

Hochdruckdampfturbinen-Ablagerungen — ein Beitrag zur pneumatolytisch-hydrothermalen Minerogenese —

HELMUT KIRSCH, Gummersbach*

Anschrift des Autors: Dr. H. KIRSCH, i. Fa. Steinmüller, Gummersbach, Postfach 65/67

Druck- und Temperaturverhältnisse in Turbinen

Ein einzelner Kessel der Hochdruckdampfkraftwerke kann zur Zeit bis zu 3000 t Heißdampf von bis zu 650° C und 300 atü Druck erzeugen. Das bedeutet, daß in einem Jahr unter Umständen mehr als 20 Millionen Tonnen Dampf durch eine Turbine geleitet werden. Das sind Größenordnungen, die denen geologischer Vorgänge nahekommen. Obwohl der Dampf

Tabelle. Vergleich der Bedingungen in der magmatischen Gasphase (nach [5]) und im Hochdruck-Turbinendampf

	Magmatische Gasphase	Hochdruckdampf
Druck	max. 15000 atü Mittel: 1000 atü	max. 300 atü Mittel: 100—230 atü
Temperatur	etwa 600° C	max. 650° C
Elementgehalt	etwa 10 mg/kg —200000 mg/kg	[5]: 0,05 mg/kg (Fe + SiO ₂ + Na + K)
Schwermetall	0,003 mg/kg bis 5000 mg/kg	[5]: Fe bis 0,02 mg/kg
O ₂ (1000 Atm. Ges.-Druck)	$p \sim 10^{-18} - 10^{-21}$	$p \sim 10^{-6}$ (für 100—300 atü)
H ₂ desgl.	$p \sim 0,04 - 40$	$p \sim 10^{-6}$
SO ₂ „	$p \sim 10^{-8} - 20$	$p \sim 10^{-10}$
S ₂ „	$p \sim 10^{-1,4} - 10^{-4}$	$p \sim 10^{-8} - 10^{-8}$
H ₂ S „	$p \sim 10 - 30$	$p < 10^{-10}$
NH ₃ „	$p \sim 10^{-1,5} - 10^{4,5}$	$p \sim 10^{4,5}$
CO ₂ „	$p \sim 50$	$p \sim 10^{-10}$
CO „	$p \sim 10^{-1,1} - 10^{-3,1}$	$p \leq 10^{-10}$
N ₂ „	$p \sim 10$	$p < 10^{-10}$
HCl „	$p \sim 10$	$p < 10^{-10}$
Cl ₂ „	$p \sim 10^{-8} - 10^{-10,5}$	$p \leq 10^{-10}$
HF „	$p \sim 50$	$p \leq 10^{-10}$
CH ₄ „	$p \sim 10^{-1,6} - 10^{-9,6}$	0
Strömungs- geschwindigkeit	?	in der Turbine bis 500 m/s

a) Falls NH₃-Bildner eingespeist.

normalerweise reiner ist als jener, der aus destilliertem Wasser entsteht, treten auf den Turbinenschaufeln gelegentlich millimeterdicke Ablagerungen auf, die den Wirkungsgrad der Turbinen stark beeinträchtigen können.

In der Dampfturbine wird der Heißdampf durch Düsen oder Leitkanäle in einen Dampfstrahl hoher Geschwindigkeit, aber geringen Druckes überführt und trifft dann unter einem bestimmten Winkel auf die Turbinenschaufeln. Während seines Laufes durch die verschiedenen Stufen der Turbine sinkt der Dampfdruck bis in den Unterdruckbereich bei gleichzeitiger Temperaturabnahme. Es ist also stets eine Dampfphase vorhanden, die erst ab etwa 150° C eine gewisse „Dampfnäse“, also flüssige, tropfenförmige Anteile zeigt. Hydrothermale Zustände werden demnach nur in sehr untergeordnetem Maße erreicht. Eher sind die

Verhältnisse analog der pneumatolytischen und exhalativen Minerogenese. Es sind allerdings Unterschiede vorhanden. Die Tabelle gibt die P—T-Bedingungen und den Stoffgehalt magmatischer Gase nach KRAUSSKOPF [3, 4] und die des Turbinendampfes, der fallweise noch zusätzliche Verunreinigungen aufweist, wieder. Die Konzentrationen der Gase sind natürlich nur größenordnungsmäßig richtig. Auch treten in Turbinendämpfen gelegentlich Verunreinigungen auf, die allerdings maximal nur wenige Milligramme, meist nur Mikrogramme pro Kilogramm Dampf betragen. Sie

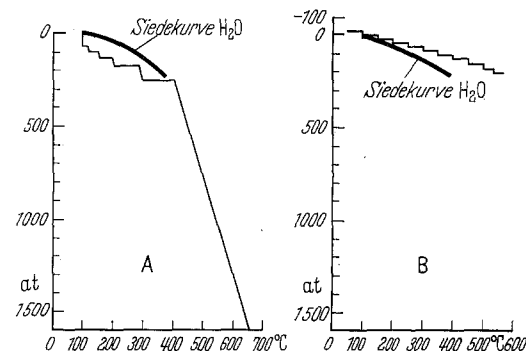


Fig. 1. Abkühlungsverlauf A natürlicher magmatischer Lösungen nach BARTON und TOULMIN [1], B des Hochdruckturbinendampfes. Ordinate: Druck, Abszisse: Temperatur

aber sind die Ursachen der Abscheidung sehr verschiedenartiger Festphasen. Ein in bezug auf den Fremdstoffgehalt vorschrittmäßiger Turbinendampf führt höchstens im Niederdruckbereich zu dünnen Belägen aus einer Mischung von Kieselgel und Eisenoxiden. Der Stahl der Turbinenschaufeln selbst ist stets durch Heißdampfoxidation mit einer Magnetitschicht bedeckt [2], so daß die Abscheidungen nicht auf Metall, sondern auf Magnetit erfolgen.

Mineralabscheidungen

In Fig. 1 (links) sind die Verhältnisse des Abkühlungsvorganges magmatischer Lösungen nach Angaben von BARTON und TOULMIN [1] und die im Turbinendampf (rechts) wiedergegeben: in dem Temperaturgebiet, für das in der Natur die wäßrige, also hydrothermale Phase bei entsprechenden Drucken angenommen wird, existiert in der Turbine praktisch ausschließlich Dampf, aus dem die Ablagerungen auf den Turbinenschaufeln vor sich gehen.

Die Fig. 2 und 3 geben die auf Turbinenschaufeln bis jetzt festgestellten Phasen in Abhängigkeit von der Bildungstemperatur wieder. Es sind die Ergebnisse von Untersuchungen an etwa 100 Turbinen; im Einzelfalle sind die Existenzbereiche fast durchweg enger. Trotz des relativ beschränkten Raumes ist ein distinkter „vertikaler Fazieswechsel“ im Sinne der Lager-

* Erweiterte Fassung eines am 5. September 1965 auf der 43. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Hannover gehaltenen Referates.

stättenkunde vorhanden. In Abhängigkeit von den zufälligen und stets unerwünschten Verunreinigungen kann man sogar von „Abfolgen“ sprechen. Typische Einzelfälle aus jeweils einer Turbine zeigen die Fig. 4–6. Den angegebenen Temperaturen ist jeweils etwa der Sattedampfdruck des Wassers zuzuordnen. Es zeigt sich also, daß sich die angegebenen Nichtsilicate und Silicate bzw. SiO_2 -Modifikationen aus Dampf extrem verdünnter Lösungen im Temperaturbereich, der in der Lagerstättenlehre der hydrothermalen Phase zugeschrieben wird, bilden können.

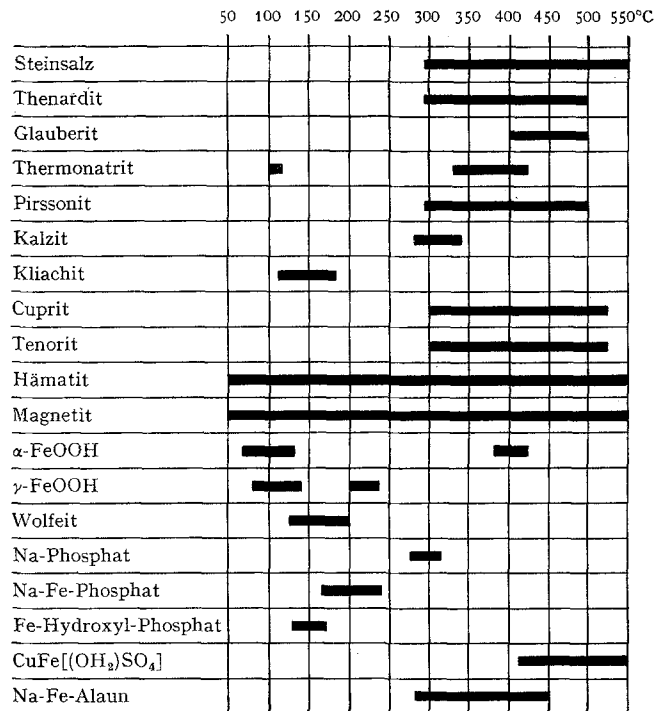


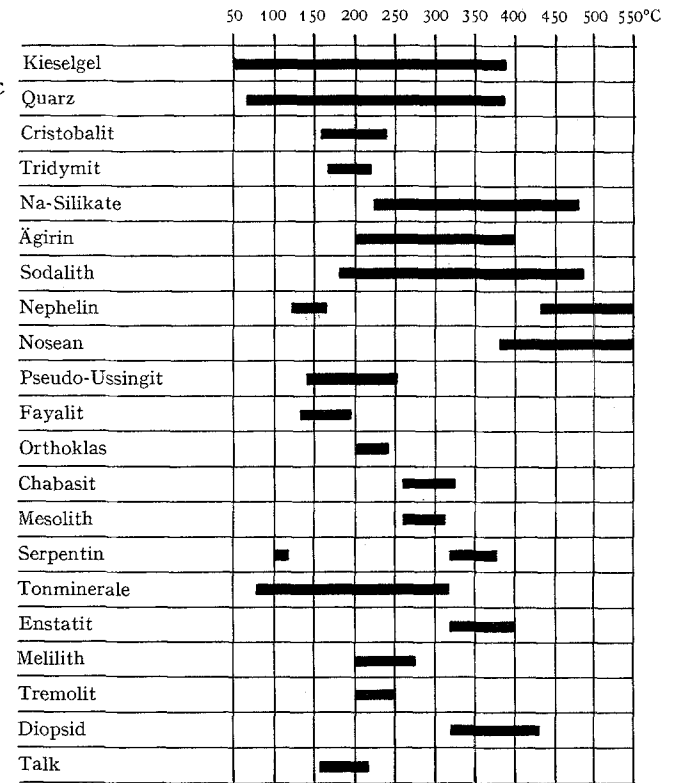
Fig. 2. Existenzbereiche von nichtsilicatischen Turbinenablagerungen

Vergleiche mit geologischen Gegebenheiten

Sind in der Natur in gleicher Weise Minerale gebildet worden? Diese Frage ist in bezug auf vulkanisch-exhalative Bildungen selbstverständlich zu bejahen [7]. Für die Ausdampfung magmatischer Gase aus Plutonen mit dichter Überdeckung durch andere Gesteinsschichten glaubt man, daß die ursprünglich pneumatolytische Phase unter etwa 400°C von der hydrothermalen Phase, die unter entsprechend hohem Druck steht, abgelöst wird. Die Drucke der sich abkühlenden magmatischen Lösung sollten also hoch genug sein, um ein wäßriges Medium entstehen zu lassen. Das Entstehen der zahlreichen Ablagerungen aus Turbinendampf, die fast sämtlich auch natürlich vorkommen, legt jedoch die Annahme nahe, daß z. B. auch im Zuge der Bildung von Ganglagerstätten eine Mineralbildung aus der Gasphase unterhalb des kritischen Punktes möglich ist. Damit scheint auch die oft diskutierte Trennung in eine pneumatolytische und eine hydrothermale Phase bei der natürlichen Mineralogenese in manchen Fällen nicht zweckvoll.

Das Beispiel der Turbine zeigt ferner, daß bereits sehr geringe Substanzgehalte des Dampfes ausreichen, um unter bestimmten Bedingungen (vor allem durch Drosselung) Ablagerungen zu bilden, und daß der Stofftransport in Form von OH-Komplexen oder in ähnlicher Form in den meisten Fällen gegeben ist.

Die scheinbar so außerordentlich reinen Wasserdämpfe bilden, wie erwähnt, in der Turbine innerhalb eines Jahres Ablagerungsschichten von 1 mm und mehr. Sie könnten in dem geologisch kleinen Zeitraum von 1000 Jahren also eine Spaltenfüllung von 100 cm Mächtigkeit ergeben. Für magmatische Gase und Lösungen werden aber, selbst unter Abzug eventuell aus dem Nebengestein sich lösender Substanzen, all-

Fig. 3. Existenzbereiche SiO_2 -haltiger Turbinenablagerungen

gemein Konzentrationen angenommen, die weit über denen der Turbinendämpfe liegen. Müßten sie deshalb nicht viel mächtigere Gangfüllungen entstehen lassen?

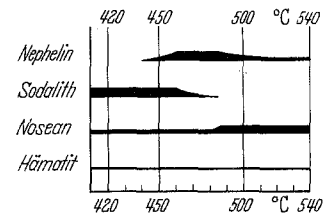


Fig. 4. Foid-Abfolge auf Turbinenschaufeln

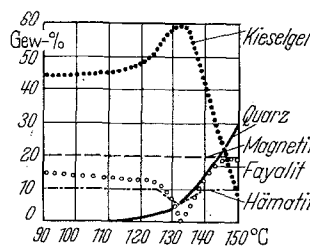
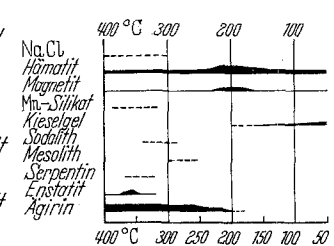
Fig. 5. Abfolge SiO_2 -haltiger Turbinenschaufelbeläge

Fig. 6. Gemischte Abfolge auf Turbinenbelägen

Sind demnach in der Natur nicht plutonische Wasserdämpfe mit nur sehr geringem Stoffinhalt vorstellbar, die nutzbare Lagerstätten zu bilden vermögen?

Es bleibt zu prüfen, ob nicht in einer Reihe von Fällen die natürlichen Mineralbildungen auch auf Gase der hier diskutierten Beschaffenheit zurückgeführt werden können bzw. ob Plutone möglich sind, die bei der Erstarrung nur sehr gering feststoffhaltige Gase abscheiden, die erst auf ihrem Wege zur Erdoberfläche aus Reaktionen mit dem Nebengestein die hohen Konzentrationen z. B. an Alkalichloriden erhalten, wie sie in heißen Quellen und durch Tiefbohrungen [6, 8] festgestellt wurden. Da die Zufuhr von magmatischen Substanzen aus dem Pluton vermutlich sehr lange Zeit andauert, erscheint auch von diesem Gesichtspunkt her eine solche Möglichkeit einleuchtend. Ferner ist bekannt [1], daß auch in der Natur gerade in Spaltenverengungen, physikalisch-technisch gesprochen, also auf Drosselstrecken, eine große Anzahl von Mineralen gebildet werden; von den Nichterzen seien nur Quarz, Magnetit, Hämatit, Serizit und Apatit genannt.

Eine Anzahl der in der Turbine abgeschiedenen Substanzen, wie Quarz, Orthoklas, Apatit, Kalkspat usw., werden auch auf sog. alpinen Klüften gefunden. Es wird allgemein angenommen, daß es sich dabei um tiefhydrothermale Bildungen aus „leeren Thermen“ handelt, durch die sie infolge Nebengesteinsauslaugung entstanden sind. Ob diese leeren Thermen im Temperaturbereich zwischen 200 bis 100° C wirklich stets wäßrig sind, kann bezweifelt werden. Eine Dampfphase hat in diesem Bereich ebenso ihre Existenzberechtigung. Nach den Reinheitsbegriffen des Turbinendampfes sind diese „leeren“ Thermen jedoch keinesfalls leer und enthalten genügend Stoffe, die sich aus Dampf bei entsprechender Druckentspannung und entsprechend langer Durchströmungsdauer, wie sie geologisch gegeben ist, als große Kristalle auszuschcheiden vermögen. Die Quarzkristalle auf Turbinenschaufeln weisen übrigens oft die Tracht und den Habitus alpiner Kluftquarze auf.

Selbstverständlich soll die Wirkung lateralsekretionärer Einflüsse nicht bestritten werden. Im Gegenteil: Die Vorgänge im Hochdruckdampfkraftwerk be-

weisen, daß überhitzter Dampf auch schwer lösliche Stoffe, wie z. B. Aluminium, Kupfer, Quarz usw., zu lösen vermag. Nach diesen Befunden müßte auch die Lateralsekretion bei der Bildung magmatischer Lagerstätten eine ganz erhebliche Rolle spielen.

Abschließend seien noch einige Besonderheiten bei der Bildungsweise der Feststoffabscheidungen auf den Turbinenschaufeln angeführt. Die Entstehung dieser Substanzen kann nicht die Folge sich einstellender Gleichgewichte sein, sondern ist vorwiegend durch kinetische Reaktionen bedingt. Die hohen Strömungsgeschwindigkeiten (s. Tabelle) und die Rotation der Schaufeln (Umlaufgeschwindigkeit z. B. 400 bis 500 m/s) schaffen Bedingungen, die die Vergleichsmöglichkeiten mit natürlichen Bildungen unter Umständen modifizieren. Dies mag auch die Ursache sein, daß Minerale, wie Ägirin, Enstatit, Nephelin, Sodalith, Diopsid usw., die natürlich vorwiegend als pegmatitisch gebildet angenommen werden können, hier als Abscheidungen aus der Gasphase unter ganz anderen Voraussetzungen auftreten.

In der Turbine liegen sehr extreme Verhältnisse im Elementtransport, den Keimbildungsbedingungen, der flächenspezifischen Adsorption, der orientierten Aufwachsung und Verwachsung vor. Die Einzelheiten der Mineralbildungsumstände in Turbinen zu untersuchen, mag zu interessanten Aufschlüssen führen.

[1] BARTON, P. B., u. P. TOULMIN: U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 424-D, S. D 348 — D 352 (1961). — [2] KIRSCH, H.: Arch. Eisenhüttenw. Stahl u. Eisen 36, 603—608 (1965). — [3] KRAUSSKOPF, K. B.: Econ. Geol. 52, 786—807 (1957). — [4] KRAUSSKOPF, K. B.: Naturwissenschaften 48, 441—445 (1961). — [5] VGB-Geschäftsstelle: Mitt. Ver. Großkesselbesitzer H. 76, 1—3 (1962). — [6] WHITE, D. E., E. T. ANDERSON u. D. K. GRUBBS: Science 139, 919—922 (1963). — [7] WHITE, D. E., u. G. A. WARING: U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440-K, S. K 1—K 27 (1963). — [8] WHITE, D. E., J. D. HEM u. G. A. WARING: U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 440 — F, S. F 1—F 63 (1963).

Eingegangen am 3. November 1965

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Synthese kristalliner Kupfer(II)-tellurite *

O. J. LIEDER und G. GATTOW

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen

Zu einer Mischung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und TeO_2 im Molverhältnis 1:1 wurde Wasser bis zu einer Konzentration der eingesetzten Substanzmengen von etwa 0,1 m hinzugefügt ($\text{pH} \approx 6,0$ — $6,5$). Nach Erhitzen der Reaktionsmischung im Bombenrohr auf etwa 300° C (Dauer 24 Std) und anschließendem Abkühlen scheidet sich im Verlauf von Monaten das in leuchtend blauen Nadeln kristallisierende $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mineralname: Teineit [1]) bei 20° C aus. Arbeitet man mit einem geringen CuSO_4 -Überschuß, bei einer Konzentration von etwa 1 m und Einstellung des pH-Wertes mit KOH auf etwa $\geq 8,0$, dann kristallisiert nach der hydrothermalen Behandlung (300—310° C; 24 Std) praktisch sofort das basische Kupfer(II)-tellurit $\text{Cu}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ in Form dunkelolivgrüner Nadeln, die häufig zu kleinen Büscheln zusammengewachsen sind, aus.

$\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_2\text{O}(\text{TeO}_3)$ wurden mit Äquator-Weissenberg-, equi-inclination-Weissenberg-Aufnahmen und Precession-Aufnahmen parallel [100], [010] und [001] röntgenographisch untersucht.

$\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert rhombisch mit

$a = 6,615 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $b = 9,609 \pm 0,010 \text{ \AA}$, $c = 7,430 \pm 0,010 \text{ \AA}$; $a:b:c = 0,6884:1:0,7732$.

Die Gitterdimensionen von $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stimmen innerhalb der experimentellen Fehlerbreite mit den an natürlichem Teineit erhaltenen Werten [1] überein. — In der Elementarzelle sind $Z = 4$ Formeleinheiten enthalten; die röntgenographische Dichte beträgt $d_R = 3,86 \text{ g/cm}^3$. Die beobachteten systematischen Auslöschungen deuten auf folgende Raumgruppe hin:

$P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$ (Nr. 19).

$\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist in Übereinstimmung zu den Angaben von ZEMANN und ZEMANN [1] mit Chalkomenit $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2] isotyp.