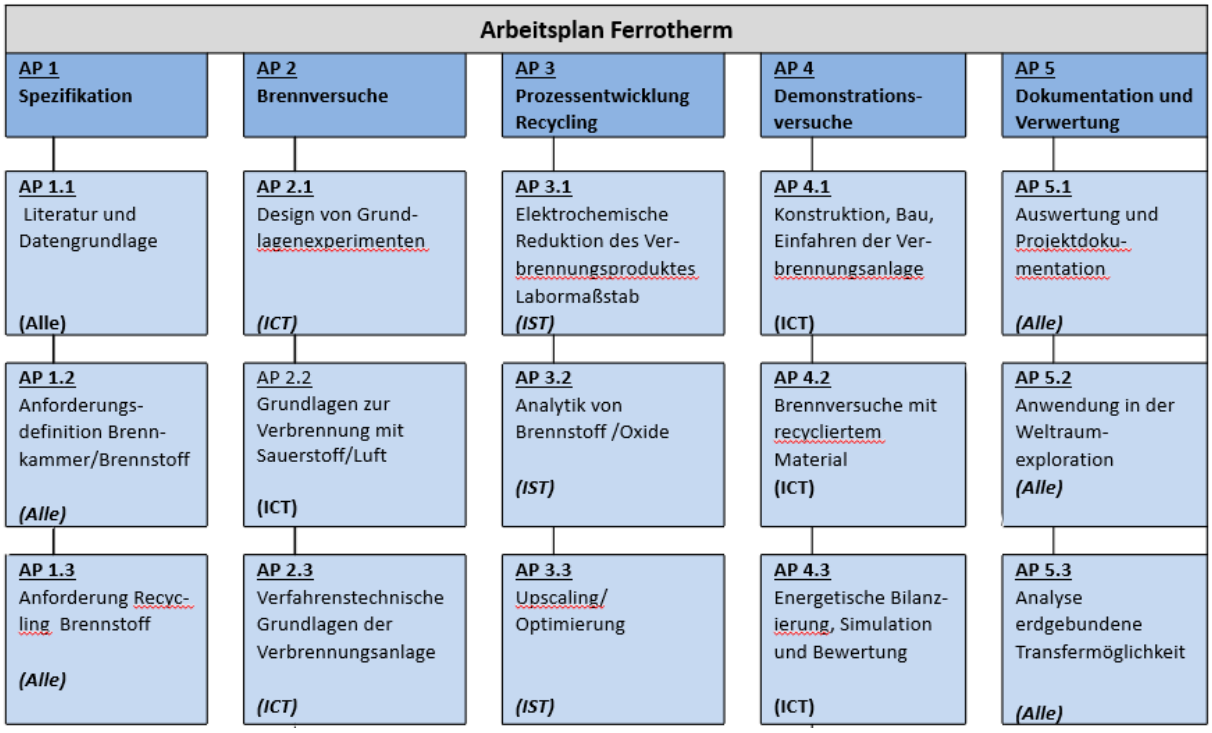


Abbildung 1 Arbeitsplan FERROTHERM

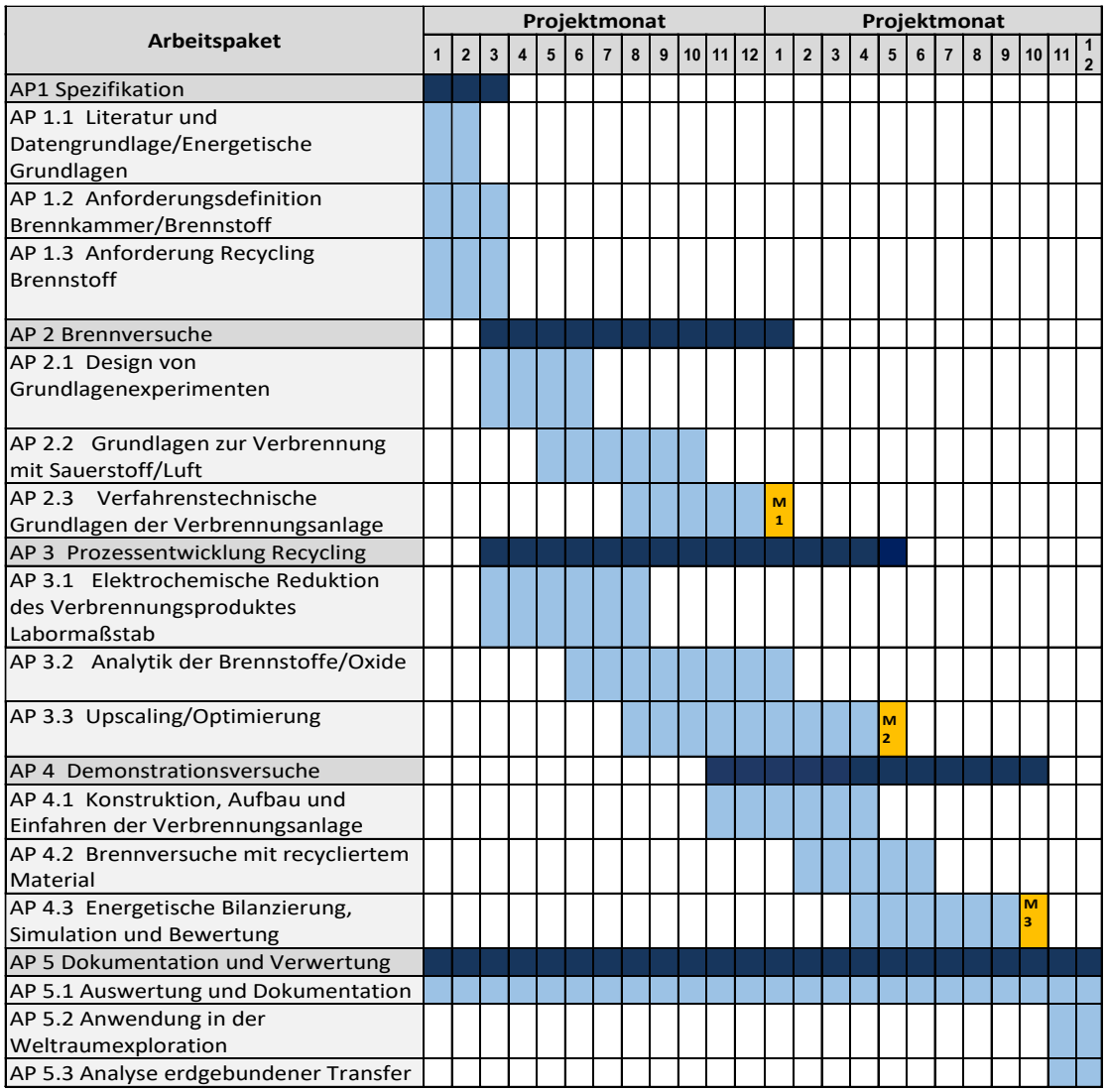


Abbildung 2 Zeitplan FERROTHERM

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

1.4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

Die praktischen Durchführungen des Projektes bei der Eisenverbrennung, der elektrochemischen Reduktion sowie den Untersuchungsverfahren wurden nach dem Stand der Technik durchgeführt. Lizenzgebühren für patentrechtlich geschützte Verfahren fielen nicht an.

Eine Patentrecherche mit den Suchbegriffen „iron combustion“, „electrochemical reduction“ und „powder“ lieferte eine Vielzahl von Ergebnissen, die in keinem Zusammenhang mit dem Forschungsprojekt standen.

Die erzielten Ergebnisse der Beschichtungsentwicklung werden nicht patentrechtlich geschützt, da in diesen Fällen häufig grundlegende Erkenntnisse offenbart würden, die sich patentrechtlich leicht umgehen ließen.

1.4.2 Stand der Wissenschaft und Technik:

Das Konzept der kreislauffähigen Metallbrennstoffe stammt u. a. von J. M. Bergthorson [6]. Das Konzept dazu ist in Abbildung 3 zu sehen:

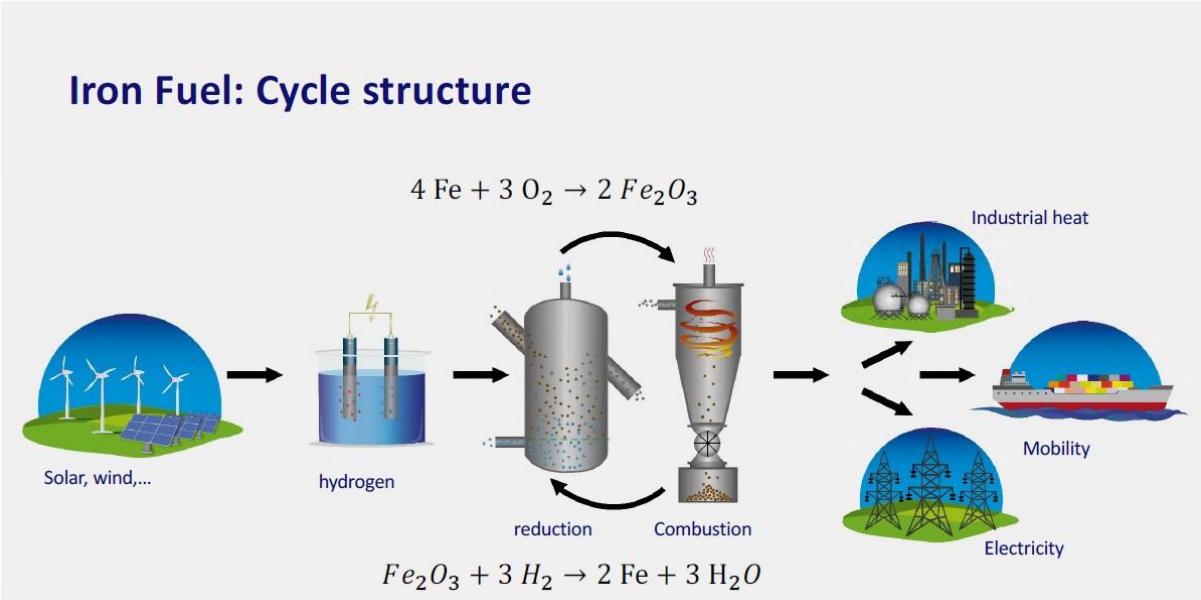


Abbildung 3 Konzept der Metallbrennstoffe für nachhaltige, nichtfossile Energieversorgung [6]

Das Vorhaben FERROTHERM beruht auf der Kombination zweier unabhängiger Verfahren, die als Stand der Wissenschaft gelten:
1) <u>Verbrennung von Eisen zur Energieerzeugung:</u> Dieses Verfahren wurde u. a. von P. De Goey, TU Eindhoven sowie J. Bergthorson (McGill University Quebec, Kanada) vorangetrieben. Ziel ist der Verzicht auf fossile Brennstoffe durch den Einsatz metallischer Brennstoffe, z. B. Eisen. Grundsätzlich unterscheidet sich dieses Verfahren von FERROTHERM durch die Reduktion des entstandenen Oxides: De Goey und Bergthorson favorisieren die Reduktion mittels Wasserstoffs, wie sie auch bei der Herstellung von Green Steel vorgesehen ist.
2) <u>Reduktion des Eisenoxides zu metallischem Eisen:</u> Hierbei handelt es sich um ein kohlenstofffreies Verfahren zur Herstellung von Stahl, welches u. a. von der Fa. ArcelorMittal, mithilfe dessen Eisenerz elektrochemisch zu metallischem Eisen reduziert wird (EU-geförderte Projekte „ULCOWIN“, SIDERWIN“). Der heute noch gängige Weg ist die Reduktion von Erz mittels

Kohlenstoffs zu Eisen und erheblichen Mengen CO_2. Ein neueres Verfahren reduziert das Eisenerz (Oxid) bei hohen Temperaturen mittels Wasserstoffs. Herbei entsteht als Reaktionsprodukt lediglich Wasser (Decarbonisierung der Stahlproduktion, Green Steel). Alternativ lässt sich aber Eisenerz auch elektrochemisch direkt zu metallischem Eisen reduzieren, ohne es vorher in Elektrolyten aufzulösen. Der Prozess läuft bei ca. 100 °C. Die Teilreaktionen lauten für Hämatit (Fe_2O_3):

Kathode:

$Fe_2O_3 \rightarrow 3H_2O + 6e^- \rightarrow 2Fe + 6OH^-$ (1)

Anode

$6OH^- \rightarrow 1{,}5O_2 + 3H_2O + 6e^-$ (2)

Die Gesamtreaktion lautet:

$Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + 1{,}5O_2$ (3)

Das Schema ist in Abbildung 4 zu sehen:

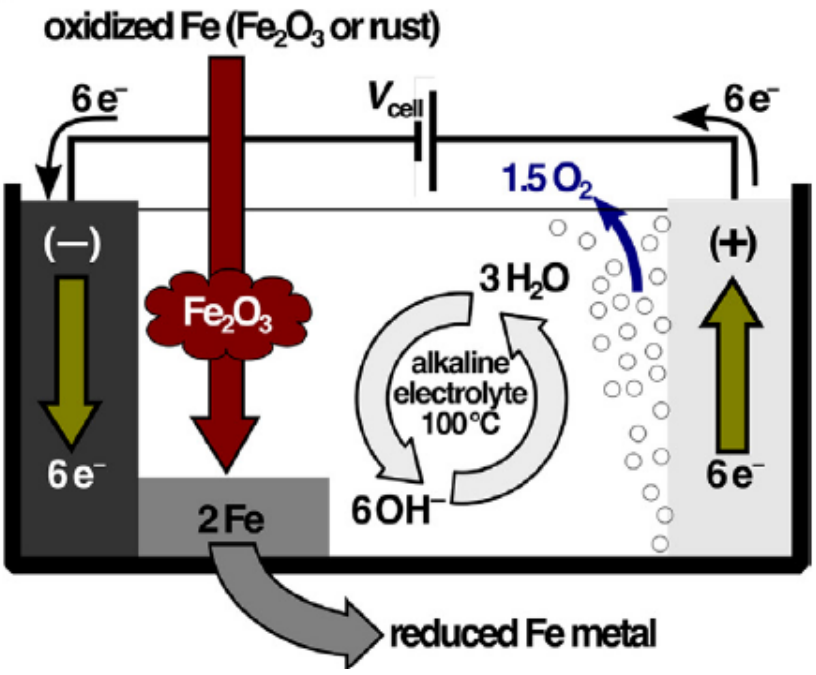


Abbildung 4 Schema der elektrochemischen Reduktion von Eisenoxid [10]

1.4.3 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Die verwendete Literatur findet sich am Ende des Abschlussberichtes. Es wurde überwiegend auf die Fraunhofer-Datenbank eLib zurückgegriffen.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Projekt wurde ausschließlich im Fraunhofer IST sowie ICT bearbeitet.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen

Im Folgenden werden die erzielten Ergebnisse der Arbeiten im Fraunhofer IST und Fraunhofer ICT beschrieben.

AP1 Spezifikation

AP 1.1: Literatursichtung und Datengrundlage/Energetische Grundlagen (Alle)

Am Fraunhofer IST wurde eine gründliche Literaturrecherche in der Fraunhofer-internen Datenbank eLib durchgeführt. Dabei wurden folgende Punkte untersucht:

- Welche Eisenoxide sind für die elektrochemische Reduktion besonders geeignet
- Welche Bedingungen (Chemikalien, elektrochemische Parameter, Temperatur…) sind für eine optimale Prozessführung erforderlich
- Wie muss ein elektrochemischer Prozess (Reaktor) im Labormaßstab aussehen

Dabei wurde deutlich, dass das Thema „elektrochemische Reduktion von Eisenoxiden (Erzen)“ insbesondere aktuell für eine nachhaltige, klimaneutrale Stahlherstellung wird.

Im Hinblick auf die Verbrennung von Eisen wurde am Fraunhofer ICT eine umfangreiche Literatursichtung von über 300 Beiträgen durchgeführt und in eine Volltext-Datenbank eingepflegt. Es ergaben sich folgende Erkenntnisse:

Vor 2010 wurde die Entzündung und Verbrennung von Eisen in Luft oder Sauerstoff im Wesentlichen unter sicherheitstechnischen Aspekten untersucht. Ab Mitte der 2010er Jahre wird Eisen zunehmend als brennbarer metallischer Energieträger (sog. Metal fuel) in Pulverform untersucht. Obwohl die Energiedichte von Eisen geringer ist als bei anderen Metallen hat Eisen den Vorteil der Verfügbarkeit (z.B. als nicht rezyklierbarer Altschrott) und einer guten Brennbarkeit. Eisenpartikel kleiner 100 µm entzünden sich in Luft bei Temperaturen von 800 bis 1000°C. Allerdings ist die Oxidation von der thermodynamischen Stabilität abhängig, die

im Fe-O-Zustandsdiagramm beschrieben ist. Bei den sich ergebenden hohen Verbrennungstemperaturen oxidiert Eisen nicht vollständig zu Fe_2O_3. Dadurch wird nicht die gesamtmögliche Verbrennungswärme freigesetzt. Durch den diffusionskontrollierten Mechanismus der heterogenen Verbrennung am einzelnen Eisenpartikel können die Verbrennungstemperaturen nur begrenzt durch die zugeführte Luftmenge optimiert werden. Die TU Eindhoven versucht dies durch Verdünnung von Luft mit Inertgasen zu verbessern – bisher allerdings nur mit eingeschränktem Erfolg.

Zur Verbrennung von Eisen in reinem Sauerstoff gibt es nur wenige Untersuchungen. Die meisten davon konzentrieren sich auf sicherheitstechnische Untersuchungen von Stäuben oder der Entflammbarkeit von Stäuben. Die im Projekt angestrebte Verbrennung von Eisenpartikeln in Sauerstoff scheint absolutes Neuland zu sein.

Im Rahmen der Literatursichtung wurden die Stoffdaten der Komponenten Eisen (Fe), Wüstit (FeO), Magnetit (Fe_3O_4), Hämatit (Fe_2O_3) und deren Reaktion zusammengestellt. Dies umfasst thermodynamische Größen (Wärmekapazität, Verbrennungsenthalpie, …), Transportdaten (Wärmeleitfähigkeit, Diffusionskoeffizienten, …) und kinetische Reaktionsdaten (Arrheniusparameter) jeweils in Abhängigkeit von Temperatur.

AP 1.2: Anforderungsdefinition Brennkammer/Brennstoff (ICT)

Es sollen Eisen- und Stahlpartikel mit mittleren Partikelgrößen von 10 bis 200 µm untersucht werden. Der aufzubauende Brennstand für die Erzeugung größerer Partikelmengen zur elektrochemischen Reduktion, soll eine kontinuierliche Zuführung und Verbrennung der Brennstoffpartikeln bei Luftzahlen ≥ 1 (bis ca. 3) ermöglichen. Die theoretische Leistung soll maximal 10 kW betragen. Eine geeignete Anzündeinrichtung ist vorzusehen. Aus sicherheitstechnischen Gründen muss die Verbrennung mit Sauerstoff im kleineren Maßstab durchgeführt und untersucht werden.

Die fotografische und spektroskopische Charakterisierung verschiedener Verbrennungszonen soll durch optische Zugänge der Brennkammer ermöglicht werden. Die entstehenden festen Verbrennungsprodukte sollen möglichst quantitativ erfasst und charakterisiert werden. Die Charakterisierung umfasst die Partikelgröße und Morphologie mittels Mikroskopie/REM (Form, Oberflächenstruktur, Aggregation/Agglomeration, …), Elementaranalyse mittels EDX und eine Phasenbestimmung mit Röntgenbeugung (XRD).

AP 1.3: Anforderungsdefinition Recycling Brennstoff (IST)

Die Anforderungen an den Brennstoff bzgl. des elektrochemischen Recyclings:

- Das Verbrennungsprodukt (Eisenoxid) muss elektrochemisch reduzierbar sein

- Der Brennstoff muss in pulverförmiger Form vorliegen (Durchmesser noch zu bestimmen)
- Der Brennstoff/das Verbrennungsprodukt sollte über seinen Lebenszyklus in weiten Grenzen formstabil sein, d.h. der Pulverdurchmesser sollte sich nicht über Maßen verändern

AP 2 Brennversuche

AP 2.1: Design von Grundlagenexperimenten (ICT)

Für die Voruntersuchungen (AP 2) wurden die Eisenpartikel Fe-346 (grob, d(0.5) = 119 µm) und Fe-405 (fein, d(0.5) = 8.5 µm) eingesetzt, für die Untersuchungen in AP 4 die in größerer Menge beschafften Eisenpartikel Fe-193 mit d(0.5) = 77.1 µm. Die Partikelgrößenverteilungen zeigt Abbildung 5.

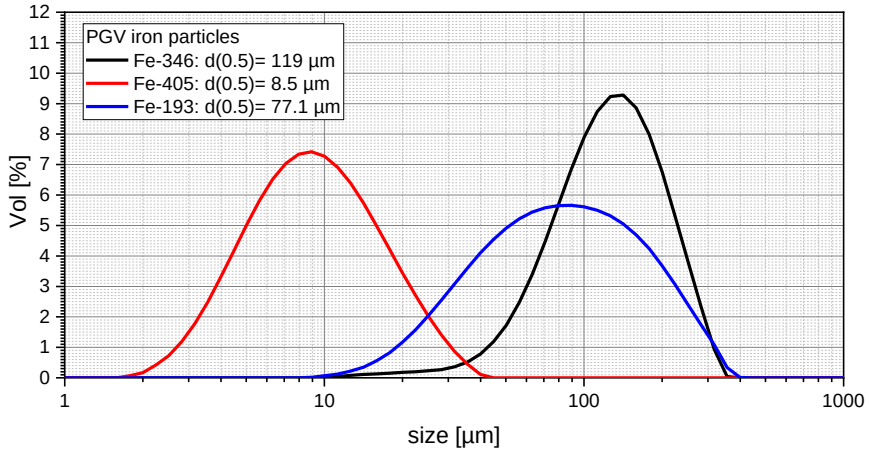


Abbildung 5 Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Eisenpartikel

Am ICT steht ein visuell zugänglicher Druckautoklav (sog. Optische Bombe) zur Verfügung, in dem pyrotechnische Verbrennungsprozesse wie Anzündung und Abbrand in unterschiedlichen Atmosphären (wie Stickstoff, Luft, Sauerstoff) bei 0.1 bis 15 MPa untersucht werden können. Die Druckkontrolle erfolgt nach dem Kaminzugprinzip. Vier seitlich angebrachte Fenster ermöglichen es den Verbrennungsvorgang mittels Hochgeschwindigkeitskamera und Emissionsspektrometern zu beobachten. Dies erlaubt u.a. die Charakterisierung des Reaktionsverlaufs und die spektroskopische Bestimmung der Verbrennungstemperatur von emittierenden, kondensierten bzw. gasförmigen Stoffen.

In der Apparatur wurden die Anzündung und der Abbrand von Eisenpartikeln in Sauerstoff und Luft bei 0.1 und 1 MPa untersucht werden.

Testreihe 1:

Ca. 1 g Eisenpartikel werden auf einer Keramikplatte als Haufwerk aufgebracht und mittels elektrisch erhitzten Glühdrahts und einer kleinen Menge eines chemischem Anzündsatzes gestartet. Der Versuch wird mit einer Hochgeschwindigkeitskamera beobachtet und phänomenologisch beschrieben. Schnelle UV/Vis/NIR-Emissionsspektroskopie ermöglicht die Bestimmung der Abbrandtemperatur und -dauer.

Testreihe 2:

Da in Testreihe 1 die Eisenpartikel in Luft als Haufwerk nicht vollständig entzündbar waren (siehe AP 2.2) soll eine zweite Versuchsreihe in der Optischen Bombe erhoben werden. In ein senkrecht stehendes Rohr aus Thermoglas werden oberhalb von 0.02 g getrockneter Nitrocellulose (12.5% N) 0.4 g Eisenpulver gefüllt. Die NC wird mit einem Glühdraht angezündet. Das entstehende heiße Gas treibt das Eisenpulver aus und entzündet es gleichzeitig. Die Reaktion wird mit einer Hochgeschwindigkeitskamera und einem UV/Vis/NIR-Emissionsspektrometer vermessen. Die Versuche finden in Sauerstoff und Luft bei jeweils 0.1 und 1 MPa statt. Es werden zwei Eisenpulver mit Partikelgrößen d(0.5) = 119 µm und d(0.5) = 8.5 µm untersucht. Zum Auffangen verbrannter Produktpartikel wurde ein feuerfester Porzellantiegel unter der Austriebseinheit angebracht (Abbildung 6).

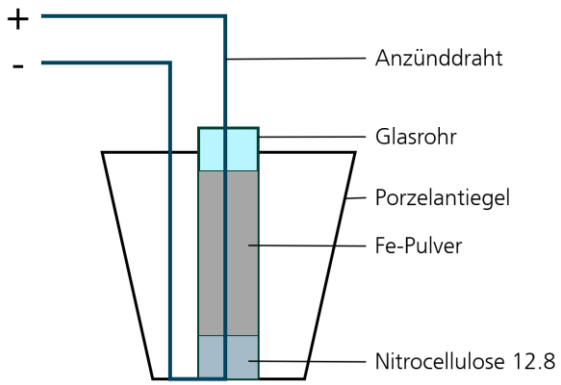


Abbildung 6 Austriebseinheit zu Untersuchung zerstäubter Eisenpartikel in Luft und Sauerstoff

Diese Methode erwies sich als so effektiv und sicher, dass sie auch in AP4 für die Verbrennung in Sauerstoff und die Untersuchung der Verbrennung des Rezyklats eingesetzt wurde.

Testreihe 3:

Die Grundlagenuntersuchungen wurden durch Versuche in atmosphärischer Luft ergänzt, bei denen erste Reaktionsprodukte aufgefangen und anschließend charakterisiert wurden. In den heißen Teil einer horizontalen, blaubrennenden Flamme eines Butanlaborbrenners werden semi-kontinuierlich Eisenpartikel der Größen d(0.5) = 119 µm und d(0.5) = 8.5 µm gegeben. Die Eisenpartikel entzünden sich und werden durch die Flamme horizontal beschleunigt. Die Partikel fallen in einer parabolischen Flugbahn nach unten. Dort werden die Produkte in Keramikschalen aufgefangen. Die Fallgeschwindigkeit und damit die Flug- und Reaktionszeit nach ihrer Anzündung wird mit einer Hochgeschwindigkeitskamera ermittelt. An bestimmten Positionen und damit definierten Reaktionszeiten werden die Partikeltemperaturen spektroskopisch gemessen. Die aufgefangenen Partikel werden mittels REM, EDX und XRD charakterisiert.

Testreihe 4: Rohrbrenner

Die Oxidation der Eisenpartikel unter indirekter Anzündung wurde in einem Fallreaktor untersucht, der einem Flugreaktor bzw. Rohrbrenner in der Funktion ähnelt. Dieser Reaktor war ursprünglich als Brenner für AP4 angedacht. In Abbildung 7 links ist der Fallreaktor dargestellt. Durch einen Dosierrüttler wird ein konstanter Partikelmassenstrom in das System gebracht und indirekt über zwei Butanbrenner angezündet, die die Wand des unteren Stahlzylinders auf ca. 800°C (gemessen mit NIR-Emissionsspektroskopie) erwärmen. Die Eisenpartikel treten zum Teil schon brennend aus dem Auslauf aus, oder entzünden sich direkt danach. Unter dem Austritt wurde die Temperatur der oxidierenden Partikel, die als graue Emitter betrachtet werden, mit einem NIR-Emissionsspektrometer im Abstand zur Düse von 4 mm (H1) und 10 mm (H2) gemessen. Die fallenden Partikel wurden in Keramikschalen aufgefangen und in REM und XRD untersucht.

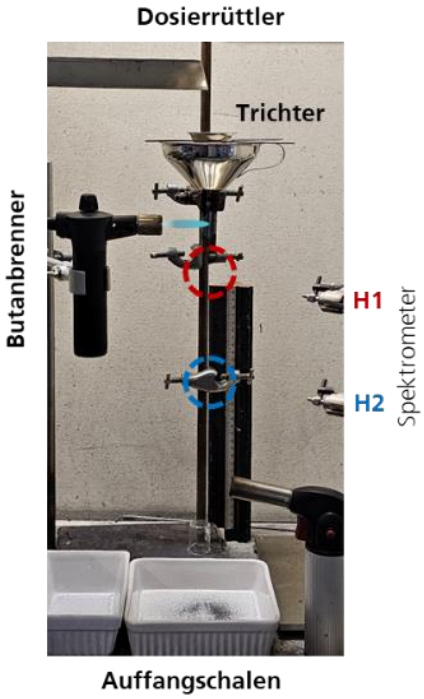


Abbildung 7 Experimentelle Untersuchung eines Fallreaktors. Aufbau des Fallreaktors mit Messpunkten (H1 und H2) der Temperaturmessung mit Spektrometer.

AP 2.2: Grundlagen zur Verbrennung mit Luft und Sauerstoff (ICT)

Testreihe 1 Abbrand von Eisenpulver als Schüttung in Sauerstoff und Luft bei 0.1 und 1 MPa.

Bei den Untersuchungen in der optischen Bombe konnte Eisenpulver als Schüttung nicht wie geplant bzw. nur teilweise entzündet werden, obwohl auch eine Anzündung mit Thermitpulver als Anzündsatz getestet wurde. Nach der punktuellen Anzündung breitet sich die Reaktionszone zuerst über die Oberfläche der Schüttung aus. Durch den hohen Stickstoffanteil in Luft und die kleine spezifische Oberfläche entsteht an der Reaktionsfront zu wenig Wärme, um die Verluste, besonders durch die Wärmeableitung in das Eisenpulver auszugleichen. Deshalb wurde für die weiteren Untersuchungen die Testreihe 2 (AP 2.1) entwickelt.
Trotzdem ergaben die Untersuchungen wichtige Erkenntnisse zur Verbrennung von Eisen in Sauerstoff. Unter Sauerstoffatmosphäre entzündet sich Eisen erheblich leichter. Sogar bei 0.1 MPa konnte die Schüttung allein durch den Schmelzdraht ohne Anzündsatz entzündet werden. Bei 0.1 MPa breitet sich die Reaktionszone binnen 200 ms über der gesamten Schüttung aus. Dabei schmilzt das Material und es bilden sich zuerst einzelne, hell brennende Tropfen (Abbildung 8a), die sich nach insgesamt 500 ms vereinigen (Abbildung 8b). Während der weiteren Reaktion wabert die Schmelze und stößt regelmäßig einzelne, heißglühende Tropfen

aus, die z.T. nach einiger Zeit zerplatzen (Abbildung 8b). Ähnliche Phänomene werden in der Pyrotechnik beobachtet und bei Feuerwerkskörpern eingesetzt. Dort erklären sie sich wie folgt: Die Oxidation in der Schmelze erfolgt nicht nur durch eine Oxidation an der Oberfläche, sondern Sauerstoff diffundiert in das System ein und reagiert im Innern exotherm mit Metallatomen. Die freigesetzte Wärme führt zu einer Temperaturerhöhung. Bei höheren Temperaturen sind nur schwächer oxidierte Eisenoxide stabil (vgl. AP 1.1, AP 2.3). So reduziert das Material teilweise unter Freisetzung von gasförmigem Sauerstoff. Es bilden sich in der Hitze expandierende Sauerstoffblasen, die einzelne Partikeltropfen aus dem System in die Sauerstoffatmosphäre herausschleudern. Dort oxidieren die Tropfen weiter, der Vorgang wiederholt sich und führt dort zum Zerplatzen der Tropfen. Der Einfluss dieses Phänomens auf einen angestrebten Verbrennungsprozess soll im Fortschritt des Projektes genauer untersucht werden.

Unter 1 MPa O_2 breitet sich die Reaktionsfront innerhalb 80 ms über die gesamte Schüttung aus. Beim Schmelzen bilden sich keine Tropfen wie in Abbildung 8a aus. Auch werden bei der folgenden Oxidation nur vereinzelt kleine Tropfen aus dem System herausgeschleudert. Vermutlich ist dafür der Gegendruck des Sauerstoffgases zu groß.

Abbildung 8c zeigt Temperaturverläufe bei 0.1 MPa und 1 MPa O_2. Die Temperaturen wurden aus der spektralen Kontinuumsemission bestimmt, deren Form mit sehr guter Übereinstimmung als Schwarzstrahler betrachtet werden kann. Dabei misst man sehr hohe Temperaturen von 2300 bis 2500 K (0.1 MPa) und 2300 bis 2600 K (1 MPa) während des intensiven Oberflächenabbrands in der Anzündphase. Beim Ausbrand in der Schmelze liegen die Werte bei etwa 1800 bis 1900 K (0.1 MPa) und 2000 bis 2100 K (1 MPa). Die Anzündung und Verbrennung verlaufen bei 1 MPa deutlich schneller als bei 0.1 MPa.

a) b) c)

Abbildung 8 Abbrand einer Eisenschüttung in 0.1 MPa Sauerstoff a) Anzündphase, b) Ausstoß und Zerplatzen einzelner Tropfen.

Testreihe 2 Austriebsversuche

Bei den Versuchen beträgt das Massenverhältnis von Eisenpartikeln zu NC-Treibsatz 20:1. Die Gasschwaden der NC treiben die Eisenpartikel aus und bringen sie auf Anzündtemperatur. Thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen mit dem ICT-Thermodynamic-Code haben ergeben, dass selbst unter Worst-Case-Bedingungen, die Produkte des NC-Treibgases (CO, CO_2, H_2, H_2O, N_2) nur einen sehr geringen Einfluss auf die Verbrennung von Eisen mit Luft bzw. Sauerstoff ausüben.

Der Abbrand von Eisenpartikeln in Sauerstoff wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Abbildung 9 zeigt Bilder brennender Eisenpartikel in 0.1 MPa Luft (a) und Sauerstoff (b). In Sauerstoff brennen die Partikel deutlich heller und damit heißer. Nur unter Sauerstoff erkennt man helle Kondensationsbereiche von Feinstpartikeln, die durch die Reaktion von verdampftem Eisen mit Sauerstoff herrühren.

Tabelle 1 fasst die in Luft und Sauerstoff gemessenen Temperaturen zweier Chargen von Eisenpartikeln mit 119 µm bzw. 8.5 µm bei jeweils 0.1 und 1.0 MPa zusammen. Die spektrometrisch „grauen“ Temperaturen sind wenig druckabhängig. In Sauerstoff verbrennt Eisen allerdings bei ca. 500 K höheren Temperaturen. Daraus ergeben sich erhebliche verfahrenstechnischen Herausforderungen für eine technische Umsetzung – auch im Labor.

In Luft verbrennen viele der ausgetriebenen Partikel zügig und vollständig auf ihrem Weg nach oben. Ein gewisser Anteil, vermutlich die größeren Partikel brennen aber noch, wenn sie nach dem Scheitelpunkt ihrer Flugbahn oder durch Reflexion am Deckel des Autoklavs wieder nach unten fallen. Vermutlich ist auch ein gewisser Anteil von ihnen nicht ausgebrannt, wenn sie im Keramikgefäß aufgefangen werden. Abbildung 9c verdeutlicht in einer Bildanalyse die zeitlich aufgelösten Flugbahnen der Partikel bei 0.1 MPa Luft. Aufgetragen ist die vertikale Position der leuchtenden Partikel über der Zeit. Unter Sauerstoff findet der Ausbrand wesentlich schneller statt und man beobachtet praktisch keine herabfallenden, glühenden Partikel.

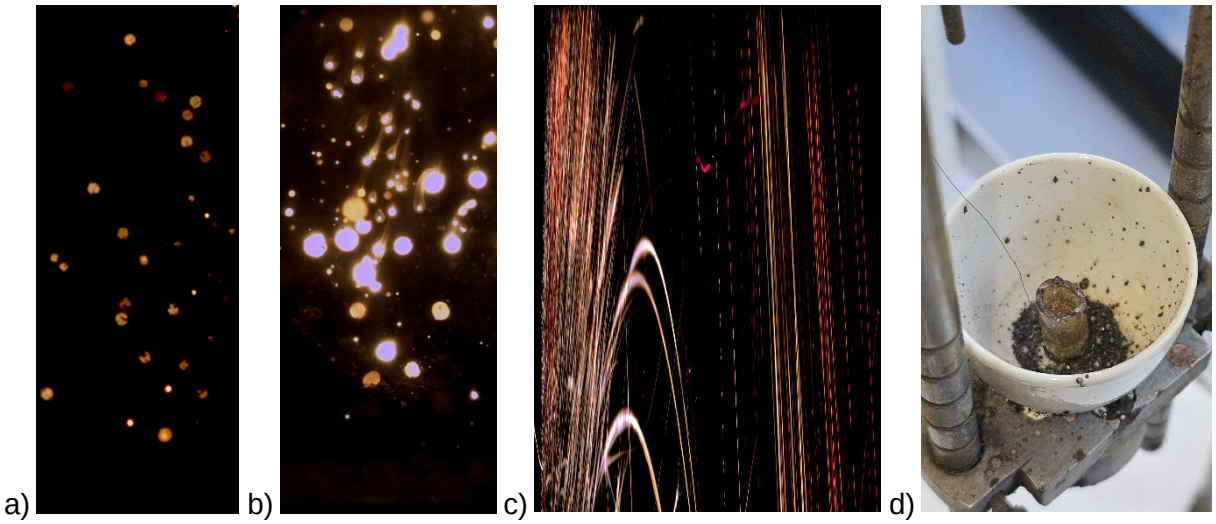


Abbildung 9 Austriebsuntersuchung a) in Luft 0.1 MPa, b) Sauerstoff, 0.1 MPa, c) zeitaufgelöste vertikale Flugbahn der Partikel, d) Rückstand in Keramiktiegel

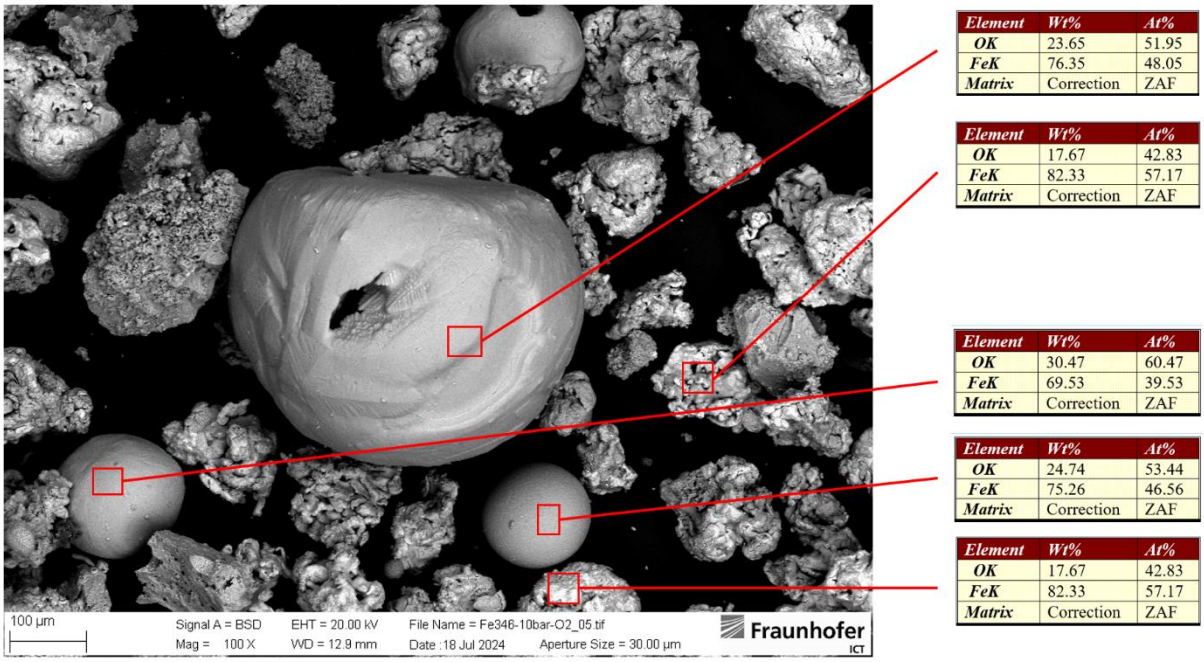
Tabelle 1 Temperaturen verschieden großer Eisenpartikel bei 0.1 und 1 MPa Luft bzw. Sauerstoff (d(0.5) Partikeldurchmesser bei 50%, T_{mean} gemittelte Temperatur mit Standardabweichung T_{SD}

Eisenpartikel		d(0.5)=119 µm	d(0.5)=8.5 µm
Oxidator	Druck [MPa]	$T_{mean}\pm T_{SD}$ [K]	$T_{mean}\pm T_{SD}$ [K]
Luft	0.1	1463±245	1499±202
Luft	1.0	1489±265	1493±214
Sauerstoff	0.1	1948±391	1992±342
Sauerstoff	1.0	2055±431	1797±114

Die Analyse der aufgefangenen Partikel (Abbildung 9d) mit REM/EDX ergibt, dass unter Luft besonders bei niedrigem Druck nicht alle Partikel vollständig angezündet wurden. Das zeigen die unstrukturierten Partikel in Abbildung 10. Allerdings weisen auch sie einen geringen Sauerstoffanteil auf, der anzeigt, dass auch sie teilweise oxidiert wurden. Ein guter Anteil wurde aber oxidiert und liegt als geschlossene oder aufgeplatzte Kugeln vor. Sie stammen von geschmolzenen und weitgehend oxidierten Partikeln. Beim Abbrand in Sauerstoff findet man deutlich weniger, nicht vollständig ausgebrannte Partikel. Obwohl auch hier nur wenige, runde Partikel vorliegen, weisen die unförmigen Partikel auch ein z.T. hohes molares Sauerstoff-z-Eisen-Verhältnis aus, das von Wüstit (50:50) über Magnetit (Fe_3O_4, 43:57) bis Hämatit (60:40) reicht. Trotz der höheren Temperaturen scheint ein Großteil der Partikel im festen und der

andere Anteil im flüssigen Zustand reagiert zu haben. Die Literatur geht von beiden Reaktionsarten aus. Abbildung 10 zeigt eine REM/EDX-Analyse des Verbrennungsrückstands beim Abbrand der Partikel mit d(0.5)=119 µm bei 1 MPa Sauerstoff.

Die Untersuchungen zeigen keinen grundlegenden Unterschied zwischen den Oxidpartikeln, unabhängig davon, ob sie durch Verbrennung in Luft oder Sauerstoff erzeugt wurden. Dies trifft insbesondere auf die runden Oxidpartikel zu, die im geschmolzenen Zustand oxidiert sind und bei der Oxidation in Sauerstoff bevorzugt entstehen.



Element	Wt%	At%
OK	23.65	51.95
FeK	76.35	48.05
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
OK	17.67	42.83
FeK	82.33	57.17
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
OK	30.47	60.47
FeK	69.53	39.53
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
OK	24.74	53.44
FeK	75.26	46.56
Matrix	Correction	ZAF

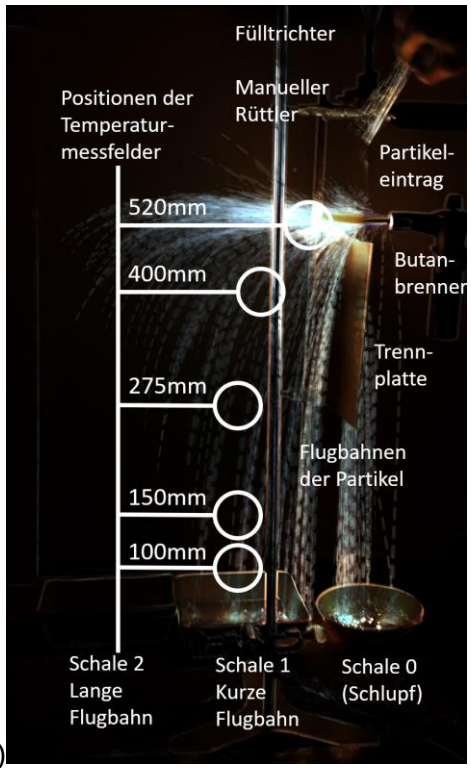
Element	Wt%	At%
OK	17.67	42.83
FeK	82.33	57.17
Matrix	Correction	ZAF

Abbildung 10 REM/EDX-Analyse des Verbrennungsrückstands nach dem Abbrand der Partikel mit d(0.5)=119 µm bei 1 MPa Sauerstoff (Wt% Gewichtprozent, At% Molprozent)

Testreihe 3 Atmosphärischer Abbrand von Eisenpulver unterschiedlicher Partikelgröße

Über einen Metalltrichter werden semi-kontinuierlich von oben Partikel auf die horizontale Butanflamme dosiert. Abbildung 11a zeigt den Versuchsaufbau mit Zuführung, Anzündbrenner und Auffangschalen für die Produktpartikel und visualisiert die Flugbahnen am Beispiel der feinen Partikel mit d(0.5)=8.5 µm. Die Partikel entzünden teilweise schon oberhalb der Flamme, wenn sie die Anzündtemperatur erreichen und folgen getrieben durch die Schwerkraft und die horizontale Strömung der Anzündflamme einer parabolischen Flugbahn. Überraschend war, dass die feinen Partikel zum Teil bis zu den Auffangschalen und danach noch geglüht haben. Dagegen erloschen die groben Partikel mit d(0.5)=119 µm zumeist schon auf

halber Höhe. Erfahrungsgemäß sollten feine Partikel schneller verbrennen als grobe. Allerdings zeigen die Hochgeschwindigkeitsvideos und auch die Reaktionsprodukte, dass ein großer Anteil der feinen Partikel in der Schmelze zu größeren agglomerieren (Abbildung 12). Die nach verschiedenen Brennzeiten gemessenen Temperaturen sind in Abbildung 11b zusammengestellt. An den Messfeldern in Abbildung 11a, die die fallenden Partikel passieren, wurden mehrere hundert Spektren aufgenommen und einzeln ausgewertet. Das erlaubt, die an jeder Position ermittelten Temperaturen als Häufigkeitsfunktion darzustellen. Bei der Entzündung ergeben sich hohe Partikeltemperaturen bis 2000 K und darüber. Die Butanflamme selbst brennt mit einer Temperatur von 1700-1800 K auf. Da sie kein Kontinuumsspektrum aufweist, wurde ihre Temperatur parallel über deren emittiertes Wasserbandenspektrum ermittelt. Daraus ergibt sich, dass die Eisenpartikel schon brennen und nicht aufgrund der Aufheizung durch die Anzündflamme glühen. Die Partikeltemperatur sinkt mit fortscheitender Flugbahn und erreicht nach etwa 250 mm Flughöhe Werte von 1600 bis 1950 K. Danach halten die Partikel die Temperatur bis zumindest kurz über die Auffangschale. Auch dies zeigt, dass sie weiterhin mit Luft reagieren. Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zeigen, dass ausgebrannte Partikel fast schlagartig nach einigen Millimetern Flugzeit abkühlen.

a) 

b)

Abbildung 11 a) Versuchsaufbau mit visualisierten Flugbahnen der brennenden Partikel (d(0.5)=8.5 µm) und den Temperaturmessfeldern; b) Häufigkeitsverteilung der in den Messfeldern ermittelten Temperaturen

Die in den Schalen aufgefangenen Reaktionsprodukte sind granular. Abbildung 12 (Reihe 1 und 2) zeigt exemplarische Aufnahmen. Die Partikel der groben Eisenpartikelcharge zeigen glatte, runde und unförmige Partikel mit Spalten. Die letzteren ähneln den eingesetzten groben Eisenpartikeln. EDX-Analysen ergeben, dass ein Großteil dieser Partikel noch sehr hohe Eisenanteile von 70 bis 90% aufweisen. Ein Teil zeigt allerdings eine atomare Zusammensetzung von ca. 50 Eisen und 50 Sauerstoff, was auf Wüstit (FeO) hindeutet. Die runden Produktpartikel beider Chargen weisen einen durchschnittlichen Eisenanteil von 40% bis 50% auf. Es handelts sich also um Hämatit (Fe_2O_3, 40:60), Magnetit (Fe_3O_4, 43:57) und Wüstit (FeO, 50:50). Die Produkte der feinen Charge sind ebenfalls rund, weisen aber einen gewissen Feinanteil auf. Interessanterweise sind die runden Produktpartikel der feinen und groben Fe-Charge etwa gleich groß. Ihr Durchmesser von etwa 100 µm entspricht der Partikelgröße der groben Charge. Nur die aufgefangenen Produkte der feinen Charge (Fe-405) enthalten einen Feinanteil mit ca. 10 µm Durchmesser. Dies bestärkt die formulierte Vermutung der Agglomeration der feinen Partikel. Eine EDX-Analyse der feinen Teilchen erwies sich als schwierig. Sie weisen aber sehr hohe Eisenanteile auf, was darauf hindeutet, dass es sich um nichtverbranntes Ausgangsprodukt handelt, das vermutlich durch Strömungseffekte nicht in die Butanflamme gelangte. Die runden Partikel beider Chargen sind teilweise birnenförmig und teilweise an der schmalen Seite aufgeplatzt. Die aufgeplatzten Partikel sind weitgehend hohl. Vermutlich handelt es sich um Partikel, die wie oben beschrieben durch zu hohe Temperaturen reduziert wurden.

Eine Phasenanalyse durch Röntgenbeugung ergibt die in Abbildung 12 (Reihe 3) gezeigten Reaktionsprodukte. Die groben Eisenpartikel weisen nur Eisen und Magnetit auf. Die Analyse der Produkte der feinen Charge ergibt zusätzlich Hämatit. Dies könnte eine Folge der längeren Reaktionszeit bei den gemessenen Temperaturen von 1600 bis 1950 K sein. Je nach Sauerstoffanteil kann sich Hämatit bei Temperaturen unter 1730 K bilden. Daraus könnte sich eine verfahrenstechnische Möglichkeit zur Optimierung der Hämatitbildung eröffnen bei der die heißen Partikel in einem zweistufigen Verfahren im geeigneten Temperaturbereich nachoxidieren (vgl. AP 4.3).

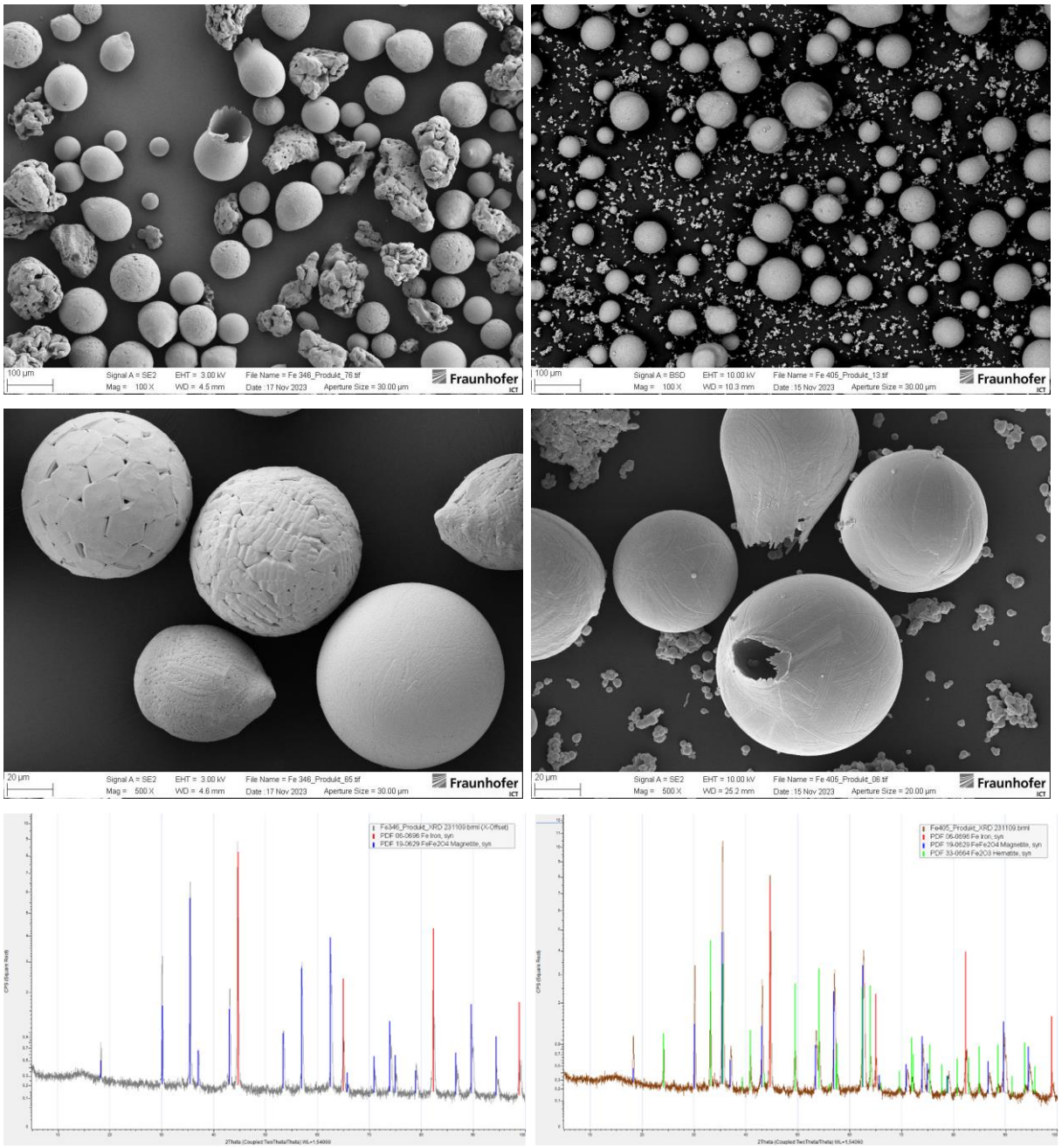


Abbildung 12 REM-Aufnahmen (Reihe 1+2) und XRD-Analyse (Reihe 3) erzeugter Produktpartikel aus Eisenpartikeln der Größen d(0.5) = 119 µm (1. Spalte) und d(0.5) = 8.5 µm (2. Spalte)

Testreihe 4: Fallrohrversuche

Der Fallrohrreaktor wurde für die Partikelmassenströme von 8 mg/s und 20 mg/s untersucht (vgl. AP2). Mittels Spektrometrie wurden die Temperaturen der glühenden, reagierenden Partikel ermittelt und sind in Abbildung 13 dargestellt. Beim hohen Massenstrom verändert

sich die gemessene Temperatur der Partikel nicht, was auf eine andauernde Reaktion hinweist. Bei einem geringeren Massenstrom ist die Reaktion schon weiter fortgeschritten bzw. abgeschlossen, wodurch sich die Partikel im weiteren Fall abkühlen.

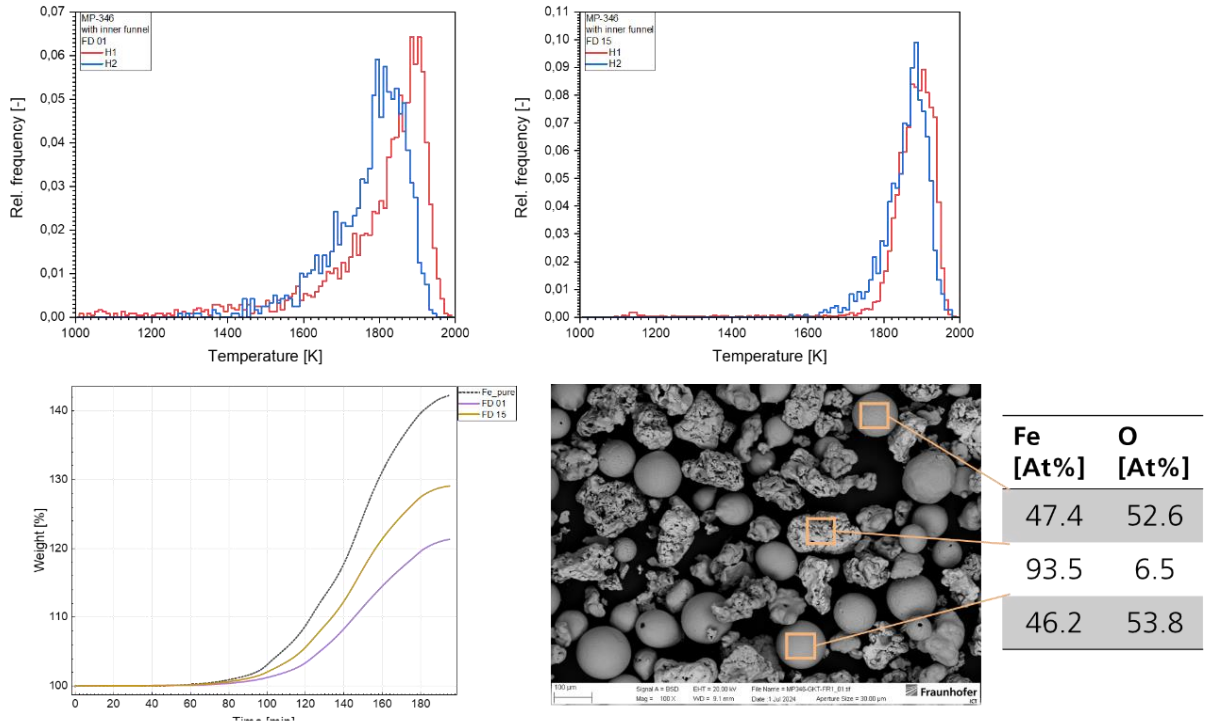


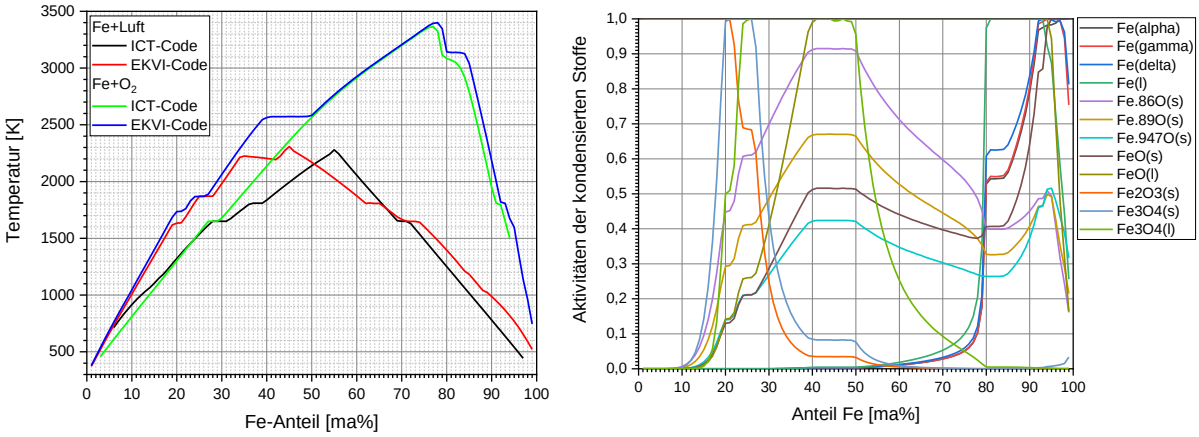
Abbildung 13 oben: Temperaturmessungen für zwei unterschiedliche Partikelmassenströme im Fallrohrversuch (Testreihe 4); unten links: TGA-Messung der Produktpartikel mit Vergleichsmessung (reines Eisen); unten rechts: REM-Aufnahme der Produkte aus dem Reaktorsystem mit EDX-Analyse von verschiedenen Partikeln.

Die Analyse der aufgefangenen Partikel des Reaktorsystems mit REM/EDX ist in Abbildung 13 unten rechts dargestellt. Runde, sphärische Partikel weisen einen hohen Sauerstoffgehalt auf. Im Vergleich dazu ergeben die Messungen der unförmigen Partikel, deren Form den Eduktpartikeln sehr ähnlich ist, nur einen geringen Sauerstoffgehalt. Der Vergleich des Oxidationsgrads der entstehenden Produktpartikel (mittels TGA-Messung, Abbildung 13 unten links) der beiden Massenströme ergaben, dass für 8 mg/s die Ausbeute ca. 31 w% Eisenoxid (Fe_xO_y) und 20 mg/s eine Ausbeute von ca. 12.5 w% beträgt. Sowohl die Ausbeute als auch der Durchsatz wurden als zu gering für ein Reaktorkonzept eingeordnet.

AP 2.3: Verfahrenstechnische Grundlagen der Verbrennungsanlage (ICT)

Chemische Thermodynamik

Das Thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion von Eisen mit Luft und Sauerstoff wurde mit zwei etablierten Software-Paketen berechnet. Dem am ICT entwickelten ICT-Thermodynamic Code und dem EKVI-Code, der für seinen großen Umfang an anorganischen Verbindungen bekannt ist. Die adiabaten Rechnungen wurden für Massenanteile von 1% bis 99% Eisen in Luft bei 0.1 MPa durchgeführt (Abbildung 14a). Die Rechnungen ergeben für die Reaktion von Eisen mit Sauerstoff adiabate Verbrennungstemperaturen von bis zu 3400 K und mit Luft bis zu 2300 K. Wichtigster Grund für den Temperaturunterschied ist die Wärmekapazität von Stickstoff, der in dem System nur wenige Reaktionen eingeht, aber selbst Wärme aufnimmt. Die Verdünnung des Sauerstoffs durch den molaren Stickstoffanteil von etwa 79% in Luft erklärt auch die Verschiebung des Temperaturmaximums zu niedrigeren Eisenanteilen hin. Die Temperaturmaxima liegen in etwa im Bereich des stöchiometrischen Eisen-Sauerstoff-Massenverhältnis von 78:22 (Reaktion mit O_2) und 45:55 (mit Luft) bei Reaktion zu Fe_2O_3. Bei adiabaten Gleichgewichtstemperaturen handelt es sich immer um die theoretisch maximal erreichbaren Werte, die eine ideale Vermischung und eine unendlich schnelle Umsetzung voraussetzen ohne Wärmeverluste z.B. durch Strahlung berücksichtigen. So liegen erfahrungsgemäß real gemessene Temperaturen deutlich niedriger. Außerdem muss man bedenken, dass es sich bei der Reaktion von kondensiertem Eisen mit Sauerstoff um eine heterogene Reaktion handelt, bei der sich die beiden Reaktanten nicht vermischen, sondern nur an der Oberfläche aufeinandertreffen. Dort reagiert der Sauerstoff schneller ab, als er durch Transportprozesse nachgeliefert wird. Dadurch liegen die lokalen Mischungsverhältnisse deutlich rechts vom Temperaturmaximum im unterstöchiometrischen Bereich mit deutlich niedrigeren Gleichgewichtstemperaturen.



a) b)

Abbildung 14 a) Isobar, adiabate Gleichgewichtstemperaturen als Funktion des Eisenanteils in Sauerstoff und Luft (0.1 MPa) berechnet mit dem ICT-Thermodynamic-Code und dem EKVI-Code. b) kondensierte Produkte berechnet für die Reaktion Eisen-Sauerstoff mit dem EKVI-Code.

Die Unterschiede der von den beiden Codes berechneten Temperaturverläufe erklärt sich darin, dass der EKVI-Code weitere Eisenoxide berücksichtigt. Die unter Gleichgewichtsbedingungen mit dem EKVI-Code berechneten kondensierten Eisenoxide am Beispiel der Eisen-Sauerstoff-Reaktion sind in Abbildung 14b dargestellt. Man erkennt, dass im Bereich der erwarteten Verbrennungsbedingungen von ≥80% Eisen im Gleichgewicht nur FeO (Wüstit) und Eisenoxide mit einer Zusammensetzung nahe 1:1 vorliegen, wie es auch die Literatursichtung ergeben hat (AP 1.1).
Die in AP 2 gemessenen Temperaturen liegen deutlich unter den berechneten Maximalwerten am stöchiometrischen Punkt, stimmen aber tendenziell gut mit den Werten bei unterstöchiometrischen Bedingungen (80 bis 90% Massenanteile Eisen in Abbildung 14a) überein, wie sie für heterogene Reaktionen erwartet werden.

Chemische Reaktionskinetik

Um ein besseres Verständnis der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidationsvorgänge in der heißen Gasphase nahe der brennenden Eisenpartikel und der dabei freigesetzten Wärme zu bekommen, wurden reaktionskinetische Berechnungen mit dem Softwarepaket Cantera durchgeführt. Dafür wurde ein Reaktionsmechanismus von Rumminger [1] implementiert. Als eisenhaltige Produkte können in gasförmiger Form nur verdampftes Eisen und molekulares FeO und FeO_2 auftreten. Höhere Oxide kondensieren sofort und werden nicht berücksichtigt. In Abbildung 15 sind Ergebnisse von adiabatisch durchgeführten Rechnungen für den zeitabhängigen Verlauf von Konzentrationen der wichtigsten Komponenten (untere Reihe) und der Reaktionstemperatur (obere Reihe) für eine Anfangstemperatur von 1073 K, d.h. der in der Literatur beschriebenen Anzündtemperatur von 800°C, dargestellt. Anfangskonzentrationen waren stöchiometrische Bedingungen an Sauerstoff (rechts) und Luft (links) bezogen auf die Reaktion zu Fe_2O_3.
Man erkennt, dass zumindest in der Gasphase die Reaktion von Eisen mit reinem Sauerstoff im Bereich von Nanosekunden stattfindet. Unter Luft verläuft die Reaktion etwa eine Größenordnung langsamer. Auch eine Druckerhöhung von Umgebungsdruck (0,1 MPa) auf 1 MPa beschleunigt die Umsetzung um ein bis zwei Größenordnungen. Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit den in AP 2.2 durchgeführten Austriebsversuchen (Testreihe 2).

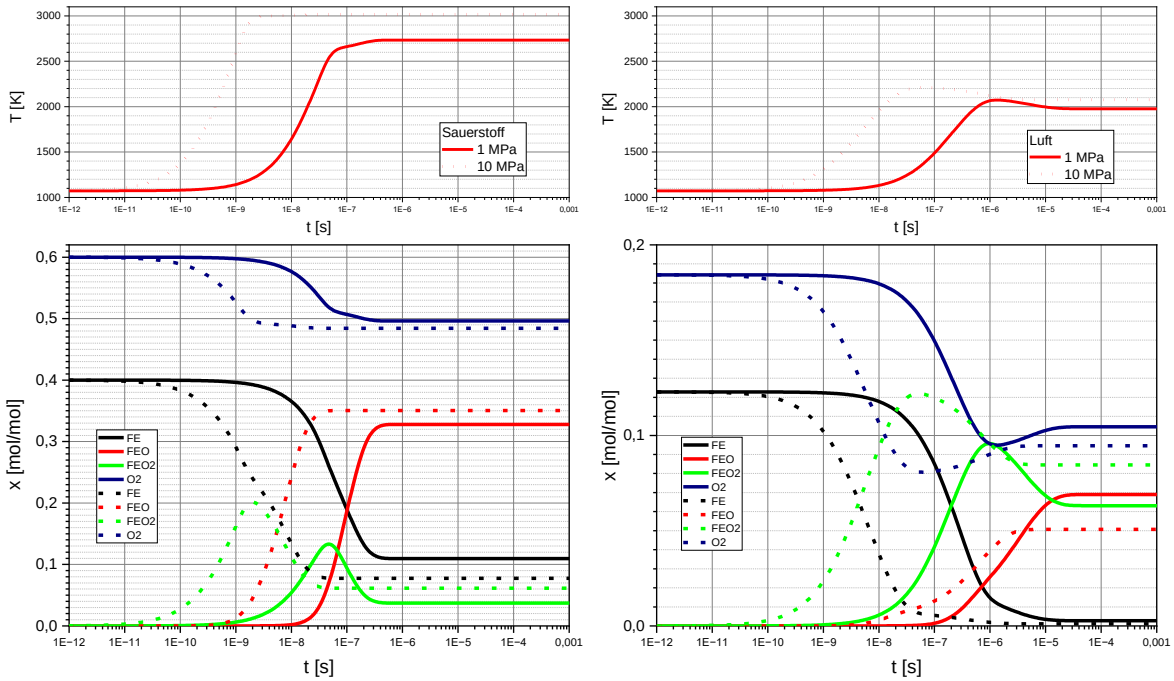


Abbildung 15 Reaktionskinetische Rechnungen zur Gasphasenreaktion von Eisen mit Sauerstoff (links), Luft (rechts) bei 0.1 MPa (kompakte Linien) und 1.0 MPa (gestrichelt), Temperaturverlauf (oben), Konzentrationen der wichtigsten Gaskomponenten (unten)

Modellierung und Simulation des Fallreaktorsystems

Um ein Systemverständnis zu entwickeln, wie sich Umsatzgrad und Partikelbewegung verhalten, wurde der Fallreaktor in OpenFoam berechnet. Der Aufbau aus Abbildung 7 wurde in ein Modell überführt und das Oxidationsverhalten der Eisenpartikel untersucht. Das Modell und das Oxidationsverhalten sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Partikel fallen in einen Trichter, der auf der Höhe des Auslaufs durch eine Wärmequelle außen auf 1100 K erhitzt wird. Die einfallenden Partikel werden indirekt erhitzt und zünden in der sauerstoffreichen Atmosphäre. Die Oxidation wurde nach dem MUC-Modell [2] dargestellt, dass eine ins Innere wandernde Reaktionszone beschreibt. Des Weiteren wurde die Oxidation als einstufig angenommen ($Fe + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow FeO$) mit kinetischen Parametern nach Hazenberg [3].

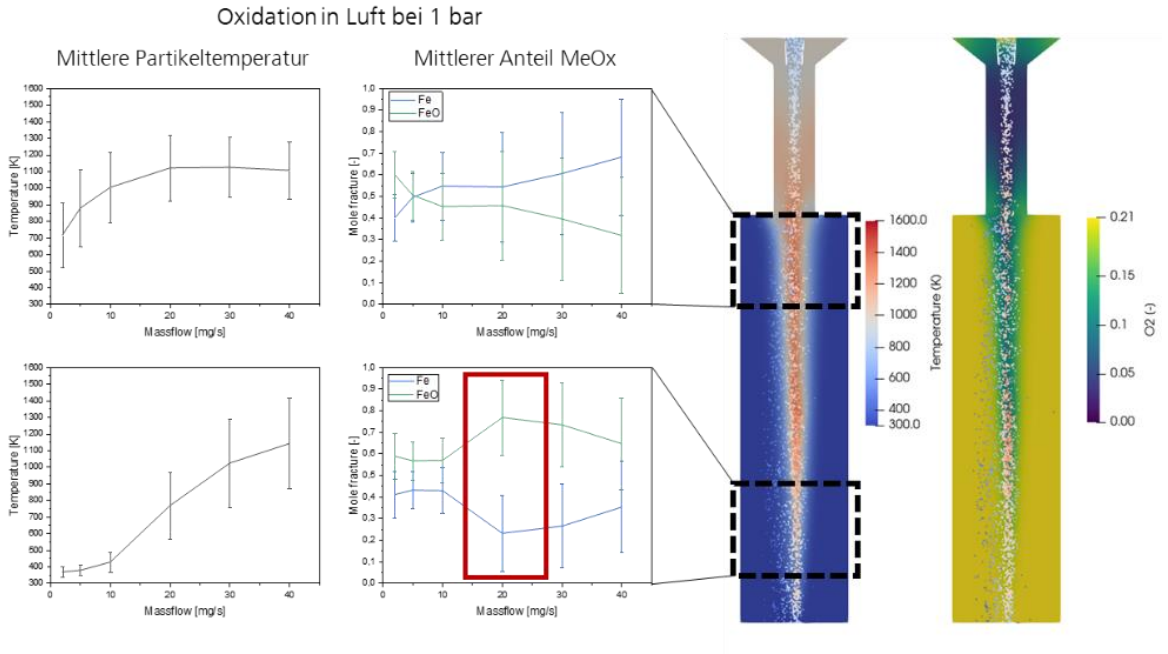


Abbildung 16 3D-Partikelsimulation eines Fallreaktors mit indirekter Anzündung. Links: Mittlere Temperatur und Zusammensetzung in zwei Bereichen des Systems in Luft bei 1 bar. Rechts: Darstellung der Bereiche und Temperatur bzw. Sauerstoffkonzentration in der Gasphase

Die Simulation bezieht sich auf eine 3D-Simulation, die sowohl die Gasdynamik als auch die Partikelbewegung darstellt. Die Simulation ermöglicht die Untersuchung und Auslegung des Reaktorsystems. Mit Hilfe des Modells wurden unterschiedliche Partikelströme untersucht und wie sich diese auf die Partikeltemperatur und den Umsatz auswirken. Dabei wurde ein Umsatzmaximum bei ca. 20 mg/s beobachtet (roter Kasten Abbildung 16).

AP 3: Prozessentwicklung Recycling

AP 3.1: Elektrochemische Reduktion des Verbrennungsproduktes Labormaßstab (IST)

Zur Untersuchung der für die elektrochemische Reduktion geeigneten Eisenoxide wurden als Festkörper Ferrit (Mischung verschiedener Fe-Oxide plus Zuschläge), Magnetit (Fe_3O_4) sowie Hämatit (Fe_2O_3) untersucht. Der Hintergrund ist, dass noch nicht klar ist, welche Oxide als Verbrennungsprodukt entstehen.

Abbildung 17 Gegenüberstellung der Hämatitproben nach unterschiedlichen Reduktionsbehandlungen (links mit NaOH reduziert, rechts unbehandelte Hämatitprobe

Für erste Voruntersuchungen wurden die Mineralien Hämatit und Magnetit als größere Natursteine besorgt und elektrochemisch reduziert (Abbildung 17). Die Ergebnisse werden in AP 3.2 beschrieben.

Nach den Voruntersuchungen wurde die Reduktion der Eisenoxide Hämatit und Magnetit (kommerziell) auch in Pulverform untersucht. Um störende magnetische Effekte auszuschalten wurden die Pulver im Vorfeld über die Curietemperatur erhitzt.

Für die elektrochemische Reduktion der Pulver im Elektrolyten wurde im Rahmen einer Masterarbeit (TU-BS) eine spezielle Apparatur entwickelt (Abbildung 18. Grundannahme war, dass man insbesondere für schlecht leitfähige Komponenten einen intensiven Kontakt zwischen dem Eisenoxid und der stromführenden Kathode benötigt. Daher wurde eine bestimmte Mange Eisenoxid in der Zelle als Pulver eingepresst. Um den direkten Kontakt mit der Gegenelektrode zu vermeiden (führt zu einem Kurzschluss) wurde zwischen Anode und Kathode eine ionenleitfähige Membran eingesetzt. Die ganze Zelle wurde in den Elektrolyten getaucht, bevorzugt NaOH, 50% bei 100 °C.

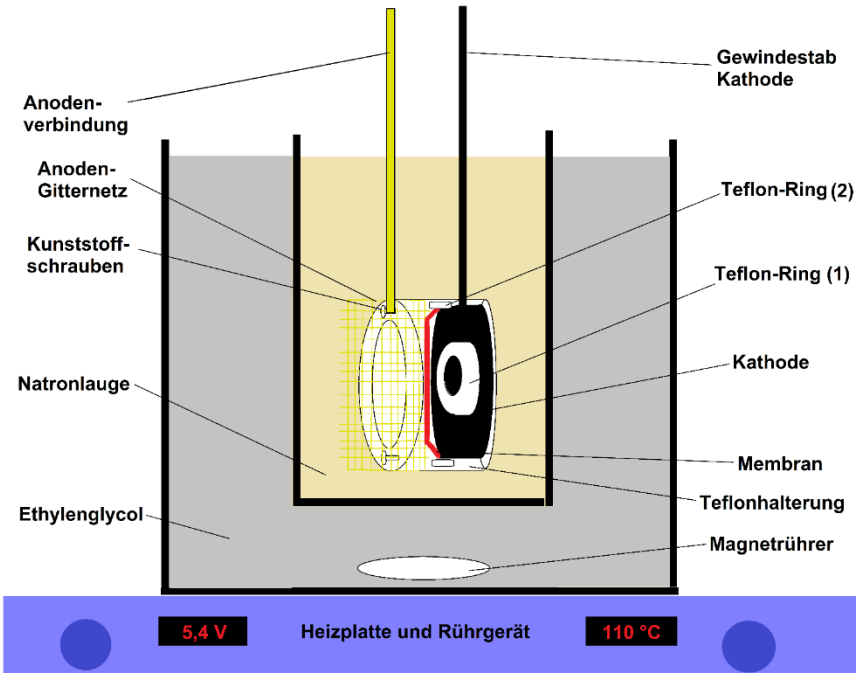


Abbildung 18 Laboranlage zur elektrochemischen Reduktion von Fe-Oxidpulver

AP 3.2: Analytik der Brennstoffe/Oxide (IST)

Die elektrochemische Reduktion an den kommerziellen Eisenoxiden lieferte eindeutige Ergebnisse. Die Zusammensetzung der Festkörper vor und nach der Reduktion wurde mittels EDX /Rasterelektronenmikroskop) sowie Elektronenstrahl-Mikrosonde (EPMA) durchgeführt. Die Zusammensetzung ist in Abbildung 19 zu erkennen. Es ist ersichtlich, dass sich Ferrit nicht elektrochemisch reduzieren lässt, hingegen Magnetit und Hämatit nahezu vollständig reduzierbar sind.

Die elektrochemische Reduktion von Verbrennungsrückständen (Eisenoxid, ICT) zeigte bislang nur eine geringe Reduktionstendenz. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, jedoch zeigen die Ergebnisse vom ICT, dass die Oxide aus den Brennversuchen ebenfalls aus gut reduzierbarem Fe_2O_3 sowie Fe_3O_4 bestehen (siehe AP 4.2).

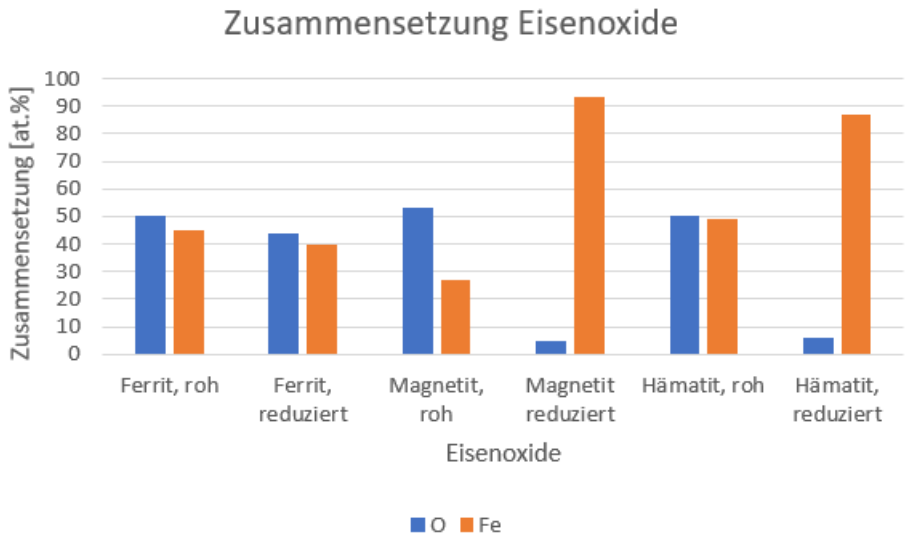
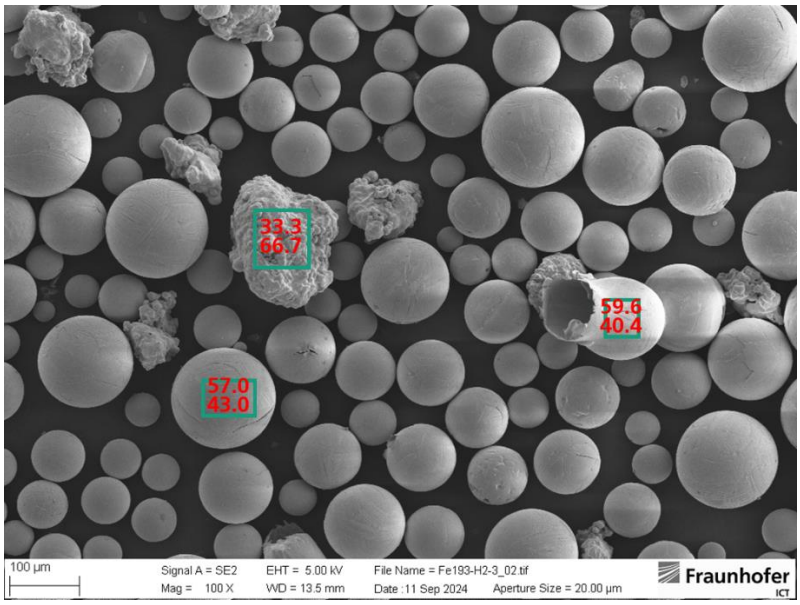


Abbildung 19 Zusammensetzung der unterschiedlichen Eisenoxide vor und nach der Reduktion

Darüber hinaus wurden die vom Fraunhofer ICT hergestellten Brennproben elektrochemisch reduziert und nachfolgend untersucht. Abbildung 20 zeigt, dass bei dem Verbrennungsprodukt überwiegend ein O : Fe-Verhältnis von 3:2 vorliegt (Fe_2O_3, Hämatit)



Theoretisches <u>Verhältnis O: Fe:</u>

Wüstit (FeO): 50 : 50

Magnetit (Fe_3O_4): 58.5 : 42.5

Hämatit (Fe_2O_3): 60 : 40

Abbildung 20 REM-Analyse der Oxidpartikel (ICT): Die grünen Felder zeigen das gemessene Verhältnis O : Fe

Bei der elektrochemischen Reduktion der Eisenoxide (durch Verbrennung) zeigten sich zwei unterschiedliche Formen der Reduktionsprodukte:

1) Unvollständige Reduktion der Oxidkugeln unter Beibehaltung der geometrischen Form
2) Nahezu vollständige Reduktion und Bildung einer dichten, kristallinen Fe-Schicht auf der Kathode

Zu 1)

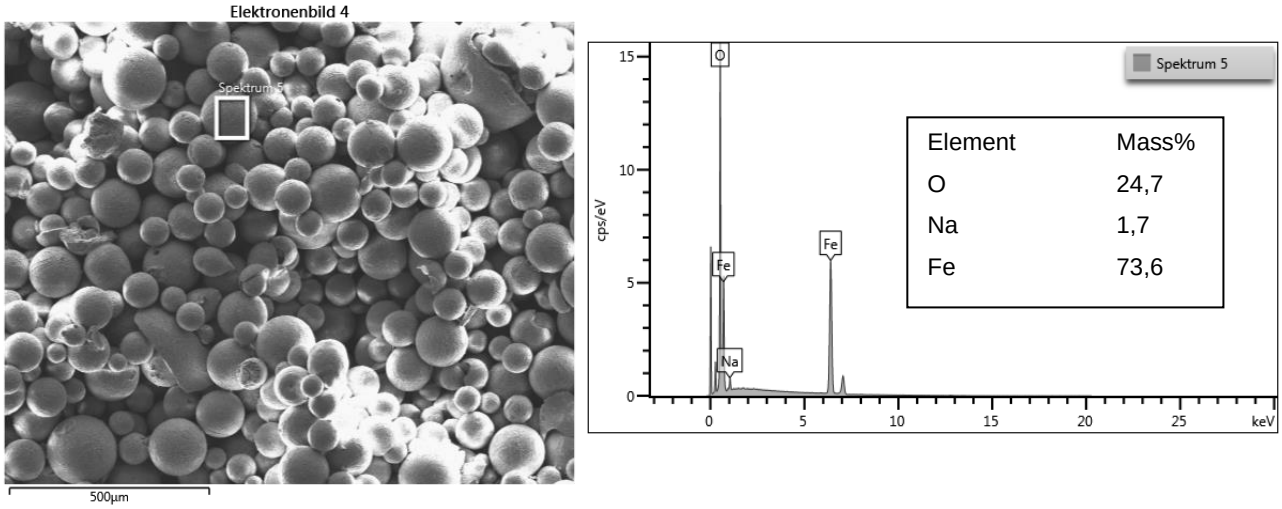


Abbildung 21: REM-Analyse und Bild: Eisenpartikel nach der Reduktion

Hier findet man in der REM/EDX-Analyse die vollständig erhaltenen Partikel. Allerding liegt der Reduktionsgrad lediglich bei 75%. Die Partikel (Pulver) wurde vom Elektrolyten abgetrennt und

untersucht. Mechanistisch kann man den Vorgang vergleichen mit einem Ball, der auf eine Wand trifft. Lediglich während des Kontaktes Wand/Ball kann ein Elektronentransfer stattfinden. Allerdings ist die Kontaktzeit für vollständigen Elektronenübertrag von Wand (Elektrode) zu Ball (Oxidpartikel) zu gering für eine vollständige Reduktion. Das gefundene Natrium (Na) stammt aus Resten des Elektrolyten (Abbildung 21).

Zu 2)

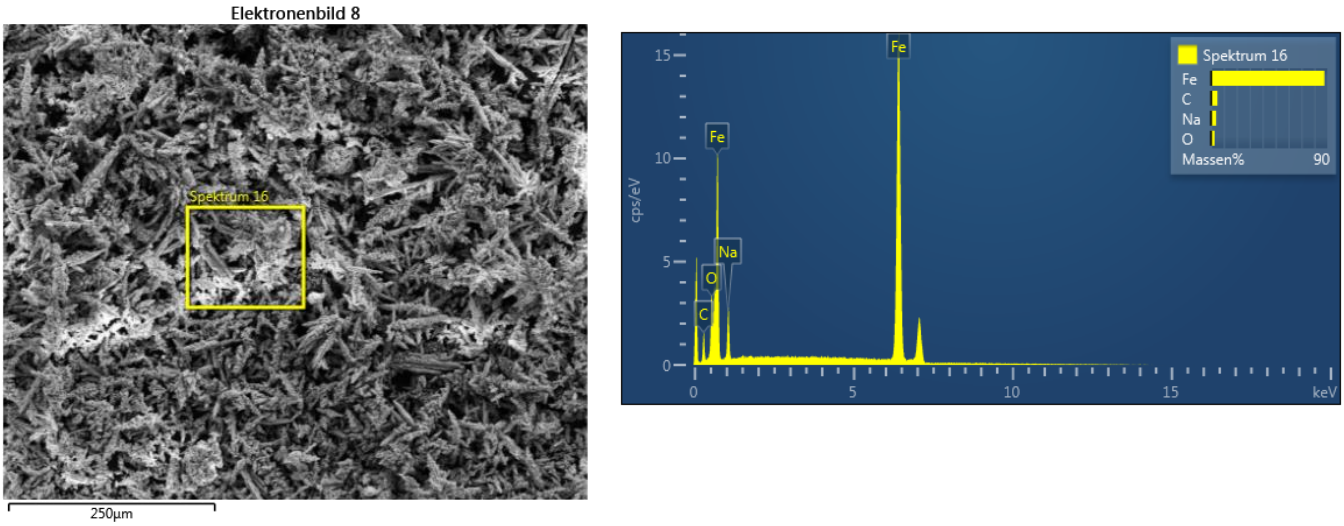


Abbildung 22: REM-Analyse und Bild: Eisenschicht nach der Reduktion

Abbildung 22 zeigt das reduzierte Eisen direkt auf der Kathode in einer veränderten Form. Das lässt den Schluss zu, dass zwei unterschiedliche Mechanismen der Eisenoxid-Reduktion existieren. Die unvollständige Reduktion des Oxides unter Beibehaltung der geometrischen Form spricht für eine direkte Übertragung von Elektronen von der Kathode zum Partikel, während das Partikel Kontakt mit der Elektrode hat. Der zweite Fall, die Bildung einer Fe-Schicht auf der Kathode spricht dafür, dass das Eisen als Ion in der Lösung vorliegt und klassisch durch Elektronenübertrag reduziert wird. Wünschenswert ist natürlich der Erhalt der Geometrie (Fall 1).

AP 3.3: Upscaling/Optimierung (IST)

Die optimierte Version ist in Abbildung 23 zu sehen. Anders als in den Vorgängerversionen können sich die Eisenoxidpartikel im Elektrolyten frei bewegen, sie werden durch mechanisches Rühren (Magnetrührung) in Bewegung gehalten (Suspension). Jeder Kontakt eines Partikels mit der Kathode (teil)reduziert die Oxidpartikel in Richtung metallisches Eisen. Um den Kontakt der Partikel mit der Anode zu verhindern (und die damit verbundene Re-Oxidation), wird die Anode durch eine ionenleitende Membran geschützt.

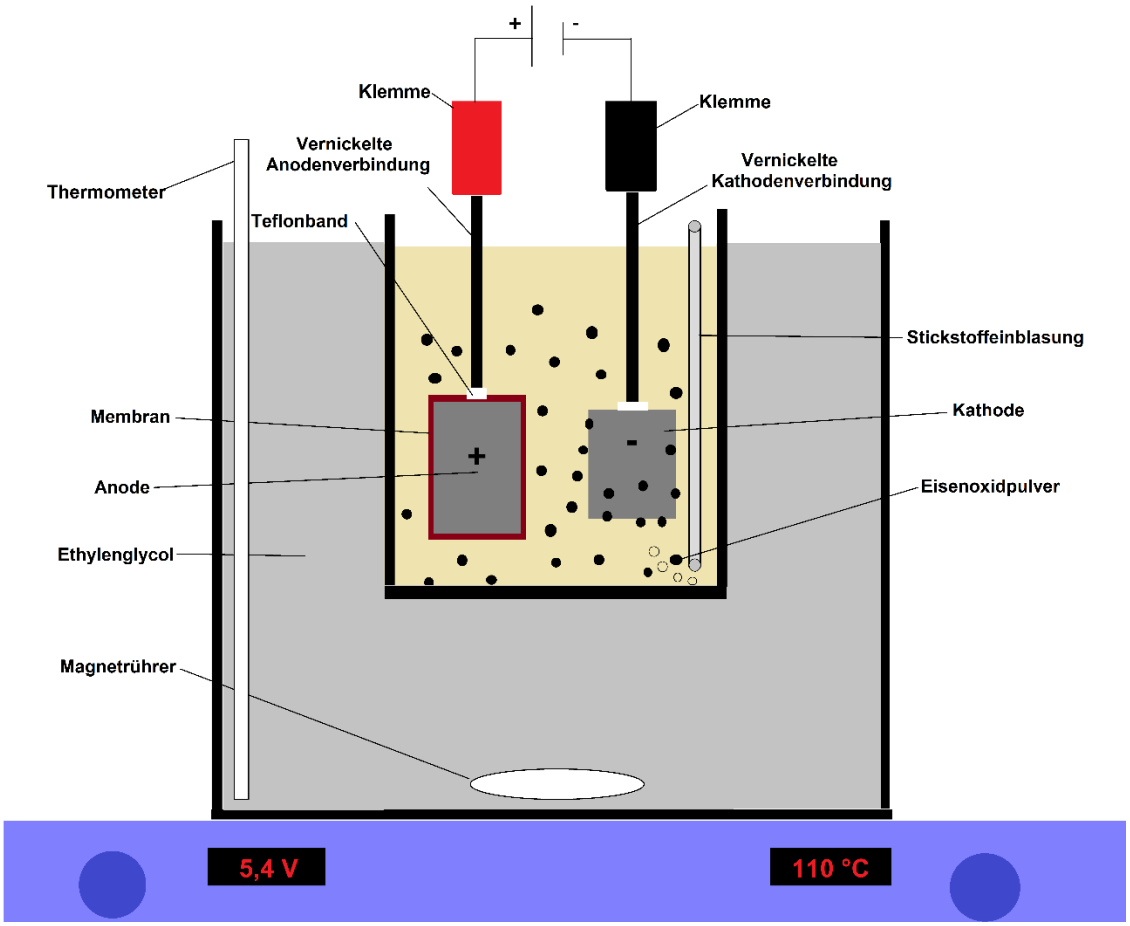


Abbildung 23 Optimierte Version des Laborreaktors zur Reduktion von Eisenoxiden

Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber der ersten Version liegt in der einfacheren Aufskalierung sowie der Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebs. Durch die Anbindung eines Zu- und Ablaufes lässt sich der dargestellte Reaktor (bisher Batchbetrieb) in einen kontinuierlichen Rührkessel (Continuous Stirred Tank Reactor, CSTR) verwandeln. Abbildung 24 zeigt ein Schema des Reaktors.

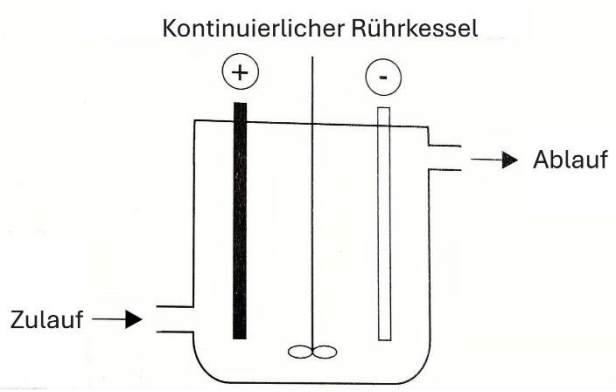


Abbildung 24 Schema eines kontinuierlichen Rührkessels (Quelle: V.Schmidt; Elektrochemische Verfahrenstechnik, Verlag Wiley VCH 2003)

Mit diesem Reaktor wurden die Eisenoxidpartikel des ICT elektrochemisch reduziert. Gemäß de Untersuchungen am ICT lag das Sauerstoff : Eisenverhältnis bei 60 : 40 (in at%), was der Zusammensetzung von Hämatit, Fe_2O_3 entspricht (vergleiche Abbildung 20). Nach der elektrochemischen Reduktion lag die

Zusammensetzung bei 37 : 56, was eine deutlichen Verringerung des Sauerstoffgehaltes entspricht (Abbildung 25). Die Differenz zu 100 entspricht der Kohlenstoffmenge, die prozessbedingt durch die REM-Untersuchungen auftritt.

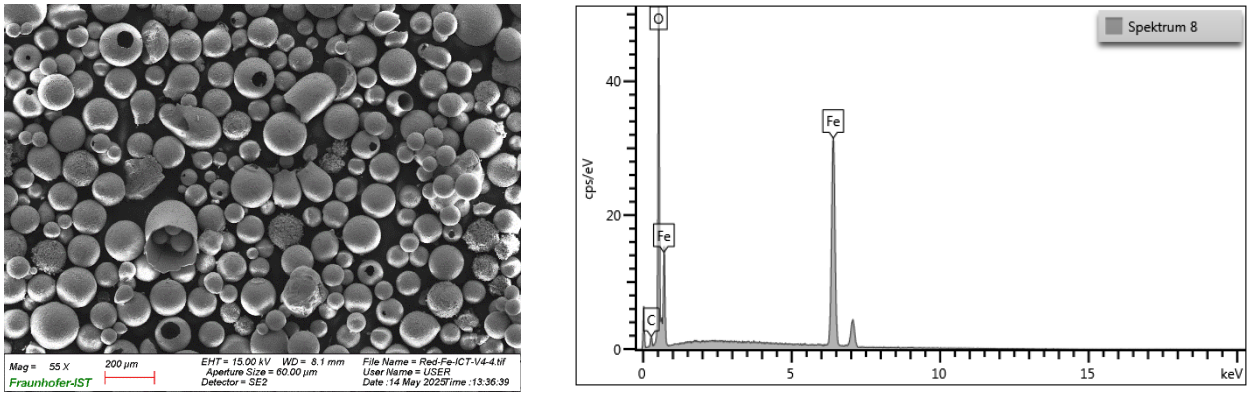


Abbildung 25 REM/EDX-Analyse der reduzierten Verbrennungsprobe

Element	Gew.%	Abw. Gew.%
Kohlenstoff	6,0	0,13
Sauerstoff	37,6	0,14
Eisen	56,3	0,17
Gesamt	100	

Tabelle 2 Elementzusammensetzung der Partikel nach Reduktion

AP 4 Demonstrationsversuche (ICT)

AP 4.1: Konstruktion, Aufbau und Einfahren der Verbrennungsanlage (ICT)

Der ursprünglich entwickelte Rohrbrenner ermöglicht keine ausreichend hohe Ausbeute an Eisenoxidpartikeln, um fundierte Untersuchungen zur Reduktion im Rahmen von AP 3 durchzuführen. Darüber hinaus war die Verweilzeit oder Flugzeit der oxidierenden Eisenpartikel zu kurz, um eine möglichst vollständige Oxidation der Partikel zu gewährleisten. Um eine größere Partikelmenge zu produzieren, wurde der in Abbildung 26 dargestellte Brennstand realisiert. Eisenpartikel werden zur Anzündung mit Druckluft durch eine Wasserstoffflamme hindurch geblasen. Diese Anzündflamme arbeitet als Diffusionsbrenner mit atmosphärischer Luft und hat eine Temperatur von ca. 1950 K. Es wurden Eisenpartikel mit einem mittleren Durchmesser von d(0.5)=77.1 µm (Fe-193) verwendet. Dieses Material wurde auf Grundlage der Untersuchungen in AP2 gezielt beschafft. Durch Variation des Anströmwinkels zwischen Partikelstrom und Wasserstoffflamme und auch dessen Ausrichtung zur Vertikalen konnten unterschiedliche Flugzeiten bzw. Brenndauern und Ausbeuten erreicht werden. Als Optimum ergab

sich ein Winkel von 65°. Der Abbrand erfolgt als quasistationärer Prozess. Unter diesen Bedingungen reagieren die Partikel über eine Strecke von ca. 1 bis 1.5 m frei und selbsterhaltend mit Luftsauerstoff und werden fast vollständig oxidiert (siehe AP 4.2). Die Partikel wurden in glasierten Keramikschalen aufgefangen. Insgesamt wurden 50 g Eisenoxid hergestellt und dem Fraunhofer IST zur Reduktion zur Verfügung gestellt.

Abbildung 26 Aufbau zur kontrollierten Oxidation von Eisenpartikel in Luft. Links: Messaufbau mit Kamera und Spektrometer. Rechts: Verbrennungsvorgang der Metallpartikel mit Injektion in die Wasserstoffflamme mit Auffangschalen.

Für die Untersuchungen von Rezyklat (in AP 3 reduziertes Eisenoxid) wurden der in AP 2 beschriebene Brennstand für die Testreihe 2 benutzt. Dabei wurde das Rezyklat in Luft und Sauerstoff jeweils bei 0.1 MPa und 1 MPa verbrannt. Zum besseren Vergleich wurden diese Versuche auch mit der neuen Partikelcharge Fe-193 (d(0.5)=77.1 µm) durchgeführt.

AP 4.2: Brennversuche mit reinen Eisenpartikeln und rezykliertem Material (ICT)

Verbrennung im Brennstand

Nach der Anzündung erfolgt die Oxidation der Metallpartikel im Brennstand (AP 4.1) selbsterhaltend. Durch die Variation des Anströmwinkels zwischen Partikelstrom und Wasserstoffflamme wurden unterschiedliche Flugzeiten der Partikel und damit unterschiedliche Luftangebote realisiert. Dadurch ergaben sich deutliche Auswirkungen auf die Qualität der erzeugten Oxidpartikel. Die längste Flugzeit der Partikel und damit auch der höchste Ausbrand ließ sich

mit einem Anströmwinkel von 45° erreichen bei dem sowohl die Flamme als auch die Partikelzuführung jeweils 22.5° zur Vertikalen ausgerichtet waren (Konfiguration 4, Abbildung 26 rechts). Abbildung 27 vergleicht REM-Aufnahmen der Produkte von vier dieser Variationen. Obwohl alle vier Konfigurationen einen hohen Anteil an runden hoch oxidierten Partikeln aufweisen, nimmt der Anteil an unstrukturierten Partikeln mit geringem Oxidationsgrad (vgl. AP 2.2) von Konfiguration 1 bis 4 kontinuierlich ab. In Konfiguration 4 sind praktisch keine dieser Partikel mehr vorhanden. Deshalb wurde Konfiguration 4 für die Produktion der Partikel und die Abbrandcharakterisierung ausgewählt.

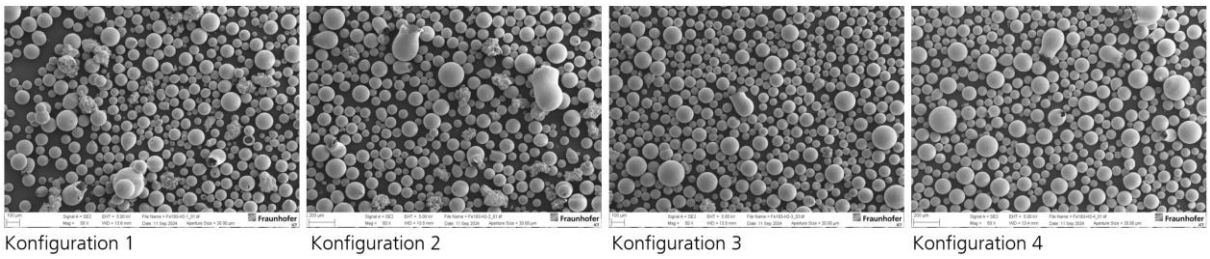


Abbildung 27 REM-Aufnahmen der produzierten Eisenoxidpartikel

Die Temperatur der brennenden Eisenpartikel hat einen großen Einfluss auf die Betriebsbedingungen, den Umsatzgrad und das Energiekonzept des Gesamtprozesses. Die Temperaturen wurden bei der Anzündung (Position 0) und beim freien Abbrand in Luft (Position 1 bis Position 5) mit Hilfe ihrer UV/Vis/NIR-Emissionsspektren bestimmt (Abbildung 29 links). Die brennenden Partikel erfüllen in hoher Güte die Voraussetzung eines grauen Strahlers.
Zusätzlich wurde der Abbrand mit einer Hochgeschwindigkeitskamera mit 500 fps charakterisiert. Die in Abbildung 29 (links) dargestellte Varianzanalyse einer 6 s langen Bildfolge bestätigt einen stationären Abbrand und macht die Flugbahnen der Partikel sichtbar, die auch außerhalb der Anzündflamme selbsterhaltend abbrennen. Ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Partikel platzt auf oder zerplatzt ganz am Ende ihrer Flugbahn und bildet die bei der Varianzanalyse dargestellten „Sterne“, die besonders im Bild rechts unten zu erkennen sind. Sie erklären sich durch das in AP 2.2 (Testreihe 1) beschriebene Phänomen der spontanen Freisetzung gelöster Gase beim Erstarren und Abkühlen. Dies erklärt auch die aufgeplatzten Partikel in Abbildung 27. Generell erscheinen die Partikel größer als die Ausgangspartikel. Dies lässt sich durch die geringere Dichte, und höhere Masse der oxidierten Produkte erklären. Allerdings ergeben Schliffbilder von in Acrylharz eingebetteten Partikeln, dass fast alle Partikel, und somit auch die nicht aufgeplatzten, Hohlräume enthalten (Abbildung 28). Diese Phäno-

mene wurden bisher noch nicht beschrieben. Der Einfluss auf die Verwendung von Eisenpartikeln als brennbare Energiespeicher ist nicht sofort zu erkennen, sollte künftig aber untersucht werden.

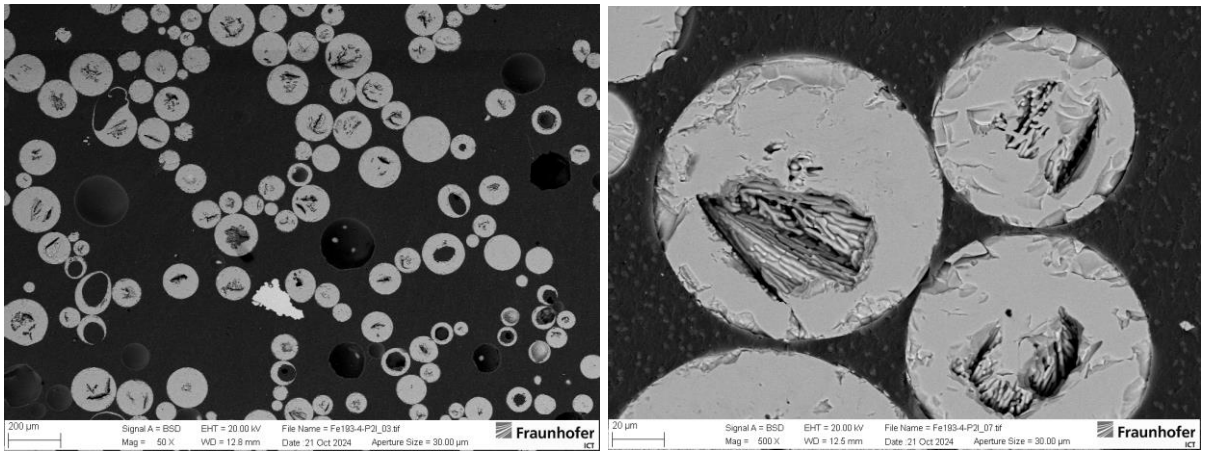


Abbildung 28 REM-Schliffbilder von in Acrylharz eingebettete Oxidpartikel mit Hohlräumen.

Die an den Messpositionen bestimmten Temperaturen der brennenden Partikel sind in Abbildung 29 (rechts) als Häufigkeitsverteilung von jeweils 1000 Einzelmessungen dargestellt.
Die Partikel zünden in der Flamme des Wasserstoff-Luft-Brenners an (Position 0). Dabei nehmen sie sofort mit 1935 K etwa die Temperatur der Flamme an. Sie werden vollständig von der Flamme mitgerissen. Bei Position 1 endet die Wasserstoffflamme. Hier haben die Partikel im Mittel etwa 1900 K. Danach verbrennen sie in der reinen Luftatmosphäre. Das erklärt den Temperaturanstieg bei Position 2. Bis Position 4 behalten sie dieses Temperaturniveau um 1900 K. Dies bestätigt, dass die Partikel in Luft selbsterhaltend abbrennen. Erst am Ende ihres Abbrands, kühlen sie langsam ab (Position 5).
Diese Temperatur um 1900 K entspricht auch der Reaktionstemperatur für den Abbrand in Luft, wie sie für die Auslegung eines Brenners in einer technischen Anlage benötigt wird.

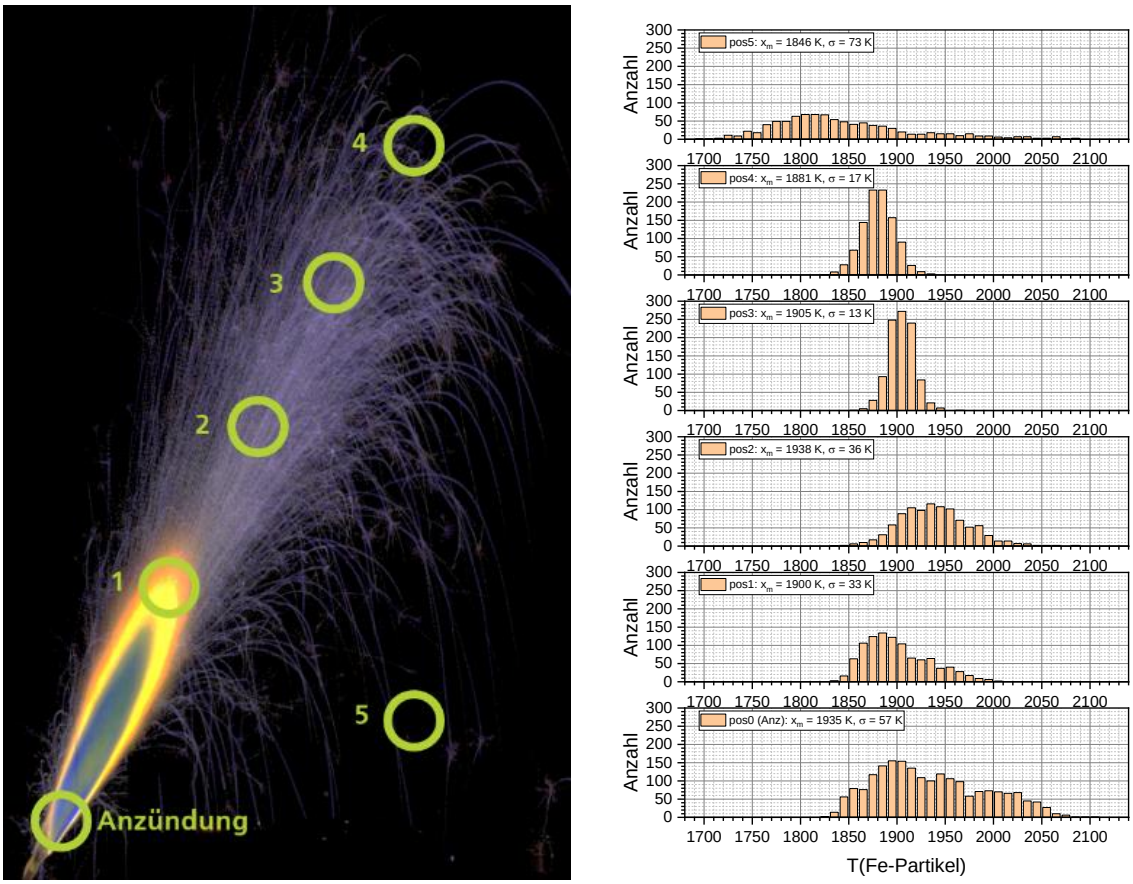
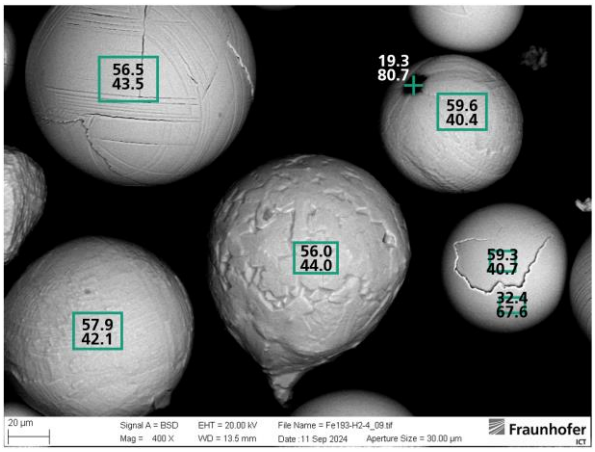


Abbildung 29 Untersuchungen der Temperaturen der Eisenoxidation in Luft mit Anzündung mittels Emissionsspektroskopie. Links: Varianzanalyse des Abbrands mit Messbereichen. Rechts: Messwerte der einzelnen Messbereiche (von unten nach oben: Position Anzündung, 1-5).

Die aufgefangenen Partikel wurden zur Bewertung des Oxidationsgrades und zur Ermittlung der Zusammensetzung mittels REM, XRD und TGA untersucht. Die Ergebnisse von REM und TGA sind in Abbildung 30 dargestellt. Die REM-Bilder (Abbildung 30 rechts) zeigen einheitliche, runde Partikel, die größtenteils einen Durchmesser von etwa 100 µm aufweisen. Die darin ebenfalls angegebenen atomaren Verhältnisse von Sauerstoff (obere) zu Eisen (unten) zeigen das die Oxide zwischen Magnet (Fe_3O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) liegen. Dieser hohe Oxidationsgrad wird auch durch die TGA-Messung (ThermoGravimetrische Analyse, Abbildung 30 links) bestätigt. Bei der Analyse der Daten wird die Massenzunahme der erzeugten Oxidpartikel im Vergleich zu den ursprünglichen Eisenpartikeln gemessen. Dabei kann man davon ausgehen, dass die Oxidation vollständig zu Fe_2O_3 stattfindet. Die wird im Diagramm für Fe-193 auch bestätigt. Aus den TGA-Messungen errechnet sich ein molarer Oxidationsgrad von 96.5% bezogen auf Fe_2O_3.



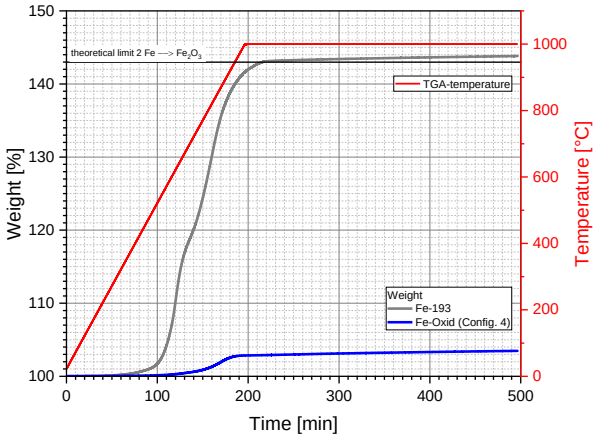
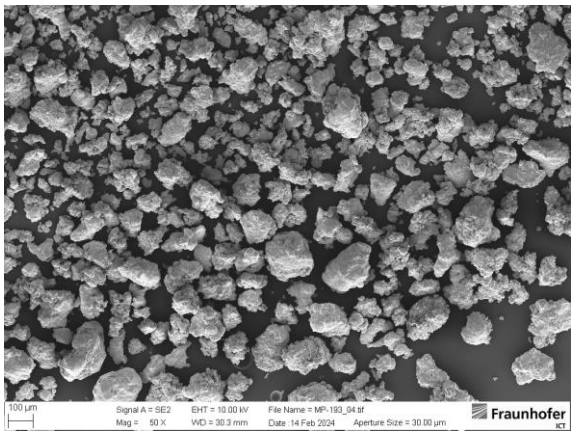


Abbildung 30 Untersuchung der erzeugten Eisenoxidpartikel. Links: REM-Aufnahme der Oxidpartikel. Rechts: Gewichtsanstieg bei einer Heizrate von 5 K/min in Luft (TGA-Messung) von Referenzproben (reines Eisen, schwarz) und erzeugten Oxidpartikeln (blau) mit dem programmierten Temperaturverlauf (rot).

Austriebsversuche Ergebnisse (Ausgangsmaterial und Rezyklat)

Das vom Fraunhofer IST gelieferte Rezyklat unterscheidet sich in seiner Morphologie stark von den ursprünglich verbrannten Eisenpartikeln. Fe-193 (d(0.5)=77.1 µm) besteht wie die in AP 2 benutzten Eisenpartikel aus heterogenen Partikeln mit irregulärer Form im Bereich von 10 bis 400 µm (vgl. Abbildung 5 und Abbildung 31 links). Dagegen besteht das Rezyklat aus runden Partikeln, die in ihrer Morphologie stark den Oxidpartikeln entsprechen, aus denen es reduziert wurde (Abbildung 31 rechts). Da einige Partikel, auch die durch Aufplatzen entstandenen, Öffnungen enthalten, ist zu vermuten, dass sie auch die in Abbildung 29 beschriebenen Hohlräume haben und daher eine deutlich geringere Dichte aufweisen. Allerdings erwies sich der Einfluss der unterschiedlichen Morphologien auf das Austriebs- und Abbrandverhalten der beiden Chargen in der optischen Bombe als geringer als erwartet.



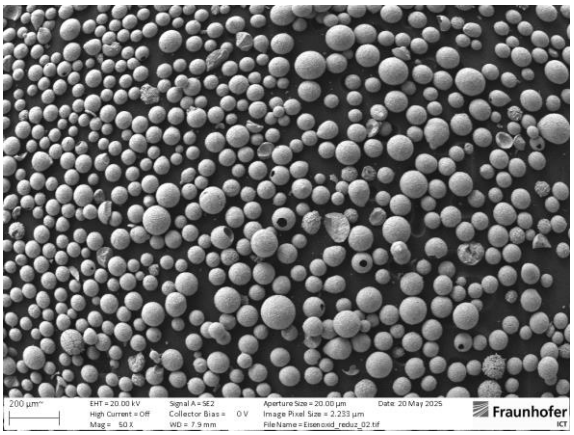
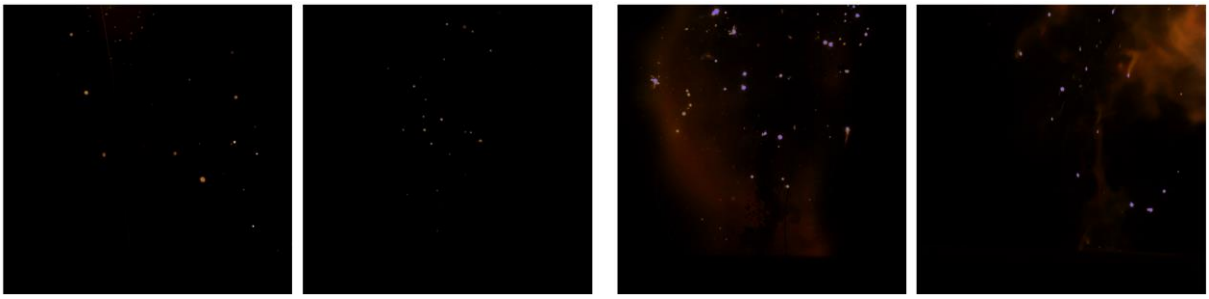


Abbildung 31 REM-Aufnahmen zum morphologischen Vergleich von den ursprünglich eingesetzten Eisenpartikeln (Fe-193, links) und dem Rezyklat (rechts).

Abbildung 32 zeigt exemplarisch Aufnahmen des brennenden Rezyklats in der optischen Bombe in Luft und Sauerstoff, jeweils bei 0.1 MPa und 1.0 MPa. Es ergaben sich keine auffälligen Unterschiede zum Abbrand von Fe-193. Wie auch schon bei AP 2.2 beobachtet, brannten die Partikel in Luft deutlich dunkler als in Sauerstoff. Auch das Auf- und Zerplatzen einzelner Partikel wurde beobachtet. Dieser Effekt trat unter Sauerstoff häufiger auf.



Luft: 0.1 MPa 1 MPa Sauerstoff: 0.1 MPa 1 MPa

Abbildung 32 Abbrand von Rezyklat in der optischen Bombe.

Die Auswertung der Abbrandtemperaturen der Partikel ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Dabei wurden jeweils alle Werte einer Messreihe gemittelt und deren Standardabweichung berechnet. Eine solche Messreihe umfasst jeweils 150 bis 500 Messwerte. Man erkennt, dass das Rezyklat mit einer ähnlichen Temperatur brennt wie die reinen Eisenpartikel.
Die in Luft gemessenen Temperaturen sind etwa 500 K kühler als in Sauerstoff. Der Druck übt keinen signifikanten Einfluss auf die Temperatur der brennenden Partikel aus. Die Temperaturen stimmen gut mit den in Testreihe 2 (AP 2.2) bestimmten Werten überein. Allerdings ist der Absolutwert bei 0.1 MPa Luft in der optischen Bombe mehr als 400 K geringer als der bei den Versuchen mit Wasserstoffbrenner bestimmte. Beim offenen Abbrand verbrennen die Partikel in einer relativ dichten Wolke, in der das Umgebungsgas durch die Verbrennung der Partikel erhitzt ist. Durch die hohe Partikeldichte wird die Wärme relativ gut gehalten. In der optischen Bombe ist die Partikeldichte wesentlich geringer und das Umgebungsgas wird deutlich weniger erhitzt.

Eisenpartikel		d(0.5)=77.1 µm	Rezyklat
Oxidator	Druck [MPa]	$T_{mean} \pm T_{SD}$ [K]	$T_{mean} \pm T_{SD}$ [K]
Luft	0.1	1462±134	1567±113

Luft	1.0	1583±385	1593±227
Sauerstoff	0.1	2119±368	2039±270
Sauerstoff	1.0	2089±441	2168±320

Tabelle 3 Mittlere Temperatur und Standardabweichung der in der optischen Bombe abgebrannten Partikel.

Abbildung 33 zeigt REM-Aufnahmen der verbrannten Rezyklatpartikel. Auch sie weisen keine auffallenden Unterschiede zu den anderen im Projekt erzeugten Oxidpartikeln auf und auch nicht zu den reduzierten Ausgangspartikeln (Abbildung 31 rechts). Die Aufnahmen der Hochgeschwindigkeitskamera zeigen allerdings, dass die Partikel während des Abbrands flüssig waren und sich beim Erstarren wieder neu gebildet haben. Dies spricht dafür, dass die Partikel wie angestrebt mehrfach rezykliert und wieder verbrannt werden können.

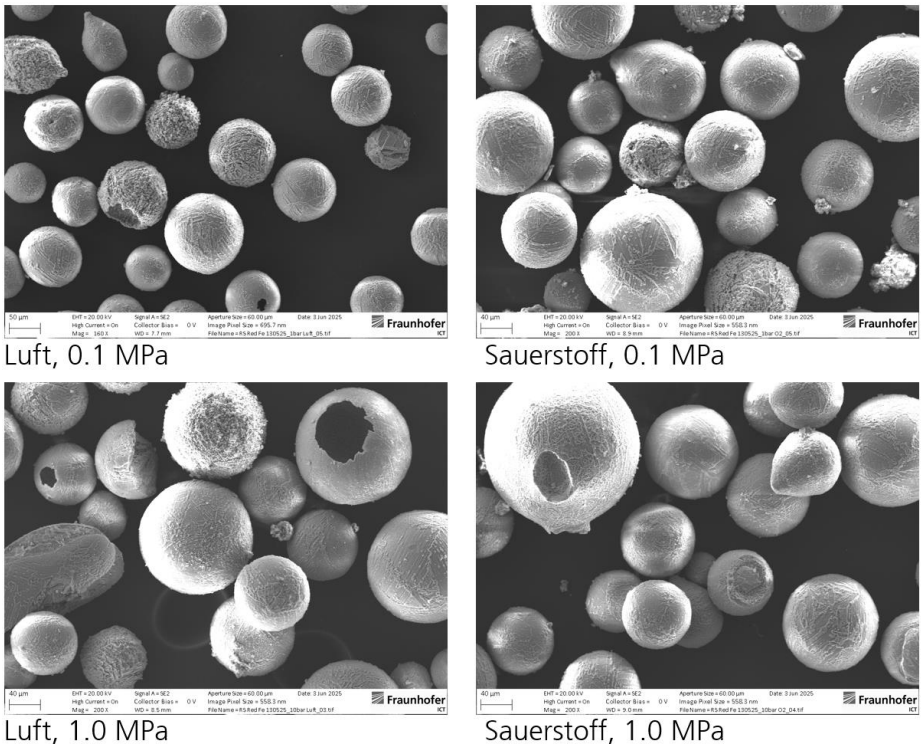


Abbildung 33 REM-Aufnahmen der Rezyklatpartikel nach dem Abbrand in der optischen Bombe

Von jeweils ca. 30 Produktpartikeln aus verbranntem Rezyklat wurden im REM mit EDX das atomare Eisen-zu-Sauerstoffverhältnis bestimmt und gemittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Sie bestätigen den hohen Oxidationsgrad, der bei der Verbrennung mit Sauerstoff am höchsten ist.

Gas	Druck [MPa]	Fe : O [at%]
Luft	0.1	41.5 : 58.5
Luft	1.0	44.3 : 34.57
Sauerstoff	0.1	39.1 : 60.9
Sauerstoff	1.0	37.3 : 62.7

Tabelle 4 Mit EDX gemessene atomare Eisen zu Sauerstoff Verhältnisse der verbrannten Rezyklatpartikel.

AP 4.3: Energetische Bilanzierung, Simulation und Bewertung (ICT)

In diesem Arbeitspaket soll eine 1D-Prozesssimulation mit einer energetischen Bilanzierung durchgeführt werden, um die Effizienz des Prozesses zu bewerten.
Grundsätzlich kommen verschiedene Kreisprozesse in Frage, um elektrische Energie für eine Mondstation bereit zu stellen. Der geläufigste Prozess auf der Erde ist der Clausius-Rankine-Kreisprozess, der allerdings Wasser als Prozessmedium voraussetzt.

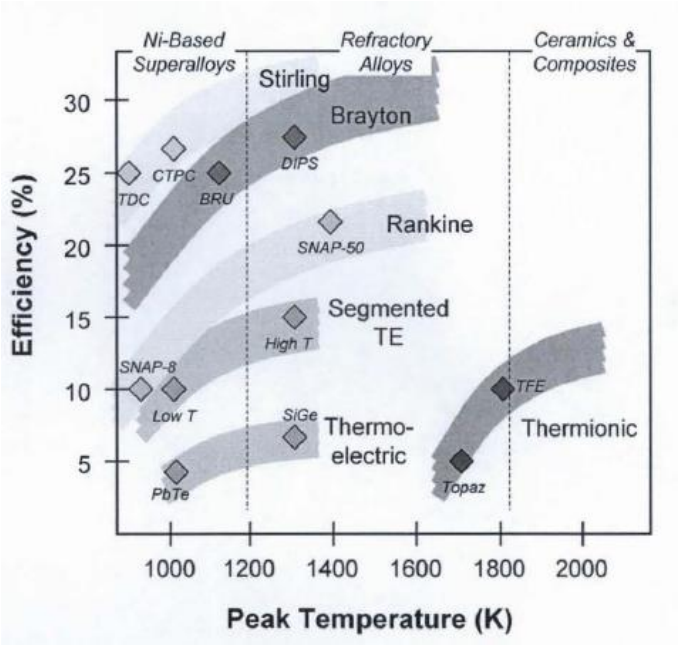


Abbildung 34: Prozesse zur Energiewandlung im All [4]

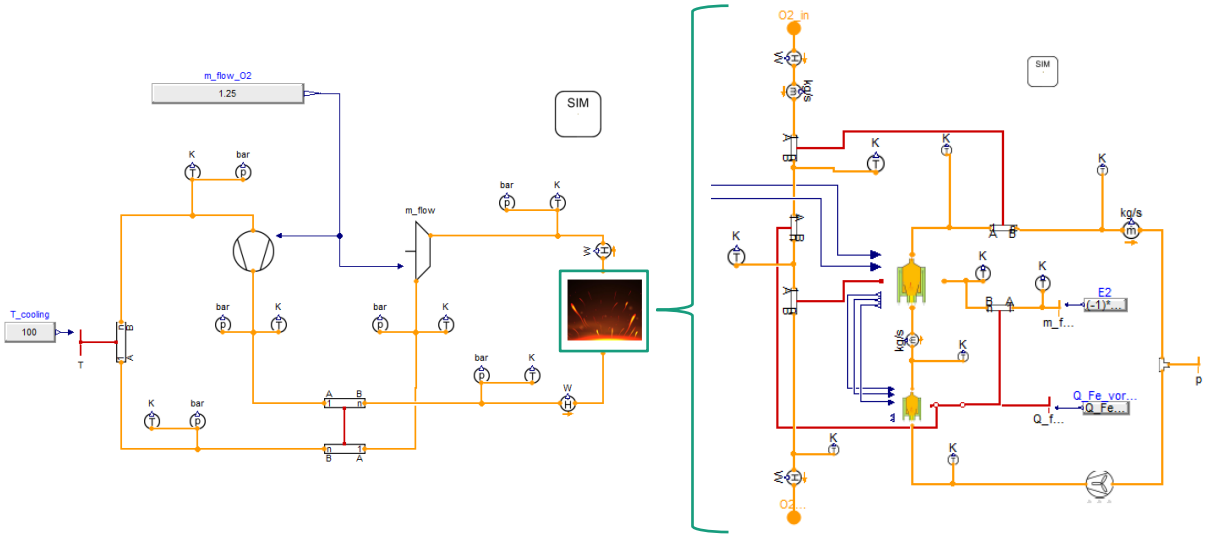


Abbildung 35: Dymola-Modell des Brayton-Prozesses (links), Dymola-Modell des Eisenreaktors (rechts)

Da die Verfügbarkeit von Wasser nicht vorausgesetzt werden kann, scheidet der Clausius-Rankine-Prozess aus. Abbildung 34 zeigt eine von der NASA [4] erstellte Übersicht für mögliche Optionen zur Energiewandlung im All. Da bei der Eisenverbrennung Temperaturen von > 2000 K erwartet werden und eine hohe Effizienz angestrebt wird, scheinen der Stirling- und Brayton-Prozess geeignet. Eine weitere Studie [5] der NASA von 2001 vergleicht die gravimetrischen Leistungsdichten dieser beiden Prozesse und kommt zu dem Schluss, dass der Brayton-Prozess klare Vorteile bei Anlagen mit elektrischen Nennleistungen größer 20 kW aufweist. Als Prozessmedium wird in der Regel Helium verwendet. Da durch die Reduktion des Mondgesteins und der darin enthaltenen Oxide Sauerstoff zur Verfügung steht, soll dieses gleichzeitig zur Oxidation des Eisens und als Prozessmedium verwendet werden. Welche weiteren technischen Hürden damit einhergehen ist nicht Bestandteil dieser modellseitigen Wirkungsgradabschätzungen.

Im ersten Schritt wurde ein einfacher, einstufiger Brayton-Prozess mit internem Wärmeübertrager in Dymola aufgebaut (Abbildung 35, links). Auf der linken Seite ist eine Wärmesenke, auf der rechten Seite die Wärmequelle in Form des Eisenreaktors, dargestellt.

Als Verbrennungssystem ist ein 2-stufiger Schachtreaktor denkbar, in dem die Eisenpartikel über einen Schneckenförderer kontinuierlich eingebracht werden. Im oberen Teil wird heißer Sauerstoff aus einem Tank und aus der Rezyklierung eingebracht. Hier entzünden sich die Partikel selbstständig und verbrennen beim Fallen als Tropfen. Dabei kann über die gekühlte Brennkammerwand, ähnlich wie beim Kessel eine Kohlestaubbrenners, Strahlungswärme entnommen werden. Um den Druck in der Brennkammer konstant halten und Wärme abführen

zu können, muss diese mit einem Sauerstoffüberschuss (Sauerstoffzahl lambda ~ 6) betrieben werden.

Die Untersuchungen in der optischen Bombe haben ergeben, dass die Verbrennung auch unter diesen Bedingungen gut funktioniert. Trotz des Sauerstoffüberschusses entstehen hohe Temperaturen von weit über 2000 K. Bei diesen Temperaturen sind Eisen und die entstehenden Oxide flüssig, dies bestätigen nicht nur die experimentellen Untersuchungen, sondern auch das Fe-O-Zustandsdiagramm. Beim Abkühlen entsteht zuerst FeO und dann Fe_3O_4. Erst unter 1730 K bildet sich Fe_2O_3. Nur bei der Bildung von Fe_2O_3 wird der höchste Energiebetrag freigesetzt.

Wichtiger ist allerdings, dass die Ergebnisse von AP3 ergeben, dass der entwickelte Elektrolyseprozess am besten mit Fe_2O_3 funktioniert. Um die Bildung von Fe_2O_3 zu optimieren, sollen im zweiten Teil des Schachtreaktors, einer Nachbrennkammer, die festen Partikel bei niedrigeren Temperaturen vollständig oxidiert werden.

Im unteren Teil des Schachtofens wird der rezyklierte Sauerstoff bei einem hohen Sauerstoffüberschuss von circa 18 eingebracht. Hierdurch und durch die Vorwärmung des sich im Tank befindlichen Sauerstoffs, sollen die Partikel als lockeres Haufwerk auf niedrigerem Temperaturniveau weiter oxidieren. Auch dabei kann von der Kesselwand Wärmeenergie entnommen werden. Die bisherigen Verbrennungsexperimente deuten darauf hin, dass dabei die Partikel nicht versintern und über eine trichterförmige Entnahmestelle kontinuierlich entnommen werden können.

An drei Stellen im System, mit jeweils steigendem Temperaturniveau, wird Wärme an den Brayton-Zyklus abgegeben: Zuerst nach dem Hauptbrenner im Rezirkulationspfad, im Anschluss an den Wänden des Nachbrenners und zuletzt an den Wänden des Hauptbrenners.

Ergebnisse der Simulation:

Für eine Mondstation, wird ein Energiebedarf von 500 kW elektrisch angenommen. Dieser Wert soll als Vergleichswert verwendet werden, das Simulationsmodell ermöglicht eine Leistungsskalierung. Druck- und Wärmeverluste an die Umgebung wurden im ersten Schritt vernachlässigt. Die folgenden Parametervariationen sollen qualitative Aussagen über ihren Einfluss auf die Gesamtsystemeffizienz liefern.

Variation unteres Temperaturniveau Brayton:

Je größer die Radiatorflächen und damit das Gewicht des Systems, desto mehr Wärme kann abgeführt werden. Die Folgende Variation soll den Einfluss des unteren Temperaturniveaus im Prozess verdeutlichen:

T_Bray_low [K]	Q_Senke [kW]	T_Bray_high [K]	Q_Quelle [kW]	η_Brayton_carnot [-]	η_Brayton_therm [-]	η_Brayton_netto [-]
100	450	2000	1020	0,92	0,56	0,49
200	688	2000	1270	0,85	0,46	0,39
300	953	2000	1547	0,79	0,38	0,32
400	1261	2000	1874	0,74	0,33	0,27
500	1638	2000	2266	0,69	0,28	0,22

Tabelle 5 Variation des unteren Temperaturniveaus

Die angegebenen Wirkungsgrade werden nach den Formeln (1)-(3) berechnet:

$$\eta_{\text{Brayton_carnot}} = 1 - \frac{T_{Bray_low}}{T_{Bray_high}} \qquad (1)$$

$$\eta_{\text{Brayton_therm}} = 1 - \frac{|Q_{Senke}|}{Q_{Quelle}} \qquad (2)$$

$$\eta_{\text{Brayton_netto}} = \frac{P_{Turbine} + P_{Kompressor}}{Q_{Quelle}} \qquad (3)$$

Während der Carnot-Wirkungsgrad, den aufgrund der Temperaturniveaus maximal möglichen Wirkungsgrad beschreibt, berücksichtigt der thermische Wirkungsgrad die vorhandenen Wärmeströme. Der hier als $\eta_{\text{Brayton_netto}}$ bezeichnete Wirkungsgrad berücksichtigt zusätzlich die Verluste in Kompressor und Turbine

Variation oberes Temperaturniveau Brayton:

Je höher die Temperatur, desto höher die Effizienz. In der bereits zitierten Studie der NASA wurde perspektivisch von möglichen Temperaturen bis 2000 K ausgegangen. Die gleiche Obergrenze wurde für die folgende Variation gewählt:

T_Bray_low [K]	Q_Senke [kW]	T_Bray_high [K]	Q_Quelle [kW]	η_Brayton_carnot [-]	η_Brayton_therm [-]	η_Brayton_netto [-]
300	1150	1600	1742	0,75	0,34	0,28
300	1102	1700	1709	0,76	0,36	0,30
300	1047	1800	1652	0,77	0,37	0,31
300	1004	1900	1601	0,79	0,37	0,31
300	953	2000	1547	0,79	0,38	0,32

Tabelle 6 Variation des oberen Temperaturniveaus

Variation Sauerstoffmassenstrom Brayton

Bei Massenströmen kleiner 1,5 kg/s werden an mehreren Stellen im System 2000 K überschritten. Da mit einer Steigerung des Massenstroms eine Reduktion des oben Temperaturniveaus einhergeht, sinkt der Wirkungsgrad. Bei einem Massenstrom von 1,62 kg/s kann dem Reaktor allerdings etwas mehr Wärme entnommen werden, wodurch die effektive Nutzleistung, bei sonst gleichbleibenden Parametern, von 500 kW auf 515 kW steigt.

Variation Bildungsverhältnis FeO / Fe_3O_4

Variation des Bildungsverhätnisses von FeO bzw. Fe_3O_4 in der Brennkammer hat im aktuellen Layout wenig Einfluss auf die Effizienz des Systems, allerdings wird die Temperatur des Nachbrenners beeinflusst. Anpassungen müssen gegebenenfalls gemacht werden, damit diese nicht 1700 K überschreitet und Fe_2O_3 auch ausreichend gebildet wird.

Fazit Gesamtsystem:

Es ergeben sich folgende Gegebenheiten im Gesamtsystem:

m_flow Brayton [kg/s]	T_Bray_low [K]	Q_Senke [kW]	T_Bray_high [K]	Q_Quelle [kW]	M_flow Fe [g/s]	η_Reaktor_therm [-]	η_Brayton_netto [-]	η_total [-]
1,5	300	1099	2000	1697	235	0,91	0,30	0,273

Tabelle 7 Ergebnis für das Gesamtsystem

$$\eta_{\text{Reaktor,therm}} = \frac{Q_{Quelle}}{P_{Chem}} \quad (4)$$

$$\eta_{\text{total}} = \eta_{\text{Reaktor,therm}} * \eta_{\text{Brayton,netto}} \quad (5)$$

Der Reaktorwirkungsgrad $\eta_{\text{Reaktor,therm}}$ ergibt sich aus dem Verhältnis der chemisch aus dem Eisenpartikelstrom zur Verfügung stehenden Leistung zum Wärmestrom, der an den Brayton-Zyklus abgegeben wird (4). Der berechnete Gesamtwirkungsgrad η_{total} (5) gilt unter den bereits angesprochenen Annahmen und Vereinfachungen. Verluste aufgrund von Wärmestrahlung reduzieren den Wirkungsgrad, während eine mehrstufige Entspannung den Wirkungsgrad steigern würde. Die Restwärme des Fe_2O_3-Granulats ($\eta_{\text{Reaktor,therm}} = 0{,}91$) kann aufgrund

des Temperaturniveaus nicht gut für den Brayton-Zyklus genutzt werden, steht aber trotzdem beispielsweise zur Beheizung der Unterkünfte zur Verfügung.

Um 500 kW elektrische Leistung zur Verfügung zu stellen, müssen 235 g/s Eisenpartikel verbrannt werden.

AP 5: Dokumentation und Verwertung

AP 5.1: Auswertung und Projektdokumentation (Alle)

Die Projektdokumentation wurde mit drei Zwischenberichten sowie dem vorliegenden Abschlussbericht erfüllt. Darüber hinaus erfolgten zahlreiche Projekttreffen zwischen Fraunhofer IST und ICT sowohl online (MS-TEAMS) als auch persönlicher Natur.

AP 5.2: Anwendung in der Weltraumexploration (Alle)

Die Energieversorgung durch die Verbrennung von Eisen, welches man aus Regolith herstellen kann, bietet spannende Perspektiven für die Mondforschung und die Weltraumexploration. Regolith, das sich auf der Mondoberfläche befindet, enthält nicht nur Eisen, sondern auch andere wertvolle Materialien. Die Nutzung dieser Ressourcen könnte entscheidend für die zukünftige Energieversorgung und den Aufbau von nachhaltigen Basen auf dem Mond sein.

Eisen kann durch chemische Reaktionen mit Sauerstoff, der aus Wasser oder anderen Quellen extrahiert werden kann, verbrannt werden. Diese Reaktionen sind in der Lage, signifikante Mengen an Energie freizusetzen, die für verschiedene Anwendungen genutzt werden können, wie z. B. die Stromversorgung von Mondbasen oder die Herstellung von Treibstoff für Raumfahrzeuge. Die hohe Energiedichte von Eisen (ca. 30 MJ/kg) macht es zu einem vielversprechenden Brennstoff, insbesondere in einer Umgebung, in der Transport und Lagerung von Treibstoffen eine Herausforderung darstellen.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Eisen aus dem Regolith ist die Möglichkeit, die Abhängigkeit von der Erde zu verringern. Der Transport von Brennstoffen zur Mondoberfläche ist kostspielig und ineffizient. Die lokale Ressourcennutzung ermöglicht es, die Kosten und den Aufwand für solche Missionen zu minimieren. Dies könnte auch die Gründung von langfristigen Stationen auf dem Mond erleichtern, die als Sprungbrett für weitere Missionen zum Mars und darüber hinaus dienen könnten.

Die Erforschung von Eisenverbrennung als Energiequelle erfordert jedoch umfassende Forschung und Entwicklung. Technologische Herausforderungen, wie die effiziente Gewinnung von Sauerstoff aus Mondressourcen und die sichere Handhabung von Metallpulver, müssen überwunden werden. Zudem sind innovative Ansätze zur Energieumwandlung und -speicherung notwendig, um die Energie effizient zu nutzen und im Bedarfsfall abrufbar zu machen.

Insgesamt stellt die Energieversorgung durch die Verbrennung von Eisen aus Regolith eine vielversprechende Möglichkeit dar, die Mondforschung voranzutreiben und die Grundlagen für die zukünftige Weltraumexploration zu legen. Es könnte nicht nur zur nachhaltigen Entwicklung auf dem Mond beitragen, sondern auch als Modell für die Ressourcennutzung in

anderen Planetensystemen dienen. Darüber hinaus bietet die Eisenverbrennung eine sinnvolle Ergänzung zu anderen Technologien wie Photovoltaik oder Solarthermie, die direkt auf die Sonne angewiesen sind.

AP 5.3: Analyse erdgebundene Transfermöglichkeit (Alle)

Aufgrund der steigenden Problematik der CO2-Emmission bei der Energieversorgung mit Kohle und Gas wird intensiv nach nichtfossilen Energieträgern gesucht. Eisen hat mit einer Energiedichte von ca. 30MJ/kg eine ähnliche Dichte wie Kohle (24 – 35 MJ/kg). Die Verbrennungsrückstände bei der Eisenverbrennung sind fest und können, wie in FERROTHERM gezeigt wurde, mit überschüssiger Energie (Wind, Solar) wieder regeneriert werden, so dass die Eisenverbrennung als geschlossener Kreislauf gilt. Wichtig erscheint in diesem Zusammenhang die Regeneration mittels elektrochemischer Reduktion. Dieses Verfahren arbeitet bei einer Temperatur von ca. 100 °C (verglichen mit 1000 °C bei der Wasserstoffreduktion) erheblich materialsparender. Darüber hinaus wird durch den Verzicht von Wasserstoff auf einen zusätzlichen Prozessschritt verzichtet, was den Gesamtprozess wirtschaftlicher macht. Allerdings stehen genauere Berechnungen dazu noch aus.

Im Projekt „Clean Circle“ des Karlsruher KIT und der TU Darmstadt wird die alternative Verbrennung von Eisen (allerdings mit H_2-Reduktion) ebenfalls verfolgt. Eine weitere Kooperation wird diskutiert.

Darüber hinaus bietet das Verfahren auch die Möglichkeit, andere Metalle elektrochemisch aus Erzen oder Verbrennungsaschen zu gewinnen, ohne mit sehr hohen Temperaturen arbeiten zu müssen.

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

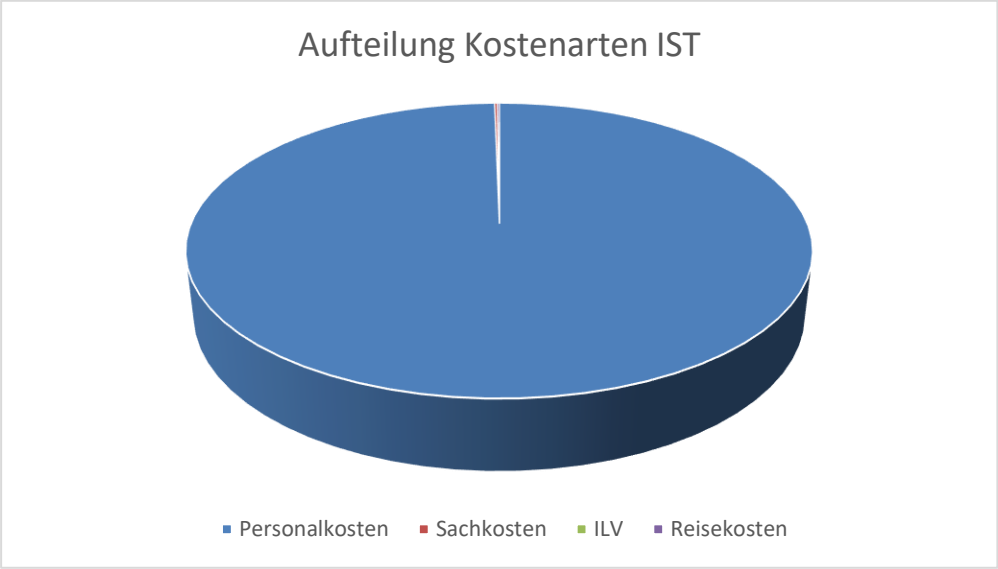


Abbildung 36 Aufteilung der Kostenarten des zahlenmäßigen Nachweises

Tabelle 8 Aufführung der Kostenarten [€]

Kostenart	**Betrag [€]**
Personalkosten (837)	399.233
Sachkosten (813)	673
Reisekosten (838	532
Summe	400.438

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Fraunhofer IST und Fraunhofer ICT durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen

Der voraussichtliche Nutzen aus dem Projekt ist ausführlich in den Arbeitspaketen AP 5.2 und AP 5.3 erläutert worden.

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt

Relevante FuE-Ergebnisse von Seiten Dritter sind im Berichtszeitraum nicht bekannt geworden.

2.6 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Vortrag auf dem **45. Ulmer Gespräch der DGO – Forum der Oberflächentechnik**; 15./16.5.2024 Andreas Dietz, Volker Weiser: „Die neue Eisenzeit“ – Energiegewinnung ohne fossile Brennstoffe

Internationale Luftfahrtausstellung (ILA) Berlin, 5.6. – 9.6.2024

Demonstrator „Ferrotherm“ für die DLR-Innospace-Expo https://www.dlr-innospace.de/innospaceexpo/die-ausstellung/

Der Demonstrator wurde auf der ILA im DLR-Space-Pavillon ausgestellt und von Andreas Dietz betreut.

Vortrag (Gongshow) auf der **INNOspace Jahreskonferenz,** November 2024, Andreas Dietz, Volker Weiser: „Die neue Eisenzeit“ – Energiegewinnung ohne fossile Brennstoffe

Poster auf 14th International Workshop on Combustion and Propulsion (15-IWCP) 28-31. Juli 2024, Pescara (Italien) von Philip Pietrek, Volker Weiser, Sebastian Knapp: Computer-aided Evaluation of the Combustion of iron microparticles

Invited Lecture von Volker Weiser auf dem Symposium “Advances in metal fuels and reactive materials science and technology”, 25-26. Juni 2025, Karlsruhe: Combustion of Metal Particles in various Gases – Investigation and Recent Applications.

Poster von V. Weiser, P. Pietrek, S. Knapp, S. Kelzenberg, M. del Mar Juez-Lorenzo, C. Seidel, D. Bieroth auf der ICT-Jahrestagung, 25-27. Juni 2025, Karlsruhe: Combustion of Iron Particles in Oxygen and Air as a Regenerative Energy Carrier on Earth and the Moon.

Vortrag auf 15th International Workshop on Combustion and Propulsion (15-IWCP) 6-9. Juli 2025, Pescara (Italien) von Volker Weiser, Andreas Dietz, Philip Pietrek, Andrzej Koleczko, Maria del Mar Juez-Lorenzo, Sebastian Knapp; Combustion and Electrochemical Recycling of Iron for Sustainable Energy Generation on a Lunar Base.

3 Verwendete Literatur

[1] M. D. Rumminger, D. Reinelt, V. Babushok, G. T. Linteris, "Numerical Study of the Inhibition of Premixed and Diffusion Flames by Iron Pentacarbonyl", *Combustion and Flame*, **116**, 207-219 (1999), DOI: 10.1016/S0010-2180(98)00033-9

[2] D. Papanastassiou and G. Bitsianes, "Modelling of heterogeneous gas-solid reactions" *Metall Trans*, **4,** *2*, 477 (1973), DOI: 10.1007/BF02648700

[3] Hazenberg 2021 „Structures and burning velocities of flames in iron aerosols", *Proceedings of the Combustion Institute,* **38**, 3, 4383-4390 (2021), DOI: 10.1016/j.proci.2020.07.058

[4] L. S. Mason, "A Summary of Closed Brayton Cycle Development Activities at NASA", Supercritical CO2 Power Cycle Symposium, Troy, NY, USA, April 29-30, 2009, https://ntrs.nasa.gov/citations/20120016632

[5] L. S. Mason, "A comparison of Brayton and Stirling space nuclear power systems for power levels from 1 kilowatt to 10 megawatts", *AIP Conference Proceedings,* **552**, 1017–1022 (2001), DOI: 10.1063/1.1358045

[6] Jeffrey M. Bergthorson; Recyclable metal fuels for clean and compact zero-carbon power; Progress in Energy and Combustion Science 68 (2018) 169-196

[7] Antoine Allanore, H. Lavelaine, J. P. Birat, G. Valentin, F. Lapicque; Experimental investigation of cell design for the electrolysis of iron oxide suspensions in alkaline electrolyte; J Appl Electrochem (2010) 40:1957–1966; DOI 10.1007/s10800-010-0172-0

[8] J.F. Monteiro, Yu. A. Ivanova, A.V. Kovalevsky, D.K. Ivanou, J.R. Frade; Reduction of magnetite to metallic iron in strong alkaline medium; Electrochimica Acta 193 (2016) 284–292

[9] H. Lavelaine, ArcelorMittal Maizières, France, ΣIDERWIN partners, ΣIDERWIN project: electrification of primary steel production for direct CO_2 emission avoidance; https://www.siderwinspire.eu/

[10] Lavelaine, H., Allanore, A.; Optimized design of an iron electrowinning cell; Rev. Metallurgie 2009;106(10): 460–71; doi:10.1051/metal/2009079.