

Freisetzung von Alkalien und Halogeniden bei der Kohleverbrennung

Holger Oleschko



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffstruktur und Eigenschaften (IEF-2)

Freisetzung von Alkalien und Halogeniden bei der Kohleverbrennung

Holger Oleschko

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 68

ISSN 1433-5522

ISBN 978-3-89336-491-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2007

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 68

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2007)

ISSN 1433-5522
ISBN 978-3-89336-491-6

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Energieforschung 2 (IEF-2) der Forschungszentrum Jülich GmbH. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn UNIV.-PROF. DR.-ING. LORENZ SINGHEISER für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können.

Herrn DR. MICHAEL MÜLLER danke ich für die hervorragende Betreuung und Durchsicht der Arbeit.

Im Weiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Kohlegruppe, insbesondere Herrn DR. KARL JOSEF WOLF, Frau DR. AGNIESZKA SMEDA, Herrn DIRK PORBATZKI, Frau ANNETTE SCHIMROSCZYK, Frau ISABEL ESCOBAR, Herrn CHRISTIAN WEBER und Herrn SVEN LÖVENICH für die zahlreichen fruchtbaren Gespräche zum Thema Kohle und Alkaliproblematik. Herrn DIETER KATH danke ich für die vielen Ratschläge zur Massenspektrometrie. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn GÜNTER PÜTZ für die Unterstützung bei meinen Experimenten.

Herrn DR. EGBERT WESSEL gebührt mein Dank für die zahlreichen Diskussionen über die unterschiedlichsten wissenschaftlichen Themen.

Ebenso danke ich allen weiteren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IEF-2, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, für ihre Unterstützung.

Dem Zentrum für Chemische Analysen (ZCH) des Forschungszentrums Jülich, insbesondere Frau HANNELORE LIPPERT und Herrn MANFRED MICHULITZ danke ich für die chemische Analyse der Kohlen und Kohleaschen.

Der Zentralabteilung Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich, speziell Herrn VINCENZO FRACASSI von der Konstruktionsabteilung sowie Herrn GIOVANNI D'ORSANEO von der Glaswerkstatt danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung neuer Versuchsvorrichtungen.

Ein besonderer Dank geht an meine Eltern für ihre Unterstützung während der vergangenen Jahre.

Kurzfassung

Die Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) ist ein neuartiger, kohlebasierter Kombiprozess mit einfacher Anlagentechnik und einem Wirkungsgrad von ca. 55 %. Um die Gasturbine vor Korrosion und Erosion zu schützen, ist ein gasturbinen-kompatibles Heißgas bereitzustellen. Die derzeitigen Anforderungen der Gasturbinenhersteller liegen bei einem Partikelgehalt von 3 mg/m_N^3 mit einem maximalen Partikeldurchmesser von $3 \mu\text{m}$ und einer maximalen Alkalikonzentration von $0,01 \text{ mg/m}_N^3$. Während inzwischen die Anforderungen für den Partikelgehalt und -durchmesser erfüllt worden sind, sind die in der Versuchsanlage in Dorsten gemessenen Alkalikonzentrationen im Gas noch immer zu hoch.

Um technische Maßnahmen zur Reduzierung der Alkalikonzentration im Heißgas zu entwickeln, ist ein erhöhtes Verständnis der Freisetzung von Alkalien und anderer Schadstoffe bei der Verbrennung von Kohle unumgänglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Einfluss von Kohlezusammensetzung, Temperatur und Druck auf die Schadstofffreisetzung bei der Kohleverbrennung untersucht. Zu diesem Zweck wurden Verbrennungsversuche in einem atmosphärischen Röhrenofen, einem Druckofen und mit einem Flachflambrenner durchgeführt. Die Experimente wurden durch thermodynamische Rechnungen ergänzt. Die semiquantitative Analyse erfolgte mit dem am IWV-2 entwickelten Hochdruckmassenspektrometer. Auf diese Weise konnten wichtige Erkenntnisse zum Einfluss von Zusammensetzung, Temperatur und Druck sowie zu den Freisetzungsmechanismen gesammelt werden.

Abstract

Pressurized pulverized coal combustion (PPCC) is a novel, coal based combined cycle process which is comparatively simple in design and which offers efficiencies of about 55%. In order to protect the gas turbine from corrosion and erosion, a gas turbine compatible flue gas has to be supplied. The current specifications of gas turbine manufacturers are particle concentrations below 3 mg/m_N^3 with a maximum particle diameter of $3 \mu\text{m}$ and a maximum concentration of alkali species of $0,01 \text{ mg/m}_N^3$. While the demands regarding particle concentration and diameter have been met, the measured alkali concentrations in the flue gas at the test plant in Dorsten are still too high.

In order to develop technical measures to reduce the concentration of alkali species in the flue gas, an increased understanding of the release behaviour of alkali species and other pollutants during the combustion of coal is necessary. In this work, the influence of coal composition, temperature and pressure on the release of pollutants during coal combustion was examined. To this aim, combustion experiments were carried out in an atmospheric pressure tube furnace, a high pressure tube furnace and with a flat flame burner. The experiments were supplemented with thermodynamic calculations. High pressure mass spectrometry (HPMS) was used for the semi-quantitative analysis. In this way important insight into the influence of composition, temperature and pressure and into the release mechanisms could be gathered.

Inhalt

Tabellen	15
Abbildungen	17
Nomenklatur	19
1 Einleitung und Zielsetzung	23
2 Zukünftige Kohlekraftwerkstechnologien	25
2.1 Globale Entwicklungen	25
2.2 Herausforderungen für die deutsche Energiepolitik	26
2.2.1 Rahmenbedingungen	26
2.2.2 Anforderungen	27
2.3 Konventionelle Dampfkraftwerke	28
2.4 Kohlebasierte kombinierte GuD-Prozesse	30
2.4.1 Kombiprozess mit integrierter Kohlevergasung (IGCC)	31
2.4.2 Kombiprozess mit Druckwirbelschichtfeuerung (DWSF)	34
2.4.3 Kombiprozess mit externer Feuerung (EFCC)	36
2.4.4 Kombiprozess mit Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF)	37
2.4.5 Vergleich bestehender und neuartiger Kraftwerksprozesse . .	37
3 Entwicklung der Druckkohlenstaubfeuerung	41
3.1 Einleitung	41
3.2 Kohleverbrennung unter Druck	43
3.3 Maßnahmen zur Stickoxidreduzierung	46
3.4 Flüssigascheabscheidung	50
3.5 Freisetzung und Einbindung von Alkalien	53
3.5.1 Alkaliabscheidung bei der DKSF	59
3.6 Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasiswerkstoffen	61
3.6.1 Thermodynamik der Hochtemperaturkorrosion	62
3.6.2 Mechanismus und Kinetik der Hochtemperaturkorrosion . . .	68

4	Übersicht der untersuchten Kohlen	71
4.1	Rohkohlen	71
4.2	Behandelte Kohlen	74
5	Hochdruckmassenspektrometrie	79
5.1	Einleitung	79
5.2	Freistrahlexpansion und Übergang zu freiem Molekularfluss .	81
5.3	Berechnung der Zustandsgrößen im Kontinuumsbereich . . .	85
5.4	Extraktion eines Molekularstrahls mittels eines Skimmers . .	89
5.5	Separationseffekte	92
5.6	Das Quadrupol-Massenspektrometer	95
6	Freisetzungsmessungen an Kohlen	99
6.1	Messungen unter atmosphärischen Bedingungen	99
6.1.1	Versuchsaufbau und -auswertung	99
6.1.2	Untersuchungen an Braunkohlen bei 800 °C	102
6.1.3	Untersuchungen an Braunkohlen bei 1200 °C	104
6.1.4	Untersuchungen an Steinkohlen bei 800 °C	109
6.1.5	Untersuchungen an Steinkohlen bei 1200 °C	109
6.1.6	Untersuchungen an behandelten Kohlen	114
6.1.7	Untersuchungen mit dem Flachflambrenner	115
6.2	Messungen unter Druck	121
6.2.1	Versuchsaufbau	121
6.2.2	Ergebnisse der Messungen unter Druck	123
7	Diskussion	127
7.1	Messungen unter atmosphärischen Bedingungen	127
7.1.1	Untersuchungen an Braunkohlen bei 800 °C	127
7.1.2	Untersuchungen an Braunkohlen bei 1200 °C	129
7.1.3	Untersuchungen an Steinkohlen bei 800 °C	131
7.1.4	Untersuchungen an Steinkohlen bei 1200 °C	132
7.1.5	Untersuchungen an behandelten Kohlen bei 1200 °C	134
7.1.6	Untersuchungen mit dem Flachflambrenner	137
7.1.7	Untersuchungen unter Druck bei 1200 °C	138
7.1.8	Vergleich mit thermodynamischen Rechnungen	138
7.1.9	Konsequenzen für die DKSF	145
8	Zusammenfassung	147
	Literatur	151

<i>Inhalt</i>	13
A Herleitung der Gleichungen (5.4) und (5.5)	159
B Messungen an weiteren behandelten Kohlen	165
C Tabellarische Darstellung der Ergebnisse	167

Tabellen

2.1 Leistungsdaten einiger moderner Kohlekraftwerke	29
3.1 Ablaufplan des Verbundprojektes DKSF	42
4.1 Zusammensetzung der Braunkohlen	72
4.2 Zusammensetzung der Braunkohleaschen	73
4.3 Zusammensetzung der Steinkohlen	73
4.4 Zusammensetzung der Steinkohleaschen	74
4.5 Zusammensetzung der behandelten Steinkohle ST-D-1	75
4.6 Zusammensetzung der behandelten Steinkohle ST-D-5	76
4.7 Zusammensetzung der behandelten Steinkohle ST-N-1	76
4.8 Zusammensetzung der behandelten Braunkohle HKN-SA	77
5.1 Konstanten für die Gleichungen (5.8) bis (5.10)	87
5.2 Konstanten für die Gleichungen (5.13) und (5.14)	87
6.1 Versuchsparameter für die Versuche mit dem Flachflambren- ner	119
6.2 Parameter für die Messungen unter Druck	123
A.1 Kritische Werte für Luft	162
C.1 Normierte Peakflächen und Fehler für die Versuche im Druck- ofen	167
C.2 Normierte Peakflächen und Fehler für die Versuche an Braun- kohlen	168
C.3 Normierte Peakflächen und Fehler für die Versuche an Stein- kohlen	169
C.4 Normierte Peakflächen und Fehler für die Versuche an behan- delten Kohlen	170

Abbildungen

2.1	GuD-Prozess im T - s -Diagramm	30
2.2	Schema eines IGCC-Prozesses	33
2.3	Schema eines DWSF-Prozesses	35
2.4	Schema eines EFCC-Prozesses	36
2.5	Schema eines DKSF-Prozesses	38
2.6	Kraftwerkswirkungsgrade im Vergleich	39
3.1	Hauptkomponenten der DKSF-Versuchsanlage in Dorsten . . .	42
3.2	Maßnahmen und Fortschritte bei der Partikelabscheidung . . .	52
3.3	Maßnahmen und Fortschritte bei der Alkaliabscheidung . . .	61
3.4	Stabilitätsbereiche von Na, O und S	64
3.5	Stabilitätsbereiche von Ni, O und S	64
3.6	Stabilitätsbereiche von Ni, Na, O und S	65
3.7	Löslichkeit von Ni bzw. NiO in Natriumsulfat	67
3.8	Stabilitätsbereiche von Cr, Na, O und S	67
3.9	Stabilitätsbereiche von Al, Na, O und S	67
3.10	Morphologie der sulfatinduzierten HT-Korrosion	69
3.11	Kinetik der Hochtemperaturkorrosion von Nickel	70
5.1	Schema des Hochdruckmassenspektrometers	80
5.2	Merkmale der Freistrahlexpansion ins Vakuum	82
5.3	Geometrie der Freistrahlexpansion	86
5.4	Machzahlverlauf in Abhängigkeit von x/d	88
5.5	Zustandsgrößen in Abhängigkeit von x/d	88
5.6	Querschnitt eines Skimmers	90
5.7	Skimmer von Beam Dynamics, Inc.	90
5.8	Verlauf der Strahlintensität	92
5.9	Separationseffekte bei der Freistrahlexpansion ins Vakuum . .	94
6.1	Versuchsaufbau für die Verbrennungsmessungen	99
6.2	3-Zonen-Ofen gekoppelt mit dem HDMS	100
6.3	Schiebermechanismus zur Probeneinführung	100

6.4	Verbrennung von HKN-SR bei 800 °C	103
6.5	Peakfläche von freigesetztem HCl aus Braunkohle	104
6.6	Peakfläche von freigesetztem NaCl aus Braunkohle	105
6.7	Peakfläche von freigesetztem KCl aus Braunkohle	105
6.8	Peakfläche von freigesetztem SO ₂ aus Braunkohle	106
6.9	Peakfläche von freigesetztem Na ₂ SO ₄ aus Braunkohle	106
6.10	Verbrennung von HKN-SR bei 1200 °C	107
6.11	Verbrennung von ST-D-5 bei 800 °C	110
6.12	Peakfläche von freigesetztem HCl aus Steinkohle	111
6.13	Peakfläche von freigesetztem NaCl aus Steinkohle	111
6.14	Peakfläche von freigesetztem SO ₂ aus Steinkohle	112
6.15	Peakfläche von freigesetztem KCl aus Steinkohle	112
6.16	Verbrennung von ST-D-5 bei 1200 °C	113
6.17	Verbrennung von behandelter ST-D-5 bei 1200 °C	116
6.18	Verbrennung von behandelter ST-D-1 bei 1200 °C	117
6.19	Schematische und fotografische Darstellung des Flachflammbrenners	118
6.20	Verbrennung von Kohle im Flachflammbrenner	119
6.21	Intensitätsverläufe bei der Verbrennung der Kohle ST-D-5 im Flachflammbrenner	120
6.22	Versuchsaufbau für die Messungen unter Druck	121
6.23	An das HDMS angeflanschter Druckofen	122
6.24	Probeneinführung für den Druckofen	122
6.25	Peakfläche von freigesetztem HCl im Druckofen	124
6.26	Peakfläche von freigesetztem NaCl im Druckofen	124
6.27	Peakfläche von freigesetztem SO ₂ im Druckofen	125
7.1	Partialdruck von HCl bei der Verbrennung von Braunkohle	140
7.2	Partialdruck von NaCl bei der Verbrennung von Braunkohle	140
7.3	Partialdruck von KCl bei der Verbrennung von Braunkohle	141
7.4	Partialdruck von SO ₂ bei der Verbrennung von Braunkohle	141
7.5	Partialdruck von HCl bei der Verbrennung von Steinkohle	143
7.6	Partialdruck von SO ₂ bei der Verbrennung von Steinkohle	143
7.7	Partialdruck von NaCl bei der Verbrennung von Steinkohle	144
7.8	Partialdruck von KCl bei der Verbrennung von Steinkohle	144
B.1	Verbrennung von behandelter HKN-SA bei 1200 °C	165
B.2	Verbrennung von behandelter ST-N-1 bei 1200 °C	166

Nomenklatur

Variable	Bedeutung	Einheit
Lateinische Buchstaben		
a	Schallgeschwindigkeit	m s^{-1}
a	Thermodynamische Aktivität	–
A	Querschnittsfläche	m^2
A	Konstante für Gl. (5.8)	–
B	Konstante für Gl. (5.14)	–
c	Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
c_v	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
C_n	Konstanten für Gl. (5.13)	–
C_D	Düsen-Ausfluss-Koeffizient	–
d	Düsendurchmesser	m
D	Durchmesser	m
e	Elementarladung	C
E	Energie	J
g	Schwerebeschleunigung	m s^{-2}
G_{krit}	Kritisches Druckverhältnis	–
h	Spezifische Enthalpie	J kg^{-1}
k	Geschwindigkeitskonstante	
K_p	Gleichgewichtskonstante	
L	Länge	m
m	Masse	kg
$\dot{m}$	Massenstrom	kg s^{-1}
M	Molare Masse	kg mol^{-1}
n	Teilchendichte	m^{-3}
n	Reaktionsordnung	–
p	Druck	N m^{-2}

Variable	Bedeutung	Einheit
Q	Wärme	J
r	Radius von Strahlachse zu Punkt auf Stromlinie	m
R	Abstand	m
R	Allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_{spez}	Individuelle Gaskonstante	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
s	Ortskoordinate entlang Stromfaden	m
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
U	Spannung	V
V	Wechselspannungsamplitude	V
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
x	Ortskoordinate	m
z	Ortskoordinate	m

Griechische Buchstaben

ϵ	Faktor für Gleichung (5.15)	—
η	Wirkungsgrad	—
θ	Winkel	rad
κ	Isentropenexponent	—
λ	Mittlere freie Weglänge	m
ρ	Dichte	kg m^{-3}
ϕ	Konstante für Gleichungen (5.9) und (5.10)	—
ϕ	Elektrisches Potential	V
ω	Kreisfrequenz	s^{-1}

Dimensionslose Kennzahlen

Ma	Machzahl	—
Re	Reynoldszahl	—
Kn	Knudsenzahl	—

Indizes

abs	Absolut
b	Untergrund
Br	Brennstoff
e	Extern
F	Freeze
i	Intern

Variable	Bedeutung	Einheit
K	Kondensator	
max	Maximal	
min	Minimal	
M	Machsche Scheibe	
opt	Optimum	
S	Skimmer	
0	Reservoir	

1 Einleitung und Zielsetzung

Die begrenzten Ressourcen fossiler Brennstoffe und die geplante Reduzierung des CO_2 -Ausstoßes erfordern die Entwicklung neuer, effizienter Kraftwerkskonzepte auf Kohlebasis. Ein Weg, den Wirkungsgrad von Kohlekraftwerken auf über 50% zu steigern, liegt in der Entwicklung von GuD-Kraftwerken mit Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF). Der entscheidende Punkt dabei ist die Heißgasreinigung bei Temperaturen oberhalb der Gasturbinen-Eintrittstemperatur, da im Gas befindliche Partikel und gasförmige Alkaliverbindungen Erosion bzw. Korrosion der Gasturbinenbeschaukelung hervorrufen können. Versuche im Technikumsmaßstab haben gezeigt, dass eine Heißgasreinigung prinzipiell möglich ist. Jedoch würde der Einsatz zusätzlicher Sorptionsmaterialien zur Alkalireinigung die Investitions- und Betriebskosten einer Anlage erhöhen. Dies führt zu der Forderung, dass die Freisetzung von Alkalien schon während der Verbrennung minimiert werden sollte, damit der Aufwand für die nachgeschaltete Heißgasreinigung so gering wie möglich ausfällt. In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zur Alkalifreisetzung und -einbindung beschrieben. Jedoch sind die dabei verwendeten experimentellen Methoden oftmals keine on-line Analyseverfahren, oder sie erlauben nur die Detektierung ganz bestimmter Spezies.

Ziel dieser Arbeit war es, das grundlegende Verständnis der Freisetzung von Alkalien bei der Verbrennung von Kohle zu erhöhen. Die wichtigsten Punkte dabei waren:

- Bestimmung der freigesetzten gasförmigen Spezies
- Semiquantitative Bestimmung der freigesetzten Mengen gasförmiger Stoffe
- Ermittlung des Einflusses der Kohlezusammensetzung auf die Freisetzung
- Ermittlung des Einflusses der Temperatur auf die Freisetzung
- Ermittlung des Einflusses des Drucks auf die Freisetzung

- Aufdeckung der Mechanismen der Freisetzung
- Vergleich von Braun- und Steinkohlen verschiedener Herkunft

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu beitragen, technische Maßnahmen zur Minderung der Alkalienkonzentration im Heißgas zu entwickeln.

Um den Einfluss der Kohlezusammensetzung auf die Freisetzung studieren zu können, galt es, einen Probenpool aus verschiedenen Kohlesorten aufzubauen und diese Kohlen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu analysieren.

Zur Analyse der bei der Kohleverbrennung entstehenden heißen Rauchgase wurde das am I WV-2 entwickelte Hochdruckmassenspektrometer verwendet. Es ermöglicht die on-line Analyse von Gasen auch unter erhöhten Drücken. Zusätzlich zu dem schon existierenden Gerät sollte ein zweites Gerät dieser Art aufgebaut werden.

Zur Untersuchung der Verbrennungsprozesse waren verschiedene Reaktortypen zu konstruieren, darunter ein Ofen, der unter Druck betrieben werden kann. Eventuell erforderliche Umbauten am HDMS waren in Zusammenarbeit mit der Zentralabteilung für Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich durchzuführen.

2 Zukünftige Kohlekraftwerkstechnologien

2.1 Globale Entwicklungen

Die Internationale Energieagentur (IEA) schätzt, dass der Primärenergiebedarf der Welt zwischen 2002 und 2030 um fast 60 % ansteigen wird. Dies liegt zum einen an der weiter stark wachsenden Weltbevölkerung und zum anderen am steigenden Lebensstandard v. a. der Entwicklungs- und Schwellenländer. Bis 2030 werden die Entwicklungsländer für fast die Hälfte der Nachfrage nach Primärenergie verantwortlich sein. Noch stärker wird die Nachfrage nach elektrischer Energie zunehmen. Man rechnet mit einer Verdopplung bis zum Jahr 2030 bezogen auf 2004. Die IEA schätzt, dass bis 2030 Kraftwerkskapazitäten von über 4800 GW zur Deckung des wachsenden Strombedarfs sowie für den Ersatz veralteter Kraftwerke erforderlich sein werden [54].

Heute werden weltweit 64 % des Stroms aus fossilen Energieträgern erzeugt. Dieser Anteil wird zukünftig voraussichtlich weiter ansteigen [53]. Dem gegenüber steht das 1997 beschlossene Kyoto-Protokoll, in dem sich die Vertragsstaaten das Ziel gesetzt haben, ihre Treibhausgasemissionen bis zum Jahr 2012 um durchschnittlich 5,2 % unter das Niveau von 1990 zu senken. Die Verpflichtungen des Protokolls sind auf die Treibhausgase CO_2 , CH_4 , N_2O , SF_6 , HFCs und PFCs anzuwenden. Auch wenn die Klimawirksamkeit von CO_2 noch nicht zweifelsfrei bewiesen ist, so ist es schon aus Vorsorgegründen ein wichtiges Ziel, die Emissionen zu reduzieren und die begrenzten Ressourcen zu schonen.

Der derzeit weltweit erzielte Wirkungsgrad der Kohleverstromung liegt bei ca. 30 %, bei einer weltweit installierten Leistung von 1000 GW. Die zur Zeit modernsten Kohlekraftwerke konventioneller Bauart haben Wirkungsgrade von bis zu 47 % für Steinkohle und bis zu 45 % für Braunkohle. Würde man die heute weltweit bestehenden Kohlekraftwerke durch solche Anlagen ersetzen, so könnte man die CO_2 -Emissionen global um

ein Drittel (ca. 1,8 Mrd. t) vermindern. Dies wären etwa 7,5 % der heute weltweit anthropogen verursachten CO₂-Emissionen (ca. 24 Mrd. t) [53].

2.2 Herausforderungen für die deutsche Energiepolitik

2.2.1 Rahmenbedingungen

Die deutsche Energiepolitik ist in den kommenden Jahren folgenden Rahmenbedingungen unterworfen [53]:

- Deutschland ratifizierte das Kyoto-Protokoll am 26. April 2002 und hat sich damit verpflichtet, den Ausstoß an Treibhausgasen von 2008 bis 2012 um 21 % gegenüber dem Stand von 1990 zu senken.
- Mit dem Atomkonsens vom 14. Juni 2000 zwischen der Bundesregierung und den Energieversorgungskonzernen wurde der Ausstieg aus der nuklearen Stromerzeugung beschlossen. Das Atomgesetz in der aktuellen Fassung von 2002 verbietet den Neubau von kommerziellen Atomkraftwerken und befristet die Regellaufzeit der bestehenden Atomkraftwerke auf durchschnittlich 32 Jahre seit Inbetriebnahme. Derzeit beträgt der Anteil der Kernenergie an der Stromerzeugung etwa 30 %. Der Atomausstieg hat zur Folge, dass die Kernenergie schrittweise ersetzt werden muss. Nach dem Energiebericht des BMWA wird dies durch den verstärkten Einsatz von Erdgas und Kohle geschehen.
- Aufgrund der Altersstruktur der deutschen Kraftwerke wird für den Zeitraum von 2010 bis 2020 ein Bedarf an neu zu errichtender Kraftwerksleistung in Höhe von 40 GW erwartet.
- Die Abhängigkeit Deutschlands von Energieimporten beträgt derzeit 60 %. Es wird erwartet, dass dieser Betrag auf 70 bis 80 % im Jahr 2020 anwächst. Vor dem Hintergrund starker Preisschwankungen für Öl und Gas kommt der Kohle als relativ preisstabilem Energieträger eine besondere Bedeutung zu.
- Mit der EU-Binnenmarktrichtlinie wurde die Voraussetzung für die Liberalisierung der europäischen Strommärkte geschaffen. Dadurch

werden die spezifischen Stromerzeugungskosten eines Kraftwerks sowohl im nationalen als auch im internationalen Wettbewerb der Erzeugungskapazitäten zu einem entscheidenden Erfolgsfaktor.

- Der Einsatz regenerativer Energien wie Solarenergie, Windenergie, Geothermie und Biomasse nimmt immer weiter zu. Dies ist v. a. auf die finanzielle Förderung zurückzuführen, welche erneuerbare Energien aus den Wettbewerbsmechanismen des liberalisierten Strommarkts ausklammert. Der zunehmende Einsatz erneuerbarer Energien stellt hohe Anforderungen an die Regelfähigkeit der übrigen Anlagen im Erzeugungspark. Leistungsschwankungen, die vorwiegend von Windkraftanlagen verursacht werden, müssen v. a. von fossil befeuerten Anlagen ausgeglichen werden. Hierfür ist eine fast gleich große Reservekapazität notwendig. Dies bedeutet für neue Kraftwerkskonzepte, dass diese gute Lastwechseleigenschaften bei hohen Teillastwirkungsgraden aufweisen sollten.

2.2.2 Anforderungen

Aus den im vorigen Abschnitt skizzierten energiewirtschaftlichen und politischen Rahmenbedingungen lassen sich folgende Anforderungen an zukünftige Technologien fossil befeuerter Kraftwerke ableiten [53]:

- Klimaschutz. Zukünftige Kraftwerkstechnologien müssen noch umweltfreundlicher werden, um noch strengere Klimaschutzanforderungen erfüllen zu können. Vor dem Hintergrund des beschlossenen Atomausstiegs kann dies nur durch höhere Wirkungsgrade der Anlagen erreicht werden. Ein höherer Wirkungsgrad bewirkt niedrigere CO₂-Emissionen, schont die Ressourcen und verringert die variablen Betriebskosten.
- Versorgungssicherheit. Nur mit hoch verfügbaren flexiblen Kraftwerkskonzepten ist Versorgungssicherheit erreichbar. Auf mittelfristiger Basis kann dies nur durch eine konsequente Optimierung erprobter Technologie erfolgen. Ebenso ist ein möglichst breites und flexibles Brennstoffband notwendig, um eine ausreichende Versorgung sicherzustellen. Darüberhinaus ist es notwendig, die Lastwechselfähigkeit der Anlagen zur Bereitstellung von Regelernergie zu verbessern.

- Exportfähigkeit. Die F&E-Bemühungen für neue Kraftwerkstechnologien dürfen nicht ausschließlich auf den deutschen und europäischen Markt ausgerichtet werden. Um Deutschland als Industriestandort zu festigen, müssen bei der Auswahl von F&E-Schwerpunkten für zukünftige Kraftwerkstechnologien die Anforderungen des Weltmarkts berücksichtigt werden. Dies gilt sowohl für ökonomische als auch für ökologische Ziele.

2.3 Konventionelle Dampfkraftwerke

Der Wirkungsgrad konventioneller Dampfkraftwerke konnte in den letzten Jahren immer weiter gesteigert werden. Die modernsten Kraftwerke heutzutage arbeiten mit atmosphärischer Staubfeuerung, Zwangsdurchlauf, überkritischen Dampfparametern, Zwischenüberhitzung und mehrstufiger regenerativer Speisewasservorwärmung. In Tabelle 2.1 ist eine Auswahl einiger hochmoderner Dampfkraftwerke in Deutschland zusammen mit den wichtigsten Dampfparametern und dem elektrischen Wirkungsgrad aufgeführt. Durch Verbesserungen in den Bereichen Werkstofftechnik, Thermodynamik, Strömungsmechanik und Brennstoff-Aufbereitungstechnologie wird sich der Wirkungsgrad bis zum Jahr 2010 auf ca. 51 % steigern.

Bei der weiteren Steigerung des Wirkungsgrads haben die Dampfparameter Druck und Temperatur eine zentrale Bedeutung. Eine Steigerung dieser Parameter ist aber nur möglich, wenn entsprechende Werkstoffe zur Verfügung stehen, die eine Zeitstandfestigkeit von mindestens 100 N/mm^2 über 100 000 Betriebsstunden aufweisen. Daher kommt der Entwicklung und Erprobung neuer Werkstoffe eine Schlüsselrolle zu. Im Forschungsvorhaben KOMET 650 wurden hauptsächlich austenitische und ferritische Stähle für Armaturen, Dampferzeuger und Dampfturbinenkomponenten für Frischdampfzustände von 650°C und 300 bar untersucht. Der Einsatz von Nickelbasislegierungen für Frischdampfparameter von 700°C und 375 bar, sowie zweifacher Zwischenüberhitzung auf 720°C wird im AD 700 Projekt geprüft. Ziel ist der Bau eines ultrakritischen Demonstrationskraftwerks im Jahr 2008 [40]. Das Kraftwerk wird mit Steinkohle befeuert sein und mit ca. 400 MW und den Dampfparametern $700^\circ\text{C}/720^\circ\text{C}/350 \text{ bar}$ einen Wirkungsgrad von bis zu 55 % erreichen. Gegenüber einem mit Steinkohle befeuerten Kraftwerk mit Wirkungsgrad von 35 % ergibt sich eine Reduzierung der Treibhausgase um rund 30 %.

Was die Verbesserung des Wirkungsgrades bei Braunkohlekraftwerken angeht, so besteht in der Kohlevortrocknung ein Steigerungspotential von mehr als vier Prozentpunkten. Die RWE Power AG untersucht in ihrem BoA-Plus Projekt die Braunkohlevortrocknung in einer Wirbelschicht-trocknungsanlage (WTA). Die energetische Verbesserung im Vergleich zu dem bisherigen Trocknungsverfahren mit 1000 °C heißem Rauchgas besteht in der Trocknung auf niedrigem Exergieniveau mit Niederdruckdampf und der Nutzung der Brüdenenergie. Der Prototyp eines WTA-Trocknermoduls soll im Jahr 2008 am Kraftwerk Niederaußem in Betrieb gehen [24].

Tab. 2.1: Leistungsdaten einiger moderner Kohlekraftwerke

Brennstoff	Frischdampf	Zwischenüberhitzung	η	Kraftwerk
Steinkohle	262 bar / 545 °C	54 bar / 562 °C	43,2 %	KNG Rostock
Braunkohle	275 bar / 580 °C	60 bar / 600 °C	45,2 %	Niederaußem-BoA
Braunkohle	265,7 bar / 554 °C	49,7 bar / 583 °C	42,3 %	Lippendorf

2.4 Kohlebasierte kombinierte Gas- und Dampfturbinenprozesse (GuD)

Mit Gas und Öl befeuerte GuD-Prozesse sind heute Stand der Technik und erreichen Wirkungsgrade von ca. 58 %. Diese hohen Wirkungsgrade werden durch die Kombination von einem Gasturbinen- mit einem Dampfkraftprozess möglich. Bei einem Gasturbinenprozess beträgt die Eintrittstemperatur ca. 1100 °C, während die Austrittstemperatur bei ca. 500 °C liegt. Der Nettowirkungsgrad dieses Prozesses beträgt deshalb nur etwa 30 %. Bei einem Dampfkraftprozess liegt die Temperatur der Wärmezufuhr bei ca. 500 bis 600 °C. Die Temperatur der Wärmeabfuhr liegt praktisch auf dem Niveau der Umgebung. Auch hier liegt der Wirkungsgrad deutlich unter 50 %. Kombiniert man jedoch diese beiden Prozesse – hohe Temperatur bei der Wärmezufuhr beim Gasturbinenprozess und tiefe Temperatur der Wärmeabfuhr beim Dampfkraftprozess – ist eine deutliche Wirkungsgradverbesserung im Vergleich zu den Einzelprozessen möglich [72]. Im T,s -Diagramm der Abbildung 2.1 ist ein typischer GuD-Prozess schematisch dargestellt.

Gasturbinen können jedoch nur dann wirtschaftlich eingesetzt werden, wenn die Gase, welche die Turbine durchströmen, den Reinheitsanforde-

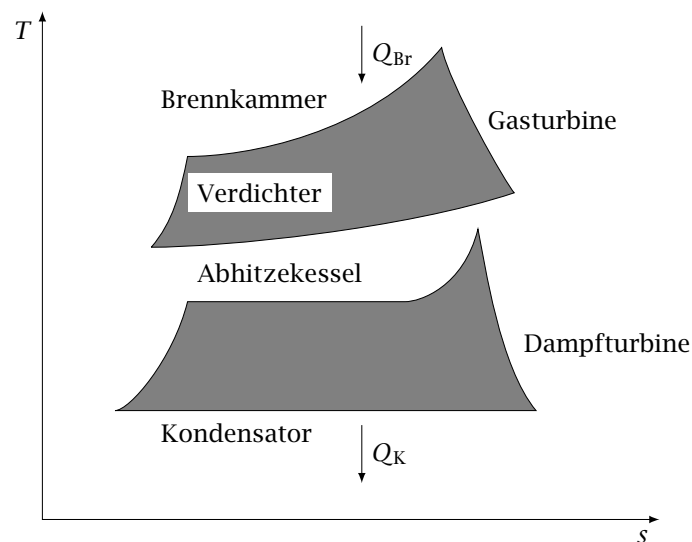


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des GuD-Prozesses im T,s -Diagramm [72]

rungen der Hersteller entsprechen. Zur Zeit werden diese Anforderungen nur von den Brennstoffen Erdgas und Erdöl erfüllt. Die wichtigsten Bedingungen für einen störungsfreien Betrieb sind ein Staubgehalt von unter 20 ppm bei einer maximalen Korngröße von 5 µm. Darüberhinaus darf die Summe aller metallischen Verunreinigungen einen Wert von 8 ppm nicht überschreiten.

Für den Einsatz von Kohle in Kombiprozessen auf Kohlebasis ergibt sich daraus die Forderung nach einer Gasreinigung vor dem Eintritt in die Gasturbine, um Schäden durch Erosion und Korrosion zu verhindern.

2.4.1 Kombiprozess mit integrierter Kohlevergasung (IGCC)

Der IGCC-Prozess (Integrated Gasification Combined Cycle) ist der bis jetzt am weitesten fortgeschrittene Kombiprozess auf Kohlebasis. Bis 1998 sind weltweit fünf Demonstrationsanlagen mit Leistungen zwischen 100 und 300 MW mit unterschiedlichen Vergasungsverfahren in Betrieb gegangen. Dazu gehören auch die zwei europäischen Anlagen in Buggenum (NL) und Puertollano (E) [52]. Das Kraftwerk in Buggenum mit einer elektrischen Leistung von 250 MW wurde 1994 in Betrieb genommen. Es besteht aus einer Luftzerlegungsanlage von Air Products, einem Shell-Flugstromvergaser, einer Sauer gaswäsche vom Typ Shell Sulfinol-M und einer Siemens 94.2 Gasturbine. Der Wirkungsgrad der Anlage wird mit 43 % angegeben [23]. Zukünftig sind weltweit weitere IGCC-Kraftwerke geplant [71].

In Abbildung 2.2 ist ein Fließbild des IGCC-Prozesses dargestellt. Kohle wird zusammen mit Sauerstoff und Dampf unter einem Druck von ca. 30 bar vergast. Ziel der Vergasung ist es, die Kohle in ein Gasgemisch mit möglichst hoher chemisch gebundener Energie umzuwandeln. Dabei laufen folgende Grundreaktionen ab:



Ebenfalls von Bedeutung sind die Reaktionen von Sauerstoff mit Kohlenstoff:



Sie liefern zum einen Wärme für die endotherme Reaktion (2.1) als auch Kohlenmonoxid.

Für eine genaue Beschreibung der Kohlevergasung müssen neben den Hauptreaktionen (2.1) bis (2.5) auch die Umsätze der übrigen Bestandteile der Kohle berücksichtigt werden.

Die verschiedenen möglichen Vergasungsverfahren lassen sich nach dem Bewegungszustand des Feststoffs unterscheiden:

- Festbettvergaser
- Wirbelbettvergaser
- Flugstromvergaser

Das aus dem Vergaser kommende Brenngas muss vor dem Eintritt in die Gasturbine noch von Staub und gasturbinenschädlichen Spezies gereinigt werden. Die Staubreinigung kann beispielsweise mit Zyklonen und keramischen Kerzenfiltern erfolgen. Anschließend durchläuft das Gas eine Wasserwäsche, eine HCN/COS-Umwandlungsstufe und einen Nassentschwefelungsschritt [23]. Diese Reinigungsmaßnahmen führen zu sehr geringen Schwefel-, Stickoxid- und Staubemissionen. Ein Nachteil der nassen Gasreinigung ist, dass das Brenngas auf Temperaturen von ca. 40 °C abgekühlt werden muss, um anschließend nach erfolgter Reinigung wieder aufgeheizt zu werden. Dies ist mit Exergieverlusten verbunden und könnte durch eine trockene Heißgasreinigung bei Temperaturen um ca. 600 °C vermieden werden.

Ein Vorteil des IGCC-Prozess ist das breite Brennstoffband, das eingesetzt werden kann. Neben Kohle sind auch Biomasse und Raffinerierückstände als Brennstoffe möglich [36]. Darüberhinaus können nicht nur Elektrizität und Wärme produziert werden, sondern auch Synthesegas für die chemische Industrie [64].

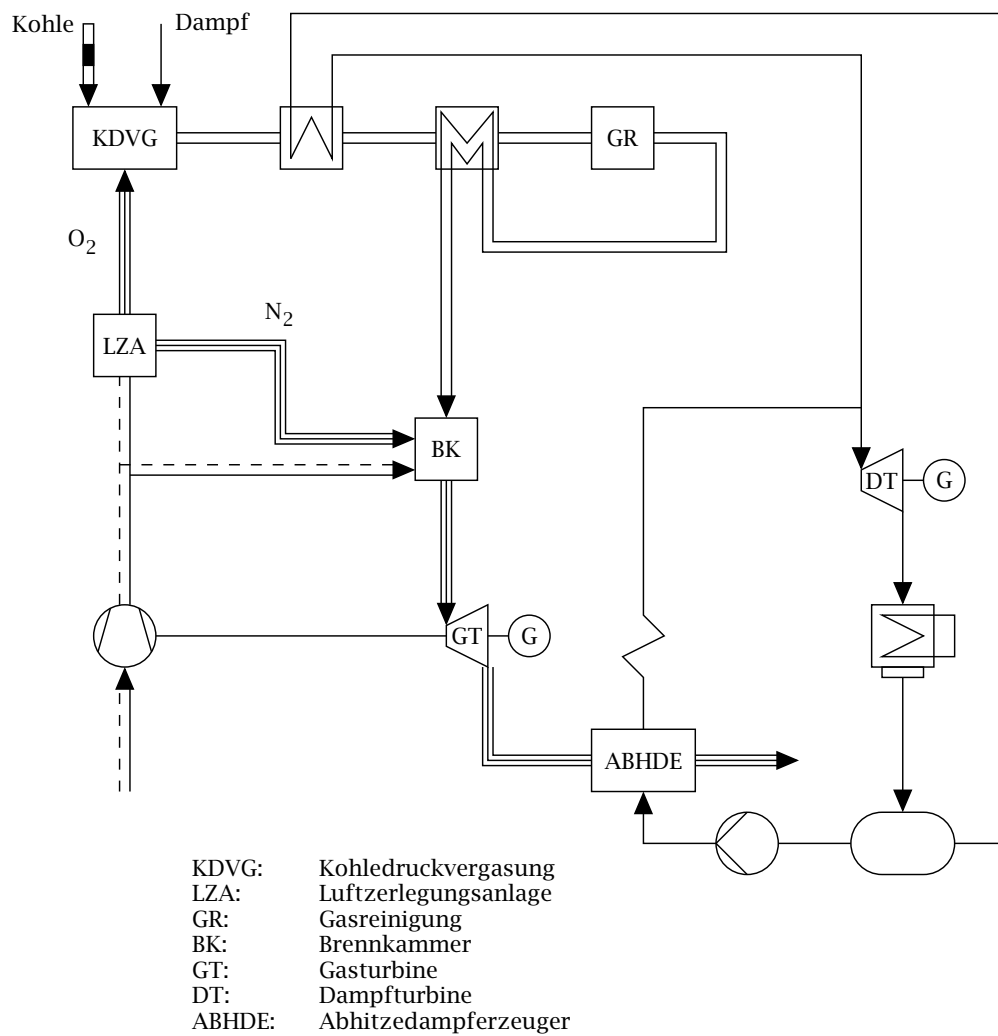


Abb. 2.2: Schema eines IGCC-Prozesses

2.4.2 Kombiprozess mit Druckwirbelschichtfeuerung (DWSF)

Das Konzept eines kohlebetriebenen GuD-Kraftwerks auf der Basis einer stationären Druckwirbelschichtfeuerung wurde in den 80iger Jahren von ABB Carbon entwickelt. Die Rauchgasreinigung erfolgt bei diesem Konzept durch zwei hintereinandergeschaltete Heißgaszyklone. Zusätzlich wurde die Gasturbine angepasst, um Beschädigungen der Turbinenschaufeln durch noch im Rauchgas befindliche Partikel vorzubeugen. Der Wirkungsgrad stationärer DWSF-Anlagen ist 3 bis 4 % höher als bei konventionellen Dampfkraftwerken [1]. Die weltweit erste braunkohlegefeuerte DWSF-Anlage wurde 1999 in Cottbus in Betrieb genommen.

Ein großer Vorteil der DWSF ist die Möglichkeit der integrierten Entschwefelung, indem Kalk oder Kalkstein in die Wirbelschicht zugegeben wird. Dadurch können die geltenden SO_2 -Grenzwerte eingehalten werden. Durch die niedrige Brennraumtemperatur wird die Bildung von Stickoxiden weitgehend vermieden.

Von Nachteil ist jedoch, dass die Brennkammertemperatur systembedingt auf maximal 900°C begrenzt ist, da sonst die Gefahr besteht, dass der Brennraum verschlackt [73]. Aus diesem Grund ist der Wirkungsgrad konventioneller DWSF-Anlagen auf Werte kleiner 47 % begrenzt [59].

Eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrads ist nur durch die Anhebung der Turbineneintrittstemperatur möglich. Zu diesem Zweck wird ein Teil der Kohle vergast und dieses Brenngas anschließend in der Brennkammer der Gasturbine nachverfeuert [53]. Das Brenngas kann dabei in einer separaten Kohlevergasungsanlage oder im Wirbelschichtreaktor selbst erzeugt werden. Diese neuen Prozesse werden als DWSF der zweiten Generation bezeichnet. Ein Fließbild eines DWSF-Prozesses mit externer Kohlevergasung ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

Voraussetzung für einen hohen Wirkungsgrad der DWSF der zweiten Generation ist, dass die Heißgasreinigung auf dem Temperaturniveau der Druckwirbelschicht stattfindet [61]. Mit Gasturbinen-Eintrittstemperaturen von über 1200°C steigen auch die Anforderungen an die Gasreinheit [66]. Deshalb sind eine Verringerung des Staubgehalts und eine separate Alkalireinigung der Brenngase zur Verhinderung von Korrosion der Gasturbinenschaufeln unumgänglich.

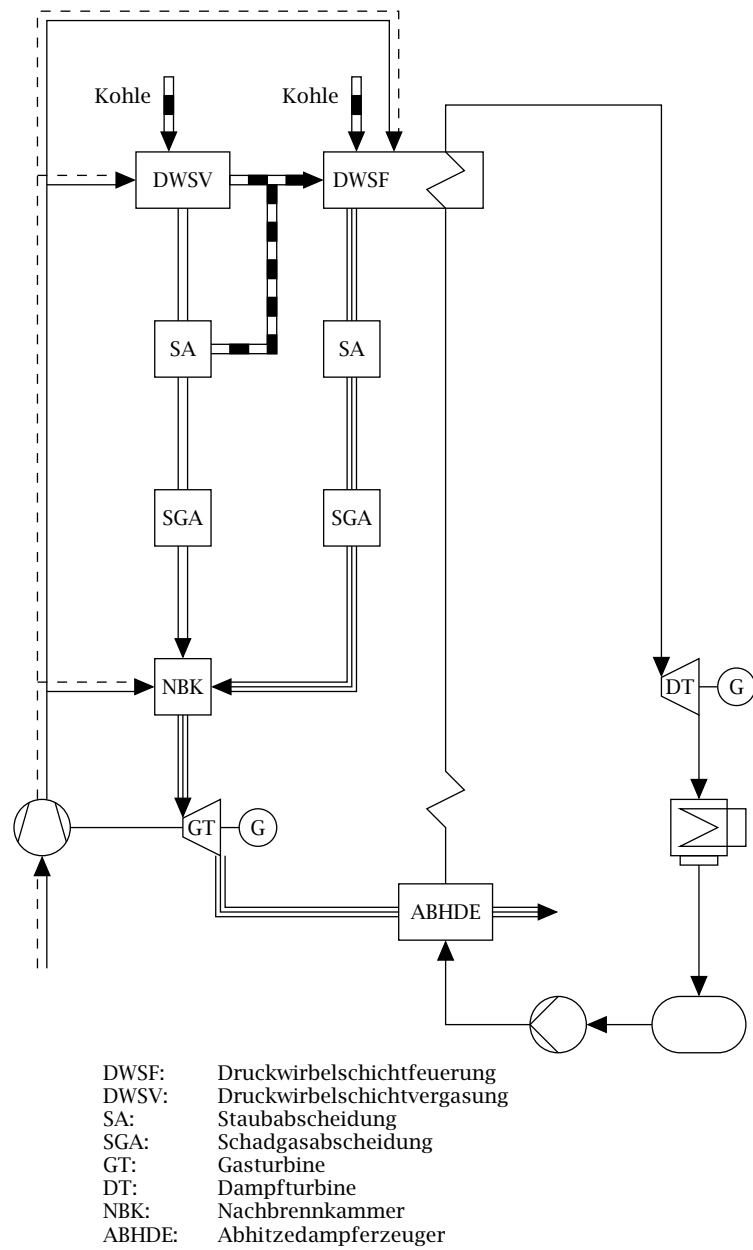


Abb. 2.3: Schema eines DWSF-Prozesses

2.4.3 Kombiprozess mit externer Feuerung (EFCC)

Beim EFCC-Kombiprozess dient Luft oder ein Inertgas als Arbeitsmedium für die Gasturbine. Das komprimierte Arbeitsmedium wird in einem Hochtemperatur-Wärmeübertrager (HTWÜ) von den Abgasen einer atmosphärischen Feuerung auf die zulässige Heißluftturbineneintrittstemperatur aufgeheizt. Anschließend wird es in der Heißluftturbine entspannt [53]. Im Fall des offenen, luftbetriebenen EFCC-Prozesses, wie er in Abbildung 2.4 dargestellt ist, wird ein Teil der Abluft aus der Luftturbine als Verbrennungsluft für die atmosphärische Feuerung genutzt. Im anschließenden Dampfkraftprozess wird die Restwärme von Rauchgas und Arbeitsmedium genutzt.

Die kritische Komponente beim EFCC-Prozess ist der HTWÜ, der zum einen dem Druckunterschied zwischen Arbeitsmedium (16 bis 17 bar) und Rauchgas und zum anderen den schädlichen Einflüssen von Schlacke und Rauchgas ausgesetzt ist. Um hohe Wirkungsgrade erreichen zu können, muss die Rauchgaseintrittstemperatur in den HTWÜ über 1500 °C betragen. Der Werkstoff des HTWÜ muss also sowohl mechanisch als auch

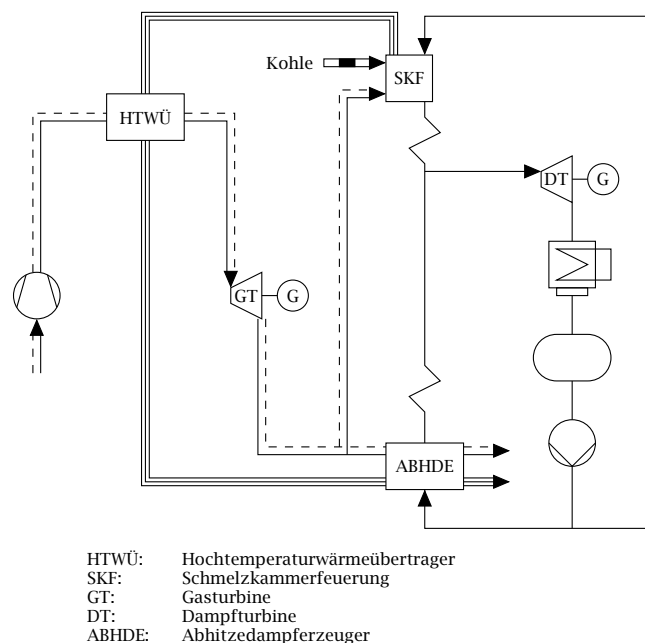


Abb. 2.4: Schema eines EFCC-Prozesses

thermisch belastbar sein und darüberhinaus beständig gegen Erosion und Korrosion sein [68, 22]. Die genannten Forderungen sind praktisch nur mit keramischen Werkstoffen zu realisieren.

Bis jetzt sind Forschungsarbeiten zum EFCC-Prozess nicht über das Versuchsstadium hinaus gekommen. Aufgrund der Werkstoffproblematik des HTWÜ werden die Entwicklungschancen derzeit als wenig vielversprechend eingeschätzt [53].

2.4.4 Kombiprozess mit Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF)

Das Fließbild eines Kombiprozesses mit DKSF ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Kohle wird in einer Brennkammer als Schmelzkammerfeuerung unter einem Druck von ca. 16 bar bei Temperaturen zwischen 1500 und 1700 °C verbrannt. Im Rauchgas sind eine Vielzahl von Mineralien und anderen Stoffen enthalten, welche die Turbinenschaufeln der Gasturbine durch Korrosion und Erosion sehr schnell zerstören würden. Aus diesem Grund muss das Rauchgas vor dem Eintritt in die Gasturbine von Aschebestandteilen und Alkalien gereinigt werden. Dies erfolgt in einem Flüssiggasabscheider (FAA) und einem Alkalienabscheider (AA). Die Heißgasreinigung ist der kritische Punkt bei der Entwicklung der DKSF und steht deshalb im Zentrum der Forschungsbemühungen. Sie erfolgt bei Temperaturen von ca. 1400 °C und Drücken von 16 bar. Daher sind für die Abscheidung Keramiken erforderlich, die schädlichen Einflüssen von flüssiger Schlacke und Alkalien dauerhaft standhalten. Nach erfolgter Gasreinigung wird das Rauchgas in der Gasturbine entspannt. Anschließend wird mit dem entspannten Rauchgas ein konventioneller Dampfkraftprozess betrieben.

Ein Vorteil des DKSF-Prozesses ist die relativ geringe Baugröße, welche mit vergleichsweise niedrigen spezifischen Investitionskosten verbunden ist. Wirkungsgrade von 53 % und höher werden für möglich gehalten [53].

2.4.5 Vergleich bestehender und neuartiger Kraftwerksprozesse

In Abbildung 2.6 sind abschließend die Gesamtwirkungsgrade bestehender und neuartiger Kraftwerksprozesse als Funktion der ISO-Gasturbinentemperatur bzw. Frischdampf Temperatur dargestellt.

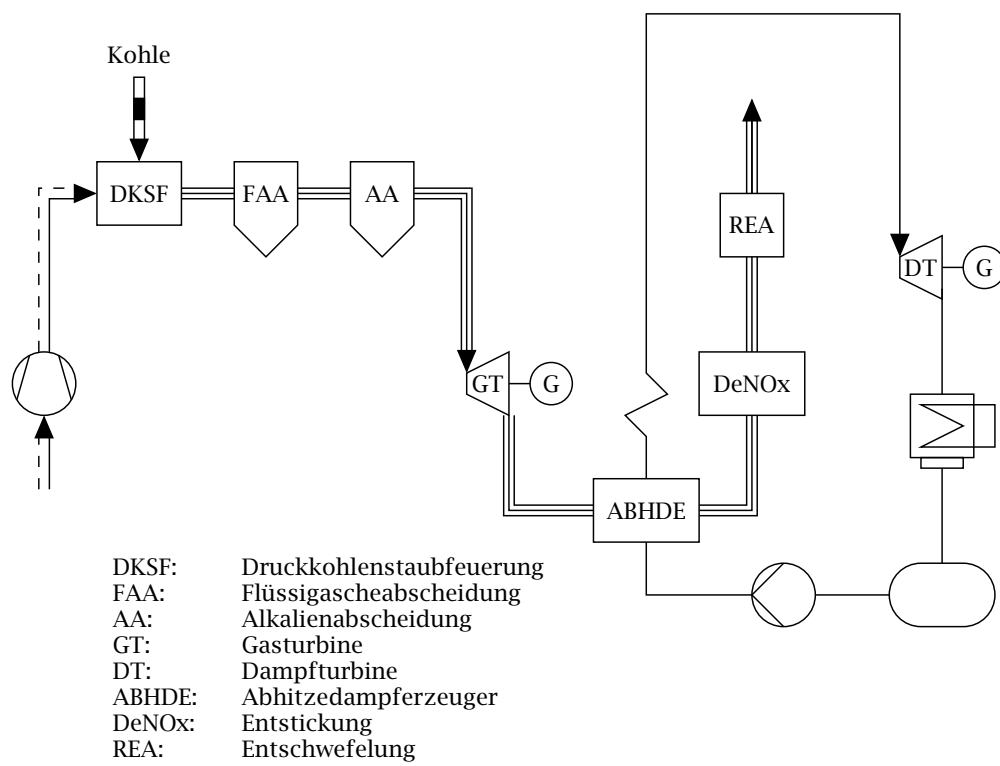


Abb. 2.5: Schema eines DKSF-Prozesses

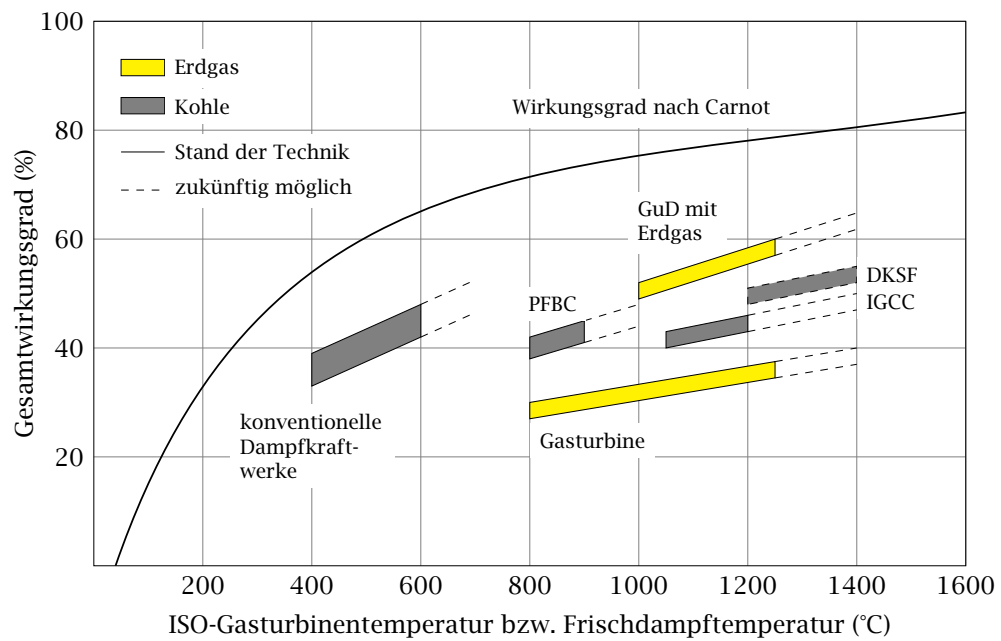


Abb. 2.6: Gesamtwirkungsgrade konventioneller und neuartiger Kraftwerksprozesse als Funktion der ISO-Gasturbinentemperatur bzw. Frischdampf-temperatur

3 Entwicklung der Druckkohlenstaubfeuerung

3.1 Einleitung

Der DKSF-Kombiprozess beruht auf der Idee, Kohle unter Druck zu verbrennen und das Rauchgas nach erfolgter Reinigung einer Gasturbine zuzuführen. Von diesem Prozess werden Wirkungsgrade von bis zu 55 % erwartet. Der entscheidende Punkt dabei ist die Heißgasreinigung bei Temperaturen oberhalb der Gasturbinen-Eintrittstemperatur. Dadurch wird der für eine Partikelreinigung ungünstige Temperaturbereich zwischen 800 °C, der zu einer schlechten bis überhaupt nicht mehr stattfindenden Filterkuchenbildung bei einer Filtration führt, und den Temperaturen, bei denen man klebrige Stäube erhält, die Filtermedien sehr rasch verkleben, vermieden.

Bei der DKSF befindet man sich also in einem Temperaturbereich, in dem die Asche in flüssiger Form vorliegt und hat damit die Möglichkeit, grundsätzlich bekannte Technologie auf die speziellen Anforderungen der DKSF zu adaptieren. Die Vorteile der DKSF im Vergleich zu anderen Prozessen liegen in einer geringen Anlagengröße mit robuster Technologie und hohem Wirkungsgrad [32].

Zur Entwicklung und Realisierung eines DKSF-Kombikraftwerks wurde ein Verbundprojekt initiiert, welches Planung, Bau und Betrieb einer Versuchsanlage mit einer thermischen Leistung von 1 MW bei einem Druck von bis zu 20 bar beinhaltete. Das Verbundprojekt begann 1989 und wurde bis 2005 von den Partnern EON-Kraftwerke, Steag und SaarEnergie in Dorsten durchgeführt. In Tabelle 3.1 sind die verschiedenen Projektphasen mit den jeweiligen Forschungsschwerpunkten aufgeführt [32].

In Abbildung 3.1 sind die Hauptkomponenten der DKSF-Versuchsanlage in Dorsten wiedergegeben. Die Kohle wird unter Inertgasatmosphäre vom Kohlebunker über eine Zellradschleuse der Brennkammer zugeführt. Darin verbrennt die Kohle unter Temperaturen von bis zu 1500 °C und

Tab. 3.1: Ablaufplan des Verbundprojektes DKSF

Phase	Zeitraum	Schwerpunkt
1	1989-1992	Planung, Bau und Inbetriebnahme einer 1 MW _{th} -Versuchsanlage in Dorsten
2	1993-1995	Auswahl und Entwicklung geeigneter, gegenüber flüssiger Asche resistenter Materialien für den Aufbau der Brennkammer und des Flüssigascheabscheiders
3	seit 1996	Entwicklung des Flüssigasche- und Alkaliabscheiders
3a	1996-2002	Untersuchung der verschiedenen Trägheitsabscheider
3b	seit 2003	Untersuchung der Abscheidung im sog. Potentialfeldabscheider. Entwicklung des Alkaliabscheiders

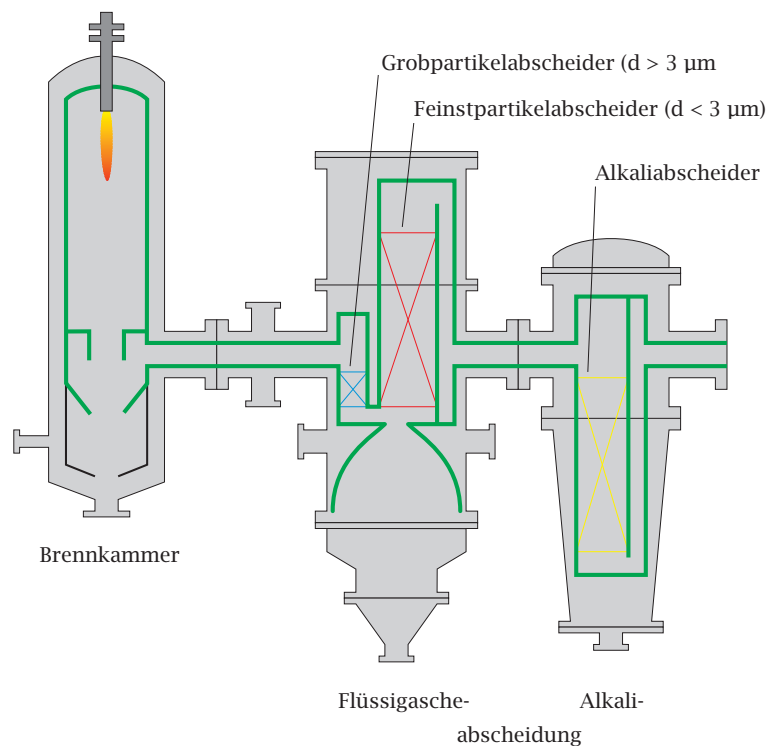


Abb. 3.1: Hauptkomponenten der DKSF-Versuchsanlage in Dorsten [32]

Drücken bis zu 20 bar. Die flüssige Asche läuft die Brennkammerwand hinab und wird schließlich in ein Granulierbad geleitet, wo sie erstarrt und gleichzeitig durch den Thermoschock zerkleinert wird. Die erstarrte Schlacke wird diskontinuierlich aus der Brennkammer ausgeschleust. Das heiße Rauchgas, das u. a. mit flüssigen Aschetropfen und gasförmigen Alkalien beladen ist, strömt zunächst in den Flüssigascheabscheider, wo es in zwei Stufen von Partikeln gereinigt wird. Nachdem das Rauchgas von der Partikelfracht befreit ist, strömt es zur Minderung der Alkalienkonzentration in den Alkaliabscheider. Dieser besteht aus einer Schüttung von Sorbentien, die mit den Alkalien im Rauchgas chemisch reagieren und diese somit weitgehend aus dem Gasstrom entfernen.

3.2 Kohleverbrennung unter Druck

Im Rahmen des Forschungsvorhabens Druckflamml führte der Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik (LEAT) der Ruhr-Universität Bochum zusammen mit dem Geschäftsbereich FuelTech der Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH (DMT, Essen) Untersuchungen zum Abbrandverhalten von Kohlenstaub durch. Dazu wurde von der DMT der Hochdruck-Hochtemperatur-Fallrohrreaktor KOALA (Kohleumwandlungs-Anlage) entwickelt und in Betrieb genommen. Hauptbestandteil des Reaktors ist ein dreiteiliges Reaktionsrohr, in dem Kohlestaub bei fest definierten Temperaturen, Drücken und Strömungsbedingungen umgesetzt wird. Nachdem die Partikel das Dosierrohr verlassen haben, durchqueren sie eine exakt justierbare Fallstrecke im heißen Fallrohr. Im unteren Ende des Reaktors befindet sich ein Quench, in dem das Rauchgas und Feststoffe abgekühlt und abgezogen werden. Die mögliche Brennstoff-Förderrate liegt zwischen 1 und 1000 g/h. Über eine Gasvorheizung können Gaströme bis zu $60 \text{ m}^3_{\text{N}}/\text{h}$ bei Drücken bis zu 20 bar auf 1600°C aufgeheizt werden. Die ersten Untersuchungen wurden mit der Gasflammkohle Westerholt für drei verschiedene Kornklassen bei 1200°C , einem Gesamtdruck von 10 bar und einer Sauerstoffkonzentration von 1 % durchgeführt. Die ermittelten Umsätze lagen allerdings sehr eng zusammen und es ließen sich keine unterschiedlichen Tendenzen im Abbrandverhalten erkennen. Es gab jedoch beträchtliche Unterschiede zwischen den experimentell ermittelten und theoretischen Abbrandkurven. Dies lässt sich mit einer Fragmentierung der Partikel während der Pyrolyse erklären [10].

In der nachfolgenden Projektphase wurde das Umsatzverhalten von Partikeln in einer Kohlenstaubsträhne analysiert. Bei den Versuchen wurden lokale Partikeldichten von bis zu 1 kg Kohle pro kg Luft erreicht. Bei der Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffkonzentration auf die Partikeltemperatur bei einem Systemdruck von 5 bar und einer Reaktortemperatur von 1000 °C zeigte sich, dass eine höhere O₂-Konzentration eine höhere Partikeltemperatur bewirkt. So bewirkte eine Anhebung der O₂-Konzentration von 10 auf 18 % eine Temperaturerhöhung von knapp über 1400 °C auf über 1800 °C. Darüberhinaus nahmen auch die Übertemperaturen mit steigender O₂-Konzentration zu. Als Ursache hierfür wird der steigende Sauerstoffpartialdruck und die dadurch größere Wärmefreisetzung am Partikel angesehen.

In weiteren Versuchen wurde der Gesamtdruck bei konstantem O₂-Partialdruck variiert. In allen Fällen bewirkte der höhere Druck eine Verringerung der Partikelübertemperaturen. Ausschlagend für diesen Effekt könnte der mit steigendem Druck abnehmende Diffusionskoeffizient und die deshalb geringere Reaktionsrate sein.

Bei zusätzlichen Experimenten wurde die Sauerstoffkonzentration bei 18 Vol. % konstant gehalten und der Gesamtdruck variiert. Es wurde eine steigende Partikeltemperatur mit zunehmendem Gesamtdruck beobachtet, da durch den höheren Gesamtdruck auch der Sauerstoffpartialdruck ansteigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der O₂-Partialdruck der entscheidende Faktor für das Umsatzverhalten von Kohlen ist, wobei der Gesamtdruck bei konstanten O₂-Partialdrücken ebenfalls einen Einfluss besitzt. Die Parameter Partikelbeladung und Kohlesorte spielen nur eine untergeordnete Rolle und haben lediglich einen geringen Einfluss auf die Partikelübertemperaturen [63].

Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten von Kohlenstaub unter den Bedingungen der Druckkohlenstaubfeuerung wurden auch am Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart durchgeführt. Die Experimente fanden in einem Druckflugstromreaktor statt, der mit maximal 16 bar und 1600 °C betrieben werden kann. Über optische Zugänge können die einzelnen Umsatzvorgänge mit optischen Messtechniken erfasst werden.

Pyrolyseversuche wurden mit der Ens Dorf- und einer russischen Magerkohle durchgeführt. Die Ens Dorfkohle zeigte während der Pyrolyse ein starkes Schwellen der Einzelpartikel, so dass die resultierenden Pyrolysekokse größer und poröser waren als die Ausgangskohle. Eine hö-

here Pyrolyseendtemperatur führte zu einer erhöhten Blähung der Partikel und zu einer noch makroporöseren Struktur. Desweiteren wurde die Bildung einer feineren Fraktion beobachtet, die wahrscheinlich durch Fragmentierung entstand. Diese Temperaturabhängigkeit kann damit erklärt werden, dass durch die höhere thermische Energie eine verstärkte Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen erfolgt. Dies hat einen höheren Innendruck in den Partikeln zur Folge bzw. eine veränderte Viskosität der plastischen Phase, so dass die Metaplastphase stärker gegen den Außendruck deformiert wird. Bei höheren Temperaturen wandelt sie sich wieder in eine feste Phase um. Auf diese Weise können im Kokspartikel größere und zahlreichere Gasblasen entstehen, was in einem Anstieg der Makroporosität resultiert. Die Fragmentierung der Kokspartikel ist abhängig von der Koksstruktur, so dass bei der Ensdkohle durch die größere Makroporosität eine verstärkte Feinkornbildung stattfindet.

Im Gegensatz zur Ensdkohle wies die russische Magerkohle nur ein geringes Korngrößenänderungsverhalten durch die Pyrolyse auf. Daher ist eine deutlich geringere Fragmentierung zu erwarten.

Im Anschluss an die Pyrolyseexperimente wurden mit der Ensdkohle Verbrennungsversuche durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss von Druck und Temperatur auf die Partikelgrößenverteilung untersucht. Bei einem konstanten Brennkammerdruck von 10 bar_{abs} verschiebt sich das Spektrum bei höheren Temperaturen zu kleineren Partikelgrößen hin, wobei die Partikelgrößenverteilung erheblich enger wird. Der Einfluss der Temperatur auf die Verschiebung der Partikelgrößenverteilung lässt sich durch die oben beschriebenen Vorgänge erklären. Je höher die Pyrolyseendtemperatur, desto stärker ist die Blähung der Partikel und desto größer ist die Makroporosität, welche wiederum zu einer stärkeren Fragmentierung führt.

Experimente bei konstanter Brennkammertemperatur von 1200 °C und variablen Drücken von 1, 5 und 10 bar zeigten, dass eine Druckerhöhung ebenfalls eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu kleineren Partikeldurchmesern bewirkt. Eine mögliche Erklärung ist, dass mit steigendem Gesamtdruck auch der Sauerstoffpartialdruck ansteigt und somit die Koksabbrandreaktionen intensiviert werden und damit Partikeltemperaturen ansteigen. Eine Druckerhöhung kann sich auch direkt über die höhere Partikeldichte bei höheren Drücken oder über eine druckabhängige Änderung der Koksstruktur auswirken [5]. In weiteren Experimenten wurde der Einfluss von Gesamtdruck, Sauerstoffpartialdruck und Kohlezusammensetzung auf die Partikeltemperatur untersucht. Zum Ein-

satz kamen dabei drei Kohlen unterschiedlichen Fluchtigengehalts. Es wurde ein geringer Einfluss des Gesamtdrucks und ein starker Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Partikeltemperatur festgestellt. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen vom LEAT der Ruhr-Universität Bochum [63]. Die Partikeltemperatur nahm mit zunehmendem Fluchtigengehalt und steigender Gastemperatur zu [67].

3.3 Maßnahmen zur Stickoxidreduzierung

Die Forderung nach einem hohen Wirkungsgrad und einem schmelzflüssigen Abzug der Asche führt zu mittleren Brennkammertemperaturen, die deutlich oberhalb von 1400 °C liegen. Die hohen Temperaturen haben eine vermehrte thermische Stickoxidbildung zur Folge, welche sich der Stickoxidbildung aus dem Brennstoffstickstoff überlagert und so ohne Gegenmaßnahmen zu hohen NO_x-Emissionen führen würde. Um die Anlagen- und Betriebskosten für sekundäre Maßnahmen zur Stickoxidreduzierung so gering wie möglich zu halten, ist es erforderlich, eine Verbrennungsführung zu entwickeln, bei der von vornherein möglichst wenig Stickoxide entstehen.

In der Literatur finden sich drei Stickoxidbildungsmechanismen, auf die im folgenden kurz eingegangen werden soll.

- Prompte NO-Bildung.

Die prompte NO-Bildung aus dem Stickstoff und dem Sauerstoff der Luft in der radikalreichen Reaktionszone der Flamme spielt bei technischen Kohlenstaubfeuerungen erfahrungsgemäß nur eine untergeordnete Rolle [75].

- Thermische NO-Bildung.

Die Bildung von thermischem NO aus dem molekularen Stickstoff und Sauerstoff der Verbrennungsluft lässt sich mit dem ZELDOVICH-Mechanismus beschreiben:



mit den Geschwindigkeitskonstanten

$$k_1 = 1,8 \cdot 10^{14} \exp [-318 \text{ kJ/mol} / (RT)] \text{ cm}^3/\text{mol s} \quad (3.4)$$

$$k_2 = 9,0 \cdot 10^9 \exp [-27 \text{ kJ/mol} / (RT)] \text{ cm}^3/\text{mol s} \quad (3.5)$$

$$k_3 = 2,8 \cdot 10^{13} . \quad (3.6)$$

Der Name »thermisch« kommt daher, dass Reaktion (3.1) wegen der starken N₂-Dreifachbindung eine hohe Aktivierungsenergie besitzt und daher erst bei sehr hohen Temperaturen genügend schnell abläuft. Aufgrund ihrer relativ geringen Geschwindigkeit ist Reaktion (3.1) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der thermischen Stickoxid-Bildung. Für die NO-Bildung ergibt sich der einfache Zusammenhang

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2k_1[\text{O}][\text{N}_2] . \quad (3.7)$$

Eine Verringerung des NO ist möglich durch Erniedrigung von k_1 (durch Absenkung der Temperatur), von [O] oder von [N₂] [76].

- NO-Bildung aus dem Brennstoffstickstoff.
Die Konversion von Brennstoff-Stickstoff in NO tritt wegen ihres Stickstoff-Gehalts überwiegend bei der Verbrennung von Kohle auf. Während der Pyrolyse entweichen stickstoffhaltige Verbindungen und reagieren dann in der Gasphase zu NO. Die Umwandlung des Brennstoff-Stickstoffs in Verbindungen wie NH₃ und HCN läuft sehr rasch ab und ist daher nicht geschwindigkeitsbestimmend. Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte für die NO-Bildung sind die zwei um die Stickstoffatome konkurrierenden Reaktionen (3.2) und (3.3), die auch im ZELDOVICH-Mechanismus vorkommen, identifiziert worden. Die Stickoxidbildung aus Brennstoffstickstoff überwiegt zumindest bei atmosphärischen Feuerungsanlagen im Bereich bis ca. 1300 °C [75].

Untersuchungen zur Stickoxidbildung bei der DKSF wurden u. a. am IVD der Universität Stuttgart durchgeführt. Als Kohlen wurde die Steinkohle »Ensdorf« und die rheinische Braunkohle »Hambach« verwendet. Bis zu einer Temperatur von 1300 °C konnte nur ein leichtes Ansteigen der Stickoxidkonzentration mit zunehmender Temperatur gemessen werden. Wegen der vergleichsweise geringen Temperaturen kommt es überwiegend zur NO_x-Bildung aus Brennstoffstickstoff. Dieser Mechanismus

ist bekanntermaßen wenig temperaturabhängig. Oberhalb von 1400 °C kommt es jedoch zu einem exponentiellen Anstieg der Stickoxidkonzentration, welcher charakteristisch für die thermische Stickoxidbildung ist. Im Fall der Ensddorfkohle betrug die NO₂-Konzentration bei 1500 °C über 2500 mg/m³. Es konnte ebenfalls ein starker Druckeinfluss auf die NO₂-Konzentration festgestellt werden. Betrug die NO₂-Konzentration bei Verbrennung der Ensddorfkohle bei einem Druck von ca. 1,5 bar noch über 1600 mg/m³, so sank sie kontinuierlich mit zunehmendem Druck bis auf knapp über 375 mg/m³ bei einem Druck von 12 bar. Es wird vermutet, dass durch den erhöhten Druck die Flüchtigensfreisetzung (Stickoxidvorgängerverbindungen) beeinflusst wird, und dass es zu einer verbesserten Reduktion bereits gebildeter Stickoxide kommt [5].

Mit Hilfe von Leerrohruntersuchungen, bei denen lediglich ein Gasgemisch aus Luft und Stickstoff hergestellt und bis auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt wurde, sollte die Druck- und Verweilzeitabhängigkeit der thermischen NO-Bildung untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass sich eine Druckänderung nur unwesentlich auf die thermische NO-Bildung auswirkt.

Bei weiteren Leerrohrversuchen wurde ein Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Bildung von thermischem NO_x beobachtet. Speziell im Bereich niedriger O₂-Gehalte führt eine reduzierte O₂-Konzentration zu deutlich niedrigeren NO_x-Emissionen.

Da die luftgestufte Verbrennung in der heutigen Feuerungstechnik im Kraftwerksbereich die am häufigsten eingesetzte Primärmaßnahme zur NO_x-Minderung ist, lag es nahe, eine luftgestufte Verbrennung ebenfalls unter DKSF-Bedingungen zu testen. Dazu wurden am IVD Versuche mit drei verschiedenen Kohlen bei Brennkammertemperaturen von 1400 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Bildung von NO_x aus dem Brennstoffstickstoff der dominierende Mechanismus der NO_x-Bildung. Bei ungestufter Verbrennung konnte das bereits bekannte, starke Absinken der NO_x-Emission mit steigendem Druck beobachtet werden. Bei gestufter Verbrennung wurde jedoch nur ein schwacher Druckeinfluss ermittelt. Dies wird damit erklärt, dass sich die Luftstufung generell auf die Gasphasenreaktionen auswirkt und in der Gasphase die NO-Emission herabsetzt. Da sich der Druckanstieg ebenfalls hauptsächlich auf die homogenen Reaktionen auswirkt, ist der Druckeffekt niedriger als bei ungestufter Verbrennung. Daher sinkt die Differenz der NO_x-Konzentrationen mit zunehmendem Druck. So geht beispielsweise für die Ensddorfkohle diese Differenz bei einem Druck von 10 bar auf fast Null zurück. Für alle drei

untersuchten Kohlen wurde festgestellt, dass der Minderungsgrad durch die Luftstufung mit zunehmendem Druck fällt. Dabei hängt der quantitative Verlauf im wesentlichen vom Flüchtigengehalt der Brennstoffe ab. Der Grund dafür ist, dass trotz ansteigenden Drucks die Luftstufung weiterhin effektiv ist, solange die homogenen NO-Bildungs- und Reduktionsreaktionen beeinflusst werden können. Dies trifft v. a. auf Brennstoffe mit einem hohen Flüchtigengehalt zu. Für niederflüchtige Steinkohlen ist die Luftstufung unter erhöhten Brennkammerdrücken daher keine geeignete Maßnahme zur Reduzierung der Stickoxidemissionen [6].

Eine mögliche Primärmaßnahme zur NO_x -Minderung bei der Druckkohlenstaubfeuerung ist das Verbrennungskonzept der flammenlosen Oxidation (FLOX), welches seit Jahren erfolgreich zur Verringerung der thermischen NO_x -Bildung bei der Nutzung gasförmiger Brennstoffe in Hochtemperaturprozessen eingesetzt wird. Bei dieser Technik wird durch strömungsmechanische Maßnahmen sichergestellt, dass die Verbrennungsluft stark mit Rauchgas verdünnt ist, bevor es zur Reaktion mit dem Brennstoff kommt [79]. Dadurch sinkt die lokale Sauerstoffkonzentration in der Flamme, was zu einer langsameren Reaktion des Brennstoffs mit dem Luftsauerstoff und damit zu geringeren Temperaturen in der Reaktionszone führt. Durch das niedrige und gleichmäßige Temperaturniveau in der Flamme wird die Bildung von thermischem NO_x reduziert.

Die Vermischung von Verbrennungsluft und rezirkuliertem Rauchgas wird durch die hohen Eintrittsgeschwindigkeiten von Brennstoff und Luft am Brenner erzielt. Im Gegensatz zum Drallbrenner, der am Eintritt einen Diffusor besitzt, wird beim FLOX-Brenner eine Düse verwendet, durch welche Primärluft und Kohle in die Brennkammer beschleunigt werden. Desweiteren tritt die Tertiärluft ebenfalls aus Düsen aus. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit der Luft wird Rauchgas aus der Umgebung des Brenners angesaugt, was zu einer starken Vermischung von Verbrennungsluft und Rauchgas führt. Diese Ansaugwirkung sorgt in der Brennkammer für eine äußere Rezirkulation.

Zur Erprobung der FLOX-Technik für die DKSF wurde am Lehrstuhl für Wärme- und Stoffübertragung der RWTH-Aachen in Zusammenarbeit mit der Firma WS Wärmeprozessstechnik ein Brenner entwickelt und in der DKSF-Anlage Aachen erprobt. In den Experimenten wurde der Einfluss der Parameter Druck und Tertiärluftanteil auf die Stickoxidemissionen untersucht. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei niedrigen Tertiärluftanteilen eine Minderung der Stickoxidemissionen gegenüber einer Drallflamme möglich ist [37].

3.4 Flüssigascheabscheidung

Die bei der Verbrennung entstehende schmelzflüssige Schlacke wird, abhängig von der Brennerkonfiguration, zu ca. 30 bis 40 % an der Brennkammerwand niedergeschlagen. Die verbleibenden Partikel werden mit der Strömung in den nachfolgenden Flüssigascheabscheider (FAA) transportiert, der die Aufgabe hat, die Partikelkonzentration im Rauchgas auf Gasturbinen-kompatible Werte zu reduzieren. Nach Angaben der Turbinenhersteller bedeutet dies einen Partikelgehalt von unter 3 mg/m_N^3 bei maximalen Partikeldurchmessern von $3 \mu\text{m}$. In der Versuchsanlage in Dorsten wurden die unterschiedlichsten Konzepte erprobt, u. a. Mehrfachzyklone, Umlenkabscheider und Prallplattenabscheider. Als beste Lösung erwiesen sich Schütttschichtabscheider, weil sie robust und leicht zu modifizieren waren. Es konnte gezeigt werden, dass eine degressive Verbesserung der Abscheidung durch Erhöhung der Geschwindigkeit, Verringerung der Kugelgröße sowie Vergrößerung der Schichthöhe erreicht wird [29].

Die Funktionskeramiken für die FAA müssen einerseits korrosionsbeständig sein und andererseits die Schlacke gut abscheiden können. Unter den kommerziell erhältlichen Keramiken wiesen nur chromoxidhaltige Keramiken gute Korrosionsbeständigkeit auf. Dies liegt darin begründet, dass Cr_2O_3 eine Mischungslücke mit SiO_2 , der Hauptkomponente der Schlacke, hat, sich mit anderen Schlackekomponenten hoch schmelzende, thermodynamisch stabile Verbindungen bilden und Cr_2O_3 eine sehr geringe Löslichkeit in Silikatschmelzen hat. Problematisch bei Cr_2O_3 -Keramiken ist jedoch die Sublimation giftiger Cr(VI) -Verbindungen, so dass alternative Werkstoffe entwickelt werden müssen [48].

Das Forschungszentrum Jülich beschäftigte sich sowohl experimentell als auch theoretisch mit der Entwicklung neuartiger Funktionskeramiken für die FAA. Thermodynamische Rechnungen zum Chromoxidtransport ergaben, dass bei einer thermischen Leistung der Anlage von 1 MW die Chromverdampfungsrate aus dem FAA etwa 1 kg/h beträgt. Die Ergebnisse zeigten weiterhin, dass der Wasserdampfpartialdruck in der Anlage einen großen Einfluss auf den Transport von chromhaltigen Spezies hat. Grund dafür ist, dass $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ die flüchtigste Spezies ist und das Wasser in diesem Fall als Transportmittel auftritt. Aufgrund der hohen Chromverdampfungsrate sind Cr_2O_3 -haltige Keramiken für die Flüssigascheabscheidung ungeeignet [7].

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden am Forschungszentrum Jülich neue Keramiken entwickelt, hergestellt und in der DKSF-Anlage in

Dorsten getestet. Hierbei wiesen Keramiken aus Hafniumoxid (HfO_2) die höchste Korrosionsbeständigkeit auf. Eine ebenfalls gute Korrosionsbeständigkeit zeigten Keramiken aus ZrSiO_4 , die im Vergleich zu HfO_2 jedoch wesentlich kostengünstiger sind [49].

Durch die Verwendung von Schütttschichten konnten im Anlagenbetrieb in Dorsten Rauchgaspartikel mit Partikelgrößen größer als $3\text{ }\mu\text{m}$ zuverlässig abgeschieden werden [31]. Es wurde jedoch festgestellt, dass mit auf Trägheitskraft beruhenden Abscheidesystemen eine weitere Minderung dieser Partikel nur mit hohem Aufwand möglich ist (hohe Strömungsgeschwindigkeiten mit einhergehendem größeren Materialabtrag, hoher Druckverlust mit damit verbundenen Wirkungsgradeinbußen). Daher wurde eine zweite Abscheidestufe zur Senkung des Feinstpartikelgehalts vorgesehen [30].

In dieser Abscheidestufe macht man sich Niedertemperatur-Plasmaeffekte für die Partikelabscheidung zu Nutze. Bei den vorliegenden Prozesstemperaturen können Rauchgas und darin befindliche Inhaltsstoffe als Niedertemperatur-Plasma angesehen werden. Das Rauchgas ist insgesamt betrachtet elektrisch neutral, jedoch liegen durch Ladungstrennung positiv und negativ geladene Teilchen vor. Es wurde festgestellt, dass Partikel gegenüber dem Rauchgas größtenteils positiv geladen sind. Diese elektrische Ladung der Partikel sorgt dafür, dass sie sich gegenseitig abstoßen und somit nicht zu größeren Teilchen, welche gut über Trägheitskräfte abscheidbar sind, agglomerieren. Die Aufgabe bestand also darin, für den Feinstabscheider Maßnahmen zu entwickeln, die gezielt in die elektrische Ladungsverteilung des Niedertemperatur-Plasmas eingreifen, um einerseits die Partikel zu entladen und andererseits diese abzuschneiden.

In ersten Versuchen zur Feinstpartikelreinigung mit Hilfe von Materialpaarungen mit unterschiedlicher Affinität für Elektronen wurde eine Schüttung aus unterschiedlichen Keramikmaterialien mit einer Geschwindigkeit von ca. $0,5\text{ cm/s}$ durchströmt. Ausgenutzt wurden hier kleinräumige elektrische Feldgradienten im Rauchgasstrom, die durch die unterschiedlich starke Affinität für Elektronen bei hohen Temperaturen der eingesetzten Materialpaarungen induziert werden. Mit diesem Konzept konnte die Partikelkonzentration von etwa $350\text{ mg/m}_\text{N}^3$ auf Werte unter $100\text{ mg/m}_\text{N}^3$ reduziert werden [31].

Eine weitere Möglichkeit, die elektrischen Eigenschaften des Rauchgases zu nutzen, liegt in der elektrostatischen Abscheidung der Feinstaerosolpartikel. Dazu wurden Vorversuche am Institut für Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe durchgeführt [78]. Durch Flam-

mensynthese wurde ein Aerosol aus TiO_2 oder SiO_2 hergestellt, das durch einen Hochtemperaturofen strömte, an dessen Ende Abscheideelektroden angebracht waren. Die Abscheidung erfolgte bei ca. 1000°C . Zuerst wurde die Anzahlkonzentration ohne das Anlegen eines elektrischen Feldes ermittelt. Danach wurde zwischen die Elektroden eine Potentialdifferenz von 15 kV angelegt. Beim Durchqueren des elektrischen Feldes wurden die Partikel abgeschieden. Für die TiO_2 -Partikel ergab sich ein Abscheidegrad von knapp unter 80 %, während der Abscheidegrad für die SiO_2 -Partikel wesentlich niedriger war [78]. Nach diesen erfolgreichen Vorversuchen wurde die Potentialfeldabscheidung in der Dorstener Anlage implementiert. Nach weiterer Optimierung wurde schließlich im Jahr 2004 ein Partikelgehalt von $1 \text{ mg/m}_\text{N}^3$ bei maximalen Partikeldurchmessern von 120 nm erreicht. Damit werden die Vorgaben der Gasturbinenhersteller bezüglich der Partikel im Rauchgasstrom erfüllt [32].

In Abbildung 3.2 sind noch einmal die Fortschritte bei der Partikelreinigung im Laufe der Jahre zusammengefasst.

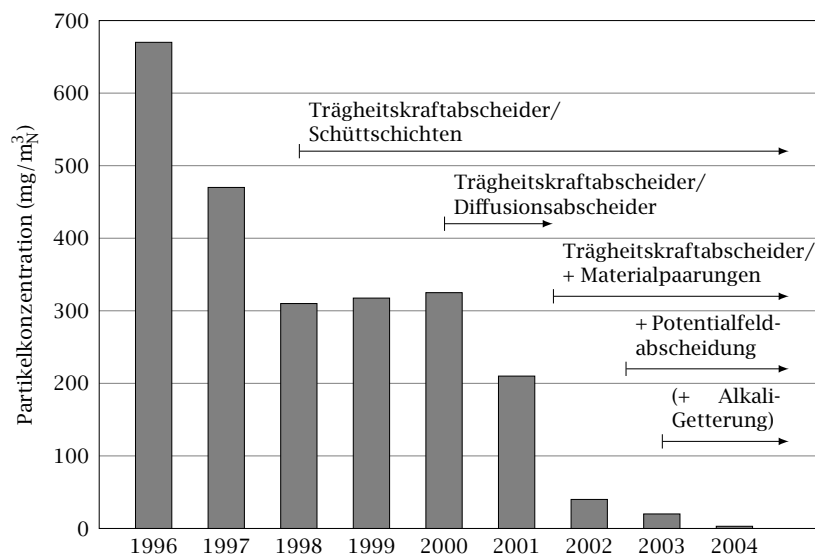


Abb. 3.2: Maßnahmen und Fortschritte bei der Partikelabscheidung in der DKSF-Versuchsanlage in Dorsten [32]

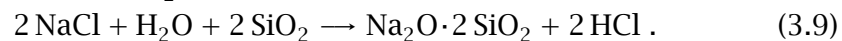
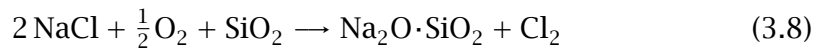
3.5 Freisetzung und Einbindung von Alkalien

Flüchtige Alkaliverbindungen, die während der Verbrennung von festen Brennstoffen wie z. B. Kohle freigesetzt werden, sind die Hauptursache für Verschmutzung und Verschlackung in Dampferzeugern und weiter stromabwärts gelegenen Anlagenkomponenten. Untersuchungen haben gezeigt, dass der erste Schritt bei der Verschmutzung die Bildung dünner weißer Schichten von Alkalisulfaten ist, die auf den Wärmeübertragerröhren durch Kondensation entstehen [12]. Wegen des isolierenden Effekts steigt die Temperatur an der Oberfläche der Ablagerung. Es entsteht eine klebrige Oberfläche, auf der sich Aschepartikel anlagern und eine Schmutzschicht bilden können. Ablagerungen senken die Wärmeübertragung, erhöhen die Erosion durch Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit und können in den unteren Teil des Dampferzeugers fallen und dort Schaden verursachen.

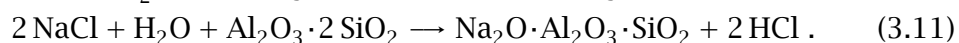
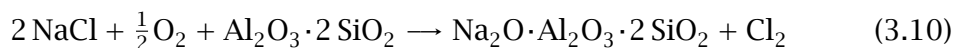
Auch für neuartige GuD-Prozesse, bei denen heißes Rauchgas in einer Gasturbine entspannt wird, sind gasförmige Alkaliverbindungen von großer Bedeutung, da sie bei der polytropen Entspannung in der Gasturbine auf der Beschaufelung kondensieren und diese durch Korrosion zerstören. Um Korrosion an den Gasturbinenschaufeln zu vermeiden, geben die Turbinenhersteller einen Grenzwert von $0,01 \text{ mg/m}_N^3$ an. Auf die Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasiswerkstoffen durch kondensierte Alkali- und Erdalkalisulfate wird in Abschnitt 3.6 näher eingegangen. Wegen der großen Bedeutung, die Freisetzung gasförmiger Alkaliverbindungen zu reduzieren, sind in der Vergangenheit umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

SCHÜRMANN et al. untersuchten den Einfluss von Additiven auf das Verhalten gasförmiger Alkaliverbindungen während der Kohlestaubverbrennung bei Temperaturen zwischen 1100 und 1400 °C in einem halotechnischen Reaktor [65]. Die Absolutkonzentrationen von gasförmigem Natrium und Kalium wurden mit der Excimer-Laser induzierten Fluoreszenz Methode (ELIF) ermittelt. Als Brennstoff kam eine Ensdorf-Steinkohle mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von $d_{50} = 61 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Die Additive waren Ton ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$) und industriell hergestelltes SiO_2 (Aerosil, $d_{50} = 16 \text{ nm}$). Für alle Versuche wurde die Verweilzeit auf 10 s und die Sauerstoffkonzentration im Gas auf 3 % eingestellt. Bei der Rohkohle wurde eine zunehmende Freisetzung von Natrium und Kalium mit steigender Temperatur beobachtet. Betragen bei 1100 °C die Konzen-

trationen von Kalium und Natrium 245 ppb bzw. 120 ppb, so stiegen diese kontinuierlich mit zunehmender Temperatur auf Werte von 4,7 ppm für Kalium und 2,9 ppm für Natrium. Die Zugabe von SiO_2 führte zu einer deutlichen Abnahme der gemessenen Alkalikonzentration wegen der Einbindung von Natrium und Kalium in SiO_2 . Der größte Einfluss wurde bei 1400°C beobachtet, während er bei 1000°C vernachlässigbar war. Bei einer Temperatur von 1400°C ging die Kaliumkonzentration von 4802 vppb für die Rohkohle auf 447 ppb bei Zugabe von 2 % Aerosil zurück. Die Verwendung von nur 1 % Aerosil bewirkte keine merkliche Verschlechterung. Folgende Reaktionsgleichungen werden für die Reaktion mit SiO_2 angegeben:



Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können, wurden zusätzlich SEM-Aufnahmen gemacht. Diese zeigten für die Versuche mit 2 Massen % Aerosil bei einer Temperatur von 1100°C hauptsächlich unregelmäßig geformte und ungeschmolzene Partikel. Die Erhöhung der Temperatur auf 1400°C führte zu runden und geschmolzenen Partikeln kleineren Durchmessers. Die Bildung einer Schmelzphase und kleinere Partikel begünstigen also die Einbindung von Alkalien. Durch die Zugabe von Ton konnte die Alkalikonzentration im Gas ebenfalls verringert werden. Auch in diesem Fall war der Einfluss bei höherer Temperatur stärker als bei niedriger Temperatur. Eine Zudosierung von 5 Massen % Ton zur Kohle senkte bei einer Temperatur von 1400°C die Kaliumkonzentration von 4802 auf 1107 vppb. In Anwesenheit von O_2 oder H_2O werden Alkalien in die aluminosilikatische Struktur unter Bildung von Nephelin oder Albit eingebunden:



GOTTWALD et al. untersuchten die Abhängigkeit der Alkalienfreisetzung von der Kohlenzusammensetzung in einer druckaufgeladenen Wirbelschicht [34]. Dabei kam wie bei SCHÜRMANN et al. [65] die ELIF-Messmethode zum Einsatz. Die Messungen wurden bei einem Absolutdruck von 7 bar und bei einer Wirbelschicht-Temperatur von 920°C durchgeführt. Der Gehalt gasförmiger Alkalien wurde unmittelbar hinter dem Zy-

klon bei einer Temperatur von ca. 770 °C gemessen. Die verwendeten Kohlen waren eine »Westerholt« Steinkohle und eine »Rheinbraun« Braunkohle, als auch dotierte Kohlen, d. h. Kohleproben der beiden Ausgangskohlen, die zusätzlich entweder mit Natriumchlorid, Kaliumacetat oder Natriumacetat versetzt worden waren oder die mit kaltem Wasser gewaschen worden waren. Die Kohlen wurden dotiert, um den Alkaligehalt zu erhöhen, und im Fall von NaCl auch den Chlorgehalt. Durch Waschen der Kohle mit Wasser wurde ein Teil der Alkalien und des Chlors in der Kohle extrahiert. Das Bettmaterial bei der Verbrennung der Braunkohle war ursprünglich gewaschener Quarzsand, der im Laufe der Versuche mit nicht ausgetragener Kohleasche vermischt war. In einem Experiment mit der Braunkohle wurde die Asche der Steinkohle als Bettmaterial verwendet, um deren Gettereigenschaften zu untersuchen. Bei den Experimenten mit Steinkohle wurde die Asche von vorher verbrannter Steinkohle als Bettmaterial verwendet. Wenn dotierte Kohlen oder Additive verwendet wurden, wurde das Bettmaterial nach jedem Versuch verworfen und durch nicht verunreinigtes ersetzt. Insgesamt wurden neun Experimente von unterschiedlicher Dauer durchgeführt, sechs davon mit Steinkohle und drei mit Braunkohle. Nach einem Referenzlauf für jede Kohle wurde die Brennstoffzusammensetzung durch Dotierung der Kohle mit bekannten Mengen an Additiven verändert. Die Chlor- und Natriumgehalte wurden getrennt voneinander erhöht, entweder durch die Injektion von Methylenchlorid oder durch das Verbrennen von mit Natriumacetat dotierter Kohle. Durch Dotierung der Kohle mit Natriumchlorid wurden die Gehalte an Natrium und Chlor gleichzeitig erhöht. Schließlich wurde Kaolin als Gettermaterial in einem Steinkohleexperiment verwendet, und Asche von Steinkohleexperimenten wurde als Bettmaterial in einem Experiment mit Braunkohle verwendet.

Die gemessenen Alkalikonzentrationen der unbehandelten Braunkohle waren etwa zwei Größenordnungen höher als die entsprechenden Werte für die Steinkohle. Die Rauchgaskonzentrationen bei der Verbrennung der Braunkohle für K und Na waren 3,5 bis 4 ppm bzw. 4 bis 5 ppm, während für die Steinkohle die Kaliumkonzentration im Bereich 10–30 ppb und die Natriumkonzentration etwa 30–70 ppb war. Als Grund für diesen Unterschied geben die Autoren den um den Faktor zehn niedrigeren Gehalt an Alumosilikaten der Braunkohle gegenüber der Steinkohle an. Bei der Verbrennung der Steinkohle zeigte sich, dass das Waschen der Kohle mit Wasser die Alkalifreisetzung nur geringfügig reduziert. Die relative Änderung der Natrium- und Kaliumkonzentration betrug lediglich 0,78

bzw. 0,92. Die Erhöhung des Na-Gehalts der Steinkohle durch Natriumacetat (CH_3COONa) steigerte die Na- und K-Freisetzung um einen Faktor von 1,42 bzw. 1,15. Eine stark vermehrte Freisetzung von Alkalien wurde bei mit Natriumchlorid und Methylenchlorid dotierter Kohle beobachtet. Im Fall von mit NaCl dotierter Kohle stiegen die Konzentrationen von Na und K um einen Faktor von 3,07 bzw. 3,69 an und im Fall von mit CH_2Cl_2 dotierter Kohle um einen Faktor von 3,36 respektive 3,60. Diese Ergebnisse zeigen, dass Chlor einen viel größeren Einfluss auf die Alkalifreisetzung hat als Natrium. Bei einer Erhöhung des Chlorgehalts um einen Faktor von zehn ergaben sich für die Steinkohle eine um den Faktor 15 höhere Na-Konzentration und eine um den Faktor 17 höhere Kaliumkonzentration im Rauchgas. Im Fall der Braunkohle waren die Faktoren 12 (Na) bzw. 16 (K). Die Autoren argumentieren, dass Chlor das Alkaligleichgewicht von Hydroxiden in Richtung der Chloride verschiebt. Alkalien werden dann in chloridischer Form aus der Kohlestruktur freigesetzt.

Durch Zudosieren von Kaolin zur Steinkohle konnte die Alkaliemission um einen Faktor von 2 bis 3 vermindert werden, da die Alkalien durch die erhöhte Menge an Alumosilikaten sorbiert werden. Die hervorragende Getterwirkung von Steinkohleasche wurde bei der Verbrennung der Braunkohle deutlich, bei der die Steinkohleasche als Bettmaterial eingesetzt wurde. Die Alkalifreisetzung sank dabei um eine Größenordnung.

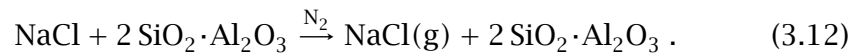
In weiteren Versuchen untersuchten GOTTWALD et al. den Einfluss von Brennstoffmassenstrom, Temperatur und Additiven auf die Alkalifreisetzung in einem atmosphärischen Wirbelschichtreaktor [35]. Als Kohlen wurden wieder die »Westerholt« Steinkohle und die »Rheinbraun« Braunkohle verwendet. In manchen Versuchen kamen auch mit Natriumacetat, Kaliumacetat, Zinkchlorid und Nickelchlorid dotierte Kohlen zum Einsatz. Beim Verfeuern der mit Kaliumacetat dotierten Kohle stieg die Kaliumkonzentration im Rauchgas um den Faktor zwei an. Gleichzeitig stieg auch die Natriumkonzentration um ca. 20 % an, was möglicherweise auf einer Austauschreaktion mit Kalium in der Asche beruht. Bei dem Experiment, in dem gleichzeitig mit Natriumacetat, Zink- und Nickelchlorid dotierte Steinkohle verwendet wurde, wurde eine Kaliumkonzentration von 111 ppb gemessen. Davon sind nach Schätzung der Autoren 87 ppb auf den Einfluss der dotierten Chloride zurückzuführen, was ein Faktor von 3,9 über der Kaliumkonzentration der undotierten Kohle ist. Da der Chlor-Massenstrom nur um 15 % erhöht worden ist, zeigt dies, dass der Einfluss dieser Metallchloride viel größer ist als der, welcher durch Dotierung mit NaCl oder Methylenchlorid in früheren Versuchen beobachtet

worden war [34]. Eine mögliche Erklärung für den großen Einfluss der Metallchloride ist, dass die Schwermetalle möglicherweise in die Mineralstoffsubstanz durch Reaktion mit Alumosilikaten eingebunden werden. Kalium wird dann im Austausch emittiert.

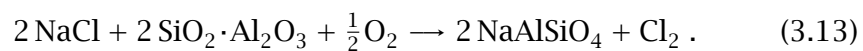
KRISHNAN et al. führten Experimente zur Alkalifreisetzung in einem atmosphärischen Wirbelschichtreaktor durch [43]. Zur Heißgasanalyse kam ein Molekularstrahl-Massenspektrometer zum Einsatz. Die verwendeten Kohlen waren eine »Beulah Zap« Braunkohle und eine »Illinois #6« Steinkohle. Bei der Verbrennung der Braunkohle bei einer Temperatur von 1220 K wurden Konzentrationen von gasförmigem NaCl und Na₂SO₄ von 0,08 bzw. 0,04 ppm gemessen. Die Verbrennung der Steinkohle bei 1170 K ergab Konzentrationen von 0,02 ppm für NaCl und 0,04 ppm für Na₂SO₄. Um den Einfluss des Chlorgehalts der Kohle auf die Freisetzung von Alkalien zu testen, wurde die Braunkohle mit einer NaCl-Lösung behandelt, so dass ihr Natriumgehalt von 0,42 auf 0,62 Massen % und ihr Chlorgehalt von unter 0,01 auf 0,3 Massen % anstieg. Die Verbrennung dieser Kohle lieferte NaCl-Konzentrationen von 6,0 ppm im Gegensatz zu 0,08 ppm für die unbehandelte Kohle. Die Konzentration von gasförmigem Na₂SO₄ erhöhte sich ebenfalls um eine Größenordnung.

Der Mechanismus der Alkalienfreisetzung und deren Einbindung in Tonminerale wurde von STEFFIN anhand von Modellsubstanzen untersucht [69, 70]. Dafür wurde das Tonmineral Metakaolin (2 SiO₂ · Al₂O₃) und NaCl ausgewählt, da Metakaolin Hauptkomponente der Mineralsubstanz und NaCl Hauptbestandteil der wasserlöslichen Alkalien in deutschen Steinkohlen ist. Die Mischung aus Metakaolin und NaCl wurde in verschiedenen Gasatmosphären, N₂, Luft und H₂O/N₂ bei Drücken zwischen 1 und 20 bar untersucht. Zusätzlich wurde die Basizität der Mineralsubstanz durch Zugabe von CaO erhöht. Die Versuche wurden in einer Hochtemperatur-Hochdruck-Thermowaage durchgeführt, die Versuche bis maximal 1600 °C und 20 bar erlaubt. Das Versuchsgemisch wurde mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min von 200 °C auf 1600 °C in der jeweiligen Gasatmosphäre erhitzt. Das Probengewicht wurde als Funktion der Temperatur registriert und durch Differentiation des integralen Gewichtsverlaufs der differentielle Gewichtsverlust (DTG) ermittelt. Um die bei niedrigen Aufheizraten gewonnenen Versuchsergebnisse zu extrapolieren, wurden die Hauptreaktionen in einer Drahtnetzapparatur bei Aufheizraten von $2,5 \cdot 10^4$ K/min wiederholt.

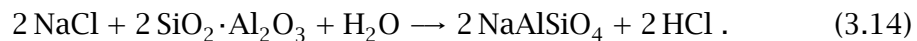
Beim Versuch unter Stickstoffatmosphäre gab es keine Reaktion zwischen NaCl und Metakaolin. Stattdessen wurde NaCl gemäß Gleichung (3.12) in die Gasphase emittiert.



Für die Reaktionsordnung dieser Reaktion wurde ein Wert von $n = 1$ ermittelt, was ein Indiz dafür ist, dass der Freisetzungsmechanismus kein physikalischer Verdampfungsprozess ist, da dieser eine Reaktionsordnung von $n = 1/3$ aufweisen müsste. Es wird deshalb vermutet, dass NaCl von der Metakaolinoberfläche desorbiert. In sauerstoffhaltiger Atmosphäre kommt es jedoch zur Reaktion von NaCl mit Metakaolin:



Das Natrium wird mit dem Luftsauerstoff quantitativ in den Metakaolin unter Bildung eines Natriumaluminiumsilikats mit Abspaltung von Chlor eingebunden. In wasserdampfhaltiger Atmosphäre reagiert Natrium mit Wasserdampf und Metakaolin zu Natriumaluminiumsilikat und HCl:



In einem weiteren Versuch wurde dem Metakaolin CaO zugegeben, wodurch sich Gehlenit bildete. Dies erhöhte die Basizität der Mineralsubstanz. Die erhöhte Basizität hatte keinen Einfluss auf die Desorption von NaCl. Jedoch wurde die Einbindung von NaCl beim basischen Gehlenit in Luft vollständig unterbunden, während in wasserdampfhaltiger Atmosphäre nur noch 35 % des NaCl eingebunden wurde. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die erhöhte Basizität der Mineralsubstanz das Einbindungsvermögen für Alkalien stark verringert.

Bei Untersuchungen unter erhöhtem Druck zeigte sich, dass die Reaktion von NaCl und Metakaolin unter Bildung von Nephelin in Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Wasserdampf nicht vom Druck beeinflusst wird. Die Versuchsbedingungen waren 20 bar Gesamtdruck, wobei die Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserdampf identisch mit denen der Versuche bei 1 bar Gesamtdruck waren.

Die Versuche unter höheren Aufheizraten in der Drahtnetzapparatur ergaben keine Änderung des Desorptionsmechanismus. Auch die Einbindung von NaCl in Metakaolin in wasserdampfhaltiger Atmosphäre blieb unverändert, wohingegen die Einbindung unter Luft nicht stattfand und

deshalb unter Kraftwerksbedingungen nicht berücksichtigt werden muss. Abschließend führte STEFFIN noch Modellrechnungen durch, die zeigten, dass eine Temperaturerhöhung die Freisetzung von NaCl in die Gasphase erhöht, während eine verringerte Aufheizrate die Einbindung von NaCl begünstigt.

MOJTAHEDI et al. [50] führten thermodynamische Gleichgewichtsrechnungen zum Verhalten der Alkalien in der Druckwirbelschichtverbrennung und -vergasung von Torf durch. Aus ihren Berechnungen ergibt sich, dass die Alkalifreisetzung proportional mit dem Alkaligehalt im Brennstoff ansteigt. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass ein verminderter Gesamtdruck die Alkaliemissionen erhöht. War bei einer Temperatur von 850 °C der NaCl-Gehalt in der Gasphase bei 10 bar 0,03 ppm, so lag er bei 1 bar bei 0,51 ppm.

REICHELT [62] untersuchte u. a. den Einfluss des Verbrennungsdrucks auf die Alkaliemission in einem druckaufgeladenen Flugstromreaktor mit der ELIF-Methode. Der untersuchte Druckbereich lag zwischen 1,1 und 12,5 bar_{abs.} Die Brennstoffbeladung wurde konstant auf 6 g/m_N³ gehalten. Mit steigendem Druck konnte eine degressive Erniedrigung der Natrium- und Kaliumkonzentration festgestellt werden. Es wurde eine relative Erniedrigung der Konzentrationswerte auf 25 bis 33 % ermittelt.

3.5.1 Alkaliabscheidung bei der DKSF

Messungen an der DKSF-Versuchsanlage zeigten, dass die flüssige Schlacke ein beträchtliches Einbindungsvermögen für Alkalien besitzt [31]. Jedoch ist dies nicht ausreichend, um die Alkalienkonzentration im Rauchgas auf gasturbinenverträgliche Werte zu senken. Um den verbleibenden Restgehalt an Alkalien zu senken, wurde deshalb eine separate Alkaliabscheidstufe entwickelt, die der Flüssigascheabscheidung nachgeschaltet ist. Im Alkaliabscheider werden gasförmige Alkalien durch Gettermaterialien sorbiert und somit aus dem Rauchgasstrom entfernt.

Für die Alkaliabscheidung hat sich gezeigt, dass der »Abtropfgetter« ein vielversprechendes Konzept ist [48, 49]. Dieser soll ein festes Sorptionsmaterial sein, das mit Alkalien aus dem Rauchgas eine niedrig schmelzende Phase bildet, die leicht abtropfen kann. So steht immer eine frische Oberfläche zur Verfügung, und die Alkalien können kontinuierlich aus dem Prozess entfernt werden. Voraussetzung ist, dass die Kinetik der Einbindung ausreichend schnell ist. Aus thermodynamischer Sicht sind

vor allem Alumosilikate mit einem Al/Si-Verhältnis von 1/8 und geringen Mengen anderer Bestandteile gut geeignet. Als natürliche Rohstoffe sind v. a. Kaoline oder mit SiO_2 -angereicherter Bauxit geeignet.

Eine verbesserte Einbindung von Alkalien in Schlacke und Gettermaterialien kann durch Ausnutzen elektrischer Felder erreicht werden [49]. MÜLLER schmolz einen Schlacketropfen in einem elektrischen Feld mit Feldstärke 100 V/cm auf und lagerte den Tropfen für 24 h unter diesen Bedingungen aus, bevor der Tropfen unter Beibehaltung des elektrischen Feldes wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die anschließende Analyse zeigte, dass sich Natrium an der kathodisch polarisierten Wandseite anreichert. Dadurch verarmt die Oberfläche an Natrium, so dass mehr Natrium aus der Gasphase eingebunden werden kann. Der Effekt wurde mit alkalienbeladener Gasphase bestätigt.

Abbildung 3.3 zeigt zusammenfassend die Maßnahmen und Fortschritte, die bei der Alkaliabscheidung beim Versuchsbetrieb in Dorsten erzielt worden sind. Große Entwicklungssprünge ergaben sich durch den Einsatz von Trägheitskraftabscheidern für die Flüssigascheabscheidung, welche die Alkalienkonzentration im Rauchgas um ca. $10 \text{ mg/m}_\text{N}^3$ verringerten und die separate Alkaliabscheidung seit dem 2. Halbjahr 2003, die nochmals eine deutliche Verbesserung um einen Faktor von 3 bewirkte. Im Oktober 2004 lag die Alkalienkonzentration bei $0,2 \text{ mg/m}_\text{N}^3$ und damit nur noch um einen Faktor von 20 über der von den Gasturbinenherstellern geforderten Konzentration von $0,01 \text{ mg/m}_\text{N}^3$. Neuere Testläufe ergaben eine Alkalikonzentration im Rauchgas von weniger als $0,05 \text{ mg/m}_\text{N}^3$ [33].

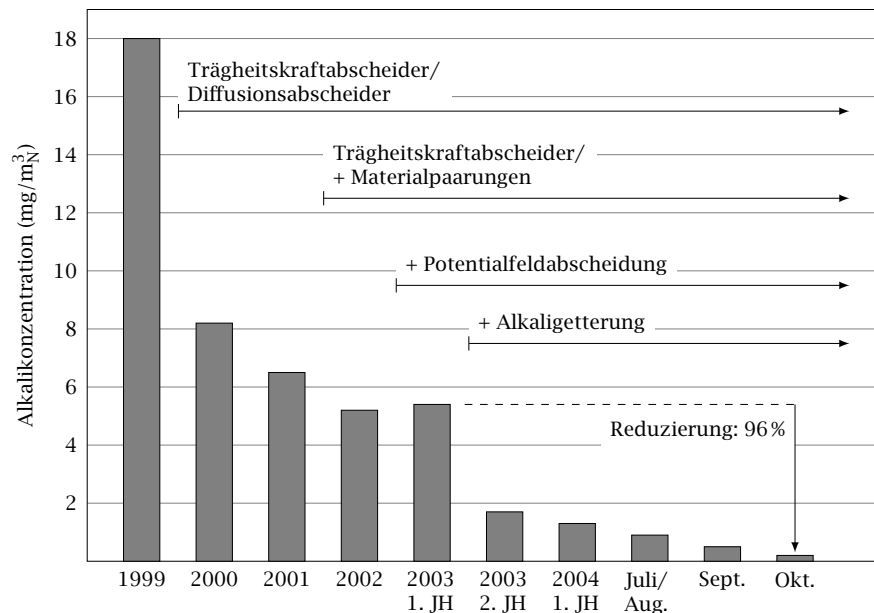


Abb. 3.3: Maßnahmen und Fortschritte bei der Alkaliabscheidung in der DKSF-Versuchsanlage in Dorsten [32]

3.6 Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasiswerkstoffen

Hochtemperaturkorrosion an den Nickelbasislegierungen der Gasturbinenbeschaukelung durch kondensierte Alkali- und Erdalkalisulfate kann häufig bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe wie Kohle, Erdöl und vereinzelt auch Erdgas beobachtet werden. Der Temperaturbereich, in dem Hochtemperaturkorrosion auftritt, reicht von ca. 550 bis etwa 950 °C.

Bei mehr als 950 °C spielt sulfatinduzierte Korrosion unter stationären Bedingungen eine vernachlässigbare Rolle, da wegen des hohen Dampfdrucks der Alkali- und Erdalkalisulfate keine Kondensation der Sulfate auf heißen Oberflächen stattfindet. Herrschen dagegen instationäre Bedingungen vor, dann können auch bei Temperaturen größer als 950 °C hohe Korrosionsgeschwindigkeiten auftreten. Bei Temperaturen unterhalb von 550 °C ist keine sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion zu erwarten, da die kondensierten Sulfate in fester Form vorliegen und somit weitgehend wirkungslos sind.

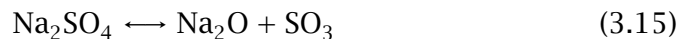
Sowohl Alkalien und Erdalkalien als auch Schwefel sind Bestandteile fossiler Brennstoffe. Dies führt bei ihrer Verbrennung zu Heißgaskonzentrationen einiger ppm für Alkaliverbindungen und zu noch höheren Konzentrationen von Schwefelverbindungen. Zusätzlich können diese Verunreinigungen auch über die Verbrennungsluft in den Verbrennungskreislauf gelangen. So finden sich in Industrielatmosphären höhere Konzentrationen an SO_2 und SO_3 , während in Küstennähe sowie in Wüstengegenden salzhaltige Luft und Sandpartikel zusätzliche Verunreinigungen darstellen.

Die Geschwindigkeit der Hochtemperaturkorrosion ist von vielen verschiedenen Parametern abhängig. Neben der Temperatur und der Zusammensetzung der Sulfate haben auch die Kondensationsrate der Sulfate, die Strömungsgeschwindigkeit, sowie der SO_2 und SO_3 -Partialdruck einen entscheidenden Einfluss.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Tatsache, dass Korrosion schon deutlich unterhalb des Schmelzpunkts der Sulfate eintritt. Grund dafür ist die Bildung niedrig schmelzender Sulfateutektika durch gelöste Sulfate anderer Zusammensetzung. So hat beispielsweise reines Natriumsulfat einen Schmelzpunkt von 884°C [9], während das entsprechende Eutektikum von Nickelsulfat mit Natriumsulfat schon bei 671°C schmilzt.

3.6.1 Thermodynamische Aspekte der sulfatinduzierten Hochtemperaturkorrosion

Um die sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion zu verstehen, muss man die Stabilitätsbereiche der Sulfate kennen. Da Natrium Hauptkomponente der Verunreinigungen im Brennstoff ist, werden Versuche sehr häufig mit Na_2SO_4 durchgeführt. In Abbildung 3.4 ist ein Stabilitätsdiagramm von Na_2O , Na_2SO_4 und Na_2S bei 900°C als Funktion von Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und SO_3 -Partialdruck p_{SO_3} in der Gasphase dargestellt. Anstelle der Aktivität von SO_3 kann auch die Aktivität des im Na_2SO_4 gelösten Na_2O verwendet werden, da bei höheren Temperaturen Na_2SO_4 gemäß der Reaktionsgleichung



zerfällt. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich für diese Reaktion zu

$$K_p = \frac{a_{\text{Na}_2\text{O}} p_{\text{SO}_3}}{a_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}. \quad (3.16)$$

Unter der Annahme, die Aktivität von Na_2SO_4 sei 1, erhält man für die Na_2O -Aktivität im Natriumsulfat:

$$a_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{K_p}{p_{\text{SO}_3}} . \quad (3.17)$$

Gleichung (3.17) gilt für geringe Konzentrationen von Na_2O , was bei Verbrennung mit Luftüberschuss zutrifft.

Der Partialdruck von SO_3 ist stark temperaturabhängig und mit dem Sauerstoffpartialdruck folgendermaßen verknüpft:

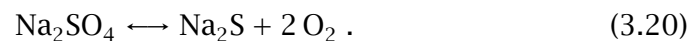


Die zugehörige Gleichgewichtskonstante berechnet sich zu

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0,5}}{p_{\text{SO}_3}} . \quad (3.19)$$

Bei Temperaturen über 850°C verschiebt sich das Gleichgewicht gemäß Gleichung (3.19) mit zunehmender Temperatur immer weiter nach rechts. Dies hat zur Folge, dass die Aktivität von Na_2O gemäß Gleichung (3.17) mit steigender Temperatur zunimmt.

Bei gegebener Temperatur und geringen Sauerstoffpartialdrücken wird Na_2SO_4 instabil und zerfällt in Na_2S und O_2 :



Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken und geringem SO_3 -Partialdruck ist Na_2O thermodynamisch stabil.

Um das sulfatinduzierte Korrosionsverhalten reiner Metalle vorhersagen zu können, ist es notwendig, die Stabilitätsbereiche möglicher Reaktionsprodukte in Abhängigkeit vom SO_2 - bzw. SO_3 -Partialdruck zu berechnen. In Abbildung 3.5 sind am Beispiel von reinem Nickel die Stabilitätsbereiche von NiO , Ni und Nickelsulfiden in Abhängigkeit vom SO_3 - und Sauerstoffpartialdruck dargestellt. Bei geringem O_2 - und SO_3 -Partialdruck ist Nickel thermodynamisch stabil. Mit zunehmendem SO_3 -Partialdruck bilden sich Nickelsulfide unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung, insbesondere das niedrigschmelzende Ni-S -Eutektikum. Bei höheren O_2 -Partialdrücken ist NiO in weiten Teilen stabil. NiSO_4 ist erst bei relativ hohen SO_3 -Partialdrücken stabil. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich der Stabilitätsbereich von NiSO_4 zu niedrigeren SO_3 -Partialdrücken.

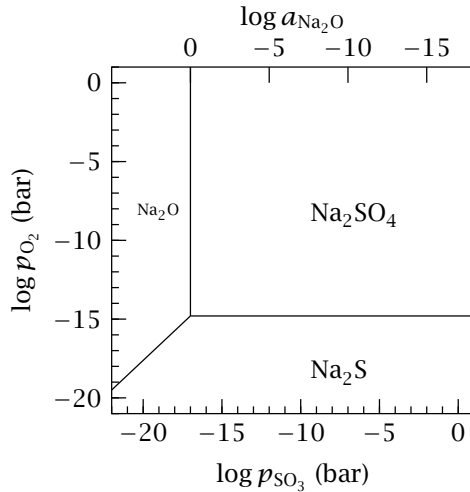


Abb. 3.4: Stabilitätsbereiche von Na_2O , Na_2SO_4 und Na_2S in Abhängigkeit von p_{O_2} und p_{SO_3} bei 900 °C [41]

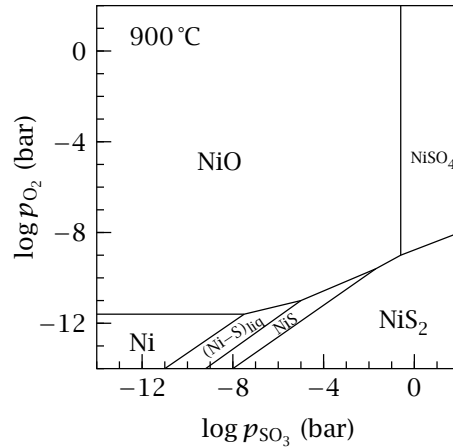


Abb. 3.5: Stabilitätsbereiche von NiO , Ni und Nickelsulfiden in Abhängigkeit von p_{O_2} und p_{SO_3} bei 900 °C [41]

Indem man die Na-S-O und Ni-S-O-Stabilitätsdiagramme überlagert, erhält man das Stabilitätsdiagramm von Ni und potentiellen Reaktionsprodukten in Na_2SO_4 in Abhängigkeit vom O_2 - und SO_3 -Partialdruck (Abbildung 3.6). Bei niedrigem SO_3 -Partialdruck ist NiNaO_2 thermodynamisch stabiler als Na_2O [41]. Berücksichtigt man zudem, dass sich NiNaO_2 und NiSO_4 in Na_2SO_4 teilweise lösen, so verschmälert sich der Stabilitätsbereich von NiO entsprechend der gestrichelt dargestellten Isoaktivitätslinien für NiNaO_2 und NiSO_4 .

Die schützende Nickeloxidschicht wird abhängig vom SO_3 -Partialdruck unter Bildung von NiNaO_2 bzw. NiSO_4 aufgelöst.

Die oben beschriebenen Reaktionen sind elektrochemischer Natur, d. h. die Reaktionsprodukte NiNaO_2 liegen in dissoziierter Form als Na^+ -, Ni^{2+} - und O^{2-} -Ionen in der Natriumsulfatschmelze vor.

Die Gesamtreaktionsgleichung für die Auflösung der Nickeloxidschichten lautet



Sie ergibt sich aus der Teilreaktion



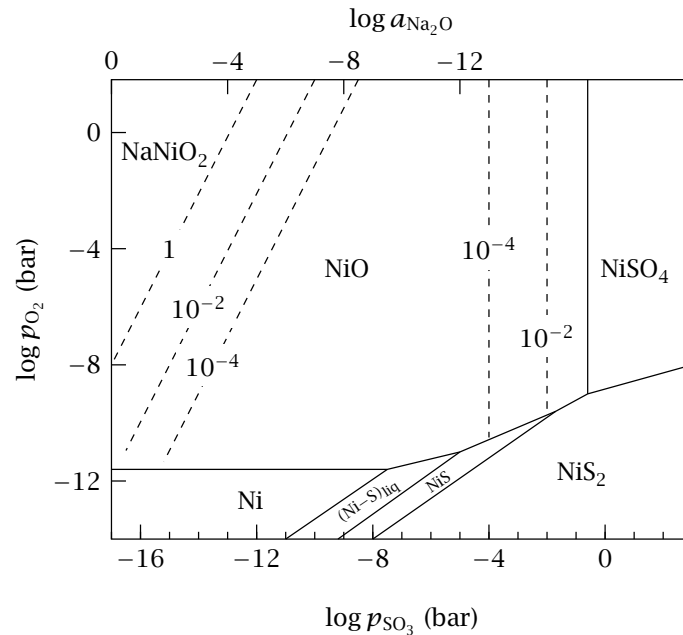
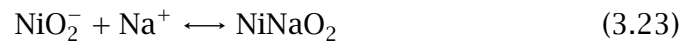
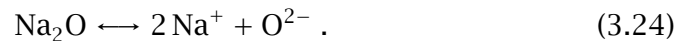


Abb. 3.6: Stabilitätsbereiche im System Ni-Na-S-O in Abhängigkeit von p_{O_2} und p_{SO_3} bei 900 °C [41]

mit der anschließenden Reaktion



und der Dissoziation von Na_2O gemäß



Dies ist der Mechanismus für die Auflösung von NiO-Deckschichten bei niedrigen SO_3 -Partialdrücken und damit nach Gl. (3.19) höheren Temperaturen.

Bei tieferen Temperaturen ($T < 800$ °C) und damit höheren SO_3 -Partialdrücken erfolgt die Auflösung der NiO-Deckschicht gemäß der Gesamtreaktion



Diese Reaktion erfolgt über die Teilreaktionen



und



mit anschließender Bildung von NiSO_4 nach der Reaktionsgleichung

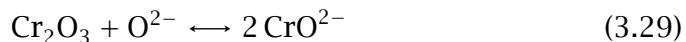


Bei den obigen chemischen Reaktionen spielen die Sauerstoffionen in der Salzschnmelze eine ähnliche Rolle wie die Hydroxidionen in wässrigen Lösungen, so dass man in Analogie zum Säure-Base-Begriff von saurem bzw. basischem Charakter der Salzschnmelze spricht. Gemäß dieser Nomenklatur bezeichnet man Gl. (3.21) als basischen Aufschluss und Gl. (3.25) als sauren Aufschluss. In der englischsprachigen Literatur wird der basische Aufschluss auch als »basic fluxing« oder »type I hot corrosion« bezeichnet, während der saure Aufschluss »acidic fluxing« oder »type II hot corrosion« genannt wird.

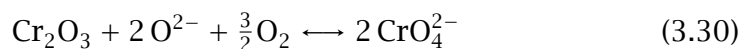
Thermodynamische Rechnungen liefern zwar Aussagen über die Stabilität möglicher Reaktionsprodukte, jedoch erlauben sie keine Vorhersage über die Korrosionsgeschwindigkeit. Für die Interpretation kinetischer Vorgänge ist es wichtig, die Löslichkeit von Oxiden in Natriumsulfat zu kennen. Abbildung 3.7 zeigt die Löslichkeit von NiO in Na_2SO_4 bei einem O_2 -Partialdruck von 1 bar als Funktion der Na_2O -Aktivität in der Salzschnmelze. Die Löslichkeit des Nickeloxids zeigt amphoterer Verhalten. Eine drastische Verringerung der Schmelztemperatur von Na_2SO_4 bewirkt das unter sauren Bedingungen stabile NiSO_4 , welches eine hohe Löslichkeit sowohl im flüssigen als auch im festen Natriumsulfat aufweist. Die eutektische Temperatur beträgt 671 °C, die molare Na_2SO_4 -Konzentration liegt bei 60 %.

In völlig gleicher Weise findet die sulfatinduzierte Hochtemperaturkorrosion von Nickelbasislegierungen statt, die durch Cr_2O_3 - bzw. Al_2O_3 -Deckschichten oxidationsbeständig sind. In den Abbildungen 3.8 und 3.9 sind die Stabilitätsdiagramme für Cr_2O_3 und Al_2O_3 dargestellt.

Chromoxid löst sich bei geringem O_2 -Partialdruck in Na_2SO_4 entsprechend der Reaktionsgleichung



auf. Bei höheren Sauerstoffpartialdrücken findet dagegen die Reaktion



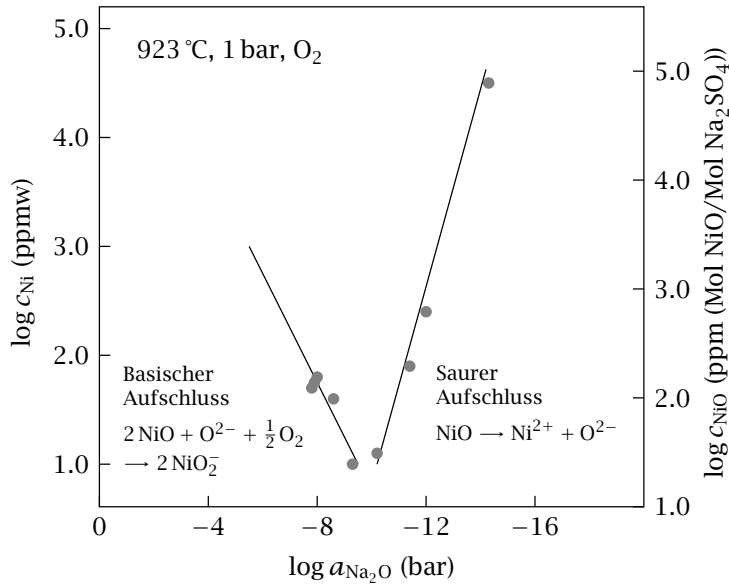


Abb. 3.7: Löslichkeit von Ni bzw. NiO in Na₂SO₄ bei 923 °C in Abhängigkeit von der Na₂O-Aktivität [41]

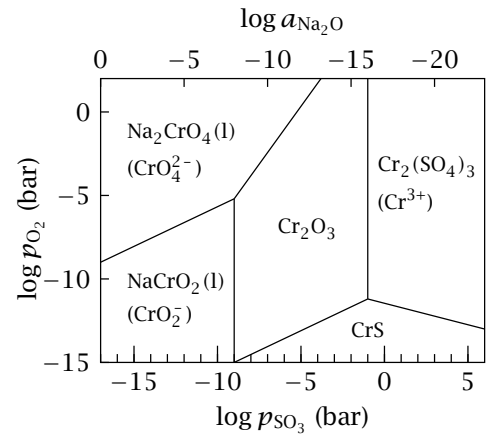


Abb. 3.8: Stabilitätsdiagramm im System Cr-Na-O-S in Abhängigkeit von p_{O_2} und p_{SO_3} bei 900 °C [41]

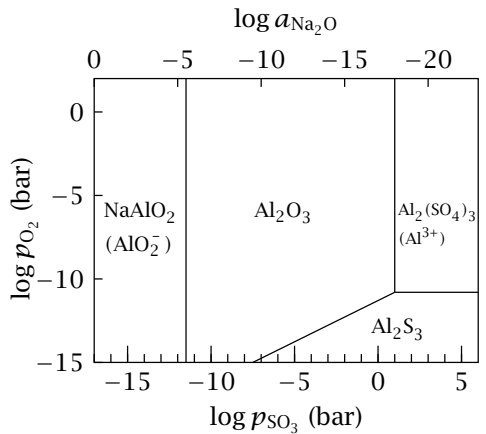
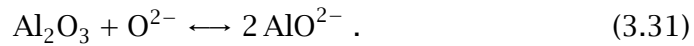
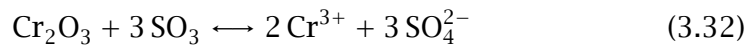


Abb. 3.9: Stabilitätsdiagramm im System Al-Na-O-S in Abhängigkeit von p_{O_2} und p_{SO_3} bei 900 °C [41]

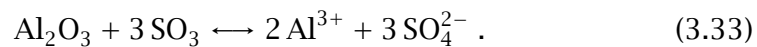
statt. Die entsprechende Reaktion für die basische Auflösung von Al_2O_3 lautet:



Die Reaktionen für den sauren Aufschluss lauten:



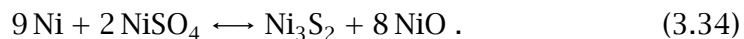
bzw.



Wie aus den Abbildungen 3.6, 3.8 und 3.9 ersichtlich ist, ist der Stabilitätsbereich von Al_2O_3 größer als bei NiO und Cr_2O_3 , so dass aus thermodynamischer Sicht eine höhere Beständigkeit von Al_2O_3 -Deckschichtbildnern als von Cr_2O_3 -Deckschichtbildnern erwartet werden kann [41].

3.6.2 Mechanismus und Kinetik der Hochtemperaturkorrosion

Die Morphologie des Korrosionsangriffs, die mit dem Modell von RAPP und GOTO [60] beschrieben werden kann, zeigt Abbildung 3.10 für reines Nickel bei 700 °C. Die Korrosionsprodukte bestehen aus zwei Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung, wobei die äußere Zone lamellar aus abwechselnden $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4$ -NiO-Schichten aufgebaut ist. In der inneren Zone sind Nickeloxide in einer Nickelsulfidschicht eingelagert. Das Wachstum der äußeren Zone geschieht durch Ausfällen von NiO an der Phasengrenze Salzschmelze/Gasphase mit anschließender Reaktion zu NiSO_4 , das Wachstum der inneren Zone erfolgt durch Kationendiffusion in der Sulfidschicht nach außen und durch die Diffusion von Schwefel in der Sulfidschicht zur Phasengrenze Nickel/Sulfidschicht. An der Grenzfläche von innerer und äußerer Reaktionsschicht reagiert Nickel mit NiSO_4 gemäß der Reaktionsgleichung:



Die Ausbildung schützender, langsam wachsender NiO-Schichten kann also nicht erwartet werden. Experimentell beobachtet man vielmehr das Gemisch beider Reaktionsprodukte.

Abbildung 3.11 zeigt die Kinetik der Hochtemperaturkorrosion von Nickel in SO_2 -haltiger Atmosphäre mit und ohne Na_2SO_4 -Belag. Oberhalb

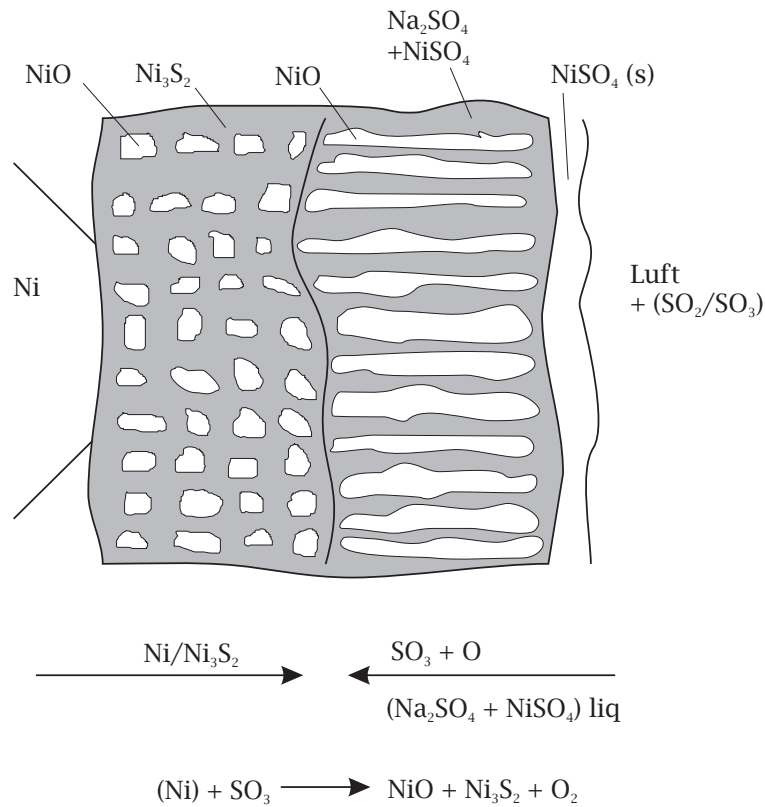


Abb. 3.10: Morphologie der sulfatinduzierten Hochtemperaturkorrosion von reinem Nickel [44]

des Schmelzpunkts von Na_2SO_4 erfolgt der Korrosionsangriff ohne nennenswerte Inkubationszeit, da eine schmelzflüssige Phase schon vorhanden ist [41]. Sind die Temperaturen niedriger, wird oft eine Inkubationszeit festgestellt, die von der Temperatur und dem SO_3 -Partialdruck abhängt. Anfangs bilden sich sowohl NiO als auch Nickelsulfid. Mit zunehmender Reaktionszeit bildet sich ein Na_2SO_4 - NiSO_4 -Gemisch, dessen Schmelztemperatur durch NiSO_4 soweit herabgesetzt wird, bis letztendlich der schmelzflüssige Zustand erreicht wird.

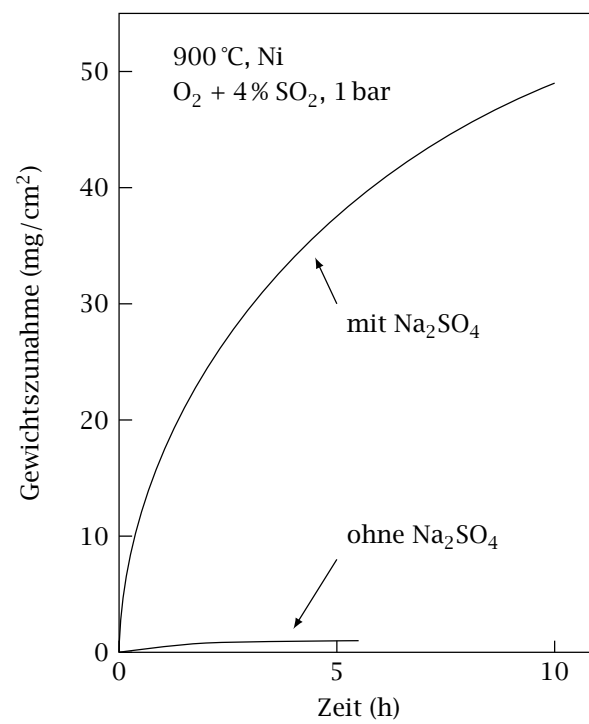


Abb. 3.11: Kinetik der Hochtemperaturkorrosion von Nickel in SO_2 -haltiger Atmosphäre mit und ohne Na_2SO_4 -Belag [44]

4 Übersicht der untersuchten Kohlen

4.1 Rohkohlen

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an dreizehn verschiedenen Kohlen durchgeführt. Diese teilen sich auf in 7 Braun- und 6 Steinkohlen. Alle Braunkohlen kamen aus dem rheinischen Revier, aus den Tagebauen Hambach, Garzweiler und Inden. Fünf der Steinkohlen stammen aus dem Ruhrgebiet, die Feinkohlen ST-D-1, ST-D-2 sowie die Ballastkohle ST-D-4 aus dem Bergwerk West in Kamp-Lintfort, die Feinkohle ST-D-3 aus dem Bergwerk Prosper-Haniel in Bottrop und die Ballastkohle ST-D-5 aus dem Bergwerk Walsum in Duisburg. Die einzige nichtdeutsche Kohle kam aus Spitzbergen. Das Auswahlkriterium für die deutschen Kohlen war eine Aschefließtemperatur von unter 1400 °C unter oxidierenden Bedingungen. Dies ist ein Kriterium für ihre Verwendung in der DKSF, da bei diesem Prozess die Asche in schmelzflüssiger Form abgeschieden wird. Die Spitzbergenkohle wurde ausgewählt, weil sie schon im Anlagenbetrieb in Dorsten zum Einsatz kam.

Vor den Versuchen wurden die Kohlen bei 105 °C getrocknet und anschließend in einer Mühle zu Kohlenstaub gemahlen. Der Kohlenstaub wurde gesiebt, und nur die Fraktion $< 100 \mu\text{m}$ wurde für die Versuche verwendet. Einzige Ausnahme war die Spitzbergen-Kohle, die schon in pulverförmigem Zustand angeliefert wurde (90 % $< 100 \mu\text{m}$).

Für die chemische Analyse wurden von den Kohlen auch die entsprechenden Aschen hergestellt. Dazu wurden die Kohlen in einem Muffelofen bei einer Temperatur von 450 °C bis zur Massenkonstanz verascht.

Die chemische Analyse der Kohlen und Kohleaschen wurde von der Zentralabteilung für Chemische Analysen des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Dazu wurden 500 mg der Kohle bzw. 50 mg der Kohleasche in einem Platintiegel mit 0,5 g Lithiumboratgemisch innerhalb von 3 h im Muffelofen auf ca. 1000 °C erhitzt und ca. 30 min bei dieser

Temperatur aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in 50 ml HCl (3 %) gelöst und auf 50 ml Volumen aufgefüllt. Die Analyse der Lösung erfolgte durch ICP-OES. Die chemische Zusammensetzung der Kohlen und ihrer Aschen ist in den Tabellen 4.1 bis 4.4 angegeben.

Tab. 4.1: Chemische Zusammensetzung der Braunkohlen. Alle Angaben in Massen %.

	GMA	HKN-SA	HKN-SR	HKR	HKS	HKT	IND
Aschegehalt (wf)	5,77	3,69	4,75	9,57	6,72	15	4,84
Wassergehalt (roh)	42,32	49,12	49,12	49,72	51,03	50,88	39,71
Elementanalyse (wf)							
Al	0,071	0,034	0,033	0,33	0,12	1,5	0,18
Ba	0,034	0,011	0,012	0,018	0,015	0,017	0,024
Ca	1,7	1,0	1,2	1,3	1,4	1,3	0,97
Cr	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	< 0,005
Cu	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,006
Fe	0,46	0,25	0,28	1,7	0,48	0,28	0,91
K	0,017	0,02	0,023	0,018	0,024	0,085	0,007
Mg	0,28	0,37	0,44	0,45	0,48	0,47	0,2
Mn	0,009	< 0,005	0,005	0,057	0,009	< 0,005	0,018
Na	0,011	0,22	0,22	0,12	0,22	0,23	0,007
Si	0,39	0,01	0,023	1,1	0,72	3,6	0,039
Sr	0,033	0,01	0,011	0,015	0,014	0,014	0,012
Ti	0,008	< 0,005	< 0,005	0,024	0,01	0,098	0,009
Zr	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,006	< 0,005
S	0,35	0,205	0,508	0,296	0,365	0,478	0,383
C	62,8	65,8	65,3	55,9	62	57,3	63,3
Cl	0,01	0,01	0,025	0,01	0,023	0,011	0,031
Molare Verhältnisse							
(Na+K+2Mg+2Ca)/(S)	10,0	14,1	6,7	11,7	10,5	7,8	5,5

Tab. 4.2: Chemische Zusammensetzung der Braunkohleaschen. Alle Angaben in Massen %.

	GMA	HKN-SA	HKN-SR	HKR	HKS	HKT	IND
Al ₂ O ₃	1,738	1,247	1,134	7,558	2,834	17,005	5,857
BaO	0,502	0,257	0,257	0,223	0,223	0,123	0,525
CaO	28,544	30,783	29,663	21,828	24,906	12,033	26,165
Fe ₂ O ₃	7,864	7,149	7,578	11,009	8,579	2,145	26,164
K ₂ O	0,169	0,530	0,458	0,253	0,337	0,626	0,145
MgO	5,804	13,930	13,266	8,789	10,945	4,975	6,467
MnO	0,155	0,108	0,129	0,258	0,142	0,039	0,452
Na ₂ O	0,135	7,144	5,931	2,696	8,492	2,292	0,162
SiO ₂	37,653	0,513	1,005	24,603	19,468	44,499	1,476
TiO ₂	0,200	1,247	1,134	7,558	2,834	17,005	5,857

Tab. 4.3: Chemische Zusammensetzung der Steinkohlen. Alle Angaben in Massen %.

	ST-D-1	ST-D-2	ST-D-3	ST-D-4	ST-D-5	ST-N-1
Aschegehalt (wf)	6,77	8,37	6,57	25,15	26,80	9,14
Wassergehalt (roh)	6,75	7,23	8,77	6,15	8,85	1,49
Elementanalyse (wf)						
C	83,6	80,3	78,4	65,2	59,8	78,8
H	4,22	4,72	4,98	3,67	4,14	5,54
N	1,72	1,65	1,68	1,36	1,41	1,61
S	0,75	0,77	0,89	0,77	0,94	0,64
Cl	0,116	0,156	0,185	0,136	0,237	0,015
Al	0,96	0,91	0,90	3,3	3,1	0,64
Ba	0,006	0,016	0,009	0,027	0,040	0,023
Ca	0,15	0,43	0,26	0,78	0,77	0,72
Fe	0,52	0,55	0,43	1,3	1,3	0,60
K	0,16	0,16	0,17	0,75	0,87	0,11
Mg	0,094	0,20	0,11	0,49	0,44	0,21
Mn	0,008	0,014	≤ 0,005	0,031	0,022	≤ 0,01
Na	0,053	0,088	0,072	0,16	0,19	0,25
P	0,015	0,025	0,033	0,035	0,022	0,014
Si	1,4	1,6	1,3	5,7	5,9	1,6
Ti	0,041	0,041	0,038	0,14	0,14	0,046

Tab. 4.4: Chemische Zusammensetzung der Steinkohleaschen. Alle Angaben in Massen %.

	ST-D-1	ST-D-2	ST-D-3	ST-D-4	ST-D-5	ST-N-1
Al ₂ O ₃	26,26	20,03	26,83	25,7	23,43	13,42
BaO	0,09	0,21	0,12	0,11	0,18	0,28
CaO	2,94	7	4,06	3,5	3,64	11,05
Fe ₂ O ₃	10,72	9,58	8,58	7,58	7,43	9,58
K ₂ O	2,53	2,17	3,37	3,49	3,98	1,45
MgO	2,32	3,98	2,32	2,82	2,82	3,81
MnO	0,14	0,21	0,08	0,11	0,1	0,03
Na ₂ O	1,04	1,35	1,24	0,8	1,0	2,83
P ₂ O ₅	0,46	0,64	0,6	0,46	0,25	0,39
SiO ₂	43,86	40,43	42,79	47,92	49,85	37,22
TiO ₂	1,0	0,8	0,98	0,95	0,92	0,85

4.2 Behandelte Kohlen

Die Bindungsform der Alkalien in den Kohlen ist eine wichtige Einflussgröße für die Freisetzung gasförmiger Alkalien bei der Verbrennung. Um die Bindungsform zu bestimmen, wurden deshalb an ausgewählten Kohlen Elutionsversuche durchgeführt. Hierbei wurden die Kohlen mit verschiedenen, selektiv wirkenden Lösungsmitteln behandelt, wobei jedes Elutionsmittel bevorzugt eine Art Metalle mit bestimmter Bindungsform aus der Kohle löst. Im folgenden werden die verwendeten Elutionsmittel kurz bezüglich ihres Elutionsvermögens beschrieben [38]:

- Ammoniumacetat (CH₃COONH₄). Austauschbare Kationen und ein Teil der als Carbonate gebundenen Metalle werden durch Ammoniumacetat extrahiert.
- Salzsäure (HCl (aq.)). Durch Salzsäure werden als Carbonate gebundene und sulfidisch gebundene Kationen entfernt.
- Flusssäure (HF). Mit Flusssäure werden praktisch alle Mineralien (u. a. Silikate, Tonmineralien) gelöst.
- Salpetersäure (HNO₃). Elemente, die sulfidisch gebunden sind, werden durch Salpetersäure extrahiert.

Die Elutionsversuche wurden wie von KOLKER und HUGGINS beschrieben durchgeführt [42, 38]. Ausgangspunkt waren 40 g Kohlenstaub, der zuerst mit 280 ml einer 1-molaren Ammoniumacetatlösung 24 Stunden

lang mit einem Magnetrührer in einem Becherglas gerührt wurde. Anschließend wurde der Kohlenstaub von der Lösung durch Filtration getrennt und in einem Ofen bei 90° getrocknet. Danach wurden 10 g des Kohlenstaubs für Versuche entnommen, während der restliche Teil der Kohle in exakt gleicher Weise nacheinander mit 3-molarer Salzsäure-Lösung, 48%-iger Flusssäure und schließlich mit 2-molarer Salpetersäure behandelt wurde. Das Eluat der jeweiligen Behandlungsschritte wurde verworfen, und nur die Kohlen wurden auf ihre chemische Zusammensetzung analysiert. Um ein möglichst breites Brennstoffband abzudecken, wurden die drei Steinkohlen ST-D-1, ST-D-5 und ST-N-1 sowie die Braunkohle HKN-SA für die Elutions- und Verbrennungsversuche ausgewählt. Die chemische Analyse dieser Kohlen ist in den Tabellen 4.5 bis 4.8 aufgeführt.

Tab. 4.5: Chemische Zusammensetzung der behandelten Steinkohle ST-D-1. Alle Angaben in Massen %. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

	ST-D-1	ST-D-1-a	ST-D-1-b	ST-D-1-c	ST-D-1-d
Elementanalyse (wf)					
C	83,6	85,1	84,1	86,8	82,1
H	4,22	4,25	4,23	4,31	3,96
N	1,72	1,45	1,46	1,52	2,87
S	0,75	0,689	0,705	0,692	0,694
Cl	0,116	0,006	0,040	0,021	0,005
Al	0,96	0,82	0,74	0,070	0,012
Ba	0,006	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Ca	0,15	0,054	0,006	0,007	0,026
Fe	0,52	0,35	0,19	0,21	0,090
K	0,16	0,15	0,13	0,015	< 0,005
Mg	0,094	0,061	0,029	< 0,005	< 0,005
Mn	0,008	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Na	0,053	0,022	0,019	0,058	0,007
P	0,015	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Si	1,4	1,2	1,2	0,060	0,015
Sr	–	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Ti	0,041	0,036	0,034	0,015	0,013

Tab. 4.6: Chemische Zusammensetzung der behandelten Steinkohle ST-D-5. Alle Angaben in Massen %. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

	ST-D-5	ST-D-5-a	ST-D-5-b	ST-D-5-c	ST-D-5-d
Elementanalyse (wf)					
C	59,8	60,2	58,8	72,5	67,2
H	4,14	4,01	3,73	4,31	3,87
N	1,41	1,35	1,31	1,44	3,75
S	0,94	0,833	1,02	1,19	0,606
Cl	0,237	0,011	0,133	0,077	0,059
Al	3,1	3,1	3,1	0,34	0,040
Ba	0,040	0,035	0,013	0,005	< 0,005
Ca	0,77	0,42	0,021	0,025	0,011
Fe	1,3	1,6	1,2	0,50	0,11
K	0,87	0,85	0,80	0,061	< 0,005
Mg	0,44	0,39	0,17	0,12	< 0,005
Mn	0,022	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Na	0,19	0,086	0,080	0,11	0,008
P	0,022	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Si	5,9	6,4	6,1	0,39	0,028
Sr	–	0,006	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Ti	0,14	0,13	0,13	0,054	0,047

Tab. 4.7: Chemische Zusammensetzung der behandelten Steinkohle ST-N-1. Alle Angaben in Massen %. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

	ST-N-1	ST-N-1-a	ST-N-1-b	ST-N-1-c	ST-N-1-d
Elementanalyse (wf)					
C	78,8	77,2	77,8	79,6	80,4
H	5,54	5,62	5,60	5,61	5,40
N	1,61	1,74	1,65	1,56	1,81
S	0,64	0,511	0,524	0,569	0,551
Cl	0,015	0,004	0,031	0,021	0,011
Al	0,64	0,55	0,54	0,18	0,091
Ba	0,023	0,016	0,013	0,010	0,009
Ca	0,72	0,29	0,059	0,054	0,050
Fe	0,60	0,53	0,24	0,12	0,14
K	0,11	0,10	0,10	0,028	< 0,005
Mg	0,21	0,18	0,050	0,024	0,022
Mn	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Na	0,25	0,15	0,11	0,17	0,070
P	0,014	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Si	1,6	1,5	1,5	0,10	0,042
Sr	–	0,015	0,012	0,007	0,006
Ti	0,046	0,042	0,045	0,025	0,024

Tab. 4.8: Chemische Zusammensetzung der behandelten Braunkohle HKN-SA. Alle Angaben in Massen %. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

	HKN-SA	HKN-SA-a	HKN-SA-b	HKN-SA-c	HKN-SA-d
Elementanalyse (wf)					
C	65,8	62,1	65,1	65,5	55,3
H	–	5,18	4,74	4,86	4,00
N	–	1,86	1,05	0,94	3,62
S	0,205	0,254	0,280	0,300	0,275
Cl	0,01	0,006	0,102	0,052	0,034
Al	0,034	0,038	< 0,01	0,033	< 0,01
Ba	0,011	0,008	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Ca	1,0	0,57	0,024	0,005	< 0,005
Fe	0,25	0,29	0,044	0,18	0,005
K	0,02	0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Mg	0,37	0,16	0,006	< 0,005	< 0,005
Mn	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Na	0,22	0,033	0,010	0,007	0,008
P	–	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Si	0,01	0,012	0,028	0,028	< 0,01
Sr	0,01	0,006	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Ti	< 0,005	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

5 Hochdruckmassenspektrometrie

5.1 Einleitung

Die Hochdruckmassenspektrometrie ist eine Methode zur Analyse von Gasen unter hohen Drücken und Temperaturen. Wie in Abbildung 5.1 dargestellt, besteht das HDMS aus drei differentiell gepumpten Kammern. Diese Anordnung wurde zuerst von KANTROWITZ vorgeschlagen [39]. In der letzten Kammer befindet sich ein Quadrupol Massenfiter als Analysesystem. Während eines Versuchs wird die Frontöffnung mit einem Durchmesser von 0,3 mm direkt in das zu untersuchende Gas positioniert. Aufgrund der Druckdifferenz zwischen dem Gas vor der Frontöffnung (1 bar bis 10 bar) und der ersten Kammer (10^{-2} mbar) strömt das Gas in das HDMS. Ist das Verhältnis zwischen dem Druck vor der Frontöffnung und dem Druck in der ersten Kammer größer als 2,1, dann ist am Düsenaustritt die Strömungsgeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit. Die Machzahl hat dort den Wert 1, und es bildet sich stromabwärts im Inneren des HDMS eine Überschallströmung aus. Die adiabatische Expansion des Gases in das Vakuum der ersten Kammer führt zu einer starken Abkühlung der Gasspezies, wobei diese in ihrem derzeitigen Zustand eingefroren werden. Im Verlauf der Expansion verringert sich die Dichte immer mehr und die mittlere freie Weglänge wird immer größer, so dass Kollisionen der Teilchen untereinander und chemische Reaktionen unterbunden werden. Der Kern der Expansionsströmung wird mittels eines konischen Skimmers extrahiert und in die zweite Kammer geleitet. Hier ist der Druck im Vergleich zur ersten Kammer nochmals deutlich reduziert (10^{-5} mbar), um Wechselwirkungen zwischen Untergrund und Molekularstrahl zu minimieren. Durch eine weitere Blende gelangt der Molekularstrahl schließlich in die dritte Kammer, in der der Druck auf Quadrupol-Massenspektrometer kompatible Werte (10^{-8} mbar) reduziert ist. Der Molekularstrahl durchquert den Ionisator, in welchem ein Teil der Gasteilchen ionisiert und über elektrische Linsen in den Analysator gelenkt wird. Dort werden die Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse

zu Ladung getrennt, bevor sie schließlich von einem Detektor registriert werden.

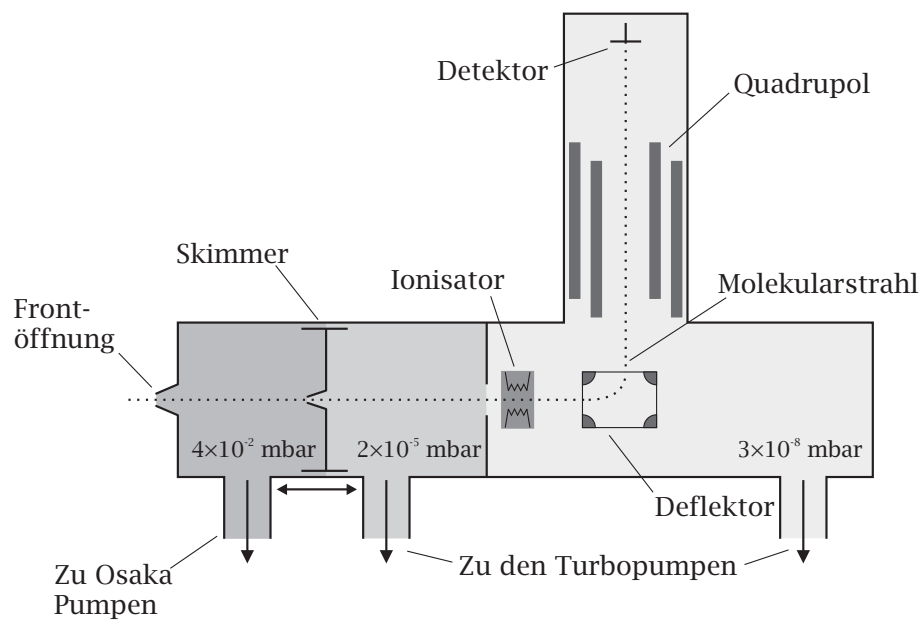


Abb. 5.1: Schema des Hochdruckmassenspektrometers

5.2 Freistrahlexpansion und Übergang zu freiem Molekularfluss

Expandiert ein Gas, welches sich in einem Behälter genügend hohen, konstanten Drucks und konstanter Temperatur befindet, durch eine Düse in einen evakuierten Raum, so wird dieser Vorgang als Freistrahlexpansion bezeichnet. Ein beträchtlicher Teil der thermischen Energie des ursprünglich ruhenden Gases wird dabei in gerichtete kinetische Energie umgewandelt, und die verschiedenen Freiheitsgrade der Teilchen werden unterschiedlich stark abgekühlt [47, 14].

Freistrahlexpansionen sind in der Literatur eingehend untersucht worden. Sie sind die Grundlage für die Erzeugung eines Molekularstrahls im HDMS. Die Phänomene, die bei einer Freistrahlexpansion auftreten, sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Zu Beginn des Strömungsvorgangs befindet sich das Gas in einem Reservoir und weist die Zustandsgrößen Druck p_0 , Temperatur T_0 und Dichte ρ_0 auf. Im Reservoir ist die Strömungsgeschwindigkeit Null, d. h. $c_0 = 0$. Auf Grund der angelegten Druckdifferenz $p_0 - p_b$ wird es zum Ende der Düse beschleunigt und erreicht am Ende der Düse, d. h. am engsten Querschnitt die Schallgeschwindigkeit, falls das Verhältnis der Drücke p_0/p_b einen kritischen Wert überschreitet. Dieser Wert ist nur abhängig vom Isentropenexponenten κ des betreffenden Gases und berechnet sich zu

$$G_{\text{krit}} = \left(\frac{p_0}{p_b} \right)_{Ma=1} = \left(\frac{\kappa + 1}{2} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}. \quad (5.1)$$

Der maximale Wert von κ beträgt 1,67 für 1-atomige Gase. Daher liegt für alle Gase am Ende der Düse Schallgeschwindigkeit vor, wenn die Bedingung $p_0/p_b > 2,1$ erfüllt ist. Ist das Druckverhältnis geringer als dieser Wert, tritt das Gas ohne weitere Expansion in Form einer Unterschallströmung aus, wobei der Druck am Ende der Düse annähernd gleich p_b ist. Überschreitet das Druckverhältnis den Wert von G_{krit} , so liegt im engsten Querschnitt gerade Mach 1 vor und der Druck p^* am Ende der Düse wird unabhängig von p_b :

$$p^* = \frac{p_0}{G_{\text{krit}}}. \quad (5.2)$$

Da p^* größer als p_b ist, ist die Strömung unterexpandiert und es kommt zu einer nachfolgenden Expansion, da die Strömung versucht, sich der Randbedingung des Drucks p_b anzupassen.

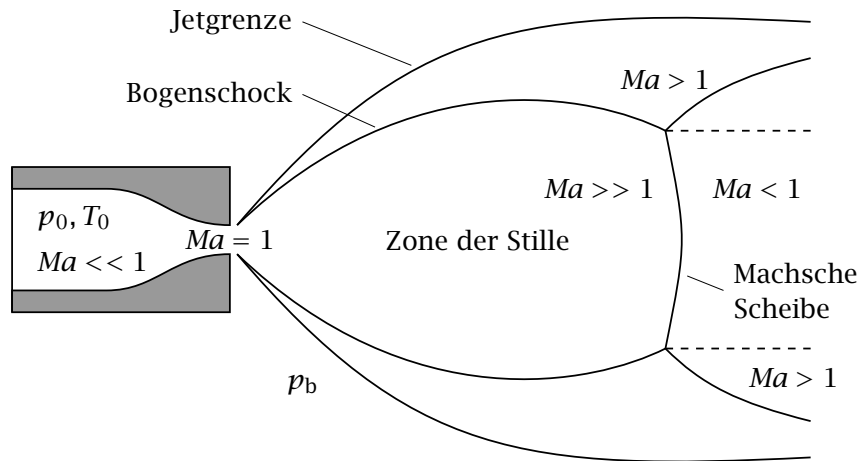


Abb. 5.2: Merkmale der Freistrahlexpansion ins Vakuum

Da die Unterschallströmung durch die Düsenwand begrenzt ist, existiert in unmittelbarer Wandnähe eine Grenzschicht, in der Reibungseffekte auftreten. Für kurze Düsen und hohe Massenflüsse beeinflusst die Grenzschicht nicht den Kern der Strömung [46]. Ihr Einfluss auf den Massenstrom durch die Düse wird mittels eines Düsen-Ausfluss-Koeffizienten C_D beschrieben, welcher den effektiven Düsenaustrittsquerschnitt mit dem geometrischen verknüpft. Typischerweise liegt C_D zwischen 0,9 und 1,0 [74]. Die experimentellen Ergebnisse von ASHKENAS und SHERMAN [2] zeigen, dass bei einer Reynoldszahl $Re > 200$ der effektive Querschnitt etwa 95 % des geometrischen Querschnitts der Düse beträgt, so dass in diesem Fall der Einfluss von Grenzschichten vernachlässigt werden kann.

Überschallströmungen haben zwei interessante Eigenschaften. Erstens ist eine sich vergrößernde Querschnittsfläche notwendig, um eine Machzahl größer als 1 zu erreichen. Zweitens »sieht« eine Überschallströmung nicht, was stromabwärts passiert, da sich Informationen nur mit Schallgeschwindigkeit fortbewegen, während die Strömung sich schneller ausbreitet ($Ma > 1$). Daher »weiß« die Strömung nichts über die Randbedingungen, jedoch muss sie sich anpassen. Dies resultiert in Schockwellen, anisotropen Gebieten hoher Dichte, Temperatur, hohen Drucks und Geschwindigkeitsgradienten. Schockwellen können die Richtung einer Überschallströmung ändern und die Machzahl auf Werte kleiner 1 verringern, falls eine Richtungsänderung nicht ausreicht, um den Randbedingungen zu genügen. Sobald die Machzahl kleiner als 1 ist, kann sich die Strömung

den Randbedingungen anpassen. Die Dicke einer Schockwelle ist in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge. Da beim Austritt aus der Düse das Gas nichts von p_b weiß und die Machzahl ansteigt, kommt es zur Überexpansion des Gases. Durch ein System von Schockwellen, dem Bogenschock an der Seite und der Machschen Scheibe senkrecht zur Mittelachse, wird die Strömung schließlich wieder komprimiert. Das Gebiet zwischen Bogenschock und Jetgrenze ist viskos, wärmeleitend und nicht-isentrop [46].

Für ein gegebenes Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten sind Form und Größe von Bogenschock und Machscher Scheibe durch das Druckverhältnis über der Düse festgelegt. ASHKENAS und SHERMAN [2] haben mit verschiedenen experimentellen Methoden den auf den Düsendurchmesser D normierten Abstand x_M der Machschen Scheibe zur Düse in Abhängigkeit des Druckverhältnisses p_0/p_b gemessen und ihre Ergebnisse mit denen von BIER und SCHMIDT [8] verglichen. Für die Position der Machschen Scheibe fanden sie folgende empirische Formel, in der der Isentropenexponent nicht auftaucht:

$$\frac{x_M}{d} = 0,67 \left(\frac{p_0}{p_b} \right)^{0,5}. \quad (5.3)$$

Die Formel ist gültig für $15 \leq p_0/p_b \leq 17000$. Breite und Durchmesser des Bogenschocks und der Machschen Scheibe sind schwieriger zu korrelieren. Sie sind in der Größenordnung von $0,75x_M$ und $0,5x_M$, aber die korrekten Werte hängen sowohl von κ als auch von p_0/p_b ab. Der Kern der Expansion ist isentrop und die thermodynamischen Zustandsgrößen sind unabhängig von p_b , weil die Überschallströmung nichts über die Randbedingungen weiß (daher der Ausdruck »Zone der Stille«). Aus diesem Gebiet wird der Molekularstrahl extrahiert.

Wenn der Einfluss der Grenzschichten an der Düsenwand vernachlässigt werden kann, so berechnet sich der Massenstrom durch die Düse zu

$$\dot{m} = Ap_0 \left(\frac{\kappa M}{RT_0} \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.4)$$

Dabei ist A der Austrittsquerschnitt der Düse. Der Massenfluss ist also unabhängig vom Druck in der Kammer p_b . Die Austrittsgeschwindigkeit des Gases aus der Düse c wird durch die Ausflussformel von SAINT-

VENANT und WANTZELL beschrieben:

$$c = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{p_0}{\rho_0} \left[1 - \left(\frac{p_b}{p_0} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]}. \quad (5.5)$$

Die maximale Ausströmgeschwindigkeit erhält man für den Grenzübergang $p_b/p_0 \rightarrow 0$ zu

$$c_{\max} = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{p_0}{\rho_0}} = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{R}{M} T_0}. \quad (5.6)$$

Die Gleichungen (5.4) und (5.5) werden in Anhang A ausführlich hergeleitet.

Das Gleichgewicht zwischen der Expansionsströmung aus der Düse und dem ruhenden Gas in der evakuierten Kammer kann abhängig vom Druckverhältnis p_0/p_b auf verschiedene Art und Weise erreicht werden. Ist der Druck p_b hoch genug, so ist die Machsche Scheibe nicht weit von der Düse entfernt. In diesem Fall ist das Gas stromabwärts und in der Nähe des Schocks immer noch im Kontinuumsbereich. Deshalb endet die Expansion, bevor die Gasdichte die typischen Werte für freie Molekularströmung erreicht hat, bei der nur noch selten Kollisionen zwischen den Teilchen stattfinden. Der zweite Fall tritt ein, wenn der Druck p_b immer weiter erniedrigt wird. Dies hat zur Folge, dass sich der Abstand der Machschen Scheibe zur Düse vergrößert und die Dicke von Bogenschock und Machscher Scheibe zunehmen. Die Schockstruktur wird mit weiterem Absinken von p_b immer diffuser, bis sie letztendlich komplett verschwindet. ASHKENAS und SHERMAN [2] haben ein Kriterium für das Verschwinden der Schockstruktur aufgestellt. Es basiert auf der Knudsen-Zahl, die aus dem Durchmesser der Machschen Scheibe D_M und der mittleren freien Weglänge λ_b hinter ihr gebildet wird. Die Schockstruktur verschwindet, wenn gilt:

$$Kn = \frac{\lambda_b}{D_M} \leq (0,1 \text{ bis } 0,3). \quad (5.7)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, findet ein schrittweiser Übergang von einer Kontinuumsströmung zu einer freien Molekularströmung statt. Dort bewegen sich die Teilchen auf quasi parallelen Bahnen und erfahren nur noch sehr selten Kollisionen. Da die Dichte sehr rasch abnimmt, geschieht dieser Übergang auf einer sehr kurzen Strecke. Die theoretische Behandlung dieses Übergangs erfolgt oft mit dem sogenannten »sudden freeze

model«, welches allerdings nur eine grobe Näherung der wahren Verhältnisse darstellt. In diesem Modell wird angenommen, dass der Übergang von Kontinuumsströmung zu freier Molekularströmung schlagartig an einer gedachten kugelförmigen Oberfläche erfolgt, die sich in einem Abstand x_F zur Düse befindet. Stromaufwärts dieser Fläche ist die Strömung im Kontinuumsbereich und stromabwärts im Bereich der freien Molekularströmung.

5.3 Berechnung der Zustandsgrößen im Kontinuumsbereich

Die Zustandsgrößen des Gases im Zentrum der Expansion lassen sich unter Kontinuumsbedingungen durch Lösen der strömungsmechanischen Gleichungen für die Massen-, Impuls- und Energieerhaltung unter Verwendung einer thermischen und kalorischen Zustandsgleichung berechnen. Im Fall einer Überschallströmung handelt es sich um hyperbolische partielle Differentialgleichungen. Diese Gleichungen wurden zuerst von OWEN und THORNHILL [55] und später von ASHKENAS und SHERMAN [2] numerisch mit der Methode der Charakteristiken gelöst. Dabei genügt es, den Machzahlverlauf innerhalb der Zone der Stille zu berechnen, da die übrigen Zustandsgrößen wie z. B. p, T und ρ von Ma abhängen und mit den Gleichungen (A.19) bis (A.21) berechnet werden können.

Einen sehr genauen Fit für den Machzahlverlauf entlang der Strahlachse als Funktion der Entfernung x zur Düse lieferten ASHKENAS und SHERMAN [2]:

$$Ma = A \left(\frac{x - x_0}{d} \right)^{\kappa-1} - \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)}{A \left(\frac{x-x_0}{d} \right)^{\kappa-1}}; \quad \frac{x}{d} > \left(\frac{x}{d} \right)_{\min}. \quad (5.8)$$

Für die Berechnung der Dichte an einem Punkt $P(x,r)$, der nicht auf der Achse liegt, gelten folgende Formeln mit einer Genauigkeit von ungefähr 3 % (siehe Abbildung 5.3):

$$\frac{\rho(x, r)}{\rho(x, 0)} = \cos^2 \theta \cos^2 \left(\frac{\pi \theta}{2\phi} \right) \quad (5.9)$$

bzw.

$$\frac{\rho(R, \theta)}{\rho(R, 0)} = \cos^2 \left(\frac{\pi \theta}{2\phi} \right) \quad (5.10)$$

mit

$$R = \left[r^2 + (x - x_0)^2 \right]^{0,5} \quad (5.11)$$

und

$$\theta = \tan^{-1} \frac{r}{x - x_0} . \quad (5.12)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (A.19) bis (A.21) kann man diese Beziehungen verwenden, um alle Zustandsgrößen, die nicht auf der Achse liegen, zu berechnen. Die für die Gleichungen (5.8) bis (5.10) benötigten Konstanten sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Innerhalb der »Zone der Stille« scheinen die Stromlinien von einem Punkt auf der Achse auszugehen, der in einem Abstand von x_0 stromabwärts der Düse liegt. Die Strömungsgeschwindigkeit nähert sich sehr rasch ihrem Maximalwert an, während die Dichte entlang jeder Stromlinie mit x^{-2} abnimmt.

Eine zweite Korrelation, welche bessere Ergebnisse für kürzere Entfernungen liefert, wurde von MURPHY [51] vorgeschlagen. Sie lautet

$$Ma = \left(\frac{x}{d} \right)^{\kappa-1} \left[C_1 + \frac{C_2}{\left(\frac{x}{d} \right)} + \frac{C_3}{\left(\frac{x}{d} \right)^2} + \frac{C_4}{\left(\frac{x}{d} \right)^3} \right]; \quad \frac{x}{d} > 0.5 . \quad (5.13)$$

Für das Strömungsfeld in Düsennähe, $0 < x/d < 1$ gibt MILLER folgende Gleichung an [46]:

$$Ma = 1,0 + A \left(\frac{x}{d} \right)^2 + B \left(\frac{x}{d} \right)^3; \quad 0 < \frac{x}{d} < 1 . \quad (5.14)$$

Die zu den Gleichungen (5.13) und (5.14) gehörenden Konstanten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

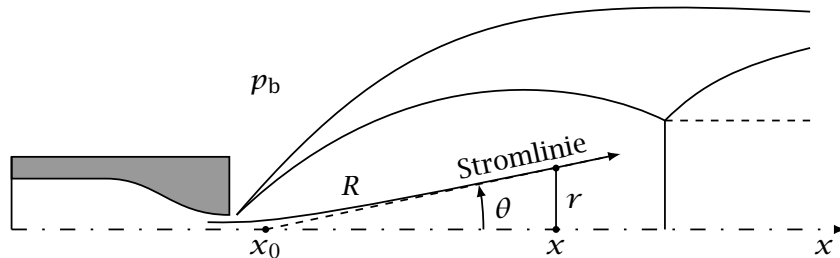


Abb. 5.3: Geometrie der Freistrahlexpansion. Die Stromlinien scheinen von einer Punktquelle am Ort $(x_0, 0)$ emittiert zu werden.

Tab. 5.1: Konstanten für die Gleichungen (5.8) bis (5.10)

κ	x_0/d	A	ϕ	$(x/d)_{\min}$
1,67	0,075	3,26	1,365	2,5
1,40	0,40	3,65	1,662	6,0
1,2857	0,85	3,96	1,888	4,0
1,20	1,00	4,29	—	—
1,10	1,60	5,25	—	—
1,05	1,80	6,44	—	—

Tab. 5.2: Konstanten für die Gleichungen (5.13) und (5.14)

κ	C_1	C_2	C_3	C_4	A	B
5/3	3,232	-0,7563	0,3937	-0,0729	3,337	-1,541
7/5	3,606	-1,742	0,9226	-0,2069	3,190	-1,610
9/7	3,971	-2,327	1,326	-0,311	3,609	-1,950

Die Ergebnisse für die isentrope Expansion eines reinen idealen Gases mit konstanter spezifischer Wärmekapazität sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5 dargestellt. Sie basieren auf der von MURPHY aufgestellten Gleichung (5.13), welche für Werte von $x/d < 3$ der häufig verwendeten Gleichung (5.8) von ASHKENAS und SHERMAN aufgrund höherer Genauigkeit zu bevorzugen ist.

In Abbildung 5.4 ist der Verlauf der Machzahl auf der Achse des Strahls in Abhängigkeit vom dimensionslosen Abstand x/d und vom Isentropenexponenten κ dargestellt. Man erkennt die Abhängigkeit der Machzahl vom Isentropenexponenten, die bei kleinem κ immer geringer wird.

In Abbildung 5.5 ist die Abhängigkeit der Zustandsgrößen und der Strömungsgeschwindigkeit vom dimensionslosen Abstand x/d für einen Isentropenexponenten von $\kappa = 5/3$ dargestellt. Die Zustandsgrößen sind auf ihre Ruhewerte normiert, während die Strömungsgeschwindigkeit auf die maximal mögliche Endgeschwindigkeit $c_{\max}$ (Gleichung (5.6)) normiert ist. Es ist ersichtlich, dass die Strömungsgeschwindigkeit schon bei $x/d \approx 5$ ungefähr 98 % der theoretisch maximal möglichen Endgeschwindigkeit erreicht hat und sich dieser asymptotisch annähert. Dagegen fallen Temperatur, Druck und Dichte mit steigender Entfernung zur Düse stark ab. Unterschreitet die Kollisionsfrequenz eine bestimmte Schwelle, kann die Kontinuumsströmung nicht mehr aufrechterhalten werden und der Übergang zu freiem Molekularfluss beginnt.

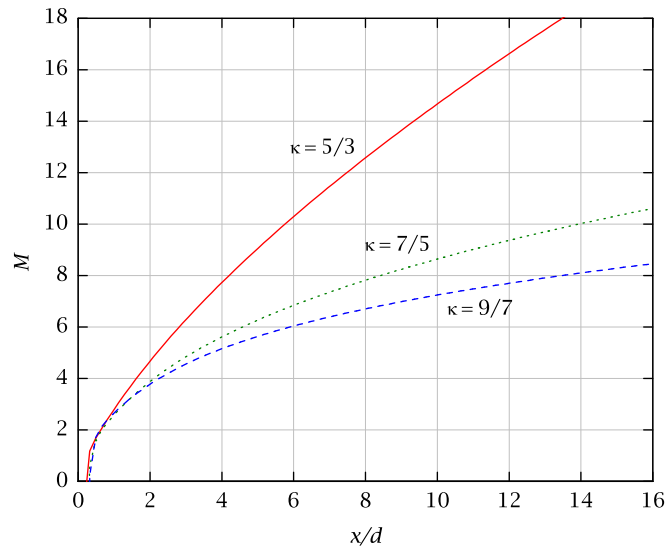


Abb. 5.4: Abhängigkeit der Machzahl auf der Achse des Strahls vom dimensionslosen Abstand x/d und vom Isentropenexponenten κ

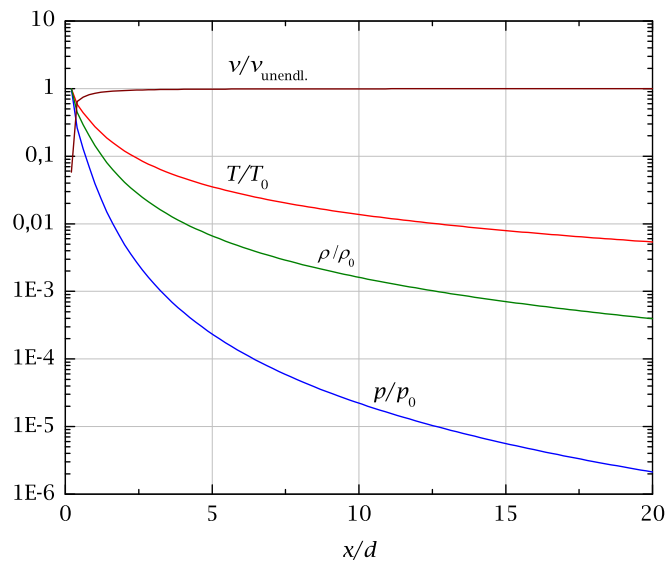


Abb. 5.5: Abhängigkeit der Zustandsgrößen und Strömungsgeschwindigkeit vom dimensionslosen Abstand x/d für einen Isentropenexponenten von $\kappa = 5/3$

5.4 Extraktion eines Molekularstrahls mittels eines Skimmers

Im vorliegenden Hochdruckmassenspektrometer wird der Kern der Strömung durch eine weitere Öffnung, den Skimmer, extrahiert. Der Skimmer und der Flansch, auf dem er montiert ist, trennen die erste und zweite Kammer voneinander. Die einzige Verbindung zwischen den beiden Kammern ist die Skimmeröffnung mit einem Durchmesser von 1 mm. Durch die kleine Skimmeröffnung ist es möglich, in der zweiten Kammer einen noch niedrigeren Druck als in der ersten Kammer zu erzielen. Durch einen Verstellmechanismus ist es möglich, den Skimmer in axialer Richtung auf der Strahlachse zu verfahren. Dadurch kann der Skimmer optimal an die herrschenden Versuchsbedingungen angepasst werden.

Wie schon erwähnt lassen sich, abhängig vom Druck in der ersten Kammer p_b , zwei Arten der Freistrahlexpansion unterscheiden. Wird das Vakuum in der ersten Kammer durch mechanische Pumpen (z. B. Rootsgebläse) erzeugt, so ist der Druck in der ersten Kammer relativ hoch. Unter diesen Bedingungen befindet sich der Strahl im Bereich der Kontinuumsströmung und wird von der Machschen Scheibe abgeschlossen. In diesem Fall wird der Molekularstrahl vom Skimmer, der die Machsche Scheibe durchdringt, aus der »Zone der Stille« extrahiert. Durch die relativ geringe axiale Ausdehnung der Expansion ist der Skimmer nahe der Frontöffnung platziert. Ist dagegen der Druck in der ersten Kammer relativ niedrig, wie es z. B. bei Benutzung von Diffusionspumpen der Fall ist, verlängert und verbreitert sich die Schockstruktur. Mit sinkendem Kammerdruck werden die Schocks immer diffuser. Für hinreichend niedrige Werte von p_b findet ein allmählicher Übergang von Kontinuumsströmung zu freier Molekularströmung statt.

Um die Strömung durch die Anwesenheit des Skimmers möglichst wenig zu stören, werden verschiedene Anforderungen bezüglich seiner Geometrie gestellt (siehe Abbildung 5.6) [18]:

- Der Winkel θ_e muss so klein wie möglich sein. Darüberhinaus muss die Eintrittskante so scharf wie möglich sein.
- Der Winkel θ_i sollte so groß wie möglich sein, so dass die Gasdichte im Inneren des Skimmers so schnell wie möglich abnehmen kann. Zusätzlich sollte der Skimmer so kurz wie möglich sein.

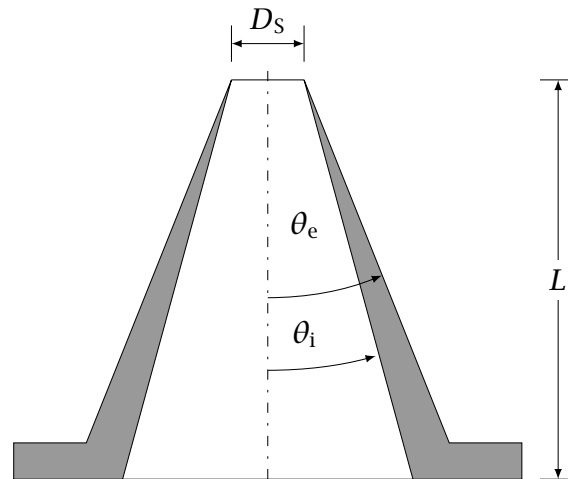


Abb. 5.6: Querschnitt eines konischen Skimmers mit Öffnungsdurchmesser D_s , sowie Außenwinkel θ_e und Innenwinkel θ_i .

Der im HDMS benutzte Skimmer wurde von Beam Dynamics, Inc. hergestellt. Durch die Kombination von elektrochemischen und mechanischen Herstellungsverfahren wird eine Wandstärke von nur 0,001 mm an der Eintrittsöffnung erreicht. Ein typischer Skimmer ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

Im folgenden Abschnitt erfolgt eine qualitative Beschreibung der durch den Skimmer verursachten Phänomene, wenn die Teilchendichte n_s an der Skimmer-Eintrittsöffnung schrittweise erhöht wird. Dies kann z.B. dadurch geschehen, dass der Abstand zwischen Frontöffnung und Skimmer vermindert wird, während die Zustandsgrößen im Reservoir p_0 und T_0 konstant gehalten werden. Die Strömung an der Skimmeröffnung kann



Abb. 5.7: Im HDMS benutzter Skimmer von Beam Dynamics, Inc. [3]

mit der Skimmer-Knudsenzahl beschrieben werden: $Kn_s = \lambda_s/D_s$. Für geringe Dichten ($Kn_s > 50$) herrscht freie Molekularströmung vor, und die Teilchen, welche die Öffnung durchqueren, werden nicht gestört. Teilchen, die von der äußeren Skimmerwand reflektiert werden, können mit neu ankommenden Teilchen kollidieren, aber die Frequenz ist vernachlässigbar. Diese Situation stellt den Idealzustand dar. Nähert sich die Skimmer-Knudsenzahl durch Erhöhen der Dichte dem Wert 1, so erhöht sich die Dichte der reflektierten Moleküle vor dem Skimmer und die Teilchen werden vermehrt gestreut. Steigert man die Dichte weiter, so tragen sowohl die gestreuten Teilchen aus der Expansion als auch die vom Skimmer reflektierten Teilchen zur Dichte in dem Gebiet vor dem Skimmer bei. Dieses Gebiet hat die Eigenschaften einer diffusen Schockwelle. Bei einer noch größeren Dichte ($Kn_s < 1$) ist die Strömung der Teilchen aus der Expansion stark genug, um die reflektierten Teilchen stromabwärts zu befördern. Die diffuse Schockstruktur verschwindet und es tritt ein schiefer Verdichtungsstoß auf, der am Skimmer anliegt. Zusätzlich können auch im Inneren des Skimmers Störungen auftreten. Im Fall von niedrigen Dichten kann es zu Streuung von Teilchen aus der Strömung mit von den inneren Skimmerwänden reflektierten Teilchen kommen. Bei höheren Dichten kann sich der schiefe Verdichtungsstoß von der Skimmerkante bis zur Strahlachse ausdehnen.

In Abbildung 5.8 ist der Verlauf der Strahlintensität in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Frontöffnung und Skimmer bei verschiedenen Kammerdrücken wiedergegeben. Ausgehend von kleinen Werten von x/d durchläuft die Intensität ein Minimum, welches einem abgelösten Schock vor dem Skimmer zuzuschreiben ist. Anschließend steigt die Intensität bis zu einem Maximum stark an. Dies lässt sich mit der geringer werdenden Dichte und damit weniger störender Reflexionen an den Skimmerwänden erklären. Im Maximum sind die störenden Einflüsse in ihrer Summe am geringsten. Die optimale Skimmerposition liegt im Maximum und ist unabhängig vom Kammerdruck p_b . Bei höheren Drücken ($p_b < 10^{-1}$ torr) fällt die Intensität nach Erreichen des Maximums stark ab, da der Molekularstrahl nun durch Untergrundmoleküle gestört wird. Mit zunehmender Pumpleistung und damit immer geringer werdendem Druck in der Kammer werden diese Störungen weniger, und die Intensität nach dem Maximum fällt weniger steil ab. Für den hypothetischen Kammerdruck von $p_b = 0$ torr bliebe die Strahlintensität auch bei größeren Skimmerabständen auf dem Maximum. Gleichungen zur Berechnung der optimalen Skimmerposition wurden von verschiedenen Autoren vor-

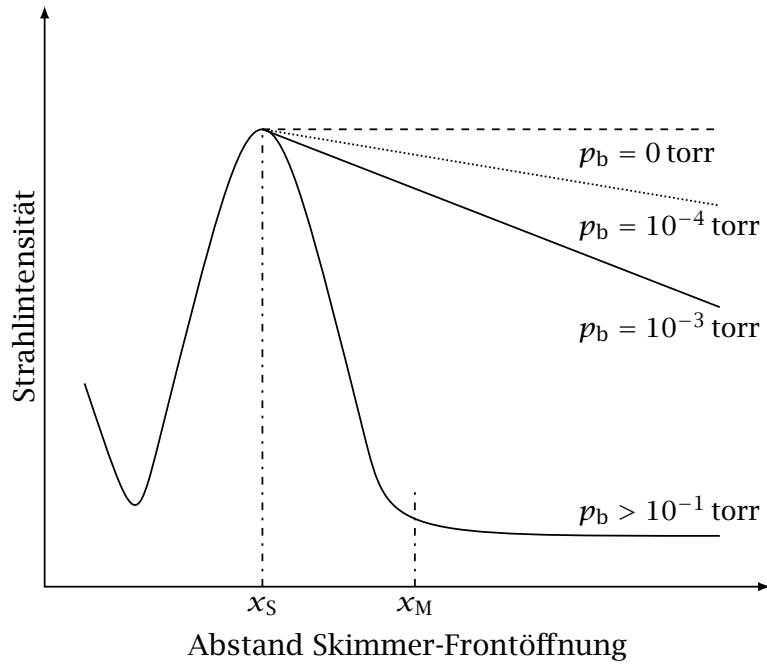


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Strahlintensität vom Abstand Skimmer – Frontöffnung [18]

geschlagen. BEIJRINCK und VESTER [4] schlugen folgende Gleichung vor:

$$x_{s,opt} = x_M \left(1 + \epsilon \frac{\lambda_M}{x_M} \right)^{-1}. \quad (5.15)$$

Der Faktor $\epsilon \approx 3,7 \pm 2$ ist abhängig von der Pumpleistung.

CAMPARGUE [16] gibt für die optimale Skimmerposition

$$x_{s,opt} = 0,125d \left[\left(\frac{d}{\lambda_0} \right) \left(\frac{p_0}{p_b} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5.16)$$

für einen Kammerdruck von 5×10^{-3} bis 5×10^{-1} mbar an.

5.5 Separationseffekte

Die Separationseffekte, die bei einer Freistrahlexpansion auftreten können, sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

Die jetinduzierte Separation ist das Ergebnis von Druckgradienten, die für die Druckdiffusion der verschiedenen Spezies verantwortlich sind. Dies hat zur Folge, dass sich schwere Teilchen auf der Strahlachse konzentrieren, während die leichten Moleküle nach außen wandern (positive Separation). Die jetinduzierte Separation ist besonders in der Nähe des Düsenausgangs ausgeprägt [16].

Weiter stromabwärts des Düsenausgangs kann es zu einer negativen Separation kommen. Von CAMPARGUE wurde dieser Effekt als Invasionsseparation bezeichnet [15]. Dabei dringen Untergrundteilchen aus der Expansionskammer in die Struktur der Freistrahlexpansion ein. Dabei wirkt die Schockstruktur wie eine poröse Membran, die eine selektive Permeabilität für die Gasmischung hat. Die leichteren Teilchen durchdringen bevorzugt die Schockstruktur und sind für die negative Separation verantwortlich.

Eine positive Separation kann unter Umständen auch vom Skimmer hervorgerufen werden. Ein abgelöster Bogenschock vor dem Skimmer sorgt für eine Separation aufgrund von Trägheitseffekten. Dabei kann dieser Effekt beträchtlich größer sein als die jetinduzierte Separation [17, 18].

Die Machsche Scheibe hat ebenfalls einen Einfluss auf die Verteilung der Spezies in der Expansionsströmung. Sie bewirkt einen positiven Separationseffekt.

Um die Separationseffekte zu minimieren, verwendet man in der Praxis Helium als Trägergas [20]. Das zu untersuchende Gas sollte deshalb einen Gehalt von 10 bis 20% am Trägergas nicht überschreiten.

5.6 Das Quadrupol-Massenspektrometer

Nach der Probennahme und Erzeugung eines Molekularstrahls in den ersten beiden Kammern wird das Gas schließlich in der dritten Kammer auf seine Zusammensetzung analysiert. Dies geschieht mit einem Quadrupol-Massenfiltersystem der Firma Extrel. Dieses lässt sich grob in folgende Einheiten aufteilen:

- **Ionisator.** Die Ionenquelle ist ein axialer Elektronenstoßionisator, der aus einer Wolfram-Kathode und einem Drahtkorb besteht, der axial um die Ionisatorachse angeordnet ist. Durch einen Strom wird die Kathode zum Glühen gebracht, und es werden Elektronen in Richtung der Ionisatorachse emittiert, da diese ein positiveres elektrisches Potential als die Kathode hat. Der Emissionsstrom liegt zwischen 0,1 und 10 mA. Der Raum, in dem die Ionen gebildet werden (Ion Region), hat ein positives Potential gegenüber Erde (5 bis 15 V) und legt zusammen mit der Feldachsenspannung des Stabsystems die Energie der Ionen fest. Für einfach geladene Ionen gilt:

$$E = e(\phi_{\text{Ion Region}} - \phi_{\text{Quad}}) . \quad (5.17)$$

Die Gesamtenergie der Ionen ändert sich auf ihrem Weg bis zum Detektor nicht, und es gilt folgender Zusammenhang zwischen der potentiellen und kinetischen Energie der Ionen:

$$e\Delta\phi = \frac{1}{2}mc^2 . \quad (5.18)$$

Die maximale kinetische Energie und damit die Geschwindigkeit der Ionen ist eine sehr wichtige Einflussgröße. Sind sie zu schnell, können sie vom Stabsystem nicht genau genug gefiltert werden und vermindern das Auflösungsvermögen des Massenfilters. Die optimale Ionenenergie liegt bei 5 bis 10 eV [25, 27].

- **Deflektor.** Mit dem Deflektor, der unmittelbar hinter dem Ionisator angeordnet ist, lassen sich Ionen von ungeladenen Teilchen wie z. B. Photonen, Partikeln, metastabilen Verbindungen und nicht ionisierten Gasen trennen. Dies erhöht die Empfindlichkeit des Systems und hält darüberhinaus das Massenfilter sauber, da kondensierbare Stoffe und Partikel durch die Turbopumpen entfernt werden und somit nicht in das Stabsystem gelangen [28]. Der Deflektor besteht im

wesentlichen aus vier Polen, wobei jeweils gegenüberliegende Pole auf dem selben Potential liegen. Das Potential der positiv geladenen Pole liegt zwischen 30 und 70 V, das der negativ geladenen im Bereich von 150 bis 250 V. In dem daraus resultierenden elektrischen Feld werden die Ionen um 90° abgelenkt.

- **Quadrupol-Stabsystem.** Im Stabsystem erfolgt die Trennung der Ionen nach ihrem Verhältnis von Masse zu Ladung. Zu diesem Zweck sind vier zylindrische Stabelektroden symmetrisch um einen gedachten Kreis mit dem Radius r_0 angeordnet. Gegenüberliegende Stäbe sind jeweils elektrisch miteinander verbunden. Die Spannung an den Elektroden besteht aus der Kombination von einer Gleichspannung U und einer ihr überlagerten hochfrequenten Wechselspannung $V \cos \omega t$. Die vom Ionisator bzw. Deflektor kommenden Ionen werden durch elektrische Linsen fokussiert und als feiner Strahl in Richtung der Längsachse in das Feld eingeschossen. Wegen des elektrischen Wechselfelds werden die Ionen auf ihrem Weg durch das Stabsystem zu Schwingungen senkrecht zur Längsachse angeregt. Das Verhalten der Ionen kann mit den Mathieuschen Differentialgleichungen beschrieben werden. Nur für Ionen mit einem bestimmten Verhältnis von Masse zu Ladung m/z sind die Schwingungsamplituden begrenzt, d. h. die Maximalamplituden sind kleiner als der Feldradius r_0 . Die Amplituden der restlichen Ionen wachsen dagegen zeitlich sehr schnell an. Diese Ionen treffen schließlich auf die Elektroden bzw. Gehäusewände und erreichen somit nicht das Ende des Stabsystems. Durch gleichzeitige und proportionale Änderung von U und V kann ein ganzes Massenspektrum durchgeführt werden [27].
- **Detektor.** Der letzte Analyseschritt besteht in der Detektion der Ionen. Nach dem Austritt aus dem Stabsystem gelangen die positiven Ionen in den Detektorraum und werden von einer stark negativ geladenen (-5 kV) Konversionsdynode angezogen. Trifft ein Ion auf diese, so werden aus ihr mehrere Elektronen emittiert. Diese werden von einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), der auf einem deutlich höheren Potential von $-2,5 \text{ kV}$ liegt, angezogen und in diesem vervielfacht. Der SEV besteht aus einem hornförmig gebogenen Glasröhrchen, auf dessen innerer Oberfläche mehrere funktionelle Schichten aufgebracht sind. Diese bestehen u. a. aus einer

elektrisch leitenden Schicht (2000 Å), mit der zusammen mit einer von außen angelegten Spannung ein zum Ende des SEV zunehmendes elektrisches Potential erzeugt wird. Trifft ein von der Konversionsdynode kommendes Elektron die innere Oberfläche des SEV, so werden dadurch aus der obersten Schicht 2 bis 3 Elektronen emittiert. Diese Elektronen werden aufgrund des anliegenden positiven Potentials weiter ins Innere des SEV geleitet bis sie wieder auf eine Oberfläche treffen und weitere Elektronen auslösen. Es kommt so zu einer lawinenartigen Verstärkung bis schließlich am Ende des SEV ca. 10^7 bis 10^8 Elektronen austreten [13]. An dieser Stelle bieten sich zwei verschiedene Möglichkeiten, das Signal zu verarbeiten. Bei der Analogmessung wird der Elektronenstrom von einem Kollektor abgegriffen und durch einen Gleichstromverstärker verstärkt. Bei der Impulszählung werden die ankommenden Impulse direkt als Spannungsimpulse weitergeleitet [26].

Für eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise eines Quadrupol-Massenspektrometers sei auf die Original Literatur von der Arbeitsgruppe um WOLFGANG PAUL verwiesen [58, 56, 57], sowie auf die Beiträge von DAWSON et al. [19] und MARCH et al. [45]. Darstellungen über Massenspektrometrie im Allgemeinen finden sich in den Büchern von WATSON [77], BRUNNÉE und VOSHAGE [11], sowie von DUCKWORTH et al. [21].

6 Freisetzungsmessungen an Kohlen

6.1 Messungen unter atmosphärischen Bedingungen

6.1.1 Versuchsaufbau und -auswertung

Der Versuchsaufbau für die Verbrennungsmessungen unter atmosphärischen Bedingungen ist schematisch in Abbildung 6.1 und fotografisch in Abbildung 6.2 dargestellt. Eine detaillierte Aufnahme des Schiebermechanismus zur Probeneinführung zeigt Abbildung 6.3. Die Verbrennung fand in einem 3-Zonen-Ofen statt, dessen Heizzonen unabhängig voneinander geregelt werden konnten. Alle Messungen wurden bei Temperaturen von 800 und 1200 °C durchgeführt. Im Inneren des Ofens befand sich ein Korundrohr, in dem die Verbrennung der Kohle stattfand. Vor dem Versuch wurde das eine Ende des Korundrohrs exakt an der Frontöffnung des HDMS ausgerichtet, so dass keine Luft von außen vom HDMS

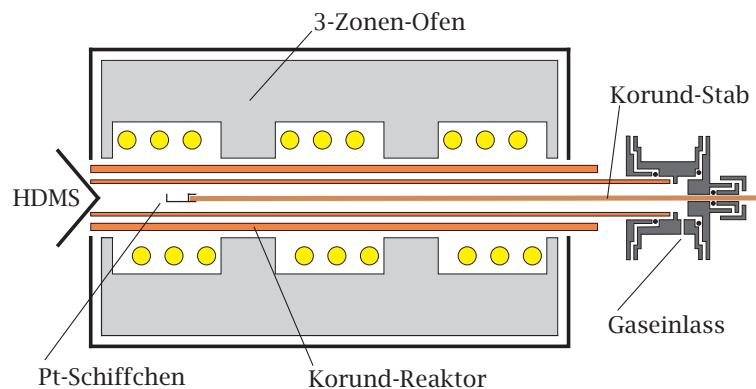


Abb. 6.1: Versuchsaufbau für die Verbrennungsmessungen

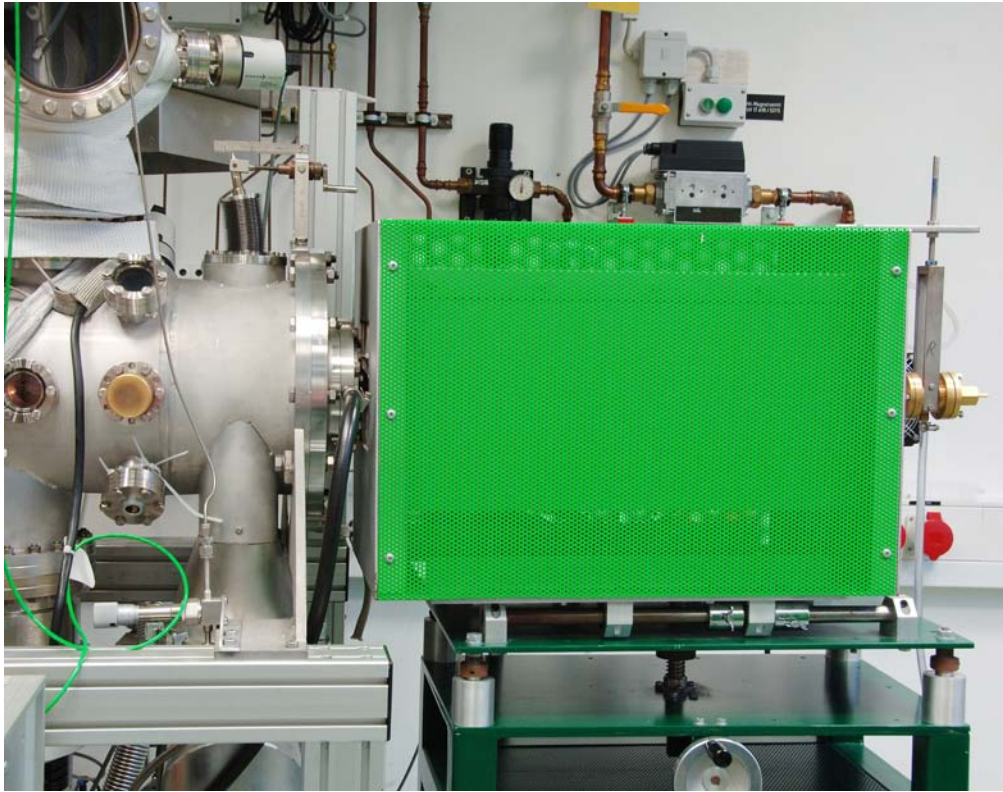


Abb. 6.2: 3-Zonen-Ofen gekoppelt mit dem HDMS

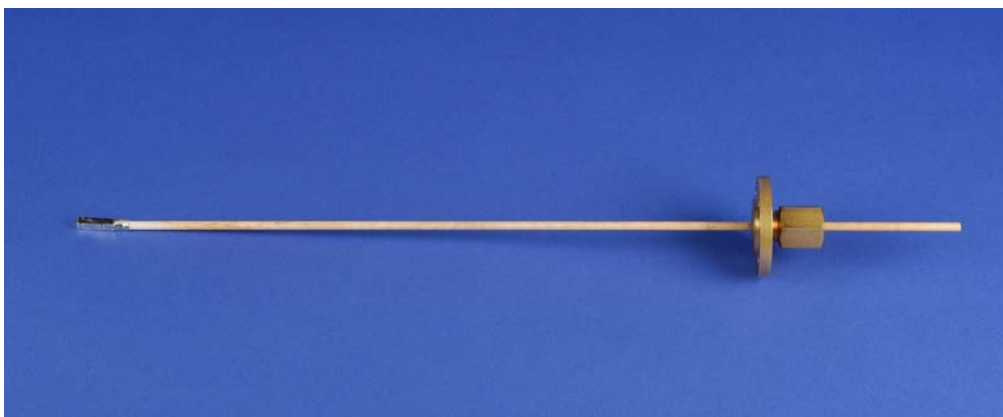


Abb. 6.3: Schiebermechanismus zur Probeneinführung. Am linken Ende des Korundstabes ist ein Platin-Schiffchen mit Kohle befestigt.

angesaugt wurde. Am anderen Ende des Rohrs war das Gaseinlasssystem mit der Schieberdurchführung angebracht. Für die Experimente wurde ein Gasstrom bestehend aus 2,4 l/min Helium und 0,6 l/min Sauerstoff, was 80 % Helium und 20 % Sauerstoff entspricht, durch den Ofen geleitet und durch elektronische Durchflussregler konstant gehalten. Der Sauerstoffstrom war die ganze Versuchsdauer über so groß, dass immer oxidierende Bedingungen im Reaktor vorlagen. Für die Brennstoffzufuhr wurde ein Platinschiffchen mit 40 mg der jeweiligen Kohle befüllt und mit einem Korundschieber verbunden. Unmittelbar vor der Messung wurde das Schiffchen mit der Kohle mit Hilfe des Schiebers im kalten vorderen Ende des Reaktors positioniert. Anschließend wurde die Datenaufzeichnung gestartet, und die ersten 0,3 min wurde ein Untergrundspektrum aufgenommen. Dann wurde das Platinschiffchen in die heiße Zone des Ofens geschoben, wo die Kohle verbrannte. Das Rauchgas strömte zum Ende des Reaktors, wo es vom HDMS angesaugt und auf seine Zusammensetzung analysiert wurde.

In Vorversuchen wurden Massenspektren von 10 bis 250 amu aufgenommen, um festzustellen, welche die wichtigsten Spezies im Rauchgas bei der Verbrennung sind. Bei diesen Versuchen konnten NaCl und Na₂SO₄, aber kein NaOH als Natrium enthaltende Verbindungen identifiziert werden. Natriumhydroxid ist schwer zu detektieren, da es die selbe Atommasse hat wie Argon (40 amu), was dazu führt, dass sich beide Peaks überlagern. Argon ist zu einem kleinen Teil immer in der Gasphase vorhanden, da der Laborsauerstoff leicht mit Argon verunreinigt ist. Auf der anderen Seite ist NaCl für Chlorgehalte um 0,5 % und Temperaturen bis 1450 °C die dominierende Na-enthaltende Spezies. Erst über dieser Temperatur überwiegt NaOH [35]. Es konnten ebenfalls keine Schwermetalle wie z. B. Quecksilber und Zink in der Gasphase nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass ihre Konzentration im Rauchgas unter den gegebenen Versuchsbedingungen unter 10 ppb liegt. Aus diesen Gründen wurden die Spezies O₂⁺, HCl⁺, NaCl⁺, SO₂⁺, KCl⁺ und Na₂SO₄⁺ für die Datenerfassung ausgewählt. Damit der Verbrennungsprozess mit ausreichender zeitlicher Auflösung betrachtet werden kann, wurden 10 Scans pro Sekunde aufgezeichnet. Um die Freisetzung zu quantifizieren, wurden die Intensitäts-Zeit-Verläufe numerisch integriert und die so erhaltenen Peakflächen auf das O₂⁺-Signal von 0 bis 0,3 min normiert. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen, wurden nacheinander 5 Proben verbrannt und die Ergebnisse gemittelt.

6.1.2 Untersuchungen an Braunkohlen bei 800 °C

Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil für die Verbrennung von Braunkohle bei 800 °C ist in Abbildung 6.4 am Beispiel der Kohle HKN-SR dargestellt. Während der ersten 0,3 min blieben die Intensitäten aller Spezies konstant, da sich das Platinschiffchen mit der Kohle im kalten Bereich des Ofens befand. Anschließend wurde das Schiffchen in die heiße Zone des Ofens geschoben, wo die Kohle verbrannte. Da Sauerstoff bei der Verbrennung verbraucht wurde, nahm die Intensität des O_2^+ -Signals während der Verbrennung ab. Dagegen stiegen die Intensitäten von HCl^+ , $NaCl^+$, SO_2^+ und KCl^+ an, da diese Spezies während der Verbrennung freigesetzt wurden. Bei einer Temperatur von 800 °C konnte keine Freisetzung von $Na_2SO_4^+$ beobachtet werden.

Die Peakflächen von HCl^+ , $NaCl^+$, SO_2^+ und KCl^+ bei 800 °C sind in den Abbildungen 6.5 bis 6.8 dargestellt.

Bei einer Temperatur von 800 °C zeigt die Braunkohle IND die höchste HCl-Freisetzung aller Kohlen mit einer normierten Peakfläche von ca. 9×10^{-3} . Die zweithöchste Freisetzung ergibt sich für die Kohle HKN-SR, die rund 25 % weniger HCl freisetzt als IND. Die Kohlen HKR und HKS setzen beide fast gleich viel HCl frei mit normierten Peakflächen von etwa 5×10^{-3} . Die niedrigste HCl-Freisetzung weisen die Kohlen GMA und HKN-SA mit normierten Peakflächen von $2,7 \times 10^{-3}$ bzw. $3,4 \times 10^{-3}$ auf.

Die Kohle HKN-SR setzt bei 800 °C mit einer normierten Peakfläche von ca. 5×10^{-3} am meisten NaCl frei, gefolgt von HKT mit $4,6 \times 10^{-3}$. Die Kohlen GMA, HKS und IND liegen alle auf einem ähnlichen Niveau zwischen $2,8 \times 10^{-3}$ und $3,0 \times 10^{-3}$, während HKR und HKN-SA am wenigsten NaCl emittieren.

Die höchste KCl-Freisetzung bei 800 °C weist HKN-SR auf, mit einer normierten Peakfläche von 11×10^{-5} . Es folgen die Kohlen GMA, HKS, HKT und IND zwischen $6,2 \times 10^{-3}$ und $7,3 \times 10^{-3}$. Die niedrigste Freisetzung weisen HKR und HKN-SA auf. Die gemessenen Intensitäten für KCl bei 800 °C waren im Vergleich zu anderen Spezies sehr gering, was die Ermittlung der Peakflächen erschwerte. Dies führte zu relativ großen Fehlerbalken, die einen Vergleich der Kohlen untereinander schwierig macht.

Am meisten SO_2 bei 800 °C wird von den Kohlen HKN-SR und HKT freigesetzt. Die normierten Peakflächen betragen jeweils 0,21 bzw. 0,19. Etwa ähnliche Mengen SO_2 werden von den Kohlen GMA, HKS und IND freigesetzt. Die Werte der normierten Peakflächen liegen für diese Kohlen bei ca. 0,12. Die geringste SO_2 -Freisetzung weisen HKN-SA und HKR auf.

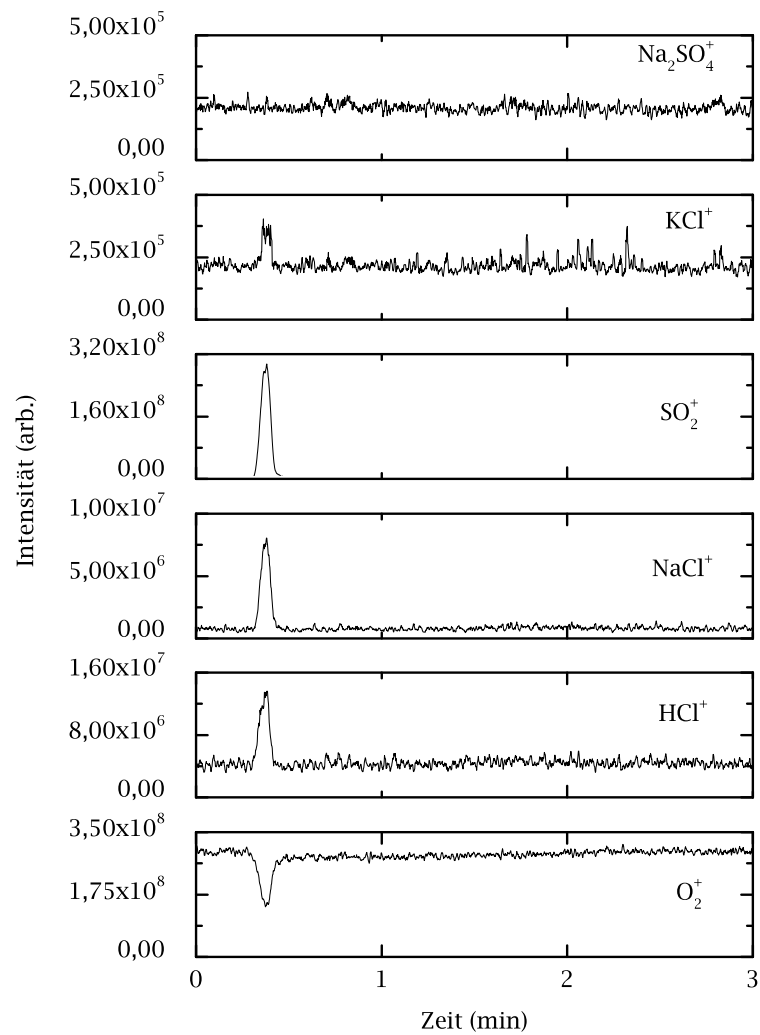


Abb. 6.4: Intensitäts-Zeit-Profile für O₂⁺, HCl⁺, NaCl⁺, SO₂⁺, KCl⁺ und Na₂SO₄⁺ während der Verbrennung von HKN-SR bei 800 °C in 80 % He und 20 % O₂

Für alle Kohlen konnte bei 800 °C keine Freisetzung von Na_2SO_4 beobachtet werden.

6.1.3 Untersuchungen an Braunkohlen bei 1200 °C

Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil für die Verbrennung von Braunkohle bei 1200 °C ist in Abbildung 6.10 am Beispiel der Kohle HKN-SR dargestellt. Im Gegensatz zur Verbrennung bei 800 °C ist der Intensitätsabfall von O_2^+ bzw. sind die Anstiege von HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ und KCl^+ wesentlich steiler. Dies liegt am wesentlich schnelleren Reaktionsablauf bei der höheren Temperatur. Desweiteren wird bei der höheren Temperatur auch Na_2SO_4^+ in der Gasphase beobachtet.

Wenn man die Intensitätsverläufe für NaCl^+ und SO_2^+ näher betrachtet, erkennt man, dass diese Spezies bei einer Temperatur von 1200 °C in zwei Schritten freigesetzt werden. Im ersten Schritt, der Pyrolysephase, gehen die flüchtigen Bestandteile der Kohle in die Gasphase über. Dies entspricht dem anfänglichen steilen Anstieg der NaCl^+ - und SO_2^+ -Intensität. Nach einem fast gleich starken Abfall der Intensität schließt sich die zweite Freisetzungsphase während des Koksabbrands an. Im Fall von NaCl^+

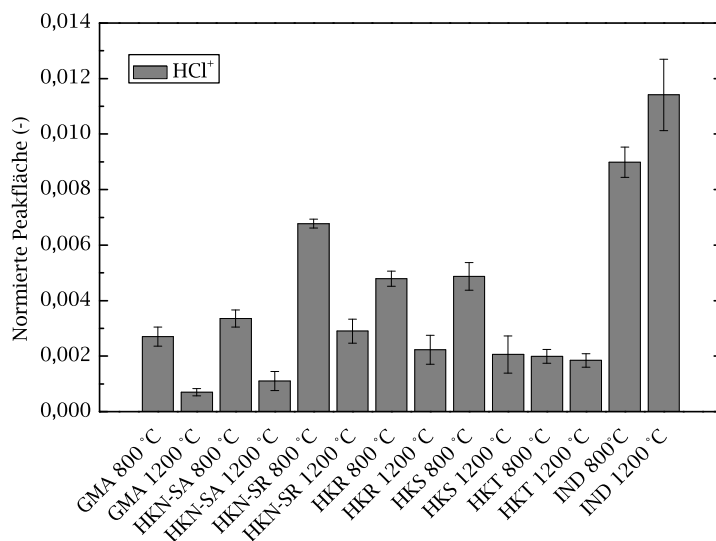


Abb. 6.5: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

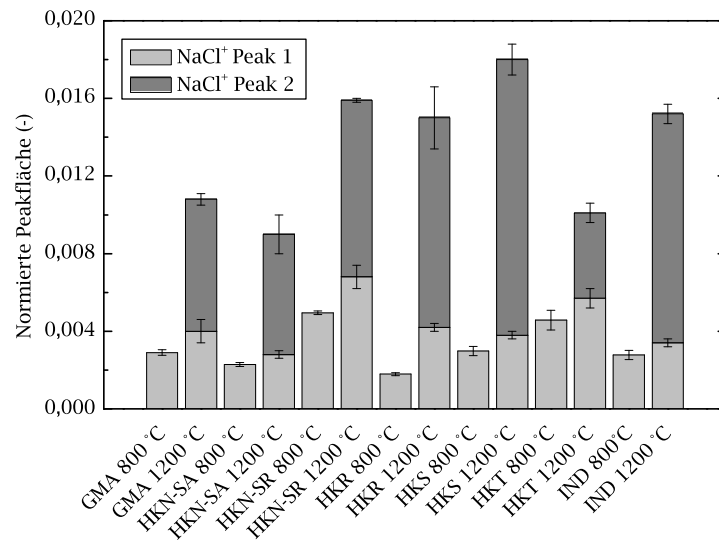


Abb. 6.6: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

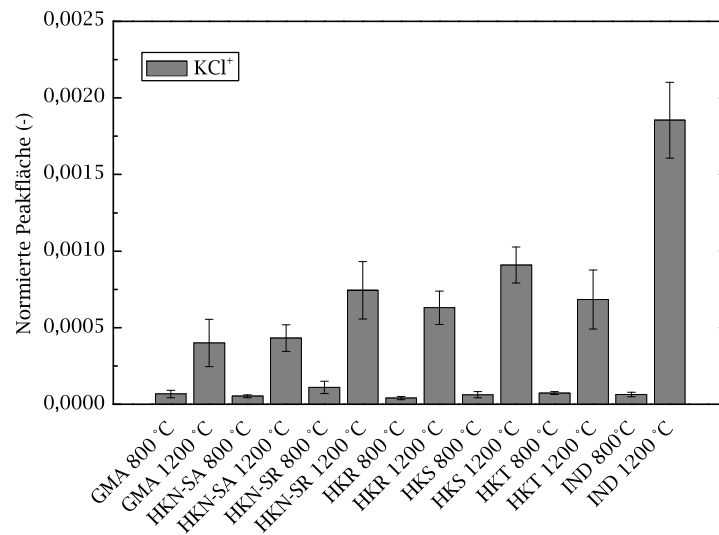


Abb. 6.7: Normierte Peakfläche von freigesetztem KCl während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

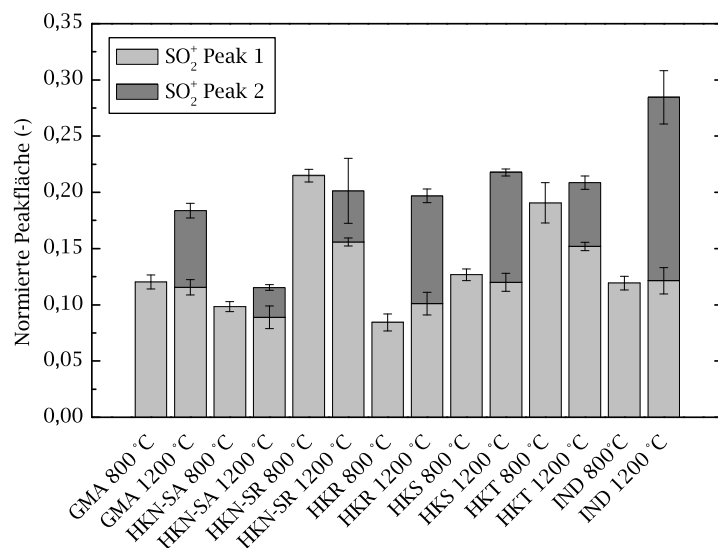


Abb. 6.8: Normierte Peakfläche von freigesetztem SO_2 während der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

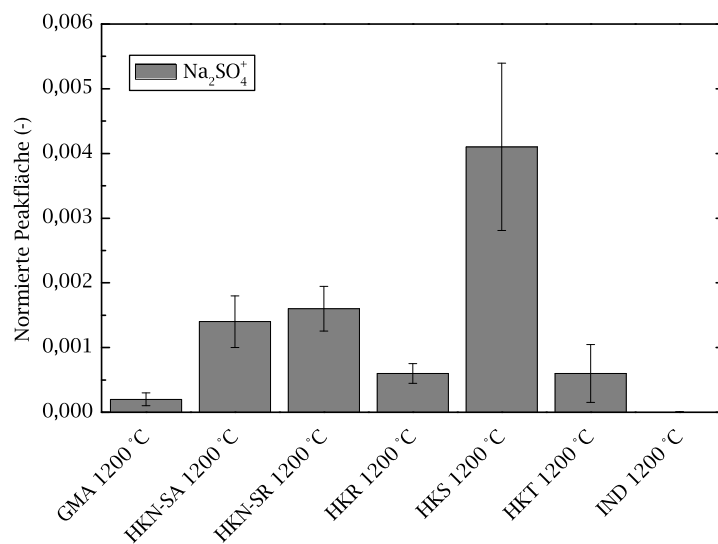


Abb. 6.9: Normierte Peakfläche von freigesetztem Na_2SO_4 während der Verbrennung von Braunkohle bei 1200 °C

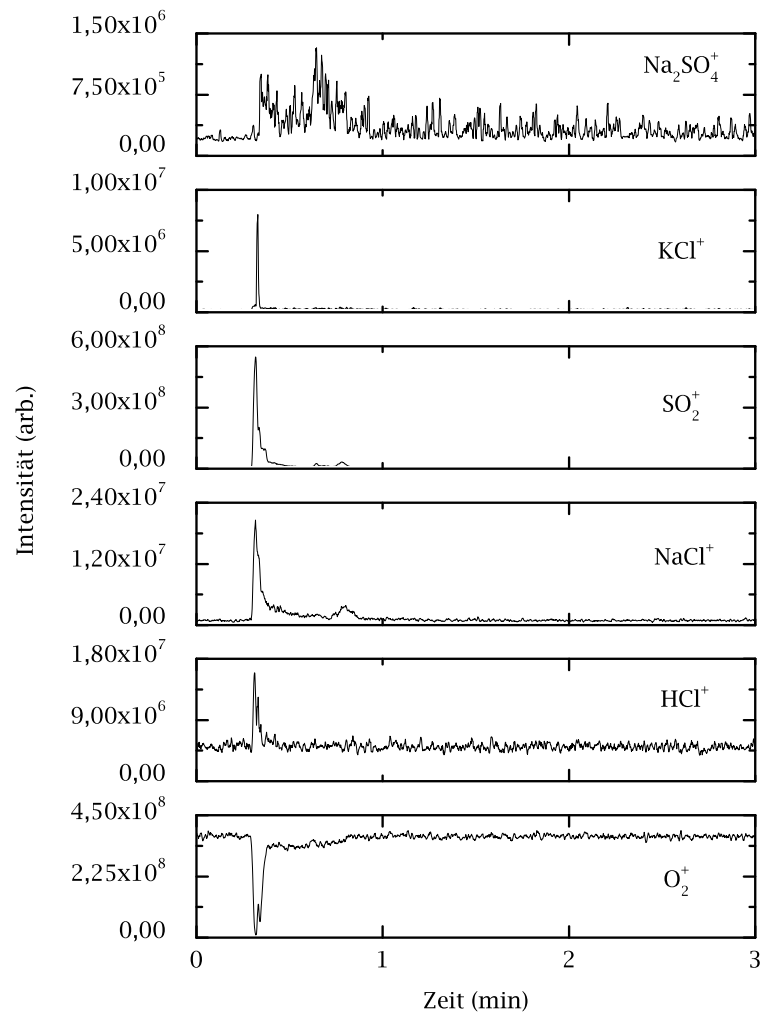


Abb. 6.10: Intensitäts-Zeit-Profile für O_2^+ , HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ , KCl^+ und Na_2SO_4^+ während der Verbrennung von HKN-SR bei 1200 °C in 80 % He und 20 % O_2

folgt dem Peak eine langezogene Schulter, die erst bei ca. $t = 1$ min endet. Bei SO_2^+ geht die Intensität fast wieder bis auf ihren Anfangswert vor Beginn der Verbrennung zurück, bevor sie wieder während des Koksabbrands ansteigt.

Auch beim Intensitätsverlauf von Na_2SO_4^+ deutet sich eine zweistufige Freisetzung an. Jedoch sind die zwei unterschiedlichen Freisetzungsphasen wegen der geringen Signalintensität schwer getrennt auszuwerten. Aus diesem Grund wurde bei der Bestimmung der normierten Peakflächen auf eine getrennte Auswertung der Peaks verzichtet.

Die Peakflächen von HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ und KCl^+ bei 1200°C sind in den Abbildungen 6.5 bis 6.9 dargestellt.

Wie bei den Versuchen bei 800°C setzt IND auch bei einer Temperatur von 1200°C mit einer normierten Peakfläche von 0,011 am meisten HCl frei, gefolgt von HKN-SR, die etwa 75 % weniger HCl freisetzt. Die restlichen Kohlen weisen normierte Peakflächen von 0,0007 für GMA bis 0,0022 für HKR auf.

HKS emittiert bei 1200°C am meisten NaCl mit einer normierten Peakfläche von 0,018. Die drei Kohlen HKN-SR, HKR und IND setzen mit knapp 0,016 ähnliche Mengen an NaCl frei. Im Vergleich zu den Kohlen HKS, HKR und IND setzt HKN-SR relativ viel NaCl schon während der Pyrolysephase frei. Die geringste Freisetzung von NaCl ergab die Verbrennung von HKN-SA mit einer normierten Peakfläche von 0,009.

Die mit Abstand größte Emission von KCl zeigt die Kohle IND. Ihre normierte Peakfläche liegt bei $18,6 \times 10^{-4}$. Deutlich niedrigere Freisetzungsmengen ergeben sich für HKN-SR, HKR, HKS und HKT mit Werten zwischen $6,3 \times 10^{-4}$ und $9,1 \times 10^{-4}$. Am wenigsten KCl wurde von GMA und HKN-SA freigesetzt.

Bei einer Temperatur von 1200°C wird von der Kohle IND am meisten SO_2 emittiert. Die normierte Peakfläche hat einen Wert von 0,28. Die Kohlen GMA, HKN-SR, HKR, HKS und HKT bewegen sich alle auf einem Niveau zwischen 0,18 und 0,22. Am wenigsten SO_2 wird von HKN-SA freigesetzt. Für sie wurde eine normierte Peakfläche von 0,12 ermittelt. Auffällig ist, dass im Fall von IND der größte Teil des SO_2 während des Koksabbrands freigesetzt wird, während bei allen anderen Kohlen das SO_2 zum größten Teil schon während der Pyrolysephase emittiert wird.

Die Ermittlung der Peakflächen für Na_2SO_4 war ebenso schwierig wie die für KCl bei 800°C . Daher resultieren die relativ großen Fehlerbalken. Die höchste Na_2SO_4 -Freisetzung weist HKS auf, während für IND kein Na_2SO_4 in der Gasphase beobachtet werden konnte.

6.1.4 Untersuchungen an Steinkohlen bei 800 °C

Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil für die Verbrennung von Steinkohle bei 800 °C ist in Abbildung 6.11 am Beispiel der Kohle ST-D-5 dargestellt. Unmittelbar nachdem die Probe in die heiße Zone des Ofens eingeführt wurde, nimmt die O_2^+ -Intensität ab, während die von HCl^+ , $NaCl^+$, SO_2^+ und KCl^+ zunimmt. Es erfolgt keine Freisetzung von Na_2SO_4 . Im Vergleich zu den Freisetzungsmessungen an Braunkohlen bei 800 °C ist die Freisetzung von KCl sehr deutlich zu erkennen.

Die normierten Peakflächen von HCl^+ , $NaCl^+$, SO_2^+ und KCl^+ bei 800 °C sind in den Abbildungen 6.12 bis 6.15 dargestellt.

Die Kohle ST-D-5 setzt bei 800 °C mit einer normierten Peakfläche von 0,083 am meisten HCl von allen Steinkohlen frei. Die zweithöchste Menge an HCl wird von ST-D-3 emittiert. Die normierte Peakfläche beträgt bei dieser Kohle 0,06. Die Kohlen ST-D-2 und ST-D-4 setzen ähnlich hohe Mengen an HCl frei (0,048 bzw. 0,047), während die Kohle ST-D-1 mit einer normierten Peakfläche von 0,032 die geringste ermittelte HCl-Freisetzung aufweist. Überhaupt keine HCl-Freisetzung bei 800 °C zeigt die Spitzbergen-Kohle ST-N-1.

Die höchste Freisetzung von NaCl wird für die Kohlen ST-D-5 und ST-D-3 beobachtet. Die normierte Peakfläche liegt knapp unter einem Wert von 0,01. Die Kohle ST-D-4 liegt mit einem Wert von 0,007 noch deutlich über den restlichen Kohlen ST-D-1, ST-D-2 und ST-N-1, deren normierte Peakfläche etwas unter 0,004 liegt.

Am meisten SO_2 bei 800 °C wird von den Kohlen ST-D-3, ST-D-4 und ST-D-5 emittiert. Die normierten Peakflächen liegen dabei zwischen 0,460 und 0,485. Am wenigsten SO_2 setzen die Kohlen ST-D-2 und ST-N-1 frei. Hier liegen die Peakflächen bei 0,348 bzw. 0,252.

Die Kohle ST-D-5 weist bei 800 °C die höchste KCl-Freisetzung auf, mit einer normierten Peakfläche von $4,62 \times 10^{-4}$.

6.1.5 Untersuchungen an Steinkohlen bei 1200 °C

Ein typisches Intensitäts-Zeit-Profil für die Verbrennung von Steinkohle bei 1200 °C ist in Abbildung 6.16 am Beispiel der Kohle ST-D-5 dargestellt. Die Spezies NaCl und HCl werden in einem Schritt freigesetzt, während SO_2 und KCl in zwei Schritten freigesetzt werden. Im Gegensatz zu den Braunkohlen wird bei den Steinkohlen bei einer Temperatur von 1200 °C kein Na_2SO_4 in der Gasphase beobachtet. Die normierten Peakflächen von

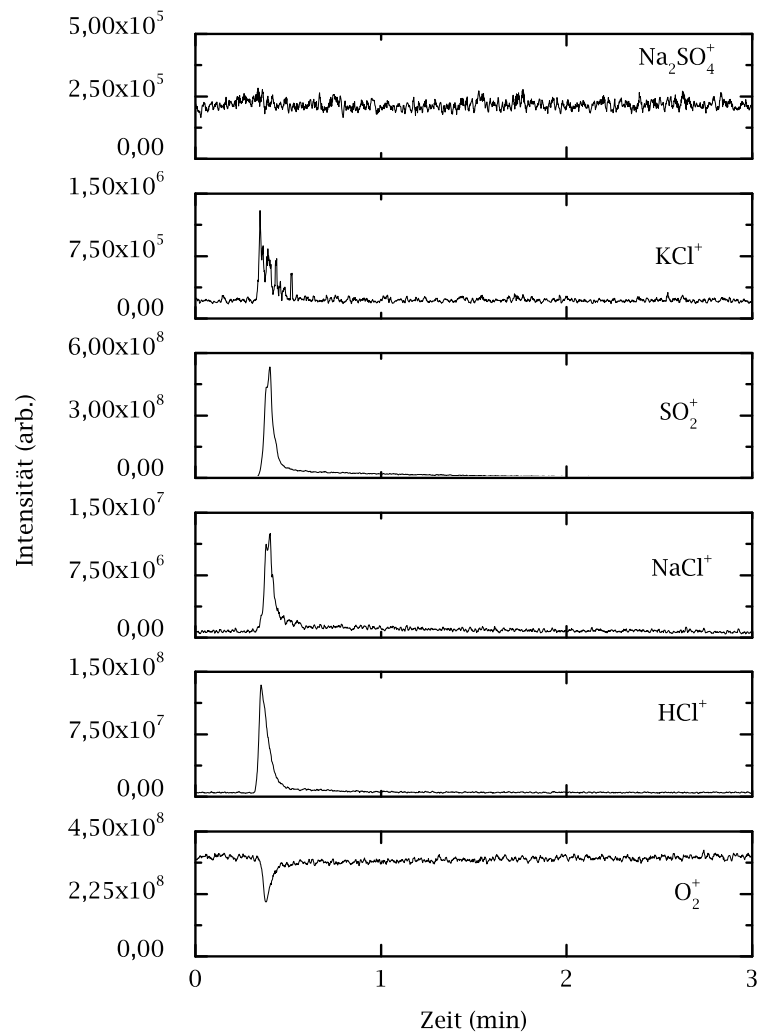


Abb. 6.11: Intensitäts-Zeit-Profile für O₂⁺, HCl⁺, NaCl⁺, SO₂⁺, KCl⁺ und Na₂SO₄⁺ während der Verbrennung von ST-D-5 bei 800 °C in 80 % He und 20 % O₂

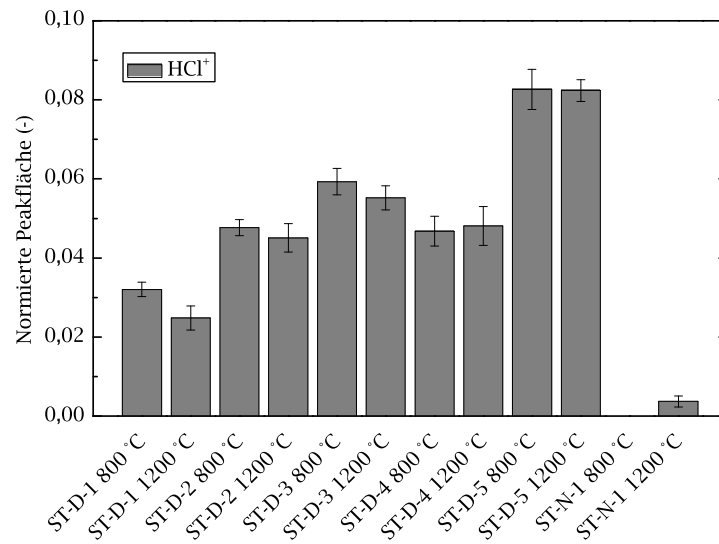


Abb. 6.12: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

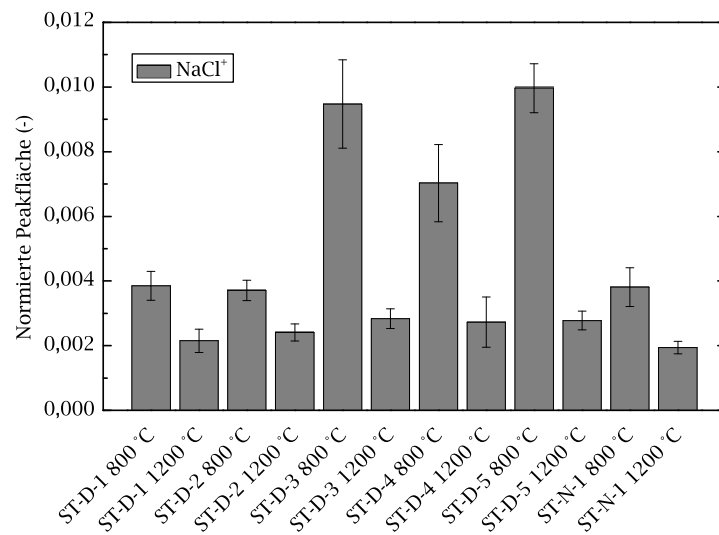


Abb. 6.13: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

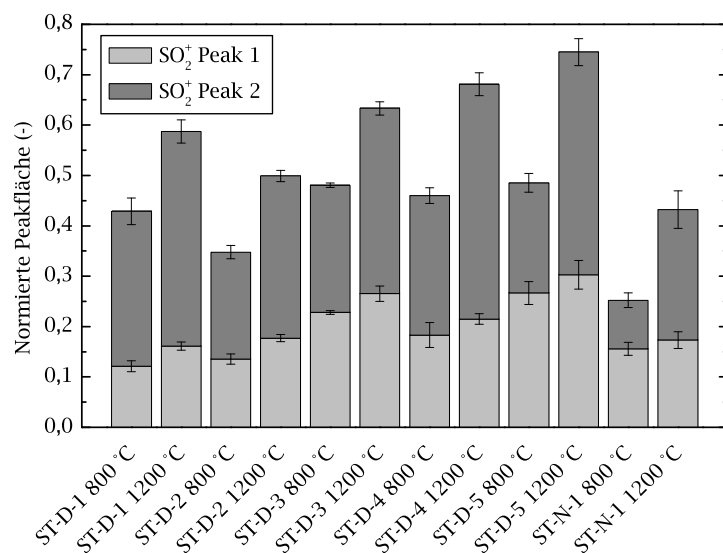


Abb. 6.14: Normierte Peakfläche von freigesetztem SO_2 während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

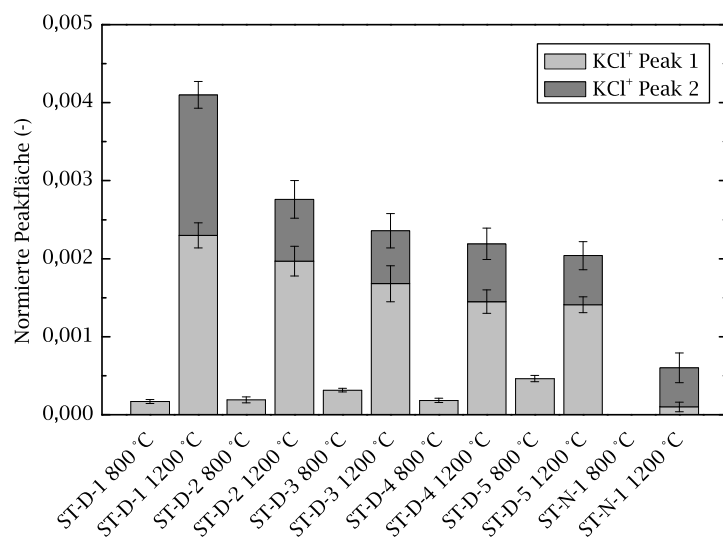


Abb. 6.15: Normierte Peakfläche von freigesetztem KCl während der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

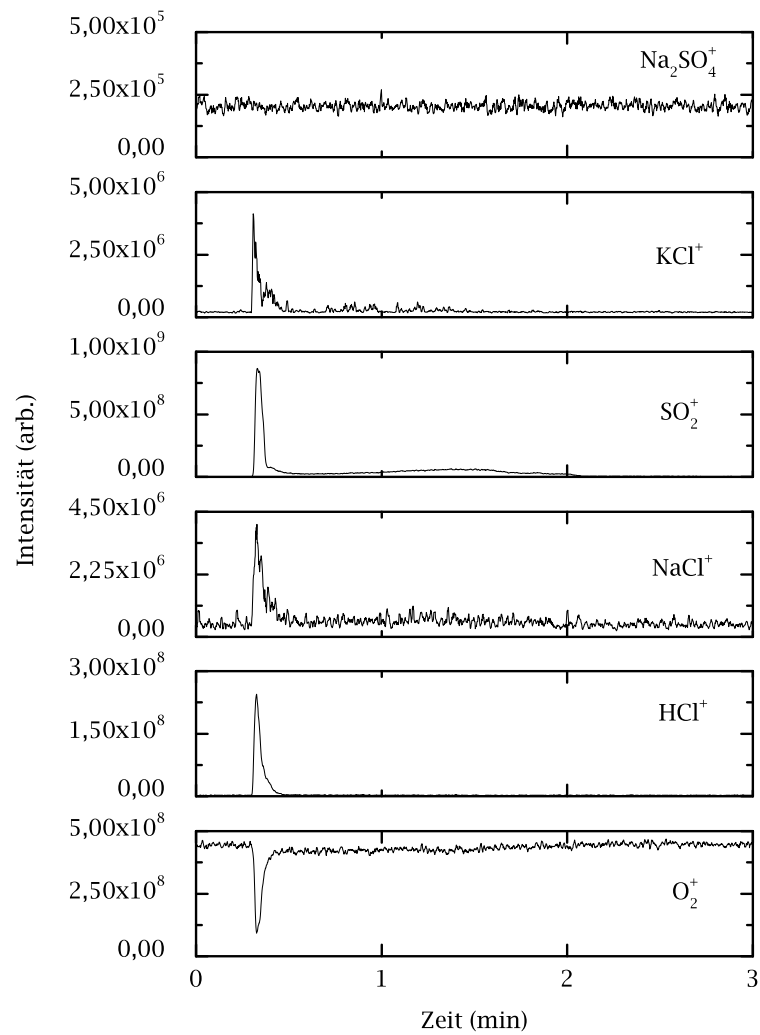


Abb. 6.16: Intensitäts-Zeit-Profile für O_2^+ , HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ , KCl^+ und Na_2SO_4^+ während der Verbrennung von ST-D-5 bei 1200°C in 80% He und 20% O_2

HCl^+ , NaCl^+ , SO_2^+ und KCl^+ bei 1200°C sind in den Abbildungen 6.12 bis 6.15 dargestellt.

Auch bei 1200°C setzt ST-D-5 mit einer normierten Peakfläche von 0,082 am meisten HCl von allen untersuchten Steinkohlen frei. Die Kohlen ST-D-2 bis ST-D-4 weisen normierte Peakflächen zwischen 0,045 und 0,055 auf. Die geringste HCl-Freisetzung zeigen, wie schon bei 800°C ST-D-1 und ST-N-1.

Die Unterschiede in der NaCl-Freisetzung zwischen den einzelnen Kohlen sind bei 1200°C deutlich geringer als bei 800°C . Die normierten Peakflächen bewegen sich zwischen Werten von 0,0028 für ST-D-3 bis 0,0019 für ST-N-1.

Die Kohle mit der größten SO_2 -Freisetzung bei 1200°C ist ST-D-5 mit einer normierten Peakfläche von 0,74. Die geringste Emission zeigen dagegen ST-D-2 und ST-N-1 mit 0,50 bzw. 0,47. Die restlichen Kohlen liegen in der Mitte bei normierten Peakflächen zwischen 0,59 und 0,68.

Die freigesetzte Menge von KCl bei 1200°C nimmt kontinuierlich von ST-D-1 (0,0042) bis ST-N-1 (0,00053) ab.

6.1.6 Untersuchungen an behandelten Kohlen

Die Ergebnisse der Freisetzungsmessungen mit den behandelten Kohlen ST-D-5 und ST-D-1 sind in den Abbildungen 6.17 und 6.18 dargestellt. Die Säulendiagramme für die restlichen behandelten Kohlen befinden sich in Anhang B.

Im Fall der Kohle ST-D-5 nimmt die HCl-Freisetzung nach der Behandlung mit Ammoniumacetat-Lösung um mehr als einen Faktor von 2 ab. Die zusätzlich noch mit Salzsäure behandelte Kohle ST-D-5-b zeigt einen Anstieg um den Faktor 10 gegenüber ST-D-5-a. Bei den anschließend noch mit Flusssäure und Salpetersäure behandelten Kohlen ST-D-5-c und ST-D-5-d ergibt sich ein schrittweiser Rückgang der HCl-Emission auf Werte von 0,24 bzw. 0,15.

Bei der NaCl-Freisetzung ist die Emission von ST-D-5-a um einen Faktor von ca. 2,2 niedriger im Vergleich zur unbehandelten Kohle. Dagegen steigt die Freisetzung bis ST-D-5-c wieder an, für die ein Höchstwert der normierten Peakfläche von 0,42 erreicht wird. Bei der letzten Kohle, ST-D-5, fällt die Emission wieder um einen Faktor von zwei.

Die SO_2 -Freisetzung zeigt von ST-D-5 bis ST-D-5-c weniger starke Änderungen als die bei der Freisetzung von HCl, NaCl und KCl. Lediglich die

Behandlung mit Salpetersäure führt zu einer um den Faktor 2,2 niedrigeren SO_2 -Freisetzung von ST-D-5-d im Vergleich zu ST-D-5-c.

Die Emission von KCl ähnelt qualitativ der von HCl. Im Fall von ST-D-5-a kommt es zu einem Rückgang der Emission um einen Faktor von 1,8 bezogen auf die unbehandelte Kohle. Bei der Verbrennung von ST-D-5-b steigt die KCl-Freisetzung wieder um einen Faktor von 8,5 an und fällt dann schrittweise bis zu ST-D-5-d ab.

Die Freisetzung von HCl, NaCl, SO_2 und KCl bei der Verbrennung von behandelter Steinkohle ST-D-1 verhält sich, bis auf wenige Ausnahmen, so wie die von behandelter Steinkohle ST-D-5, wie man durch Vergleich der Abbildungen 6.17 und 6.18 erkennen kann. Die Unterschiede liegen in der NaCl- und SO_2 -Freisetzung. Während bei ST-D-5 die maximale NaCl-Emission bei der mit Flusssäure behandelten Kohle auftritt, tritt diese bei ST-D-1 bei der mit Salzsäure behandelten Kohle auf. Die SO_2 -Freisetzung geht bei ST-D-5-d um einen Faktor von 2 zurück, während für ST-D-1-d die SO_2 -Emission nicht abfällt.

6.1.7 Untersuchungen mit dem Flachflambrenner

Um Kohle kontinuierlich verbrennen zu können, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Hans Hennig VDI e.K. ein Flachflambrenner entwickelt. Dieser ist in Abbildung 6.19 sowohl schematisch als auch fotografisch dargestellt. Mit Erdgas und Luft wird im Flachflambrenner eine Flamme erzeugt, in die mit Hilfe eines Förderluftstroms Kohlestaub eingeblasen wird. Dieser brennt dann in der Flamme ab. Der Brenner ist höhenverstellbar, so dass mit dem HDMS an verschiedenen Stellen in der Flamme, d.h. zu verschiedenen Verweilzeiten, die Gaszusammensetzung analysiert werden kann. Die Kohle wird mit einer Förderschnecke kontinuierlich dem Brenner zugeführt. Als Kohle kam die Steinkohle ST-D-5 zum Einsatz. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die vom Massenspektrometer aufgezeichneten Atommassen waren 23, 34, 36, 58, 64 und 74 amu. Zu Versuchsbeginn war die Kohledosierung ausgeschaltet und die Erdgasflamme von der Frontöffnung des HDMS ca. 1 m entfernt, so dass vom HDMS nur Umgebungsluft angesaugt wurde. Nach 1 min Messdauer wurde der Brenner mit der Erdgasflamme so vor dem HDMS positioniert, dass sich die Frontöffnung im Zentrum der Flamme befand. In der Zeit von 2 bis 4,5 min wurde die Kohledosierung eingeschaltet, so dass der Kohlenstaub in der Erdgasflamme verbrannte (siehe

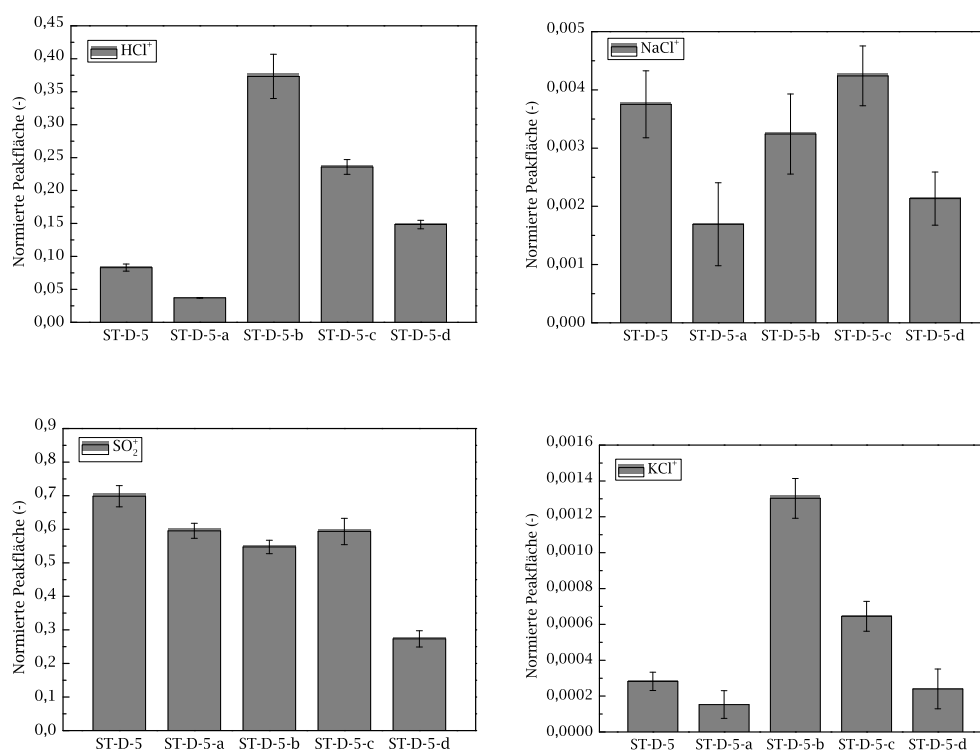


Abb. 6.17: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl, NaCl, SO₂ und KCl während der Verbrennung von behandelter Steinkohle ST-D-5 bei 1200 °C. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

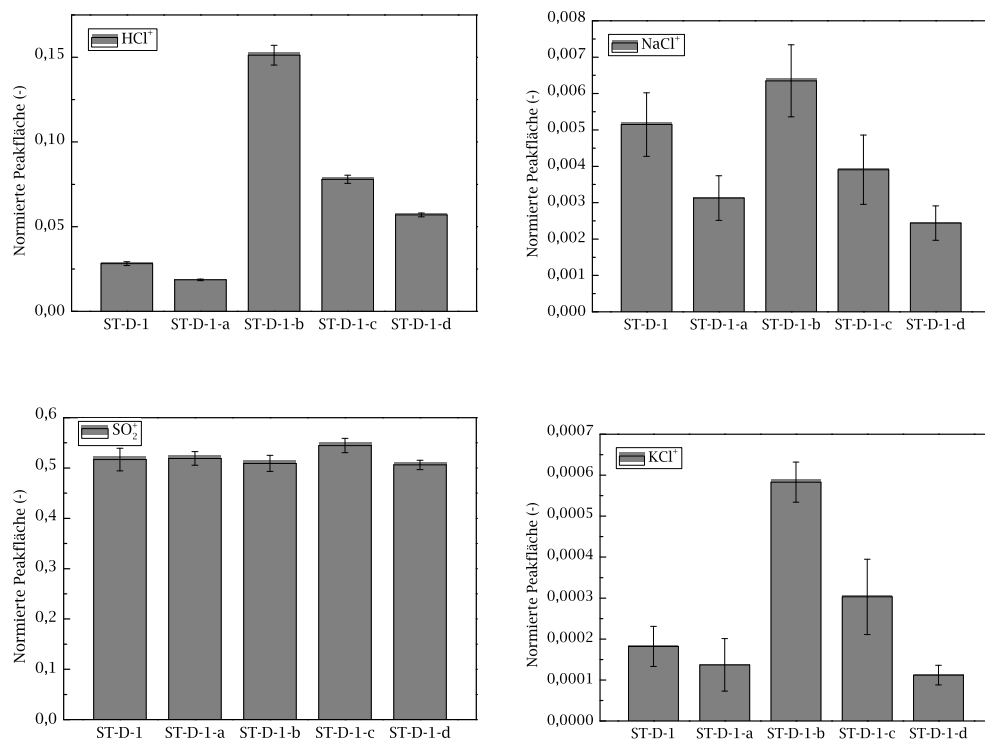


Abb. 6.18: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl, NaCl, SO₂ und KCl während der Verbrennung von behandelter Steinkohle ST-D-1 bei 1200 °C. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

Abbildung 6.20). Nach 4,5 min wurde die Kohlezufuhr gestoppt bevor die Messung nach insgesamt 5 min beendet wurde. Die Intensitätsverläufe der untersuchten Spezies sind in Abbildung 6.21 dargestellt.

Nach der Positionierung der Flamme vor der Frontöffnung des HDMS nehmen die Intensitäten von O_2 , HCl , SO_2 und KCl ab, während diejenige von $NaCl$ unverändert bleibt. Der Beginn der Kohledosierung nach $t = 2$ min wirkt sich nur auf die Intensität von SO_2 aus. Diese steigt deutlich an. Alle anderen Spezies reagieren darauf nicht. Die Abschaltung der Kohledosierung führt zu einem Rückgang der SO_2 -Intensität auf Werte wie sie vor dem Start der Dosierung vorherrschten.

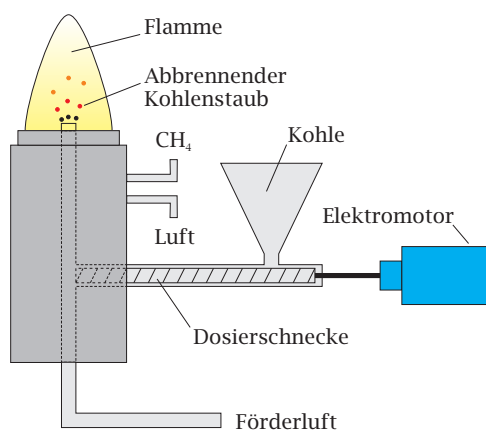


Abb. 6.19: Schematische und fotografische Darstellung des Flachflambrenners

Tab. 6.1: Versuchsp Parameter für die Versuche mit dem Flachflambrenner

Parameter	Wert
$\dot{V}_{\text{CH}_4}$	1,2 l/min
$\dot{V}_{\text{Luft}}$	16,0 l/min
$\dot{V}_{\text{Förderluft}}$	1,0 l/min
Senkr. Abstand HDMS-Brenner	8,0 cm
Flammentemperatur	ca. 800 °C



Abb. 6.20: Verbrennung von Kohle im Flachflambrenner

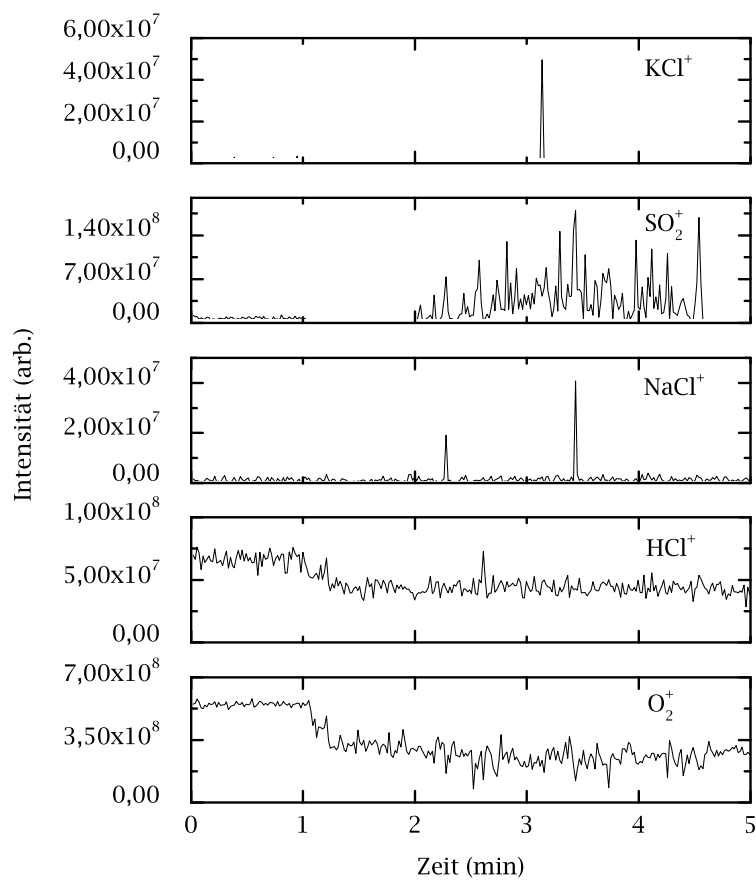


Abb. 6.21: Intensitätsverläufe bei der Verbrennung der Kohle ST-D-5 im Flachflambrenner. Bei $t = 1$ min wurde der Brenner vor dem HDMS positioniert, bei $t = 2$ min wurde die Kohledosierung gestartet, bei $t = 4,5$ min wurde die Kohledosierung beendet.

6.2 Messungen unter Druck

6.2.1 Versuchsaufbau

Die Messungen unter Druck wurden in einem speziell dafür konstruierten Druckofen durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen Röhrenofen mit zwei unabhängigen Heizzonen, der von einem druckfesten Stahlmantel mit Wasserkühlung umgeben ist. Die gasdichte Verbindung mit dem HDMS erfolgt über einen Adapterflansch, dessen dichtende O-Ringe so weit außen angebracht sind, dass sie durch die hohe Ofentemperatur nicht beschädigt werden können. Die Probenezufuhr erfolgt über ein Schiebersystem, das aus einem Stahlstab besteht, der durch ein Stahlrohr geführt wird. Die beiden Teile sind dabei so genau gefertigt, dass kein Gas aus dem Ofen austreten kann. Am vorderen Ende des Stahlstabs wird ein Korundstab befestigt, an dessen Ende wiederum ein Platin-Schiffchen mit dem Brennstoff angebracht ist. Die Gaszufuhr erfolgt mit zwei Druckgasflaschen mit Helium und Sauerstoff. Der Volumenstrom in den Ofen wird mit zwei elektronischen Durchflussreglern konstant gehalten. Der Druck wird mit einem elektronischen Druckregler eingestellt. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abbildung 6.22 dargestellt. Ein Foto des angeflanschten Druckofens zeigt Abbildung 6.23, während Abbildung 6.24 den Mechanismus zur Probeneinführung zeigt.

Die Versuche im Druckofen wurden mit den zwei Steinkohlen ST-D-1

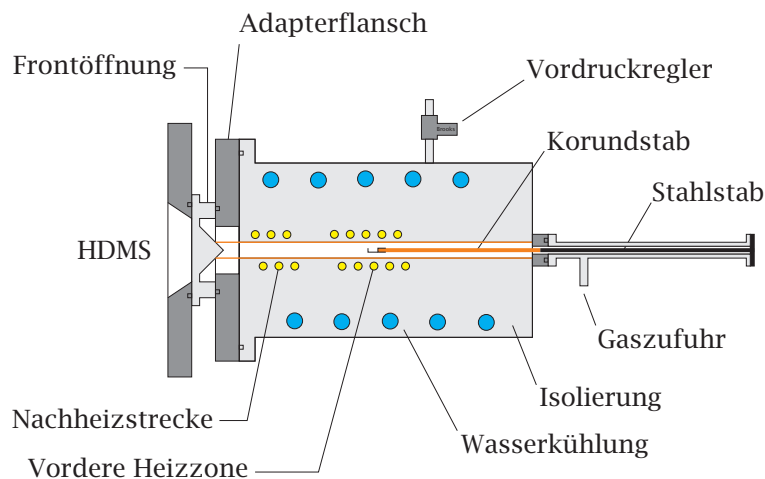


Abb. 6.22: Versuchsaufbau für die Messungen unter Druck



Abb. 6.23: An das HDMS angeflanschter Druckofen



Abb. 6.24: Probeneinführung für den Druckofen

und ST-D-5, sowie den zwei Braunkohlen HKN-SA und HKT durchgeführt. Die wichtigsten Versuchsparameter sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

6.2.2 Ergebnisse der Messungen unter Druck

Die Versuchsergebnisse der Messungen unter Druck sind in den Abbildungen 6.25 bis 6.27 zusammenfassend dargestellt. Wie man in Abbildung 6.25 sieht, nimmt die normierte Peakfläche von HCl mit steigendem Druck ab. Beträgt die normierte Peakfläche für ST-D-1 bei einem Druck von 1 bar noch 0,035, so sinkt sie bei einem Druck von 3 bar auf einen Wert von 0,022 und erreicht bei 9 bar einen Wert von nur noch 0,009. Die übrigen Kohlen verhalten sich bezüglich ihrer HCl-Freisetzung analog zu ST-D-1.

Trotz der teilweise hohen Fehlerbalken kann man auch bei der normierten Peakfläche von NaCl eine Abnahme mit zunehmendem Druck erkennen. Diese ist für ST-D-1 und HKT bei einem Druck von jeweils 9 bar so groß, dass im Massenspektrum keine Peaks für NaCl vorhanden sind. Dementsprechend hat die normierte Peakfläche für diese Versuche den Wert Null.

Auch die normierte Peakfläche von SO₂ sinkt mit zunehmendem Druck, wie man in Abbildung 6.27 erkennen kann. Durchschnittlich verringert sich die normierte Peakfläche von SO₂ beim Übergang von 1 auf 9 bar um einen Faktor von 3,68.

Tab. 6.2: Verwendete Einstellungen für die Messungen unter Druck. Die Temperatur der vorderen Heizzone war immer 1200 °C, die der Nachheizstrecke vor dem HDMS immer 1000 °C

Versuchsreihe	p_{abs} (bar)	$\dot{V}_{\text{He}}$ (l/min)	$\dot{V}_{\text{O}_2}$ (l/min)
1	1,023	2,4	0,6
2	3,0	3,6	0,9
3	9,0	6,0	1,5

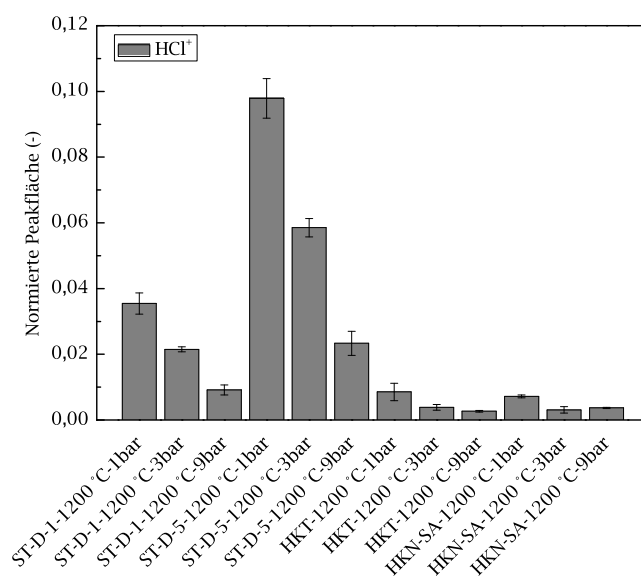


Abb. 6.25: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl während der Verbrennung im Druckofen bei 1200 °C

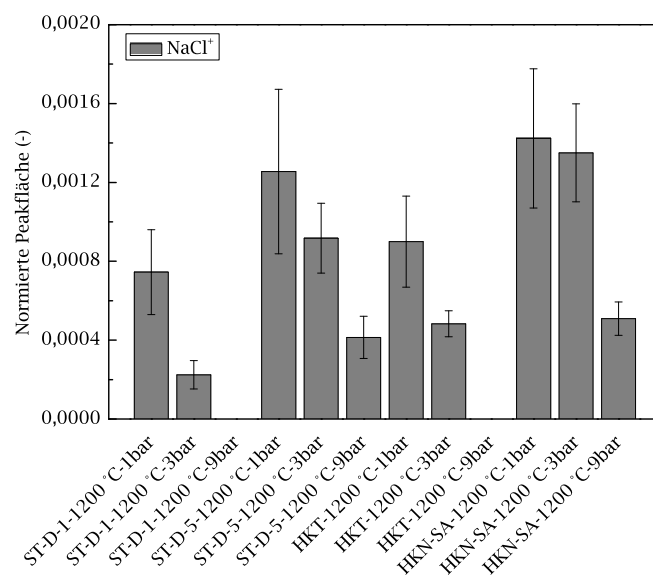


Abb. 6.26: Normierte Peakfläche von freigesetztem NaCl während der Verbrennung im Druckofen bei 1200 °C

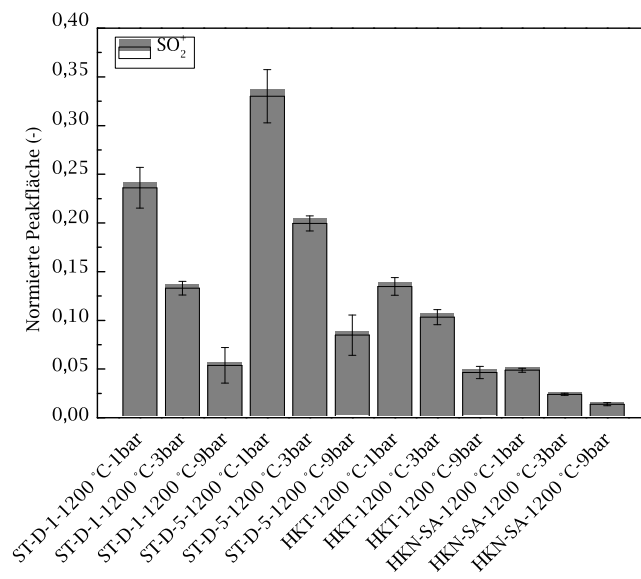


Abb. 6.27: Normierte Peakfläche von freigesetztem SO_2 während der Verbrennung im Druckofen bei 1200 °C

7 Diskussion

7.1 Messungen unter atmosphärischen Bedingungen

7.1.1 Untersuchungen an Braunkohlen bei 800 °C

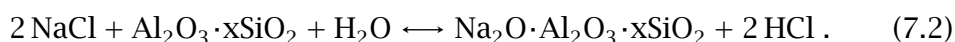
Vergleicht man die Intensitäts-Zeit-Profile der Abbildungen 6.4 und 6.10 miteinander, so erkennt man, dass bei 800 °C die Freisetzung von NaCl und SO₂ in einem Schritt, während der Pyrolyse, erfolgt, während sie bei 1200 °C in zwei Schritten abläuft, sowohl während der Pyrolyse als auch dem Koksabbrand. Dieses Verhalten wurde bei allen untersuchten Braunkohlen beobachtet. Der Grund für das Fehlen eines SO₂-Peaks während des Koksabbrands ist, dass die Festkörperreaktion zwischen Alkali- und Erdalkalisulfaten mit SiO₂ gemäß der Reaktionsgleichung



bei der niedrigeren Temperatur von 800 °C nicht stattfindet. NaCl wird ebenfalls nur während der Pyrolysephase freigesetzt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei der niedrigen Temperatur von 800 °C nur das schwach gebundene, organisch assoziierte Natrium freigesetzt wird, während bei 1200 °C auch das stärker gebundene Natrium freigesetzt wird.

Wenn man Abbildung 6.5 und die Analyse der Braunkohlen in Tabelle 4.1 vergleicht, erkennt man, dass die HCl-Freisetzung stark vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig ist. Die Kohle IND hat den höchsten Chlorgehalt aller Braunkohlen mit 0,031 Massen % und setzt deshalb auch am meisten HCl frei, gefolgt von HKN-SR und HKS. Auf der anderen Seite enthalten GMA, HKN-SA und HKT weniger als halb so viel Chlor als IND, HKN-SR und HKS und emittieren deshalb bei 800 °C beträchtlich weniger HCl. Für alle Kohlen außer HKT und IND nimmt die HCl-Freisetzung mit zunehmender Temperatur ab. Dies liegt an einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichts. Bei 800 °C ist HCl stabiler als NaCl. Bei 1200 °C dagegen

verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung NaCl. Für HKT ändert sich die Emission von HCl mit der Temperatur nicht. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass bei 1200 °C NaCl teilweise in das aluminosilikatische Netzwerk unter Bildung von Albit und Nephelin eingebunden wird:



Die Bildung von HCl kompensiert dabei die Verschiebung des chemischen Gleichgewichts, so dass es zu keiner Änderung der HCl-Emission mit der Temperatur kommt. Durch ihren vergleichsweise hohen Gehalt an Al und Si besitzt HKT eine gute Sorptionsfähigkeit für NaCl.

Die Freisetzung von NaCl bei 800 °C weicht deutlich von der bei 1200 °C ab. Jedoch sind einige Gemeinsamkeiten zu erkennen, wenn man die normierten Peakflächen des ersten Peaks der NaCl-Freisetzung bei 1200 °C mit der Gesamtfreisetzung von NaCl bei 800 °C vergleicht. Die normierten Peakflächen weisen ähnliche Werte auf. Der Grund für diese Ähnlichkeit ist, dass bei 800 °C die NaCl-Freisetzung nur während der Pyrolysephase stattfindet, die im Fall der Verbrennung bei 1200 °C durch den ersten Peak im Intensitäts-Zeit-Profil für NaCl beschrieben wird. Wie bereits weiter oben erwähnt, wird das stärker in der Kohle gebundene Natrium bei der niedrigeren Temperatur von 800 °C nicht freigesetzt.

Der große Einfluss des Chlorgehalts auf die Emission von NaCl kann sehr gut am Verhalten der beiden Kohlen HKN-SA und HKN-SR abgelesen werden. Diese haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Größere Unterschiede gibt es nur im Schwefel- und Chlorgehalt. Beide Kohlen haben einen Natriumgehalt von 0,220 Massen %. Jedoch enthält HKN-SR 2,5 mal soviel Chlor wie HKN-SA. Dies erklärt die um einen Faktor von zwei höhere NaCl-Emission von HKN-SR im Vergleich zu HKN-SA. Wenn man alle Kohlen betrachtet, setzen HKN-SR und HKT bei 800 °C am meisten NaCl frei. HKN-SR ist relativ reich an Chlor und Natrium, was für die hohe Emission verantwortlich ist. HKT hat den zweithöchsten Natriumgehalt mit 0,230 Massen %, hat aber mit 0,011 Massen % einen geringen Chlorgehalt. HKT enthält auch relativ viel Silizium und Aluminium und sollte deshalb eine gute Sorptionsfähigkeit für Natrium aufweisen. Deshalb würde man für HKT eine geringere NaCl-Emission als die tatsächlich beobachtete erwarten. Jedoch ist durch die geringe Temperatur von 800 °C die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Alkalimetallen und den Aschekomponenten deutlich reduziert, was zu einer hohen Emission von NaCl führt. Die niedrigste NaCl-Emission bei 800 °C zeigt HKR, die einen gerin-

gen Chlorgehalt von 0,010 Massen % und einen mittelhohen Natriumgehalt von 0,120 Massen % hat. Sie hat jedoch den zweithöchsten Gehalt an Aluminium und Silizium und mit Abstand den höchsten Eisengehalt mit 1,7 Massen %. Vermutlich fördert Eisen in Form von FeO die Einbindung von Alkalien in Alumosilikate. Aus diesem Grund setzt HKR bei 800 °C noch weniger NaCl frei als HKT, die zwar deutlich mehr Aluminium und Silizium enthält, aber viel weniger Eisen.

Bei 800 °C kann zwar eine Freisetzung von KCl beobachtet werden, jedoch ist die Auswertung wegen des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses sehr schwierig. Dies führt zu großen Fehlerbalken, die in den meisten Fällen einen Vergleich der Kohlen untereinander unmöglich machen. Im Durchschnitt ist die KCl-Freisetzung bei 800 °C um einen Faktor von 13 niedriger als bei 1200 °C. Dies kann mit dem geringeren Dampfdruck von KCl bei 800 °C im Vergleich zu 1200 °C erklärt werden.

Die SO₂-Freisetzung bei 800 °C ähnelt der von NaCl. Die normierte Peakfläche der Gesamtfreisetzung von SO₂ bei 800 °C hat ähnliche Werte wie diejenige des ersten Peaks der SO₂-Freisetzung bei 1200 °C. Dies kann wiederum damit erklärt werden, dass bei der niedrigeren Temperatur nur der schwach gebundene Schwefel freigesetzt wird, während der stärker gebundene Schwefel noch in der Kohle verbleibt. Die Emission von SO₂ bei 800 °C korreliert sehr gut mit dem Schwefelgehalt der Kohlen. Die höchste Freisetzung weist HKN-SR auf, die auch den höchsten Schwefelgehalt mit 0,508 Massen % aufweist. Die Kohle HKT hat die zweithöchste SO₂-Emission und enthält auch die zweitgrößte Menge an Schwefel. Besonders erwähnenswert ist der Vergleich der beiden Kohlen HKN-SR und HKN-SA, da sie eine sehr ähnliche Zusammensetzung haben. Lediglich im Schwefel- und Chlorgehalt unterscheiden sich die Kohlen beträchtlich. HKN-SR hat einen mehr als doppelt so hohen Schwefelgehalt wie HKN-SA und emittiert daher mehr als doppelt so viel SO₂.

7.1.2 Untersuchungen an Braunkohlen bei 1200 °C

Die HCl-Freisetzung bei 1200 °C ist wie bei 800 °C sehr vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig. IND mit dem höchsten Chlorgehalt setzt wieder am meisten HCl frei, gefolgt von HKN-SR mit dem zweithöchsten Chlorgehalt von 0,025 Massen %. Die Kohlen GMA und HKN-SA enthalten nur 0,010 Massen % Chlor und setzen dementsprechend weniger HCl frei.

Während der Verbrennung bei 1200 °C wird NaCl für alle Kohlen in zwei

Schritten freigesetzt, wie man in Abbildung 6.10 sehen kann. Der erste Schritt ist die Pyrolysephase, der zweite Schritt der Koksabbbrand. Die getrennt voneinander bestimmten normierten Peakflächen der zwei unterschiedlichen Freisetzungsschritte sind in Abbildung 6.6 dargestellt. Die Gesamtfreisetzung von NaCl hängt mehr vom Chlorgehalt als vom Natriumgehalt ab. IND enthält 30 mal weniger Natrium als HKT, aber ungefähr 3 mal soviel Chlor. Dies führt zu einer höheren NaCl-Freisetzung für IND als für HKT. Tatsächlich wird der größte Teil des in der Kohle enthaltenen Natriums nicht freigesetzt, sondern verbleibt in der Asche. Das molare Verhältnis von Natrium zu Chlor ist kleiner als 1 für IND und größer als 1 für die restlichen Braunkohlen. Anders ausgedrückt besitzt IND einen Natrium-Mangel und die anderen Kohlen einen Natrium-Überschuss in Bezug auf Chlor. Trotz dieses Unterschieds ist die NaCl-Emission von IND in der selben Größenordnung wie die der anderen Braunkohlen. HKN-SA, HKN-SR, HKS und HKT haben sehr ähnliche Natriumgehalte, jedoch enthalten HKN-SA und HKT nur ungefähr halb so viel Chlor wie HKN-SR und HKS, was zu einer geringeren Freisetzung von NaCl führt. Für alle Kohlen außer HKT wird das meiste NaCl während des Koksabbrands freigesetzt. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von HKT ist ihr vergleichsweise hoher Gehalt an Silizium und Aluminium. Dadurch kann Natrium, das während des Koksabbrands freigesetzt wird, in Alumosilikate eingebunden werden.

Auch die KCl-Freisetzung ist abhängig vom Chlorgehalt der Kohlen, wie man anhand von Abbildung 6.7 erkennen kann. IND mit dem geringsten Kalium- und dem höchsten Chlorgehalt emittiert von allen Braunkohlen am meisten KCl. Im Gegensatz zu NaCl wird KCl in nur einem Schritt freigesetzt. Die Kohlen GMA, HKN-SA und HKR haben den niedrigsten Chlorgehalt mit jeweils 0,010 Massen %. GMA hat desweiteren auch den zweitniedrigsten Kaliumgehalt und setzt daher weniger KCl als HKN-SR, HKS und IND frei, die einen höheren Chlorgehalt haben. HKN-SA enthält wenig Chlor und emittiert daher weniger KCl als HKN-SR, HKS und IND. HKS setzt mehr KCl frei als HKR, da sie sowohl mehr Kalium als auch mehr Chlor enthält.

Die SO_2 -Freisetzung bei 1200 °C korreliert nicht mit dem Schwefelgehalt der Kohlen. Dies deutet darauf hin, dass es starke Wechselwirkungen zwischen Schwefel und den Aschekomponenten gibt. IND hat das geringste Potential, Schwefel mit Alkali- und Erdalkalimetallen abzubinden, da es mit einem Wert von 5,5 das geringste molare Verhältnis $(\text{Na} + \text{K} + 2 \text{ Mg} + 2 \text{ Ca})/\text{S}$ aufweist. Darum setzt IND bei 1200 °C die größte Menge

SO₂ frei. Auf der anderen Seite haben die Kohlen HKS und GMA mit 0,365 und 0,350 Massen % einen ähnlichen Schwefelgehalt wie IND. Doch ihr Verhältnis $(\text{Na} + \text{K} + 2 \text{Mg} + 2 \text{Ca})/\text{S}$ hat einen Wert von ungefähr 10 und ist damit doppelt so hoch wie der von IND. Daher setzen sie im Vergleich zu IND weniger SO₂ frei. HKN-SA hat den niedrigsten Schwefelgehalt mit 0,205 Massen % und gleichzeitig das höchste molare Verhältnis $(\text{Na} + \text{K} + 2 \text{Mg} + 2 \text{Ca})/\text{S}$ mit einem Wert von ca. 14, was zur geringsten SO₂-Emission aller Kohlen führt. Vom Verhältnis $(\text{Na} + \text{K} + 2 \text{Mg} + 2 \text{Ca})/\text{S}$ her gesehen hat HKR ein gutes Potential, Schwefel einzubinden, aber sie enthält auch relativ hohe Anteile von Si und Al. Dadurch können Alkali- und Erdalkalimetalle in Alumosilikate eingebunden werden und stehen somit nicht mehr für eine Reaktion mit dem Schwefel zur Verfügung. Dies führt vor allem während des Koksabbrands zu einer relativ hohen Freisetzung von SO₂.

7.1.3 Untersuchungen an Steinkohlen bei 800 °C

Wie bei den Braunkohlen ist auch bei den Steinkohlen die HCl-Freisetzung entscheidend vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig. Dies zeigt die Gegenüberstellung von Abbildung 6.12 mit der Analyse der Steinkohlen in Tabelle 4.3. Die Kohle ST-D-5 besitzt den höchsten Chlorgehalt mit 0,237 Massen % und setzt daher von allen Steinkohlen am meisten HCl frei, gefolgt von ST-D-3, die den zweithöchsten Chlorgehalt aller Steinkohlen mit 0,185 Massen % aufweist. Auf der anderen Seite enthalten die Kohlen ST-D-1 und ST-N-1 wesentlich niedrigere Chlorgehalte von 0,116 bzw. 0,015 Massen % und emittieren von allen Steinkohlen am wenigsten HCl. Dabei ist die Emission von ST-N-1 so gering, dass bei 800 °C kein Peak im Spektrum zu sehen war und demzufolge keine normierte Peakfläche bestimmt werden konnte.

Die Abbildung 6.13 zeigt wieder, dass der Natriumgehalt der Kohlen einen viel geringeren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung hat als der Chlorgehalt. So setzen die chlorreichsten Kohlen ST-D-5 und ST-D-3 mehr NaCl frei als die übrigen Steinkohlen. Die natriumreichste Kohle ST-N-1 mit einem Gehalt von 0,250 Massen % enthält mit 0,015 Massen % den geringsten Chlorgehalt aller Steinkohlen und setzt daher mit am wenigsten NaCl frei. Die beiden Kohlen ST-D-5 und ST-D-3 liegen bei der NaCl-Emission sehr nah beieinander, obwohl ST-D-5 sowohl mehr Chlor als auch mehr Natrium enthält. Jedoch enthält die Ballastkohle ST-D-5 etwa 4,5 mal so-

viel Silizium und ca. 3,4 mal soviel Aluminium wie die Feinkohle ST-D-3. Dies bedeutet, dass ST-D-5 ein höheres Potential hat, Natrium in Alumosilikate einzubinden, als ST-D-3.

Die SO_2 -Freisetzung bei 800°C folgt, wie man aus Abbildung 6.14 erkennen kann, weitgehend dem Schwefelgehalt der Kohlen. Die Kohlen ST-D-5, ST-D-4 und ST-D-3 setzen mit Schwefelgehalten von jeweils 0,940, 0,770 und 0,890 Massen % am meisten SO_2 frei, während die schwefelärmste Kohle ST-N-1 mit einem Gehalt von 0,640 Massen % am wenigsten SO_2 emittiert.

Die KCl-Freisetzung bei 800°C ist, wie schon die NaCl-Freisetzung stark vom Chlorgehalt der Kohlen abhängig. Die Kohle ST-D-5 enthält sowohl am meisten Kalium als auch am meisten Chlor, was zur höchsten KCl-Freisetzung aller Kohlen führt. ST-D-3 enthält die zweithöchste Menge an Chlor und emittiert auch die zweitgrößte Menge an KCl. Auf der anderen Seite konnte bei 800°C für die Kohle ST-N-1 keine KCl-Freisetzung beobachtet werden, das sie von allen Steinkohlen sowohl den geringsten Kalium- als auch den geringsten Chlorgehalt aufweist.

7.1.4 Untersuchungen an Steinkohlen bei 1200°C

Die HCl-Freisetzung der Steinkohlen bei 1200°C hängt wie bei 800°C stark vom Chlorgehalt der Kohlen ab. Was die Absolutwerte der normierten Peakfläche von HCl angeht, so sind die Unterschiede zwischen den beiden Temperaturen sehr gering. Das Verhalten der Steinkohlen ähnelt dem der Braunkohle HKT. Auch sie zeigt praktisch keine Temperaturabhängigkeit der HCl-Freisetzung. Dies wurde bei der Diskussion der Braunkohlen mit der Einbindung von Alkali- und Erdalkalimetallen in Alumosilikate nach Gleichung (7.2) und der damit verbundenen Entstehung von HCl erklärt. Dieses Argument trifft auch auf die Steinkohlen zu. Wie man anhand der Abbildung 6.13 erkennen kann, nimmt die Freisetzung von NaCl mit steigender Temperatur ab, was ein Zeichen für die zunehmende Einbindung der Alkalien in die Asche ist. Das bei den Einbindungsreaktionen freigesetzte HCl kompensiert die HCl-Abnahme aufgrund der erhöhten Temperatur, so dass die HCl-Freisetzung der Steinkohlen praktisch keine Temperaturabhängigkeit zeigt. Im Vergleich zu den Braunkohlen zeigen die Steinkohlen bei 1200°C ein wesentlich höheres Einbindungsvermögen für Alkalien und Erdalkalien. Dies liegt zum einen an dem wesentlich höheren Gehalt von Aluminium und Silizium. Dieser beträgt bei den Steinkoh-

len durchschnittlich 1,64 bzw. 2,92 Massen %, während er bei den Braunkohlen nur bei 0,32 bzw. 0,84 Massen % liegt. Zum anderen könnte auch eine höhere Reaktivität der Asche zu einer verbesserten Einbindung bei den Steinkohlen beitragen. Im Vergleich zu 800 °C sind bei der höheren Temperatur von 1200 °C die Unterschiede der normierten Peakflächen für NaCl zwischen den verschiedenen Steinkohlen nicht so ausgeprägt. Dies liegt daran, dass bei der höheren Temperatur der größte Teil des Natriums eingebunden wird und der Einfluss des Chlorgehalts auf die Freisetzung daher abnimmt. Bei der niedrigeren Temperatur hingegen wird aus kinetischen Gründen weniger Natrium eingebunden, sodass der Chlorgehalt bei 800 °C einen höheren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung hat.

Die SO₂-Freisetzung bei einer Temperatur von 1200 °C richtet sich weitgehend nach dem Schwefelgehalt der Kohlen. ST-D-5 enthält am meisten Schwefel und setzt bei 1200 °C auch am meisten SO₂ frei. Dagegen enthält ST-N-1 am wenigsten Schwefel und emittiert daher auch die geringste Menge an SO₂. Die Kohlen ST-D-2 und ST-D-4 enthalten mit jeweils 0,770 Massen % die gleiche Menge an Schwefel, jedoch setzt ST-D-4 deutlich mehr SO₂ frei als ST-D-2. Eine mögliche Erklärung dafür ist der höhere Gehalt von Silizium und Aluminium von ST-D-4 im Vergleich zu ST-D-2. Dieser sorgt für eine höhere Einbindung von Alkali- und Erdalkalimetallen, die dann nicht mehr für die Reaktion mit dem Schwefel unter Bildung der entsprechenden Sulfate zur Verfügung stehen. Im Vergleich zur SO₂-Freisetzung bei 800 °C werden bei 1200 °C durchweg höhere Mengen an SO₂ freigesetzt. Dabei bleibt die während der Pyrolysephase freigesetzte Menge nahezu konstant, und nur die während des Koksabbrands freigesetzte Menge erhöht sich mit zunehmender Temperatur. Dies liegt daran, dass bei der höheren Temperatur auch der stärker gebundene Schwefel während des Koksabbrands freigesetzt wird.

Im Vergleich zu 800 °C ist die KCl-Freisetzung bei 1200 °C stark erhöht. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur NaCl-Freisetzung bei den Steinkohlen, bei der die Emission von NaCl mit steigender Temperatur abnimmt. Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Alkalispezies sind zwei gegenläufige Effekte: Zum einen bewirkt eine höhere Temperatur eine schnellere Kinetik der Einbindungsreaktionen, zum anderen steigt die Flüchtigkeit der Spezies mit zunehmender Temperatur an. Eine schnellere Einbindungskinetik würde also zu einer niedrigeren Konzentration im Rauchgas führen, während eine höhere Flüchtigkeit der Spezies die Konzentration im Gas erhöhen würde. Im Fall von KCl überlagern sich diese beiden Effekte bei 1200 °C so, dass die hohe Flüchtigkeit

die bessere Einbindungskinetik überwiegt. Bei NaCl dagegen überlagern sich die beiden Effekte derart, dass bei 1200 °C die bessere Einbindungskinetik die höhere Flüchtigkeit überwiegt.

7.1.5 Untersuchungen an behandelten Kohlen bei 1200 °C

Der Vergleich von Abbildung 6.17 mit der Analyse der behandelten Kohle ST-D-5 in Tabelle 4.6 gibt Aufschluss über das Freisetungsverhalten der behandelten Steinkohle ST-D-5. Im Vergleich zur unbehandelten Kohle ST-D-5 nimmt die HCl-Freisetzung der mit Ammoniumacetat-Lösung behandelten Kohle ST-D-5-a um mehr als einen Faktor von 2 ab. Dies liegt am deutlich reduzierten Chlorgehalt von nur noch 0,011 Massen %, der um einen Faktor von ca. 21 niedriger ist gegenüber der unbehandelten Kohle. Durch die Behandlung mit Salzsäure kommt es wieder zu einem Anstieg des Chlorgehalts in der Kohle auf 0,133 Massen %. Dadurch kommt es bei der Verbrennung von ST-D-5-b auch zu einer vermehrten Freisetzung von HCl in die Gasphase im Vergleich zu ST-D-5-a. Dabei ist die normierte Peakfläche von ST-D-5-b um einen Faktor von 4,5 höher als die der unbehandelten Kohle ST-D-5, obwohl diese einen um den Faktor 1,8 höheren Chlorgehalt aufweist. Eine mögliche Ursache könnte der um den Faktor 2,4 reduzierte Natriumgehalt von ST-D-5-b gegenüber ST-D-5 sein. Dadurch steht mehr Chlor für die Bildung von HCl zur Verfügung. Bei den zusätzlich mit Fluss- und Salpetersäure behandelten Kohlen ST-D-5-c und ST-D-5-d nimmt der Chlorgehalt wieder stetig ab, was zu einer geringeren HCl-Emission im Vergleich zu ST-D-5-b führt.

Wie schon die HCl- nimmt auch die NaCl-Freisetzung von ST-D-5 zu ST-D-5-a ab. Dies kann mit dem um einen Faktor von ca. 21 abnehmendem Chlorgehalt und dem um einen Faktor von 2,2 reduzierten Natriumgehalt erklärt werden. Durch die Behandlung mit Salzsäure erhöht sich der Chlorgehalt von ST-D-5-b um einen Faktor von 12 auf 0,133 Massen %, während der Natriumgehalt nur unwesentlich abnimmt. Bei der Verbrennung setzt ST-D-5-b daher rund doppelt so viel NaCl frei als ST-D-5-a. Bei der Verbrennung von ST-D-5-c kommt es nochmals zu einem Anstieg der NaCl-Emission, obwohl der Chlorgehalt drastisch reduziert und der Natriumgehalt nur leicht erhöht ist. Ursache dafür ist die Behandlung mit Flusssäure, welche in der Lage ist, Silikate zu lösen. Dadurch beträgt der Silizium- und Aluminiumgehalt von ST-D-5-c nur noch 0,39 bzw. 0,34 Massen %. Dies hat zur Folge, dass nur noch wenig Natrium

in die alumosilikatische Struktur eingebunden werden kann und sich die NaCl-Freisetzung erhöht. Die abschließend mit Salpetersäure behandelte Kohle ST-D-5-d setzt im Vergleich zu ST-D-5-c deutlich weniger NaCl frei. Dies liegt zum einem an ihrem um 25 % geringeren Chlorgehalt und v. a. an ihrem Natriumgehalt, der um einen Faktor von ca. 14 geringer ist. Der nochmals deutlich reduzierte Silizium- und Aluminiumgehalt von ST-D-5-d hat keinen Einfluss mehr, da die Absolutwerte der Konzentrationen von Silizium und Aluminium zu gering sind.

Wie man anhand von Tabelle 4.6 sehen kann, wirkt sich die Behandlung von ST-D-5 mit Ammoniumacetat-Lösung, Salzsäure und Flusssäure nur schwach auf den Schwefelgehalt aus. Aus diesem Grund ist die SO₂-Emission der Kohlen ST-D-5 bis ST-D-5-c sehr ähnlich. Durch Waschen von ST-D-5-c mit Salpetersäure werden 50 % des Schwefels aus der Kohle entfernt. Dies wirkt sich unmittelbar auf die SO₂-Freisetzung aus, die für ST-D-5-d nur halb so groß ist wie für ST-D-5-c. Durch Salpetersäure löslicher Schwefel wird in der Literatur als sulfidisch gebunden interpretiert [62].

Die Freisetzung von KCl verläuft qualitativ ähnlich wie die von HCl. ST-D-5-a setzt aufgrund ihres geringeren Chlorgehalts weniger KCl frei als die unbehandelte Kohle. Die zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle ST-D-5-b setzt wegen ihres um den Faktor 12 höheren Chlorgehalts ca. 8,5 mal soviel KCl frei wie ST-D-5-a. Im Unterschied zu Natrium bleibt die Kaliumkonzentration in der Kohle bis einschließlich ST-D-5-b fast konstant. Erst durch die Behandlung mit Flusssäure nimmt die Kaliumkonzentration auf einen Wert von 0,061 Massen % für ST-D-5-c ab. Diese starke Erniedrigung des Kaliumgehalts um einen Faktor von 13 und die Verringerung des Chlorgehalts um einen Faktor von 1,7 führen zu einer Abnahme der KCl-Freisetzung für ST-D-5-c. Die KCl-Freisetzung bei ST-D-5-c verhält sich also genau umgekehrt wie die NaCl-Freisetzung. Obwohl der Silizium- und Aluminiumgehalt deutlich reduziert ist, wird weniger KCl emittiert. Zur Erklärung dieses Sachverhalts können die Versuche an den Rohkohlen bei 1200 °C aus 7.1.4 herangezogen werden. Dort zeigte KCl die Neigung, freigesetzt zu werden, während NaCl eher in Alumosilikate eingebunden wurde. Entfernt man nun durch Flusssäure die Silikate, so wird mehr NaCl freigesetzt, da es nicht mehr eingebunden werden kann. Die Freisetzung von KCl wird dadurch jedoch kaum beeinflusst, da es bei 1200 °C eher die Tendenz besitzt, freigesetzt zu werden. Daher reagiert die KCl-Freisetzung viel stärker auf den sinkenden Chlor- und Kaliumgehalt als auf die Verminderung des Silizium- und Kaliumgehalts.

Die HCl-Freisetzung von ST-D-1-a nimmt im Vergleich zur unbehandelten Kohle ST-D-1 um einen Faktor von 1,5 ab, was mit dem stark reduzierten Chlorgehalt von nur noch 0,006 Massen % erklärt werden kann. Durch die anschließende Behandlung mit Salzsäure steigt die Freisetzung dann auf einen Wert der normierten Peakfläche von 0,15 an, der um einen Faktor von 5,4 höher ist als für die unbehandelte Kohle. Die HCl-Freisetzung der mit Salzsäure behandelten Kohle ist wie bei ST-D-5 unerwartet hoch, da der Chlorgehalt von ST-D-1-b um einen Faktor von 2,9 niedriger ist als der der unbehandelten Kohle. Bei den Kohlen ST-D-1-c und ST-D-1-d nimmt die freigesetzte Menge HCl entsprechend dem Chlorgehalt der Kohlen von 0,021 bzw. 0,005 Massen % wieder ab.

Die Kohle ST-D-1-a emittiert deutlich weniger NaCl als die unbehandelte Kohle ST-D-1, da ihr Chlorgehalt um den Faktor 19,3 und ihr Natriumgehalt um den Faktor 2,4 durch die Behandlung mit Ammoniumacetatlösung verringert wurde. Die anschließende Behandlung mit Salzsäure erhöht den Chlorgehalt wieder deutlich auf einen Wert von 0,040 Massen %, während der Natriumgehalt praktisch unverändert ist. Der höhere Chlorgehalt führt zu einem Anstieg der NaCl-Emission. Die Behandlung mit Flusssäure halbiert einerseits den Chlorgehalt und verdreifacht andererseits den Natriumgehalt auf 0,058 Massen %. Zusätzlich wird der Siliziumgehalt um den Faktor 20 und der Aluminiumgehalt um den Faktor 10,6 erniedrigt. Diese Effekte ergeben insgesamt eine Abnahme der NaCl-Freisetzung für ST-D-1-c. Für die Erklärung müssen drei unterschiedliche Effekte berücksichtigt werden. Zum einen sollte der verringerte Chlorgehalt für eine niedrigere Emission sorgen. Zum anderen ist durch die verringerten Anteile an Silizium und Aluminium eine Freisetzung von NaCl begünstigt. Auch der um den Faktor 3 höhere Natriumgehalt trägt zu einer höheren Freisetzung bei. Bei der Verbrennung von ST-D-5-c überlagern sich diese Effekte derart, dass es insgesamt zu einer verringerten NaCl-Freisetzung kommt. Für ST-D-1 lässt sich also sagen, dass der geringere Chlorgehalt einen größeren Einfluss hat als der geringere Gehalt an Silizium und Aluminium. Dieser Befund steht im Gegensatz zum Versuch mit der Kohle ST-D-5-c, bei deren Verbrennung ein Anstieg der NaCl-Emission gegenüber ST-D-5-b beobachtet wurde. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten erhält man, wenn man die absoluten Mengen an Silizium und Aluminium betrachtet, die durch die Flusssäure herausgelöst werden. Bei ST-D-5-c beträgt die Differenz der Siliziumkonzentration zu ST-D-5-b 5,71 Massen %, während die entsprechende Differenz bei ST-D-1 nur 1,14 Massen % beträgt. Daher hat die Behandlung mit Flusssäure

bei ST-D-5 einen größeren Einfluss als bei ST-D-1.

Wie aus Tabelle 4.5 hervorgeht, ändert sich der Schwefelgehalt der Kohlen durch die Behandlung mit den verschiedenen Lösungen kaum. Im Vergleich zu ST-D-5 wird durch Salpetersäure kein Schwefel herausgelöst, was nahelegt, dass der Schwefel in der Kohle ST-D-1 nicht sulfidisch gebunden vorliegt. Der annähernd gleiche Schwefelgehalt der Kohlen spiegelt sich in einer praktisch gleichen SO_2 -Freisetzung der Kohlen wider.

Die KCl-Freisetzung ähnelt qualitativ der von NaCl. Wegen des geringeren Chlorgehalts von ST-D-1-a verringert sich die KCl-Freisetzung gegenüber der unbehandelten Kohle ST-D-1. Der Chlorgehalt von ST-D-1-b steigt gegenüber ST-D-1-a um den Faktor 6,7 an, was für die höchste KCl-Freisetzung der behandelten Steinkohle ST-D-1 verantwortlich ist. Bis zu ST-D-1-b blieb auch der Kaliumgehalt der Kohlen nahezu unverändert. Durch die Behandlung mit Flusssäure sinkt der Kaliumgehalt von 0,13 Massen % für ST-D-1-b auf 0,015 Massen % für ST-D-1-c, was einem Faktor von 8,7 entspricht. Dies spricht dafür, dass der größte Teil des Kaliums in silikatischer Form in der Kohle vorliegt. Zusammen mit dem sinkenden Chlorgehalt bewirkt der reduzierte Kaliumgehalt eine Abnahme der KCl-Freisetzung um einen Faktor von 1,9. Die Behandlung mit Salpetersäure bewirkt nochmals eine Abnahme der Kaliumkonzentration bis unter die Nachweisgrenze von 0,005 Massen %. Mit dem ebenfalls verringerten Chlorgehalt ergibt dies nochmals eine Reduzierung der KCl-Freisetzung.

Das Freisetzungsverhalten der restlichen behandelten Kohlen HKN-SA und ST-N-1 ähnelt dem der ausführlich diskutierten Kohlen ST-D-5 und ST-D-1. Aus diesem Grund gelten für die in Anhang B dargestellten Freisetzungsverläufe für HKN-SA und ST-N-1 dieselben Erklärungen.

7.1.6 Untersuchungen mit dem Flachflambrenner

Wie aus Abbildung 6.21 ersichtlich ist, nimmt mit Beginn der Kohledo-sierung nur die Intensität des SO_2 -Signals zu, während die anderen Spezies unveränderte Intensitäten zeigen. Dies lässt darauf schließen, dass Schwefel im Vergleich zu anderen Elementen in der Kohle recht leicht freigesetzt wird. Die Verweilzeit der Kohlepartikel in der Flamme beträgt ca. 0,24 s. Im Vergleich dazu beträgt die Zeit für die NaCl-Freisetzung bei der Batch-Verbrennung von ST-D-5 bei 800 °C etwa 12 s. Dies bedeutet, dass bei den gegebenen Versuchsbedingungen mit dem Flachflambren-

ner nur der erste Bruchteil der Freisetzung beobachtet werden kann. Die Partikel befinden sich, wenn sie die Frontöffnung des HDMS erreicht haben, noch immer in der Aufheizphase (siehe 6.20). Die Partikeltemperatur ist noch so niedrig, so dass nur sehr leicht organisch gebundener Schwefel in Form von SO_2 emittiert wird. Stärker gebundene Bestandteile, wie Cl, Na und K werden in diesem frühen Stadium der Verbrennung nicht freigesetzt, da die thermische Energie noch nicht ausreicht, um die entsprechenden Atombindungen zu brechen.

7.1.7 Untersuchungen unter Druck bei 1200 °C

Die Abnahme der normierten Peakflächen der Spezies HCl, NaCl und SO_2 mit steigendem Druck ist größtenteils auf eine verringerte Konzentration dieser Spezies in der Gasphase zurückzuführen. Die Erhöhung des Gesamtdrucks p führt bei gegebenem Partialdruck p_i der betreffenden Spezies i zu einer Verringerung ihrer Gaskonzentration x_i gemäß der Gleichung

$$x_i = \frac{p_i}{p} . \quad (7.3)$$

Die normierte Peakfläche von NaCl bei 9 bar beträgt nur 33 % der normierten Peakfläche bei einem Druck von 1 bar. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem Befund von REICHELT, der bei der Verbrennung einer Ens Dorf Steinkohle im Druckintervall von 1,1 bis 12,5 bar eine relative Erniedrigung der Alkalikonzentrationen auf 25 bis 33 % festgestellt hat [62].

7.1.8 Vergleich mit thermodynamischen Rechnungen

Für die Verbrennung von Braun- und Steinkohle bei 800 und 1200 °C wurden zusätzlich zu den Experimenten thermodynamische Rechnungen mit dem Programm FactSage 4.1 und der Fact-Datenbank durchgeführt. Die Gasatmosphäre in den Rechnungen bestand wie bei den Experimenten aus 20 % Sauerstoff und 80 % Helium, wobei der Sauerstoff-Überschuss 20 % betrug. Die Mengen der eingesetzten Elemente für die Gleichgewichtsberechnungen wurden aus der Elementanalyse der Kohlen entnommen.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen für die Verbrennung der Braunkohlen sind in den Abbildungen 7.1 bis 7.4 dargestellt.

Der Vergleich von Abbildung 7.1 mit Abbildung 6.5 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den in den Versuchen ermittelten normierten Peakflächen für HCl und den berechneten HCl-Partialdrücken. Für die Kohlen GMA bis HKS nimmt der HCl-Partialdruck von 800 auf 1200 °C deutlich ab, während der Abfall bei HKT nicht so groß ist. Dies steht im Einklang mit dem experimentellen Befund. Im Gegensatz zu den restlichen Kohlen sagt die Rechnung für IND eine Zunahme des HCl-Partialdrucks mit steigender Temperatur voraus. Auch dies konnte bei den Experimenten beobachtet werden.

Die NaCl-Freisetzung von Abbildung 6.6 wird durch die Rechnung nur teilweise richtig wiedergegeben. Für alle Kohlen außer IND zeigt sie eine Zunahme des NaCl-Partialdrucks, während im Experiment auch eine Zunahme der normierten Peakfläche für IND beobachtet wurde. Der deutliche Unterschied der NaCl-Freisetzung zwischen HKN-SA und HKN-SR wird dagegen auch in der Rechnung deutlich. Eine falsche Aussage liefert die Rechnung für HKR, deren NaCl-Partialdruck bei 1200 °C deutlich unter dem von HKN-SR liegt. Im Versuch dagegen sind die normierten Peakflächen dieser beiden Kohlen sehr ähnlich.

Wie der Vergleich von Abbildung 7.2 mit Abbildung 6.7 zeigt, ist die KCl-Freisetzung durch die thermodynamische Gleichgewichtsrechnung nicht beschreibbar. Die Rechnung liefert teilweise mit steigender Temperatur zunehmende Partialdrücke und teilweise abnehmende Partialdrücke, während im Experiment für alle Kohlen die normierte Peakfläche mit steigender Temperatur zunahm. Am Beispiel von KCl wird deutlich, dass kinetische Aspekte bei der Verbrennung eine große Rolle spielen und dass die alleinige Berücksichtigung der Thermodynamik bei Berechnungen zu falschen Vorhersagen führt.

Die SO₂-Freisetzung der Braunkohlen wird durch die Rechnung ebenfalls unbefriedigend wiedergegeben. Die errechneten SO₂-Partialdrücke für die Braunkohlen sind oft so niedrig, dass sie in Abbildung 7.4 teilweise nicht mehr sichtbar sind. So beträgt bei 800 °C z.B. der SO₂-Partialdruck bei GMA nur $6,907 \times 10^{-7}$ bar. Dies liegt daran, dass in den Rechnungen bei 800 °C der Schwefel durch Alkalien und Erdalkalien abgebunden wird. Diese Reaktion kann aber bei den Verbrennungsversuchen fast gar nicht stattfinden, da der meiste Schwefel bereits zu Beginn der Pyrolyse freigesetzt wird, wie die Versuche mit dem Flachflambrenner zeigen und so bei Erreichen höherer Temperaturen mit ausreichender Kinetik nicht mehr mit Alkalien und Erdalkalien abgebunden werden kann.

Die Ergebnisse der thermodynamischen Rechnungen für die Verbren-

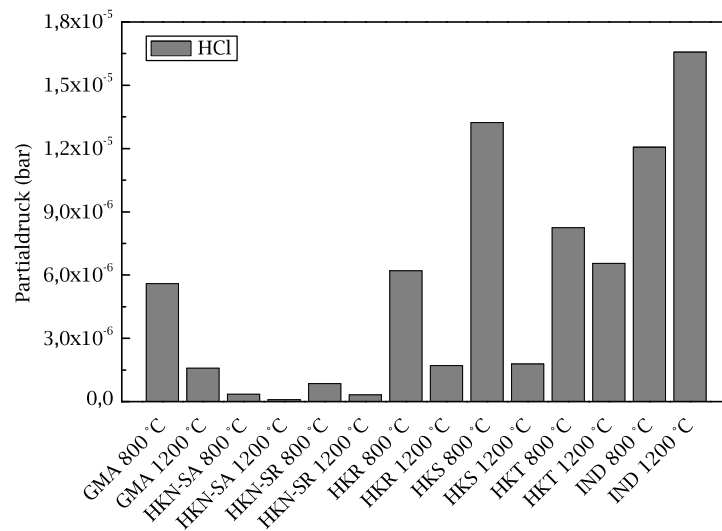


Abb. 7.1: Berechneter Partialdruck von HCl bei der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

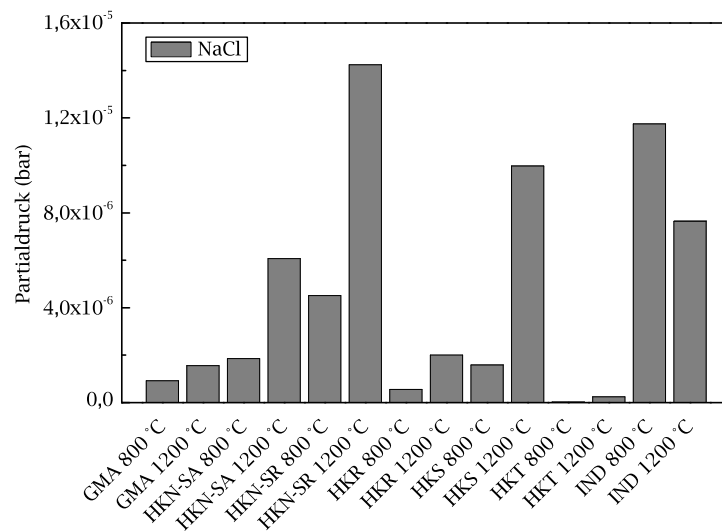


Abb. 7.2: Berechneter Partialdruck von NaCl bei der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

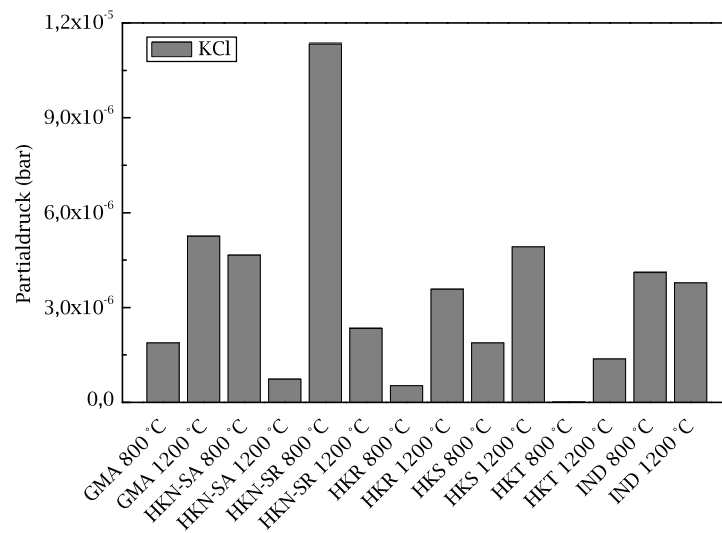


Abb. 7.3: Berechneter Partialdruck von KCl bei der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

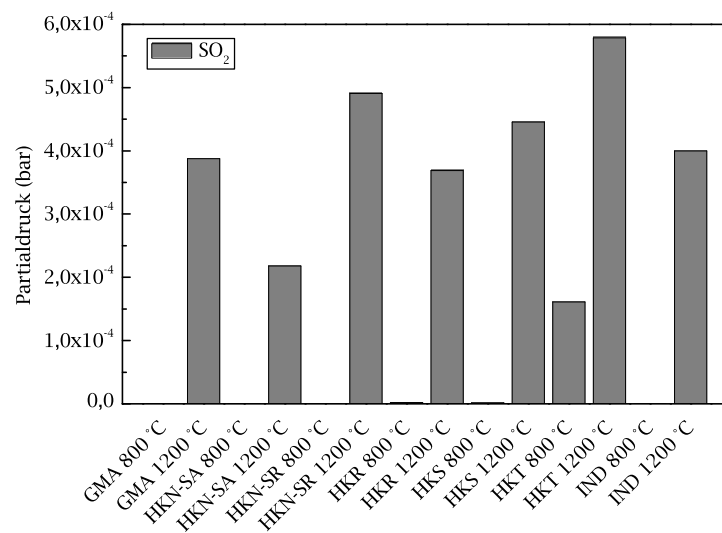


Abb. 7.4: Berechneter Partialdruck von SO₂ bei der Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

nung der Steinkohlen sind in den Abbildungen 7.5 bis 7.6 dargestellt.

Die Gegenüberstellung von Abbildung 7.5 mit 6.12 zeigt, dass die errechneten HCl-Partialdrücke sehr gut mit den gemessenen normierten Peakflächen übereinstimmen. Die höchsten HCl-Partialdrücke werden für ST-D-5 vorhergesagt, die niedrigsten für ST-N-1. Dabei zeigen die Partialdrücke nur eine geringe Temperaturabhängigkeit.

Auch die SO₂-Freisetzung wird durch die Rechnung sehr gut wiedergegeben. Die zunehmende SO₂-Freisetzung mit steigender Temperatur entspricht dem experimentellen Befund. Der höchste Partialdruck für ST-D-5 und der niedrigste für ST-N-1 bestätigen ebenfalls die Versuchsergebnisse. Die gute Übereinstimmung im Gegensatz zu den Braunkohlen liegt daran, dass bei den Steinkohlen in Experiment und Rechnung die Alkalien und Erdalkalien auch bei den niedrigeren Temperaturen bereits durch die hohen Silizium- und Aluminiumgehalte eingebunden werden und so nicht mehr für die Abbindung des Schwefels zur Verfügung stehen.

Der Vergleich der Abbildungen 7.7 und 7.8 mit den Abbildungen 6.13 und 6.15 aus Kapitel 6 zeigt wieder, dass sowohl die NaCl- als auch die KCl-Freisetzung nur sehr unzureichend mit einer thermodynamischen Gleichgewichtsberechnung vorhergesagt werden können. Bei NaCl sagt die Rechnung eine Erhöhung des Partialdrucks mit zunehmender Temperatur voraus, während im Experiment das Gegenteil der Fall ist. Bei KCl wird zwar die Temperaturabhängigkeit richtig wiedergegeben, jedoch stimmt die Reihenfolge der errechneten Partialdrücke für die verschiedenen Kohlen nicht mit derjenigen für die normierten Peakflächen in den Versuchen überein.

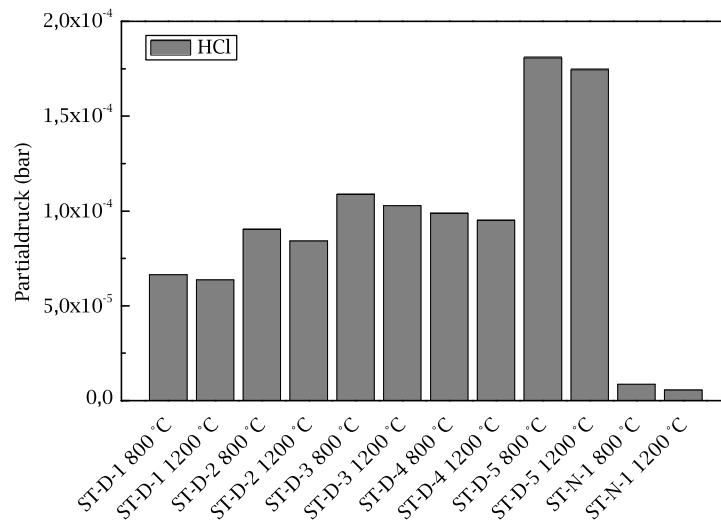


Abb. 7.5: Berechneter Partialdruck von HCl bei der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

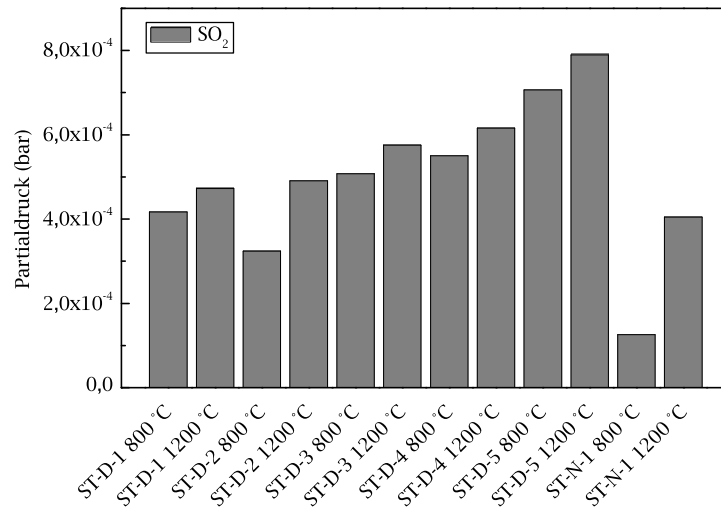


Abb. 7.6: Berechneter Partialdruck von SO₂ bei der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

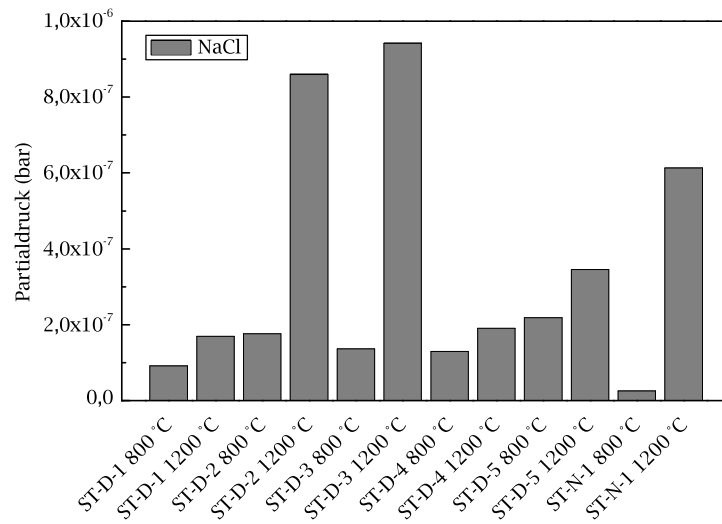


Abb. 7.7: Berechneter Partialdruck von NaCl bei der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

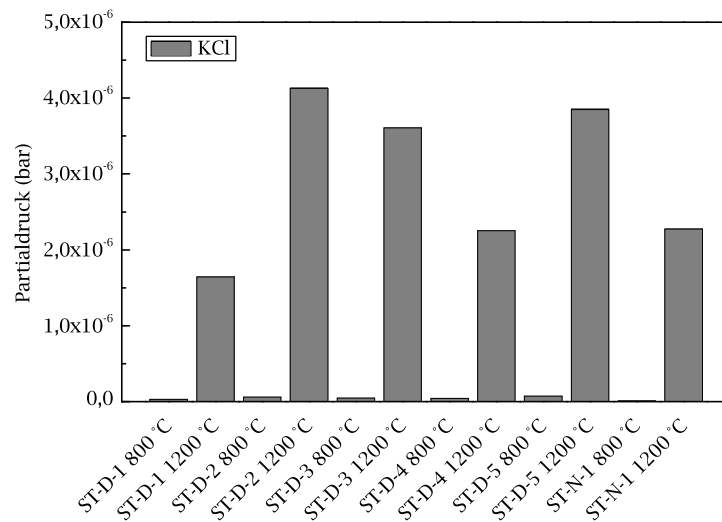


Abb. 7.8: Berechneter Partialdruck von KCl bei der Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

7.1.9 Konsequenzen für die DKSF

Aus den Ergebnissen der Freisetzungsmessungen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen lassen sich folgende Konsequenzen für die Implementierung eines DKSF-Kraftwerksprozesses herleiten:

- Verwendung einer chlorarmen Kohle. Die Messungen haben gezeigt, dass ein höherer Chlorgehalt der Kohle eine zunehmende Freisetzung von Alkali- und Erdalkalimetallen in chloridischer Form zur Folge hat. Um die Alkalikonzentrationen im Rauchgas zu minimieren, ist es deshalb ratsam, Kohlen mit einem möglichst geringen Chlorgehalt zu verfeuern.
- Verwendung einer aschereichen Kohle. Das große Einbindungspotential der Kohleasche ist aus der Literatur bekannt [34]. Es konnte auch in den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bestätigt werden. Im Hinblick auf eine gute Einbindung der Alkalien sollte die verfeuerte Kohle einen ausreichend hohen Anteil an Silizium und Aluminium aufweisen, damit die Alkalien in das alumosilikatische Netzwerk eingebunden werden können.
- Möglichst lange Kontaktzeit zwischen Rauchgas und Asche. Um eine ausreichende Einbindung der Alkalien zu gewährleisten, ist eine hinreichend lange Kontaktzeit zwischen gasförmigen Alkalien und Asche bzw. Schlacke notwendig. Die Verbrennungsführung ist entsprechend anzupassen.
- Einstellung eines hohen Betriebsdrucks. Die Ergebnisse der Versuche am Druckofen haben gezeigt, dass ein erhöhter Gesamtdruck die Alkalienkonzentration im Rauchgas verringert. Erstrebenswert ist daher ein möglichst hoher Betriebsdruck der Anlage. Eine beliebig hohe Drucksteigerung ist aus technischen und wirtschaftlichen Gründen jedoch nicht möglich.
- Ist es durch die oben genannten Maßnahmen nicht möglich, die Alkalienkonzentration im Rauchgas auf gasturbinenverträgliche Werte zu reduzieren, so sind zusätzliche Maßnahmen zur Heißgasreinigung erforderlich. Dazu zählt v. a. eine separate Alkaliabscheidung mit Hilfe von Gettermaterialien, wie sie in der DKSF-Versuchsanlage in Dorsten erprobt worden ist.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Freisetzung und Heißgaschemie von Schadstoffen bei der Verbrennung verschiedener Stein- und Braunkohlen bei Temperaturen zwischen 800 und 1200 °C untersucht. Zur Heißgasanalyse kam dabei ein am I WV-2 entwickeltes Hochdruckmassenspektrometer (HDMS) zum Einsatz. Besonderes Augenmerk bei den Messungen lag auf der Freisetzung gasförmiger Alkaliverbindungen, da diese beim DKSF-Prozess Korrosion an der Gasturbinenbeschaukelung auslösen können.

Die Experimente zum Freisetzungsverhalten lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Untersuchungen an den Rohkohlen bei 800 und 1200 °C
- Untersuchungen an mit verschiedenen wässrigen Lösungen behandelten Kohlen bei 1200 °C
- Untersuchungen an Kohlen bei 1200 °C und Absolutdrücken von 1, 3 und 9 bar

Ziel war es, den Einfluss von Zusammensetzung, Druck und Temperatur auf die Schadstofffreisetzung zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde das HDMS mit verschiedenen Röhrenöfen gekoppelt, in denen die Kohlen verbrannt wurden. Für die Messungen unter atmosphärischen Bedingungen kam dabei ein 3-Zonen-Ofen zum Einsatz, während für die Messungen unter Druck ein speziell für die Versuche hergestellter Druckofen verwendet wurde. Die Verbrennung bei allen Versuchen fand im Batch-Betrieb statt, d. h. die Kohle wurde nicht kontinuierlich in den Ofen gefördert, sondern es wurde eine fest definierte Menge an Kohle mit Hilfe eines Schiebemechanismus in den Ofen eingebracht. Für die Versuche wurden jeweils 40 mg der zu untersuchenden Kohle verbrannt. Der Gasstrom durch den Ofen betrug unter atmosphärischen Bedingungen 2,4 l/min Helium und 0,6 l/min Sauerstoff, was einer Sauerstoffkonzentration von 20 %

entspricht. Der Heliumstrom wird benötigt, um die in Abschnitt 5.5 beschriebenen Separationseffekte, die bei der Freistrahlexpansion ins HDMS auftreten, zu minimieren.

Die Untersuchungen an den Braunkohlen zeigten, dass die Freisetzung von NaCl und SO₂ bei einer Temperatur von 1200 °C in zwei Schritten ablief, sowohl während der Pyrolyse als auch während des Koksabbrands. Dagegen erfolgte sie bei 800 °C in nur einem Schritt. Grund für das Fehlen eines SO₂-Peaks während des Koksabbrands ist, dass die Festkörperreaktion zwischen Alkali- und Erdalkalisulfaten mit SiO₂ bei der niedrigeren Temperatur von 800 °C nicht stattfindet. NaCl wird ebenfalls nur während der Pyrolysephase freigesetzt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass bei der niedrigen Temperatur von 800 °C nur das schwach gebundene, organisch assoziierte Natrium freigesetzt wird, während bei 1200 °C auch das stärker gebundene Natrium freigesetzt wird.

Der große Einfluss des Chlorgehalts auf die Emission von NaCl kann sehr gut am Verhalten der beiden Kohlen HKN-SA und HKN-SR abgelesen werden. Diese haben eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Größere Unterschiede gibt es nur im Schwefel- und Chlorgehalt. Beide Kohlen haben einen Natriumgehalt von 0,220 Massen %. Jedoch enthält HKN-SR 2,5 mal soviel Chlor wie HKN-SA. Dies erklärt die um einen Faktor von zwei höhere NaCl-Emission von HKN-SR im Vergleich zu HKN-SA.

Die Experimente mit den Steinkohlen belegen ebenfalls, dass der Chlorgehalt der Kohlen einen viel größeren Einfluss auf die NaCl-Freisetzung hat als der Natriumgehalt. Desweiteren zeigten die Steinkohlen, v. a. bei einer Temperatur von 1200 °C, ein höheres Einbindungsvermögen für Alkalien und Erdalkalien als die Braunkohlen. Dies liegt im wesentlichen an ihrem höheren Gehalt an Aluminium und Silizium.

Um die Bindungsart der Elemente in den Kohlen zu bestimmen und um die Zusammensetzung der Kohlen zu variieren, wurden Elutionsversuche an vier ausgewählten Kohlen durchgeführt. Dabei wurden die Kohlen nacheinander mit Ammoniumacetatlösung, Salzsäure, Flusssäure und Salpetersäure in einem Gefäß gerührt. Mit den so erhaltenen Kohlen wurden anschließend Freisetzungsmessungen durchgeführt. Bei diesen Versuchen zeigte sich das komplexe Zusammenwirken von Alkali-, Chlor-, Silizium- und Aluminiumgehalt deutlich.

Die Auswirkung des Gesamtdrucks auf die Alkalikonzentration im Gas wurde in einem Druckofen bei Absolutdrücken von 1, 3 und 9 bar untersucht. Dabei zeigte sich ein deutlicher Rückgang der Alkalikonzentration mit steigendem Druck. Die NaCl-Freisetzung der Steinkohle ST-D-5 nahm

bei einer Druckerhöhung von 1 auf 9 bar um den Faktor 3 ab.

Die Experimente ergänzende thermodynamische Rechnungen mit dem Programmpaket FactSage konnten nur die Ergebnisse für die relativ leicht flüchtigen Spezies HCl und für Steinkohle auch SO₂ bestätigen. Die Freisetzung von NaCl und KCl wurde durch die Rechnungen nicht richtig wiedergegeben. Grund dafür ist, dass bei der Verbrennung auch kinetische Aspekte eine große Rolle spielen, die mit FactSage nicht berücksichtigt werden können.

Literatur

- [1] ALMHEM, P. ; SCHEMENAU, W.: Erstes braunkohlebefeuertes PFBC-Kraftwerk für Cottbus. In: *ABB Technik* 1 (1997), S. 4–12
- [2] ASHKENAS, H. ; SHERMAN, F. S.: The Structure and Utilization of Supersonic Free Jets in Low Density Wind Tunnels. In: DE LEEUW, J. H. (Hrsg.): *Proceedings of the Fourth International Symposium on Rarefied Gas Dynamics* Bd. 2. Toronto : Academic Press, 1964, S. 84–105
- [3] BEAM DYNAMICS, INC.: *Skimmer*. www.beamdynamicsinc.com, 2006
- [4] BEIJERINCK, H. C. W. ; GERWEN, R. J. F. van ; KERSTEL, E. R. T. ; MARTENS, J. F. M. ; VLIEMBERGEN, E. J. W. van ; SMITS, M. R. T. ; KAASHOEK, G. H.: Campargue-Type Supersonic Beam Sources: Absolute Intensities, Skimmer Transmission and Scaling Laws for Mono-Atomic Gases He, Ne and Ar. In: *Chemical Physics* 96 (1985), S. 153–173
- [5] BENÖHR, A. ; MAIER, J. ; HEIN, K. R. G.: Experimentelle Untersuchungen zum Verbrennungsverhalten von Kohlenstaub und zur Stickoxidbildung bei der Druckkohlenstaubfeuerung. In: *Zweites Statusseminar Druckflamm*. Essen, 2000
- [6] BENÖHR, A. ; MAIER, J. ; HEIN, K. R. G.: Reduktionsmöglichkeiten der Stickoxidemission in der Druckkohlenstaubfeuerung. In: *Drittes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 2002
- [7] BIEDENKOPF, P. ; HILPERT, K. ; PRIKHODOVSKY, A. ; SINGHEISER, L.: Forschung für die DKSF-Entwicklung am Forschungszentrum Jülich. In: *Zweites Statusseminar Druckflamm*. Aachen, 2000
- [8] BIER, K. ; SCHMIDT, B.: Zur Form der Verdichtungsstöße in frei expandierenden Gasstrahlen. In: *Zeitschrift für angewandte Physik* 13 (1961), Nr. 11, S. 493–500

- [9] BINNEWIES, M. ; JÄCKEL, M. ; WILLNER, H. ; RAYNER-CANHAM, G.: *Allgemeine und Anorganische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2004
- [10] BONN, B. ; KAISER, M. ; SEEWALD, H.: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Kohlenstaubverbrennung mit dem Hochdruck-Hochtemperatur-Fallrohrreaktor KOALA. In: *Erstes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 1998
- [11] BRUNNÉE, C. ; VOSHAGE, H.: *Massenspektrometrie*. Karl Thiemig, 1964
- [12] BRYERS, R. W.: Fireside slagging, fouling and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 22 (1996), Nr. 1, S. 29–120
- [13] BURLE INDUSTRIES, INC. (Hrsg.): *Channeltron Electron Multiplier Handbook for Mass Spectrometry Applications*. 1000 New Holland Avenue, Lancaster, PA 17601-5688 U.S.A.: Burle Industries, Inc.
- [14] CAMPARGUE, R.: High Intensity Supersonic Molecular Beam Apparatus. In: DE LEEUW, J. H. (Hrsg.): *Proceedings of the Fourth International Symposium on Rarefied Gas Dynamics* Bd. 2, Academic Press, 1964, S. 279–298
- [15] CAMPARGUE, R.: Aerodynamic Separation Effect on Gas and Isotope Mixtures Induced by Invasion of Free Jet Shock Wave Structure. In: *Journal of Chemical Physics* 52 (1970), Nr. 4, S. 1795
- [16] CAMPARGUE, R.: Progress in overexpanded supersonic jets and skimmed molecular beams in free-jet zones of silence. In: *Journal of Physical Chemistry* 88 (1984), Nr. 20, S. 4466–4474
- [17] CAMPARGUE, R. ; ANDERSON, J. B. ; FENN, J. B. ; HAMEL, B. B. ; MUNTZ, E. P. ; WHITE, J. R.: On Aerodynamic Separation Methods. In: ZALESKI, P. (Hrsg.): *Nuclear Energy Maturity*. Pergamon Press, 1975, S. 5–25
- [18] CAMPARGUE, R. ; LEBÉHOT, A.: MBMS Sampling from Highly Heated Gas Mixtures (1000-3000 K) and Weakly Ionized RF Plasmas (800-2800 K) or Laser Plasmas (5000-20000K). In: *Applications of Free-Jet*,

- Molecular Beam, Mass Spectrometric Sampling*. Estes Park, Colorado, 1994, S. 33–42
- [19] DAWSON, P. H. ; WHETTEN, N. R.: *Advances in Electronics and Electron Physics*. Bd. 27: *Mass Spectroscopy Using RF Quadrupole Fields*. Academic Press, 1969
- [20] DAYTON, D. C. ; FRENCH, R. J. ; MILNE, T. A.: Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 1. Application of Molecular-Beam Mass-Spectrometry to Switchgrass Combustion. In: *Energy & Fuels* 9 (1995), Nr. 5, S. 855–865
- [21] DUCKWORTH, H. E. ; BARBER, R. C. ; VENKATASUBRAMANIAN, V. S.: *Mass Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1990
- [22] EDELMANN, H. ; STUHLMÜLLER, F.: EFCC - Ein zukünftiges Konzept für Kohle-Kombi-Kraftwerke? In: *VGB Kraftwerkstechnik* 77 (1997), Nr. 7, S. 538–543
- [23] EURLINGS, J. Th. G. M. ; PLOEG, J. E. G.: Process Performance of the SCPG at Buggenum IGCC. In: *Gasification Technologies Conference*. San Francisco, 1999
- [24] EWERS, J.: CO₂-arme fossil gefeuerte Kraftwerke: Grundbaustein für effizienten weltweiten Klimaschutz. In: *Greenpeace-Workshop Klimaschutz durch CO₂-Speicherung – Möglichkeiten und Risiken*, 2005
- [25] EXTREL CMS (Hrsg.): *Axial Molecular Beam Ionizer User Manual*. 575 Epsilon Drive Pittsburgh, PA 15238-2838 USA: Extrel CMS, June 2004
- [26] EXTREL CMS (Hrsg.): *Electron Multiplier and Mounting Flange*. 575 Epsilon Drive Pittsburgh, PA 15238-2838 USA: Extrel CMS, June 2004
- [27] EXTREL CMS (Hrsg.): *Mass Separation and Focusing*. 575 Epsilon Drive Pittsburgh, PA 15238-2838 USA: Extrel CMS, June 2004
- [28] EXTREL CMS (Hrsg.): *Quadrupole Deflector Energy Filter*. 575 Epsilon Drive Pittsburgh, PA 15238-2838 USA: Extrel CMS, June 2004
- [29] FÖRSTER, M.: Ergebnisse und Aufgabenstellungen aus dem Versuchsbetrieb Dorsten. In: *Erstes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 1998

- [30] FÖRSTER, M.: Ergebnisse und Aufgabenstellungen aus dem Versuchsbetrieb Dorsten. In: *Zweites Statusseminar Druckflamm*. Aachen, 2000
- [31] FÖRSTER, M.: Aktuelle Ergebnisse und daraus abgeleitete Aufgabenstellungen für die Abscheideverfahren zur Rauchgasreinigung bei der DKSF. In: *Drittes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 2002
- [32] FÖRSTER, M.: Ergebnisse des F & E -Programms Druckkohlenstaubeuerung. Aktuelle Fortschritte in Richtung Gasturbinenverträglichkeit und Stand der Rauchgasreinigung. In: *Viertes Statusseminar Druckflamm*. Dortmund, 2004
- [33] FÖRSTER, M. ; NEUMANN, F. ; PAVONE, D. ; TELÖKEN, R.: Flue Gas Cleanup at Temperatures about 1400°C for a Coal Fired Combined Cycle Power Plant: State and Perspectives in the Pressurized Pulverized Coal Combustion (PPCC) Project. In: *8th International Conference on Energy for a Clean Environment*, 2005
- [34] GOTTWALD, U. ; MONKHOUSE, P. ; BONN, B.: Dependence of alkali emissions in PFB combustion on coal composition. In: *Fuel* 80 (2001), S. 1893-1899
- [35] GOTTWALD, U. ; MONKHOUSE, P. ; WULGARIS, N. ; BONN, B.: In-situ study of the effect of operating conditions and additives on alkali emissions in fluidised bed combustion. In: *Fuel Processing Technology* 75 (2002), S. 215-226
- [36] HANNEMANN, F. ; SCHIFFERS, U. ; KARG, J. ; KANAAR, M.: *V94.2 Buggenum Experience and Improved Concepts for Syngas Applications*. Vortrag, Oktober 2002
- [37] HEIL, P.: Experimentelle Untersuchung eines FLOX-Brenners bei Druckkohlenstaubbetrieb. In: *Viertes Statusseminar Druckflamm*. Dortmund, 2004
- [38] HUGGINS, F. E. ; SHAH, N. ; HUFFMAN, G. P. ; KOLKER, A. ; CROWLEY, S. ; PALMER, C. A. ; FINKELMAN, R. B.: Mode of occurrence of chromium in four US coals. In: *Fuel Processing Technology* 63 (2000), S. 79-92

- [39] KANTROWITZ, A. ; GREY, J.: A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part 1. Theoretical. In: *Review of Scientific Instruments* 22 (1951), Nr. 5, S. 328–332
- [40] KJÆR, S. ; BUGGE, J. ; STOLZENBERGER, C.: Europeans still aiming for 700 °C steam. In: *Modern Power Systems* (2004), November, S. 19–25
- [41] KOFSTAD, P.: *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science, 1988
- [42] KOLKER, A. ; HUGGINS, F. E. ; PALMER, C. A. ; SHAH, N. ; CROWLEY, S. S. ; HUFFMAN, G. P. ; FINKELMAN, R. B.: Mode of occurrence of arsenic in four US coals. In: *Fuel Processing Technology* 63 (2000), S. 167–178
- [43] KRISHNAN, G. N. ; WOOD, B. J. ; BRITTAIN, R. D. ; LAU, K. H.: Vaporization of Alkali and Trace Metal Impurities in Coal Gasification and Combustion Systems. In: SCHMID, E. (Hrsg.) ; GÖNG, P. (Hrsg.) ; PILTZ, T. (Hrsg.) ; DITTLER, A. (Hrsg.): *High Temperature Gas Cleaning*. Karlsruhe : Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität Karlsruhe, 1996, S. 651–663
- [44] LILLERUD, K. P. ; KOFSTAD, P.: Sulfate-induced hot corrosion of nickel. In: *Oxidation of Metals* 21 (1984), Nr. 5-6, S. 233–270
- [45] MARCH, R. E. ; HUGHES, R. J.: *Chemical Analysis*. Bd. 102: *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, 1989
- [46] MILLER, D. R.: Free jet sources. In: SCOLES, G. (Hrsg.): *Atomic and Molecular Beam Methods* Bd. 1. Oxford University Press, 1988, S. 14–53
- [47] MILLER, T. A.: Chemistry and Chemical Intermediates in Supersonic Free Jet Expansions. In: *Science* 223 (1984), S. 545–553
- [48] MÜLLER, M. ; ABBAS, B. ; FRICKE, C. ; PRIKHODOVSKY, A. ; WILLENBORG, W. ; WOLF, K.-J. ; ZUEV, A. ; HILPERT, K. ; SINGHEISER, L.: Forschung für die DKSF-Entwicklung am Forschungszentrum Jülich - Werkstoffe für die Flüssigascheabscheidung und Untersuchungen zur Alkalirückhaltung. In: *Drittes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 2002

- [49] MÜLLER, M. ; ESCOBAR, I. ; FLORJAN, M. ; OLESCHKO, H. ; WOLF, K.-J. ; YASHENSKIYKH, E. ; HILPERT, K. ; SINGHEISER, L.: Forschung für die DKSF-Entwicklung am Forschungszentrum Jülich - Werkstoffe für die Flüssigascheabscheidung und Untersuchungen zur Alkalirückhaltung. In: *Viertes Statusseminar Druckflamm*. Dortmund, 2004
- [50] MOJTAHEDI, W. ; BACKMAN, R.: The Fate of Sodium and Potassium in the Pressurized Fluidized-bed Combustion and Gasification of Peat. In: *J. Inst. Energy* 62 (1989), S. 189
- [51] MURPHY, H.: *The effects of source geometry on free jet expansions*, University of California, PhD, 1984
- [52] N.N.: Kohlekraftwerke der Zukunft: sauber und wirtschaftlich / BMWI. 1999. – Forschungsbericht
- [53] N.N.: Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke / Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit. 2003 (527). – Forschungsbericht
- [54] N.N.: World Energy Outlook 2004 / International Energy Agency. 2004. – Forschungsbericht
- [55] OWEN, P. L. ; THORNHILL, C. K.: *Titel unbekannt*. Aeronaut. Res. Council Great Britain R&M 2616, 1948
- [56] PAUL, W. ; RAETHER, M.: Das elektrische Massenfilter. In: *Zeitschrift für Physik* 140 (1955), S. 262-273
- [57] PAUL, W. ; REINHARD, H. P. ; ZAHN, U. v.: Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner. In: *Zeitschrift für Physik* 152 (1958), S. 143-182
- [58] PAUL, W. ; STEINWEDEL, H.: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. In: *Zeitschrift für Naturforschung* 8 (1953), S. 448-450
- [59] PETERMANN, A.: Druckwirbelschichtkraftwerke - Mathematische Modellbildung und Simulation. In: *VDI Berichte* (1996), Nr. 1280, S. 269-286
- [60] RAPP, R. A. ; GOTO, K. S.: In: BRAUNSTEIN, J. (Hrsg.) ; SELMAN, J. R. (Hrsg.): *Proceedings of the 2nd International Symposium on Molten Salts*, 1981, S. 81

- [61] REHWINKEL, H. ; MEIER, H. J. ; WEDEL, G. V.: Stationäre und zirkulierende Druckwirbelschichtfeuerung: Versuchsergebnisse und Anlagenkonzepte. In: *VGB Kraftwerkstechnik* 73 (1993), Nr. 6, S. 529–535
- [62] REICHELT, Tobias: *Freisetzung gasförmiger Alkaliverbindungen bei atmosphärischer und druckaufgeladener Verbrennung*. 2001 (Fortschritt-Berichte VDI, Düsseldorf 2001, Reihe 3, Verfahrenstechnik)
- [63] SCHLIEPER, M. ; WIRTZ, S. ; SCHERER, V.: Optische Untersuchung des Abbrandverhaltens von Kohlenstaub in einem Hochtemperatur-Hochdruck-Fallrohrreaktor. In: *Zweites Statusseminar Druckflamm*. Aachen, 2000
- [64] SCHLOESSER, L. L.: Polygeneration: Market Barriers and Incentives Considered. In: *Proceedings of the 23rd International Pittsburgh Coal Conference*, 2006
- [65] SCHÜRMAN, H. ; UNTERBERGER, S. ; HEIN, K. R. G. ; MONKHOUSE, P. B. ; GOTTWALD, U.: The influence of fuel additives on the behaviour of gaseous alkali-metal compounds during pulverised coal combustion. In: *Faraday Discussions* 119 (2001), S. 433–444
- [66] SPLIETHOFF, H.: Verbrennung und Vergasung in Wirbelschichtanlagen - Stand, Entwicklung und Forschungsbedarf. In: *VDI-Berichte* 1535 (2000), S. 3–22
- [67] SPLIETHOFF, H. ; BAUER, C. ; REICHELT, T. ; HEIN, K. R. G.: Untersuchungen zum Abbrandverhalten und zur Alkalifreisetzung an einem Druckflugstromreaktor. In: *Erstes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 1998
- [68] SPLIETHOFF, H. ; BAUM, J.: Extern gefeuerter Gasturbinenprozess - Potenziale und Entwicklungsstand Teil 1. In: *BWK* 54 (2002), Nr. 5, S. 70–75
- [69] STEFFIN, C. R. ; WANZL, W. ; HEEK, K. H.: Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohle unter Druck. In: *Erstes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 1998

- [70] STEFFIN, Carsten R.: *Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohle unter Druck*, Shaker Verlag, Diss., 1999
- [71] STIEGEL, G. J.: Current Industry Perspective. Gasification. Robust Growth Forecast / NETL. 2005. – Forschungsbericht
- [72] STRAUSS, K.: *Kraftwerkstechnik zur Nutzung fossiler, regenerativer und nuklearer Energiequellen*. Springer-Verlag, 1998
- [73] STUHLMÜLLER, F. ; SCHAUENBURG, G. ; WALDINGER, D.: Die Standard-Gasturbine im Druckwirbelschicht-Einsatz. In: *VGB Kraftwerkstechnik* 75 (1995), Nr. 1, S. 1037–1042
- [74] TANG, S. P. ; FENN, J. B.: Experimental Determination of the Discharge Coefficients for Critical Flow through an Axisymmetric Nozzle. In: *AIAA Journal* 16 (1978), Nr. 1, S. 41–46
- [75] THIELEN, W. ; NIEPEL, H.: Maßnahmen zur Beeinflussung der Stickoxidbildung und Alkalienfreisetzung bei der Kohlenstaubdruckverbrennung. In: *Erstes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 1998
- [76] WARNATZ, J. ; MAAS, U. ; DIBBLE, R. W.: *Verbrennung: physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente Schadstoffentstehung*. Springer-Verlag, 2001
- [77] WATSON, J. T.: *Introduction to Mass Spectrometry*. Raven Press, 1985
- [78] WEBER, A. ; HOFF, D. ; KASPER, G. ; FÖRSTER, M.: Erste Untersuchungen zur elektrostatischen Abscheidung von Feinstaerosolpartikeln bei hohen Temperaturen. In: *Zweites Statusseminar Druckflamm*. Aachen, 2000
- [79] WIRTZ, S. ; WEBER, R. ; SCHERER, V.: NO_x-Minimierung bei der Druckkohlenstaubfeuerung. In: *Drittes Statusseminar Druckflamm*. Essen, 2002
- [80] WOLF, K. J.: *Untersuchungen zur Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der reduzierenden Druckwirbelschichtverbrennung*, RWTH Aachen, Diss., 2003
- [81] ZIEREP, J.: *Grundzüge der Strömungslehre*. Springer-Verlag, 1997

A Herleitung der Gleichungen (5.4) und (5.5)

In den nachfolgenden Betrachtungen wird die Strömung als reibungsfrei und eindimensional angenommen. Ausgangspunkt für die Berechnung ist die Euler-Gleichung für den Stromfaden [81]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + c \frac{\partial c}{\partial s} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial s} - g \frac{\partial z}{\partial s} . \quad (\text{A.1})$$

Für stationäre Strömungen ist $\partial c / \partial t = 0$ und alle Größen sind nur noch abhängig von s und es folgt:

$$c \frac{dc}{ds} = \frac{d}{ds} \left(\frac{c^2}{2} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{dp}{ds} - g \frac{dz}{ds} \quad (\text{A.2})$$

$$d \left(\frac{c^2}{2} \right) + \frac{dp}{\rho} + g dz = 0 . \quad (\text{A.3})$$

Die Integration längs des Stromfadens s vom Ort 1 mit c_1, p_1 und s_1 zum Ort 2 mit c_2, p_2 und s_2 liefert

$$\frac{1}{2} (c_2^2 - c_1^2) + \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} + g (z_2 - z_1) = 0 . \quad (\text{A.4})$$

Gleichung (A.4) heißt Bernoulli-Gleichung und verknüpft Geschwindigkeit und Druck entlang eines Stromfadens. Für isentrope Zustandsänderung gilt:

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^\kappa \quad \frac{1}{\rho} = \left(\frac{p_1}{p} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \frac{1}{\rho_1} = \frac{p_1^{\frac{1}{\kappa}}}{\rho_1} p^{-\frac{1}{\kappa}} . \quad (\text{A.5})$$

Damit berechnet sich das Integral in der Bernoulli-Gleichung für isentrope Zustandsänderung des Gases zu

$$\begin{aligned}
 \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{\rho} &= \frac{p_1^{\frac{1}{\kappa}}}{\rho_1} \int_{p_1}^{p_2} p^{-\frac{1}{\kappa}} dp = \frac{p_1^{\frac{1}{\kappa}}}{\rho_1} \left[\frac{\kappa}{\kappa-1} p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]_{p_1}^{p_2} \\
 &= \frac{p_1^{\frac{1}{\kappa}}}{\rho_1} \frac{\kappa}{\kappa-1} \left(p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) = \frac{\kappa}{\kappa-1} \left(\frac{p_1^{\frac{1}{\kappa}} p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{\rho_1} - \frac{p_1}{\rho_1} \right) \quad (\text{A.6}) \\
 &= \frac{\kappa}{\kappa-1} \left(\left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\kappa}} \frac{p_2}{\rho_1} - \frac{p_1}{\rho_1} \right) = \frac{\kappa}{\kappa-1} \left(\frac{p_2}{\rho_2} - \frac{p_1}{\rho_1} \right).
 \end{aligned}$$

Vernachlässigt man die Erdschwere g , so lautet die Bernoulli-Gleichung für kompressible Strömungen:

$$\frac{1}{2} c_2^2 + \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{p_2}{\rho_2} = \frac{1}{2} c_1^2 + \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{p_1}{\rho_1}. \quad (\text{A.7})$$

Die Schallgeschwindigkeit a ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit kleiner Störungen der Zustandsgrößen in einem ruhenden kompressiblen Medium:

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s. \quad (\text{A.8})$$

Sie ist eine geeignete Bezugsgeschwindigkeit für alle kompressiblen Strömungen. Das Verhältnis von Strömungs- zu Schallgeschwindigkeit ist eine charakteristische Kennzahl und wird Machsche Zahl genannt:

$$Ma = \frac{c}{a}. \quad (\text{A.9})$$

Mit Hilfe der Gleichung der isentropen Zustandsänderung, Gl. (A.5) folgt:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s &= \kappa \frac{p_1}{\rho_1^\kappa} \rho^{\kappa-1} = \kappa \frac{p_1}{\rho_1} \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^{\kappa-1} = \kappa \frac{p_1}{\rho_1} \frac{\left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^\kappa}{\frac{\rho}{\rho_1}} \\
 &= \kappa \frac{p_1}{\rho_1} \frac{\rho_1}{\rho} \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^\kappa = \kappa \frac{p_1}{\rho} \left(\frac{\rho}{\rho_1} \right)^\kappa = \kappa \frac{p}{\rho}.
 \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Mit dem idealen Gasgesetz $pV = mR_{\text{spez}}T$ folgt schließlich

$$a^2 = \kappa \frac{p}{\rho} = \kappa R_{\text{spez}} T = \kappa \frac{R}{M} T \quad (\text{A.11})$$

mit der allgemeinen Gaskonstanten R und der molaren Masse M des Gases. Einsetzen von Gleichung (A.10) in (A.7) liefert

$$\frac{1}{2}c_2^2 + \frac{a_2^2}{\kappa - 1} = \frac{1}{2}c_1^2 + \frac{a_1^2}{\kappa - 1} . \quad (\text{A.12})$$

Mit der Zustandsgleichung für ideale Gase $\frac{p}{\rho} = R_{\text{spez}} T = (c_p - c_v) T$ und dem Isentropenexponenten $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ erhält man

$$\frac{\kappa}{\kappa - 1} \frac{p}{\rho} = \frac{c_p}{c_v} \frac{1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} (c_p - c_v) T = c_p T = h . \quad (\text{A.13})$$

Damit ergibt sich eine alternative Formulierung der Bernoulli-Gleichung:

$$\frac{1}{2}c_2^2 + h_2 = \frac{1}{2}c_1^2 + h_1 . \quad (\text{A.14})$$

Für die Strömung eines Gases aus einem Kessel mit den Ruhewerten p_0, ρ_0, a_0 und T_0 gilt mit $c_0 = 0$:

$$\frac{1}{2}c^2 + \frac{a^2}{\kappa - 1} = \frac{a_0^2}{\kappa - 1} \quad (\text{A.15})$$

$$a^2 \left(\frac{1}{2} Ma^2 + \frac{1}{\kappa - 1} \right) = \frac{a_0^2}{\kappa - 1} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{a_0^2}{a^2} = (\kappa - 1) \left(\frac{\frac{\kappa-1}{2} Ma^2 + 1}{\kappa - 1} \right) = \frac{\kappa - 1}{2} Ma^2 + 1 . \quad (\text{A.17})$$

Für das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten gilt:

$$\frac{a^2}{a_0^2} = \frac{1}{1 + \frac{\kappa-1}{2} Ma^2} . \quad (\text{A.18})$$

Für das Verhältnis der Temperaturen erhält man mit $a^2 = \kappa R T$ und $a_0^2 = \kappa R T_0$

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{1 + \frac{\kappa-1}{2} Ma^2} . \quad (\text{A.19})$$

Mit der Isentropenbeziehung $\frac{p}{\rho_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}$ folgt für das Verhältnis der Dichten

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} Ma^2 \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}} \quad (\text{A.20})$$

und für das Verhältnis der Drücke erhält man mit $\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}$

$$\frac{p}{p_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\kappa-1}{2} Ma^2\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}} . \quad (\text{A.21})$$

Die Werte der Zustandsgrößen bei Schallgeschwindigkeit ($Ma = 1$) bezeichnet man als kritische Werte. Es existiert folgender Zusammenhang zwischen den Ruhewerten (Index 0) und kritischen Werten (Index *):

$$\frac{T^*}{T_0} = \frac{2}{\kappa + 1} \quad \frac{\rho^*}{\rho_0} = \left(\frac{2}{\kappa + 1}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \quad \frac{p^*}{p_0} = \left(\frac{2}{\kappa + 1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} . \quad (\text{A.22})$$

Zum Beispiel ergibt sich für Luft mit einem Wert von $\kappa = 1,4$:

$$\frac{T^*}{T_0} = 0,833 \quad \frac{\rho^*}{\rho_0} = 0,634 \quad \frac{p^*}{p_0} = 0,528 . \quad (\text{A.23})$$

Tabelle A.1 gibt für die Ruhewerte von $T_0 = 293,15 \text{ K}$, $\rho_0 = 1,204 \text{ kg/m}^3$ und $p_0 = 1,013 \text{ bar}$ die kritischen Werte für Luft an. Der Massenstrom

Tab. A.1: Kritische Werte für Luft für Ruhewerte von $T_0 = 293,15 \text{ K}$, $\rho_0 = 1,204 \text{ kg/m}^3$ und $p_0 = 1,013 \text{ bar}$

T^* (K)	ρ^* (kg/m ³)	p^* bar
244,2	0,763	0,535

durch die Düse kann mit der Kontinuitätsgleichung berechnet werden:

$$\begin{aligned}
 \dot{m} &= \rho^* c^* A^* = \rho^* a^* A^* = \rho_0 \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \left(\kappa \frac{p^*}{\rho^*} \right)^{\frac{1}{2}} A^* \\
 &= \rho_0 \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} A^* \left(\kappa \frac{p_0 \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}}}{\rho_0 \left(\frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}}} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 &= \rho_0 \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} A^* \left(\kappa \frac{p_0}{\rho_0} \frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{2}} = A^* (\rho_0 p_0 \kappa)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{2} \frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \quad (\text{A.24}) \\
 &= A^* \left(\frac{p_0 M}{RT_0} p_0 \kappa \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{2} \frac{\kappa+1}{\kappa-1}} = A^* p_0 \left(\frac{\kappa M}{RT_0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{1}{2} \frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \\
 &= A^* p_0 \left(\frac{\kappa M}{RT_0} \left(\frac{2}{\kappa + 1} \right)^{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \right)^{\frac{1}{2}} .
 \end{aligned}$$

Ausgangspunkt für die Herleitung der Ausflussformel von SAINT-VENANT und WANTZELL ist Gleichung (A.7), wenn man $c_1 = 0$ setzt. Für die Ausströmgeschwindigkeit c_2 folgt dann:

$$c_2 = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa - 1} \left(\frac{p_1}{\rho_1} - \frac{p_2}{\rho_2} \right)} . \quad (\text{A.25})$$

Die Dichte ρ_2 kann mit Hilfe der Isentropenbeziehung (A.5) eliminiert werden:

$$\rho_2 = \rho_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{1}{\kappa}} . \quad (\text{A.26})$$

Damit folgt für c_2 :

$$\begin{aligned}
 c_2 &= \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \left[\frac{p_1}{\rho_1} - \frac{p_2}{\rho_1} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{-\frac{1}{\kappa}} \right]} \\
 &= \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \left[\frac{p_1}{\rho_1} - \frac{p_2}{\rho_1} \frac{p_2^{-\frac{1}{\kappa}}}{p_1^{\frac{1}{\kappa}}} \right]} \\
 &= \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \left[\frac{p_1}{\rho_1} - \frac{p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{\rho_1 p_1^{-\frac{1}{\kappa}}} \right]} \tag{A.27} \\
 &= \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{p_1}{\rho_1} \left[1 - \frac{p_2^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{p_1^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} \right]} \\
 &= \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} \frac{p_1}{\rho_1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]}.
 \end{aligned}$$

B Messungen an weiteren behandelten Kohlen

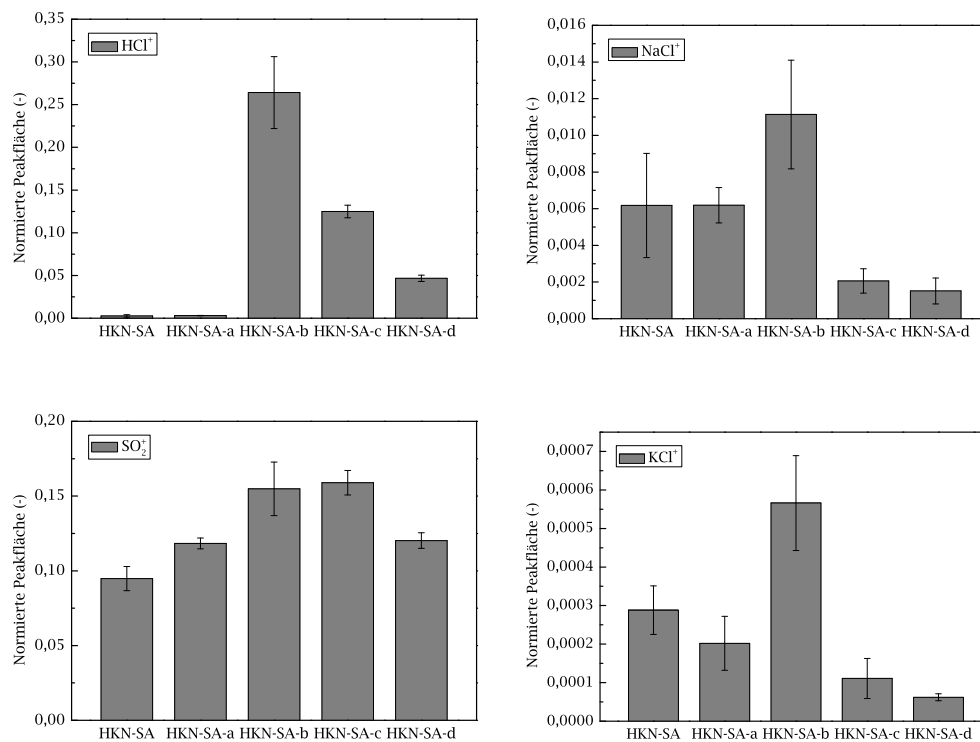


Abb. B.1: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl, NaCl, SO₂ und KCl während der Verbrennung von behandelter Braunkohle HKN-SA bei 1200 °C. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

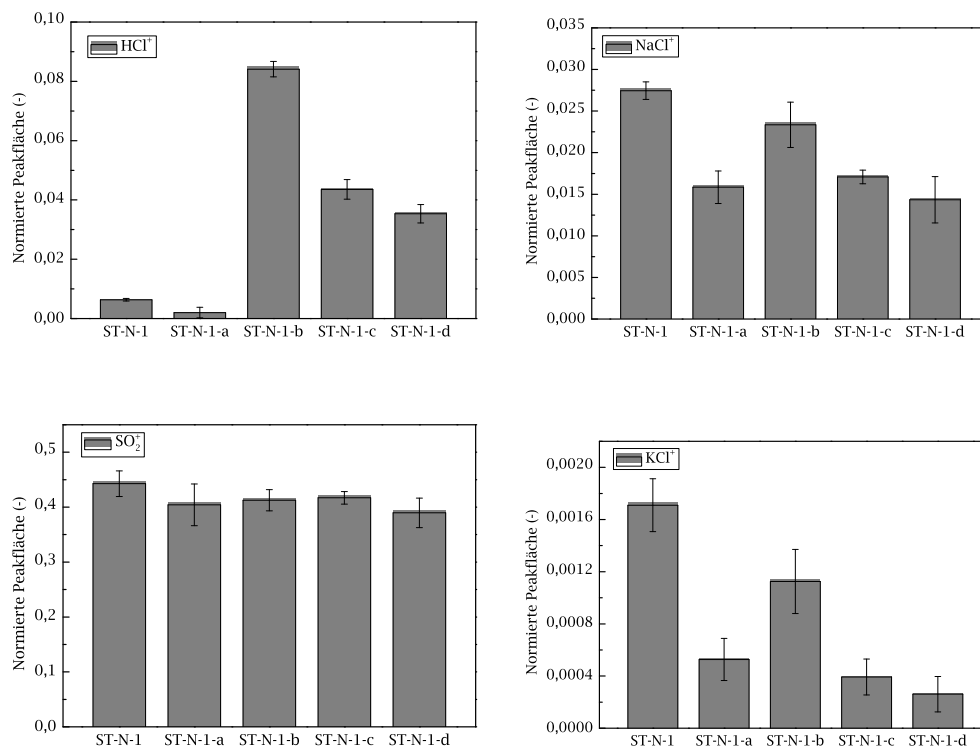


Abb. B.2: Normierte Peakfläche von freigesetztem HCl, NaCl, SO₂ und KCl während der Verbrennung von behandelter Steinkohle ST-N-1 bei 1200 °C. Namensendung -a steht für mit Ammoniumacetat behandelte Kohle, -b für zusätzlich mit Salzsäure behandelte Kohle, -c für zusätzlich mit Flusssäure behandelte Kohle und -d für zusätzlich mit Salpetersäure behandelte Kohle

C Tabellarische Darstellung der Ergebnisse

In den folgenden Tabellen C.1 bis C.4 sind die ermittelten normierten Peakflächen zusammen mit den berechneten Fehlern für alle durchgeführten Versuche aufgelistet.

Tab. C.1: Normierte Peakflächen und zugehörige Fehler für die Verbrennung von Kohle im Druckofen bei 1200 °C

	HCl	Fehler	NaCl	Fehler	SO ₂	Fehler
ST-D-1; 1 bar	3,54E-2	3,23E-3	7,45E-4	2,15E-4	2,36E-1	2,10E-2
ST-D-1; 3 bar	2,15E-2	7,70E-4	2,24E-4	7,18E-5	1,33E-1	7,02E-3
ST-D-1; 9 bar	9,16E-3	1,54E-3	0	0	5,37E-2	1,83E-2
ST-D-5; 1 bar	9,72E-2	6,02E-3	1,26E-3	4,17E-4	3,30E-1	2,74E-2
ST-D-5; 3 bar	5,85E-2	2,78E-3	9,17E-4	1,77E-4	2,00E-1	7,77E-3
ST-D-5; 9 bar	2,33E-2	3,64E-3	4,14E-4	1,07E-4	8,48E-2	2,07E-2
HKN-SA; 1 bar	7,18E-3	4,41E-4	1,42E-3	3,53E-4	4,87E-2	2,03E-3
HKN-SA; 3 bar	3,07E-3	9,89E-4	1,35E-3	2,48E-4	2,40E-2	1,09E-3
HKN-SA; 9 bar	3,67E-3	1,92E-4	5,09E-4	8,54E-5	1,38E-2	1,60E-3
HKT; 1 bar	8,54E-3	2,67E-3	9,00E-4	2,31E-4	1,35E-1	9,04E-3
HKT; 3 bar	3,87E-3	8,58E-4	4,83E-4	6,57E-5	1,03E-1	7,73E-3
HKT; 9 bar	2,66E-3	2,54E-4	0	0	4,64E-2	6,26E-3

Tab. C.2: Normierte Peakflächen und zugehörige Fehler für die Verbrennung von Braunkohle bei 800 und 1200 °C

	HCl	Fehler	NaCl Peak 1	Fehler	NaCl Peak 2	Fehler	SO ₂ Peak 1	Fehler	SO ₂ Peak 2	Fehler	KCl	Fehler
Messungen bei 800 °C												
GMA	2,71E-3	3,44E-4	2,90E-3	1,49E-4	0	0	1,20E-1	6,14E-3	0	0	6,69E-5	2,53E-5
HKN-SA	3,35E-3	3,12E-4	2,29E-3	1,03E-4	0	0	9,83E-2	4,52E-3	0	0	5,20E-5	9,60E-6
HKN-SR	6,77E-3	1,59E-4	4,95E-3	9,23E-5	0	0	2,13E-1	5,54E-3	0	0	1,08E-4	3,72E-5
HKR	4,79E-3	2,67E-4	1,79E-3	7,62E-5	0	0	8,44E-2	7,48E-3	0	0	3,72E-5	6,90E-6
HKS	4,87E-3	4,99E-4	2,99E-3	2,37E-4	0	0	1,27E-1	5,22E-3	0	0	6,23E-5	1,95E-5
HKT	1,99E-3	2,45E-4	4,57E-3	5,12E-4	0	0	1,91E-1	1,78E-2	0	0	7,32E-5	8,90E-6
IND	8,98E-3	5,44E-4	2,78E-3	2,41E-4	0	0	1,19E-1	6,14E-3	0	0	6,44E-5	1,48E-5
Messungen bei 1200 °C												
GMA	7,00E-4	1,31E-4	3,97E-3	5,57E-4	6,84E-3	3,13E-4	1,16E-1	6,82E-3	6,82E-2	6,58E-3	4,00E-4	1,55E-4
HKN-SA	1,10E-3	3,45E-4	2,78E-3	2,43E-4	6,16E-3	9,82E-4	8,90E-2	1,00E-2	2,64E-2	2,65E-3	4,32E-4	8,70E-5
HKN-SR	2,90E-3	4,26E-4	6,80E-3	6,35E-4	9,06E-3	8,97E-5	1,56E-1	3,46E-3	4,55E-2	2,89E-2	7,44E-4	1,88E-4
HKR	2,23E-3	5,21E-4	4,16E-3	2,41E-4	1,08E-2	1,60E-3	1,01E-1	1,01E-2	9,59E-2	6,00E-3	6,30E-4	1,09E-4
HKS	2,06E-3	6,75E-4	3,82E-3	2,08E-4	1,42E-2	7,57E-4	1,20E-1	7,98E-3	9,77E-2	3,07E-3	9,09E-4	1,17E-4
HKT	1,84E-3	2,40E-4	5,68E-3	4,61E-4	4,37E-3	4,84E-4	1,52E-1	3,70E-3	5,68E-2	5,86E-3	6,84E-4	1,92E-4
IND	1,14E-2	1,28E-3	3,39E-3	2,36E-4	1,18E-2	4,67E-4	1,21E-1	1,18E-2	1,63E-1	2,37E-2	1,86E-3	2,48E-4

Tab. C.3: Normierte Peakflächen und zugehörige Fehler für die Verbrennung von Steinkohle bei 800 und 1200 °C

	HCl	Fehler	NaCl	Fehler	SO ₂ Peak 1	Fehler	SO ₂ Peak 2	Fehler	KCl Peak 1	Fehler	KCl Peak 2	Fehler
Messungen bei 800 °C												
ST-D-1	3,21E-2	1,83E-3	3,85E-3	4,46E-4	1,21E-1	1,09E-2	3,08E-1	2,67E-2	1,69E-4	2,40E-5	0	0
ST-D-2	4,76E-2	2,03E-3	3,71E-3	3,15E-4	1,35E-1	1,02E-2	2,13E-1	1,32E-2	1,91E-4	3,70E-5	0	0
ST-D-3	5,92E-2	3,36E-3	9,48E-3	1,37E-3	2,28E-1	3,58E-3	2,52E-1	4,43E-3	3,14E-4	2,30E-5	0	0
ST-D-4	4,68E-2	3,77E-3	7,03E-3	1,19E-3	1,83E-1	2,48E-2	2,77E-1	1,57E-2	1,83E-4	2,80E-5	0	0
ST-D-5	8,27E-2	5,07E-3	9,96E-3	7,53E-4	2,67E-1	2,28E-2	2,19E-1	1,87E-2	4,62E-4	4,00E-5	0	0
ST-N-1	0	0	3,81E-3	5,99E-4	1,56E-1	1,29E-2	9,61E-2	1,46E-2	0	0	0	0
Messungen bei 1200 °C												
ST-D-1	2,48E-2	3,04E-3	2,15E-3	3,60E-4	1,61E-1	8,17E-3	4,26E-1	2,32E-2	2,35E-3	1,64E-4	1,81E-3	1,72E-4
ST-D-2	4,51E-2	3,61E-3	2,41E-3	2,66E-4	1,77E-1	7,11E-3	3,22E-1	1,13E-2	1,97E-3	1,92E-4	7,92E-4	2,41E-4
ST-D-3	5,52E-2	3,06E-3	2,83E-3	3,05E-4	2,65E-1	1,52E-2	3,68E-1	1,32E-2	1,68E-3	2,25E-4	6,85E-4	2,17E-4
ST-D-4	4,81E-2	4,89E-3	2,73E-3	7,77E-4	2,15E-1	1,04E-2	4,66E-1	2,27E-2	1,45E-3	1,50E-4	7,36E-4	2,04E-4
ST-D-5	8,24E-2	2,74E-3	2,78E-3	2,87E-4	3,03E-1	2,85E-2	4,42E-1	2,66E-2	1,41E-3	9,50E-5	6,26E-4	1,82E-4
ST-N-1	3,72E-3	1,40E-3	1,94E-3	1,97E-4	1,73E-1	1,64E-2	2,59E-1	3,72E-2	1,00E-4	5,90E-5	5,00E-4	1,93E-4

Tab. C.4: Normierte Peakflächen und zugehörige Fehler für die Verbrennung von behandelten Kohlen bei 1200 °C

	HCl	Fehler	NaCl	Fehler	SO ₂	Fehler	KCl	Fehler
ST-D-1	2,82E-2	1,10E-3	5,15E-3	8,72E-4	5,17E-1	2,26E-2	1,82E-4	4,91E-5
ST-D-1-a	1,86E-2	4,91E-4	3,13E-3	6,14E-4	5,19E-1	1,34E-2	1,37E-4	6,43E-5
ST-D-1-b	1,51E-1	5,85E-3	6,35E-3	9,90E-4	5,09E-1	1,60E-2	5,83E-4	4,86E-5
ST-D-1-c	7,80E-2	2,39E-3	3,91E-3	9,51E-4	5,45E-1	1,42E-2	3,03E-4	9,22E-5
ST-D-1-d	5,70E-2	1,12E-3	2,44E-3	4,74E-4	5,06E-1	9,45E-3	1,12E-4	2,35E-5
ST-D-5	8,31E-2	5,28E-3	3,75E-3	5,75E-4	6,98E-1	3,16E-2	2,82E-4	5,13E-5
ST-D-5-a	3,72E-2	5,22E-4	1,69E-3	7,13E-4	5,95E-1	2,25E-2	1,53E-4	7,67E-5
ST-D-5-b	3,73E-1	3,35E-2	3,24E-3	6,87E-4	5,47E-1	2,01E-2	1,30E-3	1,11E-4
ST-D-5-c	2,36E-1	1,12E-2	4,24E-3	5,13E-4	5,93E-1	3,93E-2	6,45E-4	8,32E-5
ST-D-5-d	1,48E-1	6,51E-3	2,13E-3	4,57E-4	2,73E-1	2,41E-2	2,40E-4	1,11E-4
ST-N-1	6,34E-3	4,42E-4	2,74E-2	1,05E-3	4,43E-1	2,32E-2	1,71E-3	2,03E-4
ST-N-1-a	2,00E-3	1,79E-3	1,58E-2	1,96E-3	4,04E-1	3,79E-2	5,27E-4	1,62E-4
ST-N-1-b	8,41E-2	2,61E-3	2,33E-2	2,73E-3	4,13E-1	1,93E-2	1,13E-3	2,46E-4
ST-N-1-c	4,36E-2	3,28E-3	1,71E-2	8,13E-4	4,17E-1	1,13E-2	3,93E-4	1,38E-4
ST-N-1-d	3,53E-2	3,11E-3	1,43E-2	2,79E-3	3,90E-1	2,68E-2	2,61E-4	1,36E-4
HKN-SA	2,63E-3	1,35E-3	6,18E-3	2,84E-3	9,48E-2	8,13E-3	2,88E-4	6,26E-5
HKN-SA-a	3,16E-3	1,73E-4	6,19E-3	9,67E-4	1,18E-1	3,61E-3	2,02E-4	7,01E-5
HKN-SA-b	2,64E-1	4,21E-2	1,11E-2	2,96E-3	1,55E-1	1,79E-2	5,66E-4	1,23E-4
HKN-SA-c	1,25E-1	7,38E-3	2,06E-3	6,65E-4	1,59E-1	8,19E-3	1,11E-4	5,20E-5
HKN-SA-d	4,67E-7	3,68E-3	1,52E-3	7,08E-4	1,20E-1	5,21E-3	6,22E-5	9,20E-6

1. **Fusion Theory**

Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages
ISBN: 978-3-89336-219-6

2. **Radioactive Waste Products 1997**

Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages
ISBN: 978-3-89336-225-7

3. **Energieforschung 1998**

Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),
500 Seiten
ISBN: 978-3-89336-226-4

4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**

Abstracts of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages
ISBN: 978-3-89336-227-1

5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**

Proceedings of the 6th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X
pages
ISBN: 978-3-89336-228-8

6. **Schule und Energie**

1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und
04.06.1998
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-231-8

7. **Energieforschung**

Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),
505 Seiten
ISBN: 978-3-89336-211-0

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten
ISBN: 978-3-89336-248-6
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages
ISBN: 978-3-89336-258-5
10. **High Temperature Materials Chemistry**
Abstracts of the 10th International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages
ISBN: 978-3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages
ISBN: 978-3-89336-263-9
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),
IV, 298 Seiten
ISBN: 978-3-89336-268-4
13. **Implementing Agreement 026**
For a Programme of Research, Development and Demonstration on Advanced
Fuel Cells: Fuel Cell Systems for Transportation. Annex X. Final Report 1997 -
1999
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages
ISBN: 978-3-89336-275-2
14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berst sichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for
Innovative Nuclear Applications
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten
ISBN: 978-3-89336-276-9

15. **High Temperature Materials Chemistry**
Proceedings of the 10th International IUPAC Conference
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany
Part I and II
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages
ISBN: 978-3-89336-259-2
16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**
von S. König (2001), XII, 194 Seiten
ISBN: 978-3-89336-284-4
17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten
ISBN: 978-3-89336-285-1
18. **Energie und Mobilität**
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und
im Forschungszentrum Jülich
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),
205 Seiten
ISBN: 978-3-89336-291-2
19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)
PDF-Datei auf CD
ISBN: 978-3-89336-310-0
20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**
Abstracts of the 7th Liège Conference
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
c. 200 pages
ISBN: 978-3-89336-311-7
21. **Materials for Advanced Power Engineering 2002**
Proceedings of the 7th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),
XXIV, 1814, XII pages
ISBN: 978-3-89336-312-4
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),
IV, 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-313-1

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten
ISBN: 978-3-89336-315-5
24. **Energieforschung in Deutschland**
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,
zahlreiche farb. Abb.
ISBN: 978-3-89336-317-9
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten
ISBN: 978-3-89336-322-3
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**
Proceedings
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages
ISBN: 978-3-89336-332-2
27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**
Proceedings
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages
ISBN: 978-3-89336-335-3
28. **Methanol als Energieträger**
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten
ISBN: 978-3-89336-338-4
29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung**
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten
ISBN: 978-3-89336-351-3
30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten
ISBN: 978-3-89336-355-1
31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten
ISBN: 978-3-89336-356-8

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages
ISBN: 978-3-89336-365-0
33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen**
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten
ISBN: 978-3-89336-367-4
34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**
von P. Majerus (2004), 157 Seiten
ISBN: 978-3-89336-372-8
35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und μ c-Si:H**
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten
ISBN: 978-3-89336-378-0
36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-384-1
37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-391-9
38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**
von T. Seliga (2005), 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-392-6
39. **IWV-3 Report 2005. Zukunft als Herausforderung**
(2005), 115 Seiten
ISBN: 978-3-89336-393-3
40. **Integrierter Photodetektor zur Längenmessung**
von E. Bunte (2005), XI, 110 Seiten
ISBN: 978-3-89336-397-1
41. **Microcrystalline Silicon Films and Solar Cells Investigated by Photoluminescence Spectroscopy**
by T. Merdzhanova (2005), X, 137 pages
ISBN: 978-3-89336-401-5

42. **IWV-3 Report 2005. Future as a challenge**
(2005), 115 pages
ISBN: 978-3-89336-405-3
43. **Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon**
by T. Dylla (2005), X, 138 pages
ISBN: 978-3-89336-410-7
44. **Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)**
von M. Finkenrath (2005), IV, 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-414-5
45. **The structure of magnetic field in the TEXTOR-DED**
by K.H. Finken, S.S. Abdullaev, M. Jakubowski, M. Lehnen, A. Nicolai, K.H. Spatschek (2005), 113 pages
ISBN: 978-3-89336-418-3
46. **Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse**
von T. Wüster (2005), 211 Seiten
ISBN: 978-3-89336-422-0
47. **Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle**
von M. Stähler (2006), VI, 96 Seiten
ISBN: 978-3-89336-428-2
48. **Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle**
von C. Schlumbohm (2006), II, 211 Seiten
ISBN: 978-3-89336-429-9
49. **Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen**
von Z. Porš (2006), XX, 182, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-432-9
50. **Spektroskopische Untersuchung der poloidalen Plasmarotation unter dem Einfluß statischer und dynamischer Ergodisierung am Tokamak TEXTOR**
von C. Busch (2006), IV, 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-433-6
51. **Entwicklung und Optimierung von Direktmethanol-Brennstoffzellstapeln**
von M. J. Müller (2006), 167 Seiten
ISBN: 978-3-89336-434-3

52. **Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von J. Hüpkens (2006), XIV, 170 Seiten
ISBN: 978-3-89336-435-0
53. **Materials for Advanced Power Engineering 2006**
Proceedings of the 8th Liège Conference
Part I, II and III
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2006),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-436-7
54. **Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)**
von M. Stanislawski (2006), IV, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-438-1
55. **Methanol as an Energy Carrier**
edited by P. Biedermann, Th. Grube, B. Höhle (2006), XVII, 186 pages
ISBN: 978-3-89336-446-6
56. **Kraftstoffe und Antriebe für die Zukunft**
Vorlesungsmanuskripte des 1. Herbstseminars „Kraftstoffe und Antriebe für die Zukunft“ vom 9.-13. Oktober 2006 an der TU Berlin
herausgegeben von V. Schindler, C. Funk, J.-Fr. Hake, J. Linßen (2006), VIII,
221 Seiten
ISBN: 978-3-89336-452-7
57. **Plasma Deposition of Microcrystalline Silicon Solar Cells: Looking Beyond the Glass**
by M. N. van den Donker (2006), VI, 110 pages
ISBN: 978-3-89336-456-5
58. **Nuclear Energy for Hydrogen Production**
by K. Verfondern (2007), 186 pages
ISBN: 978-3-89336-468-8
59. **Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen in Wohngebäuden im zukünftigen Energiesystem**
von C. H. Jungbluth (2007), XI, 197 Seiten
ISBN: 978-3-89336-469-5
60. **Finite Element Simulation of Stress Evolution in Thermal Barrier Coating Systems**
by P. Bednarz (2007), XIV, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-471-8

61. **Modellierung der Prozesse in katalytischen Rekombinatoren**
von J. Böhm (2007), VI, 116 Seiten
ISBN: 978-3-89336-473-2
62. **Entwicklung einer Heliumstrahldiagnostik zur Messung der Elektronendichte und – temperatur mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung**
von U. Kruezi (2007), IV, 151 Seiten
ISBN: 978-3-89336-476-3
63. **IEF-3 Report 2007. Von Grundlagen bis zum System**
(2007), 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-479-4
64. **Entwicklung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems der Leistungsklasse kleiner 5 kW**
von M. Nölke (2007), 194 Seiten
ISBN: 978-3-89336-481-7
65. **Effect of geometry and composition of Cr steels on oxide scale properties relevant for interconnector applications in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)**
by P. Huczowski, W.J. Quadackers (2007), 159 pages
ISBN: 978-3-89336-484-8
66. **Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung**
Statusseminar 12. + 13. März 2007
(2007), 222 Seiten
ISBN: 978-3-89336-485-5
67. **Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales on pure chromium**
by M. Michalik, M. Hänsel, W. J. Quadackers (2007), 133 pages
ISBN: 978-3-89336-486-2
68. **Freisetzung von Alkalien und Halogeniden bei der Kohleverbrennung**
von H. Oleschko (2007), 170 Seiten
ISBN: 978-3-89336-491-6

Über den Verfasser

Holger Oleschko studierte Verfahrenstechnik an der Universität Stuttgart und an der University of Birmingham mit den Vertiefungsfächern Chemische- und Mechanische Verfahrenstechnik. In seiner an der RWTH Aachen angefertigten Dissertation beschäftigte er sich mit neuen Kraftwerkstechnologien auf Kohlebasis.

Kurzzusammenfassung

Die Druckkohlenstaubfeuerung (DKSF) ist ein neuartiger, kohlebasierter Kombiprozess mit einfacher Anlagentechnik und einem Wirkungsgrad von ca. 55 %. Problematisch ist bis jetzt der hohe Gehalt an Alkalien im Rauchgas, der zu Korrosion der Gasturbinenschaufeln führen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher der Einfluss von Kohlezusammensetzung, Temperatur und Druck auf die Schadstofffreisetzung bei der Kohleverbrennung untersucht. Zu diesem Zweck wurden Verbrennungsversuche in einem atmosphärischen Röhrenofen, einem Druckofen und mit einem Flachflambrenner durchgeführt. Die Experimente wurden durch thermodynamische Rechnungen ergänzt.

Institut für Energieforschung

IEF-2 Werkstoffstruktur und Eigenschaften

Das IEF-2 führt Forschung auf dem Gebiet der Werkstoffentwicklung und Werkstoffcharakterisierung für effiziente Gas- und Dampfkraftwerke, Hochtemperaturbrennstoffzellen sowie thermisch hochbelastete Komponenten für zukünftige Fusionsanlagen durch. Die wissenschaftlichen Kompetenzfelder des IEF-2 sind die physikalisch-mechanischen Eigenschaften metallischer Hochtemperaturwerkstoffe sowie von keramischen Werkstoffen, die als Strukturwerkstoffe oder als Beschichtungssysteme eingesetzt werden. Weitere Forschungsschwerpunkte sind die Untersuchung des Hochtemperaturkorrosionsverhaltens metallischer und keramischer Werkstoffe und Beschichtungssysteme sowie die Bestimmung ihrer thermochemischen Eigenschaften.

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft

