

**Untersuchungen zur Belagsbildung und Charakterisierung der  
Ascheablagerungen in steinkohlegefeuerten  
Kraftwerken**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der Universität Stuttgart

zur Erlangung der Würde eines Doktors

der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Selahattin Babat

aus Idil, Türkei

Hauptberichter: Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht

Mitberichter: Prof. Dr. -Ing. Hartmut Spliethoff

Vorsitzender: Prof. Dr. -Ing. Stefan Weihe

Tag der mündlichen Prüfung: 08.12.2016

Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart

2016



## **Vorwort**

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart.

Die wissenschaftliche Betreuung erfolgte durch den Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. techn. Günter Scheffknecht. Ihm möchte ich für die Möglichkeit der Erstellung meiner Dissertation, die wertvollen Anregungen sowie die Übernahme des Hauptberichts danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff, Leiter des Lehrstuhls für Energiesysteme der Technischen Universität München, möchte ich für das entgegengebrachte Interesse an dieser Arbeit und der freundlichen Übernahme des Mitberichts danken. Weiter bedanke ich mich bei seinen Mitarbeitern Herrn Dr.-Ing. Christoph Wieland und Herrn Ulrich Kleinhans für die sehr gute Zusammenarbeit im Rahmen des KW21-Projektes.

Bei Herrn Maier und Herrn Prof. Schnell möchte ich mich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit, die vielen kompetenten Hinweise und Anregungen sowie die stets vorhandene Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft bedanken. Weiter haben zum Gelingen dieser Arbeit eine Vielzahl von Mitarbeitern beigetragen, die mich durch zahlreiche Fachdiskussionen und bei der Vorbereitung und Durchführung experimenteller Untersuchungen unterstützt haben. Mein besonderer Dank geht an Herrn Grathwohl, Herrn Spörl, Herrn Krautz, Herrn Pagano, Herrn Matthies, Herrn Lemp, sowie Frau Stein und Frau Miller. Ein Dankeschön auch den Mitarbeitern der IFK-Werkstatt für die Unterstützung beim Bau zahlreicher wassergekühlter Messsonden. Außerdem bedanke ich mich bei meinen Studenten, die mir bei den Messungen im Großkraftwerk tatkräftig geholfen haben.

Den Mitarbeitern der EnBW danke ich für die freundliche und hilfreiche Unterstützung bei der Planung und Durchführung der Messungen im Heizkraftwerk HKW 2 in Altbach/Deizisau. Ohne die Hilfe der Mitarbeiter der EnBW wäre die Einhaltung der notwendigen Versuchsbedingungen und somit der reibungslose Ablauf der Messungen nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gilt hier Frau Dr.-Ing. Anja Schuster, Frau Melanie Gimmy, Dr.-Ing. Sven Unterberger und Dr.-Ing. Martin Käß.

Stuttgart, 18.04.2017

Selahattin Babat



## Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>iii</b>
<b>Nomenklatur</b> .....	<b>vii</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xi</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Kohle in der Stromerzeugung .....	1
1.2 Problemstellung und Zielsetzung.....	2
<b>2 Stand des Wissens</b> .....	<b>5</b>
2.1 Entstehung von Braun- und Steinkohlen .....	5
2.2 Zusammensetzung und Eigenschaften der Braun- und Steinkohlen .....	6
2.3 Mineralische Bestandteile in den Kohlen .....	9
2.4 Verhalten mineralischer Bestandteile beim Erhitzen.....	11
2.4.1 Thermisches Verhalten von Tonmineralen.....	12
2.4.2 Thermisches Verhalten von Quarz .....	13
2.4.3 Thermisches Verhalten eisenhaltiger Minerale .....	14
2.5 Belagsbildung und -charakteristik sowie Auswirkung .....	22
2.5.1 Vorgänge bei der Ablagerungsbildung.....	22
2.5.2 Initialschicht- und Deckschichtbildung sowie deren Charakteristik .....	25
2.5.3 Verschlackung und Verschmutzung in Staubfeuerungen.....	26
2.5.4 Vorhersage des Verschlackungs- und Verschmutzungsverhalten .....	28
2.5.5 Auswirkungen der Ablagerungen auf den Kraftwerksbetrieb .....	32
2.6 Thermochemische Gleichgewichtsberechnungen.....	33
<b>3 Analytische Untersuchungen</b> .....	<b>35</b>
3.1 Probenaufbereitung und Standardanalysemethoden .....	35
3.2 Mineralphasenanalysen.....	38
3.2.1 Messmethoden zur Identifizierung der Mineralien in Kohlen.....	38
3.3 Vorgehen zur mikroskopischen Analyse von Depositionsproben .....	44
<b>4 Messtechnische Systeme zur experimentellen Untersuchung von Ablagerungen</b>	<b>47</b>

4.1	Messsystem zur Initialschichtcharakterisierung .....	47
4.2	Messsystem zur Deckschichtcharakterisierung .....	47
4.3	Messsystem zur Bestimmung der Ablagerungsrandbedingungen .....	48
<b>5</b>	<b>Anlagentechnik und Betriebsweise .....</b>	<b>49</b>
5.1	Auswahl der eingesetzten Kohlen.....	49
5.2	Anlagendarstellung und Betriebsparameter.....	50
5.3	Messungen und Randbedingungen .....	51
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>55</b>
6.1	Ergebnisse der Standardbrennstoffanalysen .....	56
6.1.1	Kurz-, Elementar- und Heizwertanalyse .....	56
6.1.2	Ascheoxidanalyse .....	56
6.1.3	Ascheschmelzverhalten .....	57
6.1.4	Bewertung der Verschlackungs- und Verschmutzungsindizes.....	59
6.2	Ergebnisse der Großkraftwerksmessungen.....	60
6.2.1	Partikelgröße der Kohlen.....	61
6.2.2	Mineralphasenanalyse der Kohlen.....	62
6.2.3	Flugstaubcharakteristik.....	65
6.2.4	Korngrößenverteilungen.....	65
6.2.5	Ausbrand.....	66
6.2.6	Mineralphasenanalyse der Aschen .....	67
6.2.7	Initial- und Deckschichtcharakterisierung.....	68
6.3	Thermochemische Gleichgewichtsberechnungen.....	79
6.3.1	Bestimmung der Flüssigphasenanteile in der Asche .....	81
6.3.2	Einfluss von Luftzahl und Temperatur auf den Flüssigphasenanteil.....	85
6.3.3	Einfluss von Luftzahl und Temperatur auf die Mineralumwandlung .....	88
6.4	Diskussion und Bewertung der Depositionen.....	94
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick.....</b>	<b>103</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>105</b>
<b>10</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>131</b>

## Nomenklatur

### Größen

<i>Lateinische Symbole</i>	<i>Einheit</i>	<i>Beschreibung</i>
$d_{10}$	$\mu\text{m}$	charakteristische Größenklasse (10 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert)
$d_{50}$	$\mu\text{m}$	charakteristische Größenklasse (50 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert)
$d_{90}$	$\mu\text{m}$	charakteristische Größenklasse (90 % der Partikel sind kleiner als der angegebene Wert)
H	J	Enthalpie
$H_o$	J/kg	Brennwert
$H_u$	J/kg	Heizwert
$M_i$	kg	Masse des Stoffes i
N	-	Luftzahl
P	W	Leistung
P	N/m <sup>2</sup>	Druck
$R_i$	-	Index, der die Verschlackungs- bzw. Verschmutzungsneigung beschreibt (siehe Kapitel 2.5.4)
T	K	Temperatur
$x_{A,i}$	kg/kg	Massenanteil des Stoffes i ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{K}_2\text{O}$ , MgO, $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{SiO}_3$ , $\text{TiO}_2$ ) in der Asche
$x_f$	kg/kg	Flüssigphasenanteil in der Asche
$x_{f,i}$	kg/kg	Flüssigphasenanteil der Komponente i (CAL, PEA, PIT) in der Asche

<i>Griechische Symbole</i>	<i>Einheit</i>	<i>Beschreibung</i>
$\gamma_i$	kg/kg	Massenanteil des Stoffes i (C, H, O, N, S, W, A, FB) im Brennstoff
$\eta_{Verb}$	%	Ausbrand (Effizienz der Verbrennung)
$\Delta H_R^0$	kJ/mol	Standard-Reaktionsenthalpie
$\vartheta_A$	°C	Erweichungstemperatur
$\vartheta_B$	°C	Sphärischtemperatur
$\vartheta_C$	°C	Halbkugeltemperatur
$\vartheta_D$	°C	Fließtemperatur
$\vartheta_i$	°C	Temperatur

## Indizes

<i>Index (tiefgestellt)</i>	<i>Beschreibung</i>
Alkalien	Alkalien ( $\text{Na}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{O}$ ) in der Asche in Bezug auf die Verschmutzung
ASM,S	Bezogen auf die Verschlackung (von engl. slagging). Berechnung auf Basis der Ascheschmelztemperaturen (ASM)
b/a	Basen-Säuren-Verhältnis in Bezug auf die Verschlackung
F	flüssig
F	Bezogen auf die Verschmutzung (von engl. fouling)
Fe	Eisengehalt in der Asche in Bezug auf die Verschlackung
Fe/Ca	Eisen-Calcium-Verhältnis in Bezug auf die Verschlackung
G	Rauchgas
Na	Natriumgehalt in der Asche in Bezug auf die Verschmutzung
S	Bezogen auf die Verschlackung (von engl. slagging). Berechnung auf Basis der Ascheoxid- und Elementaranalyse
S	Feststoff, von engl. solid
Schm	Schmelzpunkt bezogen auf die Temperatur
Si	Siliziumverhältnis in der Asche in Bezug auf die Verschlackung
th	thermisch
Tr	Bezogen auf das trockene Gas
Verb	Verbrennung
$\vartheta_{250}$	Temperatur, bei der die Asche eine Viskosität von 250 poise hat

## Abkürzungen

<i>Abkürzung</i>	<i>Beschreibung</i>
A	Asche
an	Analysenzustand
BSE	Back-scattered electrons (Rückstreuelektronen)
C	Kohlenstoff
CAL	Calenturitas
CCSEM	Computer controlled scanning electron microscopy
CFD	Computational fluid dynamics
$C_{\text{fix}}$	fester Kohlenstoff im Koks
CSIRO	Commonwealth scientific and industrial research organisation



<i>Abkürzung</i>	<i>Beschreibung</i>
DIN-Norm	Deutsches Institut für Normung e. V
E1	Elektrofiltersegment 1
E2	Elektrofiltersegment 2
E3	Elektrofiltersegment 3
E4	Elektrofiltersegment 4
E5	Elektrofiltersegment 5
EDX	energy-dispersive x-ray spectroscopy
ELC	El Cerrejon
EnBW AG	Energie Baden-Württemberg AG
ENS	Ensdorf
ext.	externes (Mineral)
FB	Flüchtige Bestandteile
ges.	gesamt Anteil (am Mineral)
H	Wasserstoff
HKW	Heizkraftwerk
ICP-OES	Inductively coupled plasma-optical emission Spectrometry
IEA	International Energy Agency
IFK	Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik
int.	internes (Mineral)
KLK	Klein Kopje
lfr	lufttrockene Substanz, verwendet bei Angabe des Bezugszustandes der Brennstoffanalyse
Ma.-%	Massenprozent
max	Maximum Wert
min	Minimum Wert
N	Stickstoff
n.b.	nicht bestimmt oder nicht bestimmbar
O	Sauerstoff
OECD	Organisation for economic cooperation and development
PEA	Peabody
PIT	Pittsburgh #8
PRO	Prosper
REM	Rasterelektronenmikroskop

## Nomenklatur

---

<i>Abkürzung</i>	<i>Beschreibung</i>
roh	Rohzustand, verwendet bei Angabe des Bezugszustandes der Brennstoffanalyse
S	Schwefel
SOS	Sosnica
Vol.-%	Volumenprozent
W	Wasser
waf	wasser- und aschefrei, verwendet bei Angabe des Bezugszustandes der Brennstoffanalyse
WDS	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
wf	wasserfreie Substanz, verwendet bei Angabe des Bezugszustandes der Brennstoffanalyse
XRD	X-ray diffraction

---

## Abstract

When burning solid fuels in power plants deposits derived from fuel ashes can be formed and deposited over the heat exchanger surfaces (membrane walls, superheaters, reheaters, etc.) and can lead to reduction of heat exchange, boiler damage and plant availability due to the frequent maintenance and unscheduled shutdowns required to remove the deposits. The mineral matter in the coal, which may be transformed to molten phases during the combustion process, is responsible for these deposits. In a thermal power plant (730 MW<sub>th</sub>) the combustion behavior of three bituminous coals was investigated in respect to ash and deposit formations as well as the chemical characterization of the deposits. The emphasis is laid on the investigation of the formation of initial and outer deposit layers. Therefore, two types of probes were used to investigate the growth and development of deposits. A temperature-controlled probe is used to investigate the initial layer of the deposits while an uncooled probe is used to investigate the outer layer. The results show that the initial layers of the investigated three coals are enriched in iron likely derived from pyrite in the coals, while the outer deposit layers have a composition similar to that of the bulk fly ash. In addition to the experimental work, equilibrium calculations were performed using FactSage simulation software based on the mineral phases in the coal (pyrite, illite, kaolinite and quartz) and particle analysis to identify the effect of reducing and oxidizing flue gas atmospheres on the ash melting behavior and to assess their importance on the build-up of the initial deposit layers. The results of this work indicate that the deposition of an ash particle is strongly influenced by the particle's history. Besides its composition, in particular, temperature, and the atmosphere that a particle passes through have a significant influence on the mineral transformation and the adhesion of the particle.



## Kurzfassung

Bei der Verfeuerung fester Brennstoffe in Kraftwerken kann es durch Ascheablagerungen auf Heizflächen (Membranwände, Überhitzer, Zwischenüberhitzer, etc.) zur Verminderung des Wärmetransports und zu Betriebsstörungen und Schädigungen an Anlagenteilen kommen. Verantwortlich für diese Ablagerungen sind die mineralischen Bestandteile der Kohle, die beim Verbrennungsprozess zu schmelzflüssigen Phasen umgewandelt werden können. In einem Heizkraftwerk (730 MW<sub>th</sub>) wird für drei Steinkohlen das Verbrennungsverhalten im Hinblick auf Asche- und Belagsbildung sowie Belagscharakterisierung untersucht. Ein Schwerpunkt ist die Untersuchung des Belagaufbaus auf gekühlten und ungekühlten Depositionssonden. Mit der gekühlten Sonde wird die Initialschicht, die sich unmittelbar auf den Kesselrohren bildet, untersucht, während mit der ungekühlten Sonde eine Untersuchung im Hinblick auf die Deckschicht durchgeführt wird. Die Initialschichten zeigen für alle drei untersuchten Steinkohlen eine Anreicherung an Eisen im Vergleich zur Deckschicht und des Flugstaubes. Ursächlich für diese eisenreiche Grundsicht ist nach bisherigen Erkenntnissen das Mineral Pyrit. Neben den experimentellen und analytischen Untersuchungen werden mit der Software FactSage Gleichgewichtsberechnungen unter Berücksichtigung der im Brennstoff enthaltenen Mineralien (Pyrit, Illit, Kaolinit und Quarz) und der Analyse von Aschepartikeln unter oxidierenden und reduzierenden Verbrennungsbedingungen durchgeführt. Der Einfluss der Feuerraumatmosphäre auf das Ascheschmelzverhalten und die daraus hervorgehenden Ablagerungen wird mit diesen Berechnungen beurteilt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Ablagerung eines Aschepartikels erheblich durch die Partikelhistorie beeinflusst wird. Abgesehen von der Partikelzusammensetzung haben insbesondere die Temperatur und die jeweilige Atmosphäre, die ein Partikel auf seiner Flugbahn bis zum Auftreffen auf die Heizfläche durchläuft, großen Einfluss auf die Mineralumwandlung und das Anhaften des Partikels.



# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Kohle in der Stromerzeugung

Die Internationale Energieagentur (International Energy Agency, IEA) prognostizierte 2014, dass der globale Energieverbrauch im Zeitraum bis 2035 um mehr als ein Drittel steigen wird [1, 2]. Weiter ist zu erwarten, dass 60 % der Zunahme auf China, Indien und den Nahen Osten entfallen werden. In den OECD-Ländern nimmt der Energieverbrauch kaum zu, allerdings ist dort ein deutlicher Trend weg von Erdöl und Kohle und in einigen Ländern auch von der Kernenergie hin zu Erdgas und erneuerbaren Energien zu beobachten. Trotz der verstärkten Nutzung CO<sub>2</sub>-armer Energiequellen bleiben fossile Brennstoffe im weltweiten Energiemix vorherrschend. Fast die Hälfte des Anstiegs der weltweiten Energienachfrage wurde in den letzten zehn Jahren durch Kohle gedeckt [2]. Bei Kohle verzeichnete man sogar ein stärkeres Wachstum als bei erneuerbaren Energieträgern. In dem Szenario der Internationalen Energieagentur wird die weltweite Kohlenachfrage bis 2035 um noch weitere 17 % ansteigen, wobei zwei Drittel dieses Anstiegs bis 2020 erfolgen wird [3]. Die Hälfte der neuen Kapazitäten bis zum Jahre 2035, die den wachsenden Strombedarf decken sollen, beruht auf erneuerbaren Energien. Kohle bleibt dennoch der weltweit führende Energieträger in der Stromerzeugung [2, 4]. In Deutschland ist Kohle die wichtigste Säule der Stromversorgung [4]. Gegenwärtig werden rund 46 % der Elektrizität aus Kohle erzeugt [5–7]. Rund 20 % der Elektrizität werden in Steinkohle- und 26 % in Braunkohlekraftwerken gewonnen [7]. Aufgrund der hohen Produktionskosten und des Entfalls der staatlichen Subventionen ist die deutsche Steinkohle gegenüber der Kohle aus ausländischen Lagerstätten nicht mehr konkurrenzfähig [8]. Daher wird der deutsche Steinkohleverbrauch hauptsächlich durch preisgünstige Importsteinkohle gedeckt. Gegenwärtig wird die größte Menge der Steinkohle aus Russland, Südafrika, Australien und Kolumbien importiert. Dabei haben die Importe aus Russland und Südamerika in den letzten zehn Jahren deutlich zugenommen [9]. Die Kohlen besitzen je nach Herkunft unterschiedliche Qualitäten bzgl. Heizwert, Aschegehalt und Zusammensetzung.

Außerdem ist aufgrund des steigenden Anteils regenerativer Stromeinspeisung die Vollastfahrweise der künftigen konventionellen Stein- und Braunkohlekraftwerke sehr eingeschränkt. Dies ist dadurch begründet, dass Strom aus Anlagen erneuerbarer Energien aus regulatorischen Gründen Vorrang eingeräumt wird. Der Netzbetreiber ist verpflichtet den

angebotenen erneuerbaren Strom abzunehmen und mit festgelegten Tarifen zu vergüten [10]. Diese Entwicklung erfordert einen flexibleren Einsatz des Kraftwerks und einen häufigeren Kesselbetrieb bei Teil- und Mindestlast.

## 1.2 Problemstellung und Zielsetzung

Bei der Kohleverbrennung entstehen Beläge an Kesselrohren, die den Wärmetransport an das Arbeitsmedium behindern und zudem zu nicht geplanten Stillstandszeiten durch Betriebsstörungen und Schädigungen an Anlagenteilen führen können [11]. Verantwortlich für diese Beläge sind die mineralischen Bestandteile der Kohle, die beim Verbrennungsprozess partiell zu schmelzflüssigen Phasen umgewandelt werden. Um der Ablagerungsbildung entgegenzuwirken und Maßnahmen zur Reduzierung der Verschlackungs- und Verschmutzungsproblematik treffen zu können, ist die Aufklärung der mineralogischen Zusammensetzung unterschiedlicher Importkohlen und die Untersuchung des Verhaltens bei unterschiedlichen Verbrennungsbedingungen entscheidend. Dies soll zu einem besseren Verständnis für Asche- und Belagsbildung führen und die gewonnenen Erkenntnisse sollen zudem helfen, die Kraftwerke in Zukunft mit hoher Effizienz zu betreiben. Vor diesem Hintergrund sollte das Verbrennungs-, Verschlackungs- und Verschmutzungsverhalten von drei fossilen Brennstoffen (drei Steinkohlen) im Heizkraftwerk der EnBW AG Altbach/Deizisau systematisch untersucht werden. Dabei sollte die in Abbildung 1 dargestellte Herangehensweise zur Anwendung kommen.

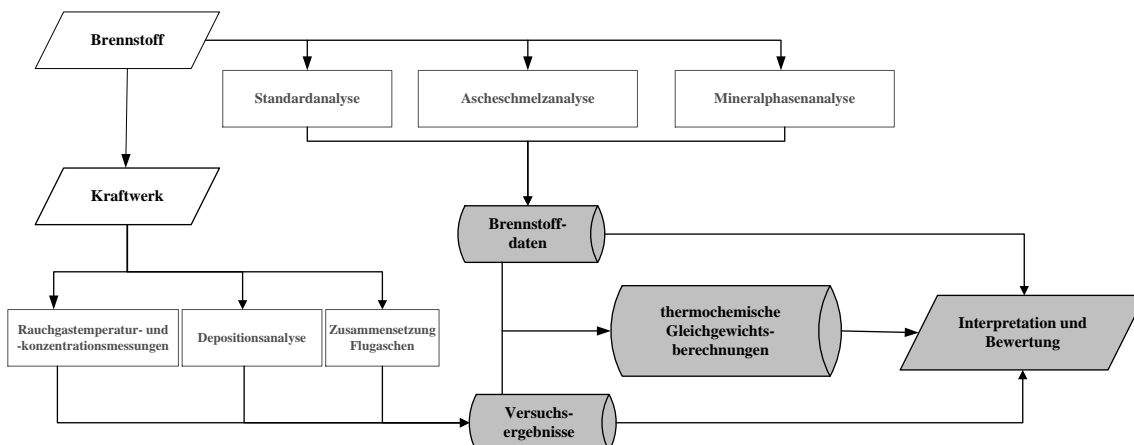


Abbildung 1: Herangehensweise zur Beschreibung und Erfassung von Verschmutzungs- und Verschlackungsphänomenen in Hochtemperaturkraftwerken.



Für die drei Steinkohlen sollten Untersuchungen im Hinblick auf Asche- und Belagsbildung sowie Belagscharakterisierung vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen durchgeführt werden. Zwei Arbeitsschwerpunkte sollten die nötigen Ergebnisse liefern. Innerhalb des ersten Schwerpunktes der Arbeit sollten ausgewählte Brennstoffe wie in Abbildung 1 angedeutet vor dem Verbrennungsprozess im Hinblick auf unterschiedliche Fragestellungen untersucht werden. Ziel dieser Analysen sollte es sein, detaillierte Brennstoffdaten wie z.B. Heizwert, Aschegehalt, Aschechemie, Mineralphasen in der Kohle etc. zu erhalten. Diese Analysen sollten helfen, das Verhalten der Kohle im Hinblick auf Verschlackungs- und Verschmutzungsprobleme bereits vor der Verbrennung beurteilen zu können.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte das Verbrennungsverhalten der Steinkohlen im Kraftwerk untersucht werden. Insbesondere sollte die Initialschicht, die für die Entstehung von Ablagerungen und für weiteres Anwachsen von Belägen an Heizflächen ursächlich ist, detailliert untersucht werden. Die umfangreichen experimentellen Ergebnisse und die erzielten Brennstoffdaten sollten auch in die thermochemischen Gleichgewichtsberechnungen einfließen. Dabei sollten Schmelzpunkte von Aschen ermittelt werden, die Randbedingungen für das Auftreten von Flüssigphasen in Aschen identifiziert werden und die Einflüsse der Flüssigphasen auf das Ansatzverhalten bestimmt werden. Auf der Basis der Brennstoffdaten, der experimentellen Ergebnisse und der thermochemischen Gleichgewichtsberechnungen sollten Rückschlüsse auf die Bildung der festgestellten Ablagerungen gezogen werden.



## **2 Stand des Wissens**

Verschlackungs- und Verschmutzungsprobleme in kohlestaubgefeuerten Kraftwerkskesseln sind neben den Betriebs- und Verbrennungsbedingungen und der Kesselgeometrie vor allem von der Zusammensetzung und der Menge anorganischer Mineralstoffsubstanzen in der Kohle abhängig, welche ursächlich für die Aschebildung im Kessel sind [12–15]. Alle in der Natur vorkommenden Elemente außer organisch und kovalent gebundenem C, H, S, N und O zählen zur Mineralstoffsubstanz der Kohlen [16–18]. Die chemische Zusammensetzung, die Mineralstoffsubstanz und die Morphologie der Kohlen sind vom Inkohlungsgrad, von der ursprünglichen Pflanzsubstanz und von dem nicht-biologischen Material aus der Umgebung der Lagerstätte abhängig. Da seit vielen Jahrzehnten ein umfangreiches Schrifttum und eine breite Wissensbasis zu den Grundlagen der Verbrennung fester, fossiler Brennstoffe existieren, wird in den folgenden Kapiteln nicht detailliert darauf eingegangen. In Kapitel 2.1 wird die Entstehung der Kohlen kurz erklärt und darauf folgend werden die Zusammensetzung und die Eigenschaften dieses Brennstoffes beschrieben. Im Fokus stehen hier die mineralischen Bestandteile der Kohlen, sowie bei einigen wichtigen Mineralien ihr thermisches Verhalten bei der Verbrennung. Darüber hinaus werden Umwandlungsmodelle der eisenhaltigen Minerale und deren Rolle bei der Bildung von Depositionen zusammengestellt. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird der Stand der Wissenschaft und Technik im Hinblick auf Belagsbildung und -charakteristik sowie Auswirkung auf den Kraftwerksbetrieb zusammengefasst. Dieses Kapitel endet mit der Anwendung der thermochemischen Gleichgewichtsberechnungen zur Untersuchung von Verschlackungs- und Verschmutzungsproblematik.

### **2.1 Entstehung von Braun- und Steinkohlen**

Der Beginn der Entstehung der Kohlen kann je nach Kohleart bis zu 500 Mio. Jahre zurück liegen. Das Ausgangsmaterial ist meist pflanzlicher und zum Teil mikrobieller (Fette und Proteine) Herkunft. Braun- und Steinkohlen sind aus abgestorbenen Land- und Sumpfpflanzen älterer Erdperioden durch einen Zersetzungsprozess entstanden. Die Umwandlung der abgestorbenen Pflanzen in Kohlen verschiedenen Reifegrades wird als Inkohlung bezeichnet. Die Inkohlung ist durch eine Kohlenstoffanreicherung gekennzeichnet und läuft unter mehr oder weniger vollkommenem Luftabschluss ab. Vertorfung und

Braunkohlebildung bis hin zur Weichbraunkohle sind die ersten Stufen des Inkohlungsprozesses. In größeren Tiefen, unter weiter erhöhten Gebirgsdrücken und bei steigenden Temperaturen geht die so entstandene Braunkohle über in Steinkohle bis zum letzten Schritt der Inkohlung - dem Anthrazit [19–21]. Mit der Inkohlung nimmt der Anteil des festen Kohlenstoffs zu und der Anteil der flüchtigen Bestandteile (Definition siehe Kapitel 2.2) ab. Kohle wird im Allgemeinen nach ihrem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen bezogen auf die wasser- und aschefreie Substanz, und nach der Koksbeschaffenheit unterschieden [22]. In englischsprachigen Ländern erfolgt die Unterscheidung der Kohlen auf Basis des Verhältnisses des festen Kohlenstoffs zu flüchtigen Bestandteilen, während in Deutschland die Kohlen allgemein nach ihrem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, bezogen auf die wasser- und aschefreie Substanz erfolgt. Handelsüblich werden in Deutschland Kohlen mit einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen kleiner als 40 %, waf als Steinkohlen und mit einem Anteil an Flüchtigen größer als 40 %, waf als Braunkohlen bezeichnet [19, 20].

## **2.2 Zusammensetzung und Eigenschaften der Braun- und Steinkohlen**

Braun- und Steinkohlen sind Brennstoffe mit sehr unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Kohlen bestehen aus vielen Einzelkomponenten, für die eine feststehende Terminologie verwendet wird. Wie in Abbildung 2 zu sehen ist, enthalten Kohlen organische brennbare Substanz, Mineralstoffe und Gesamtfeuchte. Die Bestimmung der verschiedenen Anteile in den Kohlen erfolgt mittels unterschiedlicher Analysemethoden, die in verschiedenen DIN Normen im Kapitel 1 aufgeführt sind. Die organische brennbare Substanz enthält Flüchtige und fixen Kohlenstoff ( $C_{\text{fix}}$ ). Den brennbaren Anteil des Kokes bezeichnet man als  $C_{\text{fix}}$  und den inerten Anteil als Asche. Der Gehalt an  $C_{\text{fix}}$  ist nicht identisch mit dem C-Gehalt des Brennstoffs. Der C-Gehalt in einer Kohle ist immer größer als der  $C_{\text{fix}}$ -Gehalt, da dieser auch den Kohlenstoffanteil der gesamten Flüchtige umfasst [23, 24]. Für die Bestimmung des  $C_{\text{fix}}$ -Gehalts sei auf Kapitel 3.1 verwiesen. Die Flüchtigen setzen sich aus der flüchtigen organischen Substanz (flüchtige org. Subst.) und den flüchtigen Mineralstoffen (fl.Mineralst) zusammen. Bei der Bestimmung des flüchtigen Gehalts wird nach DIN 51720 eine getrocknete, wasserfreie Probe unter Stickstoffatmosphäre im Ofen bei 900°C sieben Minuten erhitzt und dabei die flüchtigen Bestandteile in der Kohle ausgetrieben, bis als fester Bestandteil der Koks zurückbleibt [25]. Der Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in der untersuchten Probe. Bei der Bestimmung des flüchtigen Gehalts ist zu beachten, dass dieser durch Dissoziation von Karbonaten ( $\text{CO}_2$ -Abspaltung) verfälscht

werden kann und somit ein höherer Gehalt an flüchtigen Bestandteilen vorgetäuscht wird [20, 23, 26]. Die Mineralstoffe der Kohle bilden nach der vollständigen Verbrennung Asche und ein Teil verflüchtigt. Dieser Anteil ist in Abbildung 2 als flüchtige Mineralstoffe gekennzeichnet.

Gesamtfeuchte	grobe Feuchte		↑	↑	Feuchte		
	hygroskopische Feuchte						
Mineralstoff	Asche		↑	↑	Asche		
	fl. Mineralst.	Flüchtige					
organ. Brennstoff	flüchtige org. Subst.		C <sub>fix</sub>	waf	wf	lfr	roh
							N
							H
							C

Abbildung 2: Zusammensetzung von Kohlen [20, 22, 27].

Da der Mineralgehalt nur mit großem Aufwand bestimmt werden kann, wird stattdessen üblicherweise der Aschegehalt verwendet. Bei Braun- und Steinkohlen wird der Aschegehalt durch Verbrennung einer Kohleprobe im Laborofen mit Luft bei 815°C als Rückstand bestimmt (siehe DIN 51719 [28]). Er ist nicht identisch mit dem Mineralstoffgehalt, da die Asche nur der Verbrennungsrückstand der Mineralstoffe bei der Veraschungstemperatur ist. Das Gewicht der als Verbrennungsrückstand verbleibenden Asche ist geringer als das Gewicht des ursprünglichen Mineralstoffgehalts, da die Freisetzung flüchtiger Zersetzungsprodukte sich gewichtsvermindernd auf die Asche auswirkt. In der Verbrennungstechnik ist es jedoch üblich den Aschegehalt als Maß für die im Brennstoff enthaltenen Mineralstoffe anzugeben. Die Bestimmung des Mineralstoffgehalts ist aufwändiger als die des Aschegehalts und gehört daher nicht zu einer Standardkohleanalyse [20, 22–24, 26]. Bei der Angabe der Aschezusammensetzung einer Kohle werden nicht die Mineralanteile bestimmt, sondern wie es in Tabelle 1 zu sehen ist, werden Elementoxide angegeben. Nach DIN 51729-11 werden die einzelnen Elementanteile in der Asche bestimmt und in Elementoxide umgerechnet [29]. Hierbei wird zur Grunde gelegt, dass die Elemente bei der Verbrennung die höchste Oxidationsstufe annehmen. In Aschen sind zahlreiche Elemente enthalten, allerdings werden bei der Bestimmung der Ascheoxidanalyse nur die in der Tabelle 1 aufgeführten

Hauptbestandteile für die Beurteilung der Aschequalität einer Kohle verwendet. Braunkohlen weisen mehr Alkalien und Erdalkalien auf, während Steinkohlen generell hohe Anteile an Silizium- und Aluminiumoxid aufweisen.

Tabelle 1: Hauptbestandteile von Kohleaschen nach [22, 30].

Aschebestandteile	Chemische Formel	Steinkohle Ma.-%	Braunkohle Ma.-%
Siliziumdioxid	SiO <sub>2</sub>	30-50	1-50 (meist 10)
Aluminiumoxid	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15-30	1-35 (meist 8)
Eisenoxid	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-22	4-25
Calciumoxid	CaO	1,5-15	15-60
Magnesiumoxid	MgO	1-8	1,5-12
Schwefeltrioxid	SO <sub>3</sub>	1-5	4-40
Phosphoroxid	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2-1,5	0,1-1,8
Kalium- und Natriumoxid	K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	1-5	0,5-2,0

Die Gesamtfeuchte einer Rohkohleprobe setzt sich aus grober und hygroskopischer Feuchte zusammen und wird für Braun- und Steinkohlen nach DIN 51718 bestimmt [28] (vgl. Abbildung 2). Die grobe Feuchte des Brennstoffes haftet äußerlich an der Oberfläche und die hygroskopische Feuchte ist in den Kapillaren der Kohle gebunden. Die grobe Feuchtigkeit der nach DIN Norm präparierten Kohleprobe verdunstet bereits bei Zimmertemperatur und bei weiterer Erwärmung auf 106°C wird auch die restliche, hygroskopische Feuchte verdampft. Zurück bleibt die wasserfreie Kohle. Hydratwasser aus den mineralischen Begleitstoffen, die beispielsweise an Tonminerale chemisch gebunden sind, werden bei der Bestimmung des Wassergehaltes nicht berücksichtigt [20, 23, 24, 26]. Wasser-, Aschegehalt und die flüchtigen Bestandteile sowie der Gehalt an fixem Kohlenstoff wird mit der Kurzanalyse und der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wird mit der Elementaranalyse bestimmt. Die entsprechenden DIN-Normen hierfür sind in Kapitel 1 aufgeführt. Bei der Angabe von Untersuchungsergebnissen muss stets der Bezugszustand des Brennstoffes gekennzeichnet werden. Die unterschiedlichen Bezugszustände bei Kohlen sind in Abbildung 2 schematisch abgebildet. In DIN 51700 ist die Umrechnung der Kohlesubstanz auf die verschiedenen Bezugszustände des Brennstoffes definiert [31].

### 2.3 Mineralische Bestandteile in den Kohlen

Die chemische Zusammensetzung und die Mineralstoffsubstanz der Kohlen sind von der ursprünglichen Pflanzensubstanz, von dem nicht-biologischen Material aus der Umgebung der Lagerstätte und der Gewinnungsmethode abhängig [8, 32]. Ein geringer Teil der Mineralstoffsubstanz beruht auf pflanzlichem Ursprung. Den weitaus größeren Teil machen Verwitterungsprodukte von Gesteinen aus, die durch chemische (z.B. als Ionen in Wasser gelöst) und mechanische Prozesse in die Lagerstätte eingetragen wurden [8, 33, 34]. Je nach Kohleart reicht der mineralische Anteil von unter 3 Ma.-% bis über 40 Ma.-% [13, 21]. In der Kohle treten am häufigsten die Mineralgruppen Tonminerale, Oxide, Carbonate, Sulfide, Sulfate und Feldspate auf. Die mineralischen Phasen kommen entweder als fein verteiltes, inhärent mit der organischen Substanz verwachsenes Material oder aber als größere Einheiten in Form von kompakten Fremdbestandteilen im Kohlekorn oder zwischen den Kohlekörnern vor. Die unterschiedlichen Mineralphasenvorkommnisse sind in Abbildung 3 schematisch dargestellt und wie folgt zu verstehen [8, 35]:

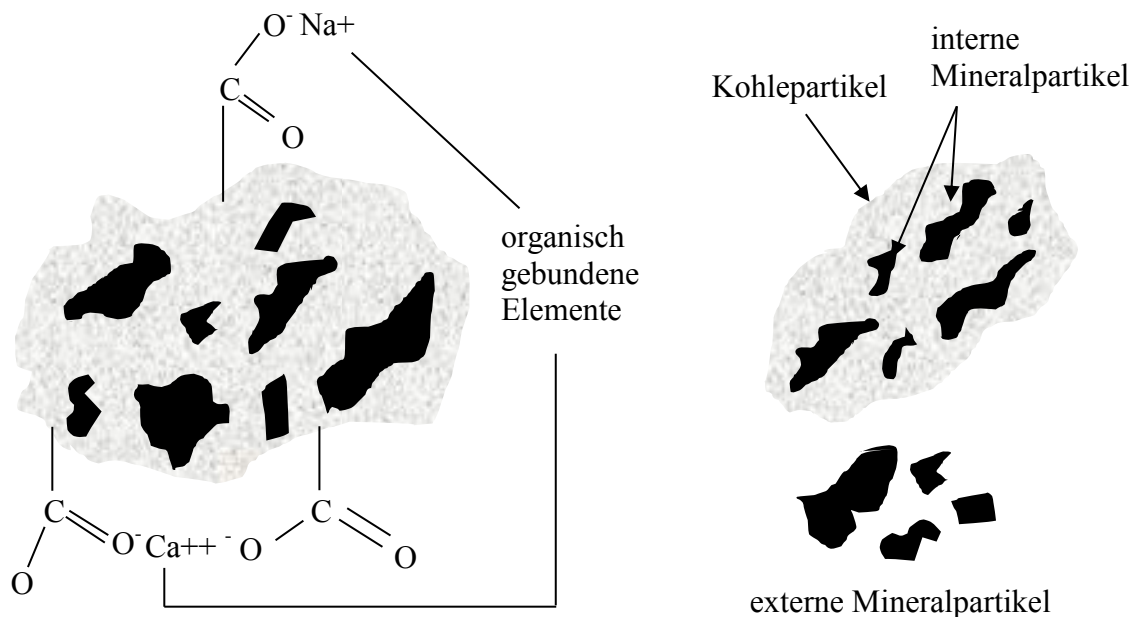


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Mineralvorkommnisse in Kohlen [15].

Mineralische Phasen, die auf atomarer Ebene in der Kohlematrix fein verteilt vorliegen (engl. inherent mineral matter). Darunter werden alle anorganischen Bestandteile verstanden, die die lebende Pflanze mit der Nährlösung aus dem Boden aufnimmt und in den verschiedenartigsten Formen in ihrem Gewebe speichert. Diese Mineralien sind ionisch an das organische Material gebunden [19, 35].

Mineralische Phasen, die als interne Mineralien (engl. included mineral matter) im Kohlekorn vorliegen. Eingeschlossene Mineralien können als einzelne Partikel oder als Partikelgruppen im Kohlekorn auftreten. In den gering inkohlten Kohlen kann der Anteil der internen Mineralien weniger als 2 Ma.-% und in den Steinkohlen bis zu 80 Ma.-% betragen [19, 35, 36].

Mineralphasen, die als externe Mineralien (engl. excluded mineral matter) in der Kohle vorliegen. Sie sind nicht innig mit der Kohle verwachsen und liegen zwischen den Kohlekörnern. Der Anteil der externen Mineralien kann je nach Kohle 2 bis 70 Ma.-% betragen [8, 19, 35].

Eine Übersicht der in den Kohlen vorkommenden Mineralstoffsubstanzen und ihrer Bindungsformen kann der Tabelle 2 entnommen werden. Die dort aufgeführten Mineralien mit Ihren chemischen Formeln sind den verschiedenen Mineralgruppen zugeordnet. In der rechten Spalte werden noch zudem die Anwesenheitswahrscheinlichkeiten der Mineralien generell in Kohlen, d.h. in Braun- und Steinkohlen aufgeführt. Drei Sterne deuten auf eine hohe, zwei Sterne auf eine moderate und ein Stern auf eine geringe Anwesenheitswahrscheinlichkeit eines Minerals in Kohlen hin.

Tabelle 2: Typische Mineralien in Kohlen, angeordnet nach Gruppen und Häufigkeit; Zusammenstellung aus [8, 17–19, 36, 37].

Mineralgruppe	Mineralbezeichnung	Chemische Formel	Wahrscheinlichkeit
Tonmineralien	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	***
	Illit	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	***
	Muskovit	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	**
	Chlorit	$(\text{MgFeAl})_5(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	**
	Montmorillonit	$(\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	**
Quarz	Quarz	$\text{SiO}_2$	***
Carbonate	Calcit	$\text{CaCO}_3$	**
	Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	**
	Siderit	$\text{FeCO}_3$	**
	Magnesium Carbonat	$\text{MgCO}_3$	*
	Ankerit	$\text{Ca}(\text{FeMg})\text{CO}_3$	**
Sulfide	Pyrit	$\text{FeS}_2$ (kubisch)	**
	Markasit	$\text{FeS}_2$ (orthorhombisch)	*



Mineralgruppe	Mineralbezeichnung	Chemische Formel	Wahrscheinlichkeit
Sulfate	Anhydrit	$\text{CaSO}_4$	*
	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	*
Feldspate	Alkalifeldspate	$(\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	*
	Plagioklase	$(\text{NaCa})\text{Al}(\text{AlSi})\text{Si}_2\text{O}_8$	*
Oxide	Hämatit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	**
	Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	*
	Wüstit	$\text{FeO}$	*
	Anastas	$\text{TiO}_2$	*
	Magnesiumoxid	$\text{MgO}$	*
	Kalziumoxid	$\text{CaO}$	*
Halogenide	Halit	$\text{NaCl}$	*

## 2.4 Verhalten mineralischer Bestandteile beim Erhitzen

Nachfolgend werden die entscheidenden Schritte bei der Aufheizung der Hauptmineralbestandteile der Kohle beschrieben. Abbildung 4 gibt eine Übersicht über die wesentlichen chemisch-physikalischen Prozesse der Minerale in der Kohle bei der Verbrennung.

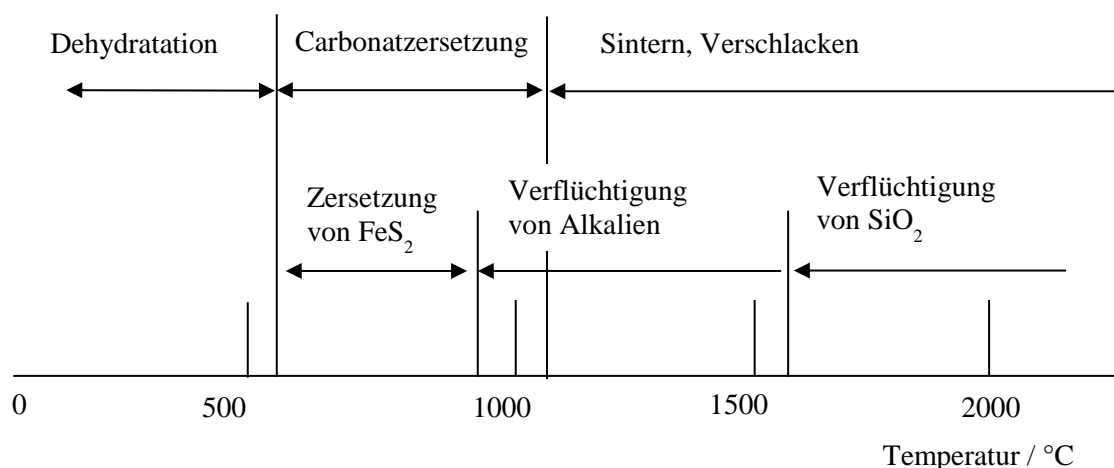


Abbildung 4: Chemisch-physikalische Prozesse der Minerale bei der Verbrennung der Kohle nach [38].

Die angegebenen Temperaturen sind grobe Richtwerte, die je nach Feuerungsbedingungen stark schwanken können [38, 39]. Durch die Aufmahlung der Kohle vor dem Verbrennungsprozess liegen folgende drei unterschiedlichen Partikel vor, die in [19] ausführlich beschrieben werden.

- reine Kohlepartikel
- Kohlepartikel mit internen Mineralien
- reine Mineralpartikel

Nachfolgend wird für die wichtigsten Mineralien ihr Einfluss auf die Asche- und Ansatzbildung in Großkraftwerksbrennkammern erläutert, soweit dieser bekannt ist. Dabei wird davon ausgegangen, dass ein Kohlepartikel einer maximalen Temperatur von etwa 1600°C ausgesetzt wird, wobei die Temperaturen abhängig von der Kesselbauart schwanken können. Im Allgemeinen handelt es sich dabei um eine oxidierende Atmosphäre, wobei partiell lokale reduzierende Verbrennungsbedingungen, hervorgerufen z.B. durch eine Feuerraumlufstufung, mitberücksichtigt werden müssen. Wie bereits in Tabelle 2 aufgeführt gibt es zahlreiche Mineralien in Stein- und Braunkohlen. Das thermische Verhalten der Mineralien ist in [12, 19] ausführlich erläutert. Nachfolgend wird das thermische Verhalten der Mineralien, die für diese Arbeit relevant sind, zusammenfassend dargestellt.

#### **2.4.1 Thermisches Verhalten von Tonmineralen**

##### *Thermisches Verhalten von Illit ( $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ )*

Illitische Tonminerale enthalten an die Kristallstruktur gebundenes Wasser oder Hydroxylgruppen. Bei langsamer Aufheizung geben diese Minerale zwischen 100 - 200°C adsorbiertes Wasser ab. Bei Temperaturen zwischen 450 - 700°C erfolgt die Abgabe von OH-Gruppen aus dem Kristallgitter. Durch den Zusammenbruch der Strukturen der Dehydroxilation entstehen bei 850 - 1200°C Spinelle, die mit steigender Temperatur wachsen und ab ca. 1300°C eine amorphe Struktur aus Alkalien, Siliziumdioxid und  $Al_2O_3$  bilden. Zwischen 1100 - 1400°C bildet sich Mullit ( $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ). Durch die Aufnahme zusätzlicher Kationen wie z.B.  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Na^+$  kann eine Glasbildung bereits bei niedrigen Temperaturen (930 - 1100°C) einsetzen, da diese als schmelzpunktniedrigende Flußmittel wirken. Bereits 1 Ma.-% Alkalien (Anteil bezogen auf die Summe Alkalimenge und Mullitmenge) würde genügen um den Zerfall von Mullit in eine flüssige Phase und in Korund ( $Al_2O_3$ ) herbeizuführen [19, 40, 41].

*Thermisches Verhalten von Kaolinit ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ )*

Kaolinit durchläuft mehrere Umwandlungsprozesse während seiner Zersetzung. Nach Abgabe des adsorbierten Wassers bei 100 - 200°C gibt Kaolinit seine OH-Gruppen zwischen 400-600°C ab. Die Umwandlung zu Metakaolin findet bei etwa 500°C statt und ab 900°C geht Metakaolin in amorphes Quarz ( $SiO_2$ ) und Mullit über. Ab 1200°C scheint Mullit zu überwiegen, während ab 1300°C Cristobalit ( $SiO_2$ ) vorherrscht. Geringe Beimengen von Magnesium, Eisen und Mangan beschleunigen die Mullitbildung aus Kaolinit, während Natrium, Kalium und Titan die Mullitbildung verzögern. Außerdem wird die Cristobalithildung durch Alkalien verringert. Kaolinit schmilzt im Vergleich zu den anderen Tonmineralien (Illit oder Muskovit) wegen der Abwesenheit von Kationen wie  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^+$  langsamer [12, 19, 42, 43].

**2.4.2 Thermisches Verhalten von Quarz**

Wird Quarz allmählich erhitzt, so ändert er mehrere Male seine Kristallstruktur. Die Hochtemperatur-Modifikation des Quarzes ist aus Abbildung 5 zu entnehmen. Die Änderung der Quarzmodifikation hängt von der Einbindungsform des Quarzes in der Kohle, von der vorherrschenden Temperatur, von der Verweilzeit und von der Atmosphäre ab.

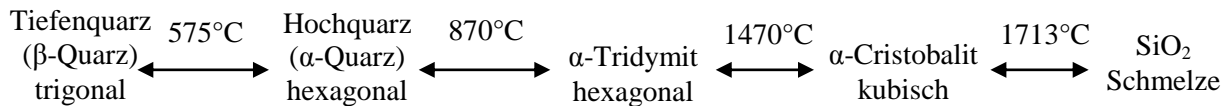


Abbildung 5: Modifikationen des Quarzes [19].

Die Umwandlung von Tiefenquarz und Hochquarz tritt stets ein, während die weitere Umwandlung in α-Tridymit und in α-Cristobalit eine längere Temperaturzeit bei entsprechenden Temperaturen voraussetzt. Bei sehr kurzen Temperaturzeiten, wie sie den Verweilzeiten der Kohlepartikel in Großkesseln entsprechen, geht in den meisten Fällen α-Quarz direkt in Kieselglasschmelze über. Bei der Entglasung des Kieselglases entsteht bei der Abkühlung oberhalb von 1200°C Cristobalit. Tridymit hingegen entsteht bei 850°C, wenn kristallisationsfördernde Stoffe wie z.B. Alkalien anwesend sind. Bei der Kohleverbrennung sind bezüglich des Verhaltens von  $SiO_2$  in der Verbrennung folgende Reaktionen bekannt:

- Inertes Verhalten von Quarz
- Reaktionen von Quarz mit verschiedenen Komponenten in der Asche

Bei inertem Verhalten von Quarz wird davon ausgegangen, dass Quarzpartikel den Kessel passieren und an keiner Phasenumwandlung und Schmelzreaktion teilnehmen. Diese Partikel liegen hauptsächlich als gröberer Quarzsand vor und unter bestimmten Kessel- und Kohlebedingungen wirken sie sich positiv aus auf die Abreinigung von existierenden Ansätzen aufgrund ihrer erosiven Eigenschaften. Negativ wirken sie sich aus, wenn sie als kompakte Partikel an klebrig-viskosen Ansätzen festhaften und dadurch das Volumen der Ansätze vergrößern. Eine größere Bedeutung hinsichtlich der Verschlackung besitzt feinkörniger Quarz, wenn dieser mit verschiedenen Komponenten in der Asche reagiert. In Verbindung mit Tonmineralien bildet dieser eutektische Mischungen und somit kann es bei niedriger Temperatur (etwa 1000°C) zur Bildung von silikatischen Schmelzen kommen. Wesentliche Reaktionspartner sind dabei CaO, FeO, MgO und Na<sub>2</sub>O [19, 39, 44–46].

### 2.4.3 Thermisches Verhalten eisenhaltiger Minerale

Eisen kommt in Braunkohlen organisch gebunden vor, während Eisen in Steinkohlen überwiegend in Form von Pyrit (FeS<sub>2</sub>) oder vereinzelt als Siderit (FeCO<sub>3</sub>) vorliegt. Selten kommt das Eisen auch als Chlorit, Goethit und Hämatit in Kohlen vor [47]. Eisenverbindungen haben die besondere Eigenschaft, unabhängig von der Bindungsart im Temperaturbereich der Brennkammer Wärmestrahlung besonders stark zu reflektieren [48]. Daher kann es bereits bei dünnen eisenhaltigen Belägen im Brennkammerbereich zu starken Behinderungen der Wärmeauskopplung kommen, was sich in entsprechend steilen Abfällen der Heizflächeneffektivität äußert [48]. Eine noch wichtigere Bedeutung wird dem Eisen für die Ansatzbildung an Kesselrohren zugeschrieben, da diese in Kombination mit anderen Verbindungen schmelzpunkterniedrigend wirken. Beispielsweise fördert Sauerstoffmangel (reduzierende Atmosphäre) die Bildung von zweiwertigen Eisenverbindungen (Fe<sup>+2</sup>), welche bei Anwesenheit von SiO<sub>2</sub> bereits bei moderaten Temperaturen zur spontanen Bildung von eisenhaltigen Silikat-Schmelzen führen [39, 48]. Da das Eisen bei der Bildung von Initialschicht bei Steinkohlen eine große Rolle spielt, werden nachfolgend das Verhalten und die Umwandlung der eisenhaltigen Minerale bei der Verbrennung zusammengefasst.

#### *Markasit (FeS<sub>2</sub>):*

Markasit ist weniger stabil als der chemisch gleiche Pyrit und geht bei 400°C durch strukturelle Umwandlung in Pyrit über.

*Pyrit (FeS<sub>2</sub>):*

Die Umwandlung von Pyrit und der Einfluss der Rauchgasatmosphäre (reduzierend oder oxidierend) wurden bereits in vielen Studien [49–59] untersucht. Pyrit ist thermisch instabil und bei Kontakt mit geschmolzenem Aluminiumsilikat bildet es eisenhaltiges Aluminiumsilikat. Pyrit in Kohlen erhöht die Bildung von Depositionen im Kessel aufgrund des instabilen Charakters des Minerals. Pyrit wandelt sich bei der Verbrennung in Abhängigkeit der Rauchgasatmosphäre in Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oder höher schmelzende Mischoxide um. Pyritumwandlung ist eine exotherme Reaktion und im Falle der stark exothermen Verbrennung von Pyrit (FeS<sub>2</sub>), kann es in Abhängigkeit von der durch die Oxidation von Schwefel und Eisen lokal freigesetzten Reaktionswärme zu einer zusätzlichen Ansatzverfestigung kommen [48]. Die Zersetzung des Schwefels kann über zwei unterschiedliche Mechanismen ablaufen. Der für die Oxidation notwendige Sauerstoff kann aus dem Luftsauerstoff oder aus dem im Wasserdampf enthaltenen Sauerstoff zur Verfügung gestellt werden. Für den Fall, dass Luftsauerstoff zur Verfügung steht, laufen die in Tabelle 3 aufgeführten Reaktionen ab. Die Standard-Reaktionsenthalpie für die einzelnen Reaktionen wurde im FactSage 6.3 im Reaction-Modus unter Standard-Bedingungen (ϑ = 25°C, Norm-Atmosphärendruck von 101,325 kPa) berechnet. Bei Anwesenheit von Wasserdampf laufen nach Zelkowski die in Tabelle 4 dargestellten Reaktionen ab [43]:

Tabelle 3: Oxidation des Pyrits über Luftsauerstoff nach [39] und [60].

Teilschritte	Reaktionsgleichungen	$\Delta H_R^0$ in kJ/mol
Zersetzung des Pyrits	$\text{FeS}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{FeS}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g})$	130,79
	$\text{S}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{SO}_2$	-722,28
Oxidation des Pyrrhotin	$\text{FeS}(\text{s}) + 1,5\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{FeO}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$	-426,93
Kristallisation der Wüstitschmelze zu Magnetit	$\text{FeO}(\text{l}) + 0,167\text{O}_2 \leftrightarrow 0,333\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	-137,82
Oxidation von Magnetit zu Hämatit	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 0,25\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 1,5 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-121,28

Tabelle 4: Oxidation des Pyrits bei Anwesenheit von Wasserdampf [43].

Teilschritte	Reaktionsgleichungen	$\Delta H_R^0$ in kJ/mol
Zersetzung des Pyrits	$\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{FeS}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g})$	-230,35
Oxidation des Pyrrhotin	$\text{FeS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{FeO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	60,06
Oxidation von Wüstit zu Hämatit	$2\text{FeO}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-294,12

Zum besseren Verständnis wurden die Reaktionen aus Tabelle 3 in Abbildung 6 noch schematisch dargestellt [39, 49, 50, 61]. Wie in Abbildung 6 zu sehen ist, zersetzt sich der Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) zu Pyrrhotin ( $\text{FeS}$ ) bereits bei Temperaturen zwischen 527 - 627°C. Weiter kann das Pyrrhotin fragmentieren und zum Wüstit ( $\text{FeO}$ ) oxidiert werden. Nach McLennan et al. bildet sich eine  $\text{FeO}/\text{FeS}$ -Flüssigphase bei etwa 1080°C. Die Bildung dieser Phase ist vom  $\text{FeO}/\text{FeS}$ -Verhältnis abhängig.

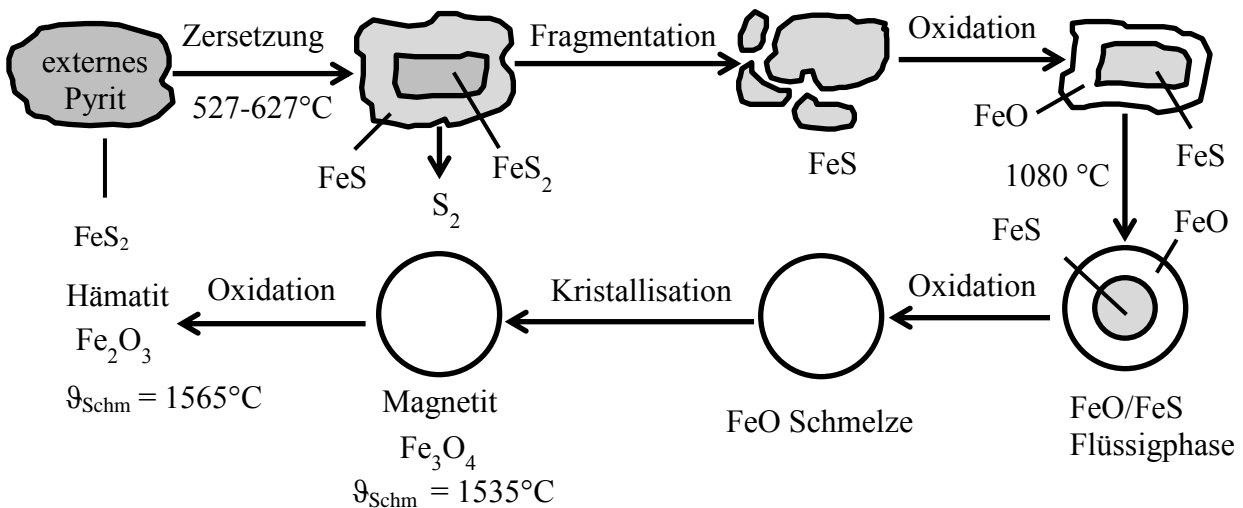


Abbildung 6: Umwandlung des externen Pyrits nach McLennan et al. [50].

Wie im Phasendiagramm des Zweistoffsystems für  $\text{FeO} - \text{FeS}$  in Abbildung A 1 zu sehen ist, kann sich nach Reid [38] diese Flüssigphase bereits bei 940°C bilden. Diese Umwandlung ist von der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration abhängig. Unter oxidierenden Bedingungen geht die Schmelzphase zu Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) über. Unter reduzierender Atmosphäre bleibt es als  $\text{FeO}/\text{FeS}$ -Schmelzphase erhalten [49, 50, 59]. Wie in Abbildung 7 zu sehen gilt dieser Umwandlungspfad auch für den internen Pyrit, wenn er keinen Kontakt zu Aluminiumsilikaten hat. Allerdings verzögert sich die Oxidation des Pyrits, bis das Kohlepartikel komplett umgesetzt (abgebrannt) ist. Solange das Kohlepartikel

abbrennt, herrscht um das Mineral lokal eine reduzierende Atmosphäre. Wenn aber der interne Pyrit mit Silikaten in Berührung kommt, bildet das Aschepartikel die zwei Phasen FeS und Fe<sup>2+</sup>-Glas. Wenn Sauerstoff zur Verfügung steht, oxidiert die FeS-Phase weiter und der Fe<sup>2+</sup>-Glasanteil im Aschepartikel nimmt zu.

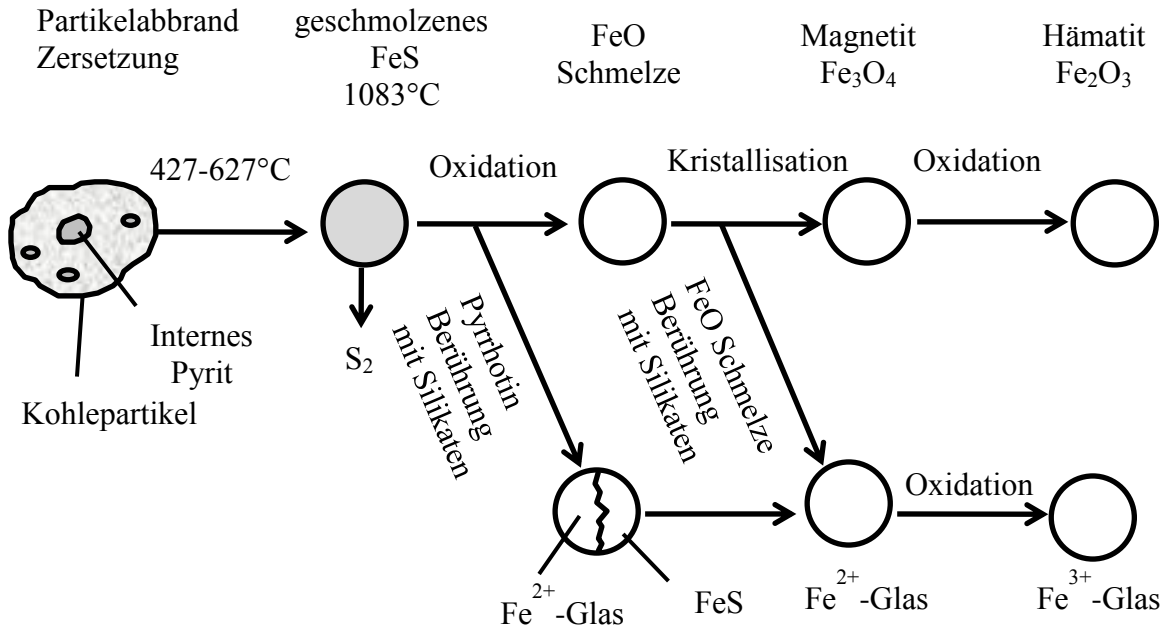


Abbildung 7: Umwandlung des internen Pyrits nach McLennan et al. [50].

### Siderit (FeCO<sub>3</sub>)

Diese Phase ist thermisch instabil und bildet Eisenoxid. In Kontakt mit geschmolzenem Aluminiumsilikat bildet es wie beim Pyrit eisenhaltiges Aluminiumsilikat. Die Zersetzung des Siderits ist endotherm und es reagiert daher langsamer als der Pyrit. Allerdings kann es in der gegebenen Verweilzeit in einem Kessel vollständig reagieren und dies ist besonders von Bedeutung, da Siderit dann eine wichtige Rolle in Bezug auf die Depositionsbildung spielt [47]. Nach Kirsch laufen die in Tabelle 5 aufgeführten Reaktionen ab.

Tabelle 5: Umwandlung von Siderit bei der Verbrennung.

Teilschritte	Reaktionsgleichungen	$\Delta H_R^0$ in kJ/mol
Zersetzung des Siderits	$\text{FeCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	101,83
Oxidation von Wüstit zu Hämatit	$2\text{FeO}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-294,12

Ab 500°C spaltet Siderit CO<sub>2</sub> ab und danach liegt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vor [62]. Die Umwandlung von Siderit und der Einfluss der reduzierenden und oxidierenden Atmosphäre ist in vorangegangenen Studien diskutiert worden [49, 50, 59]. Externer Siderit zersetzt sich zu Wüstit, welcher seinen Schmelzpunkt bei 1370°C hat. Dieser wandelt sich unter oxidierender Atmosphäre in Magnetit und Hämatit weiter um. Unter reduzierender Atmosphäre bleibt er als geschmolzenes Wüstit (FeO) erhalten (siehe Abbildung 8).

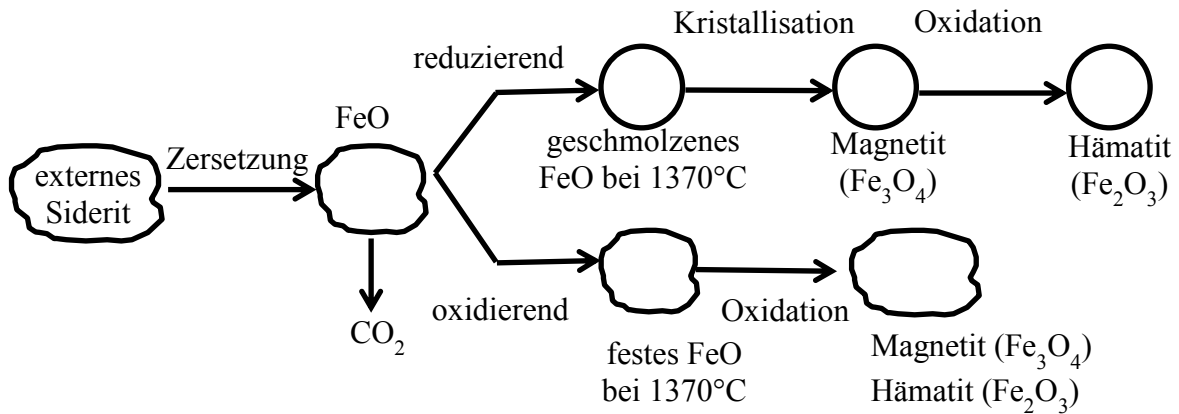


Abbildung 8: Umwandlung des externen Siderits nach McLennan et al. [50].

Der interne Siderit verhält sich wie der externe Siderit, wenn er keinen Kontakt zu Aluminosilikaten hat. Jedoch verzögert sich die Oxidation, bis das Kohlepartikel komplett umgesetzt (abgebrannt) ist (siehe Abbildung 9). Interner Siderit, der mit Aluminosilikaten in Berührung kommt, bildet direkt eisen-aluminosilikatische Glasaschen. Unter reduzierender Atmosphäre entsteht ein zweiwertiges Eisen (Fe<sup>2+</sup>)-Glas; unter oxidierender Atmosphäre ein dreiwertiges Eisen (Fe<sup>3+</sup>)-Glas. Das zweiwertige Eisen (Fe<sup>2+</sup>)-Glas bleibt unter reduzierender Atmosphäre ständig erhalten.

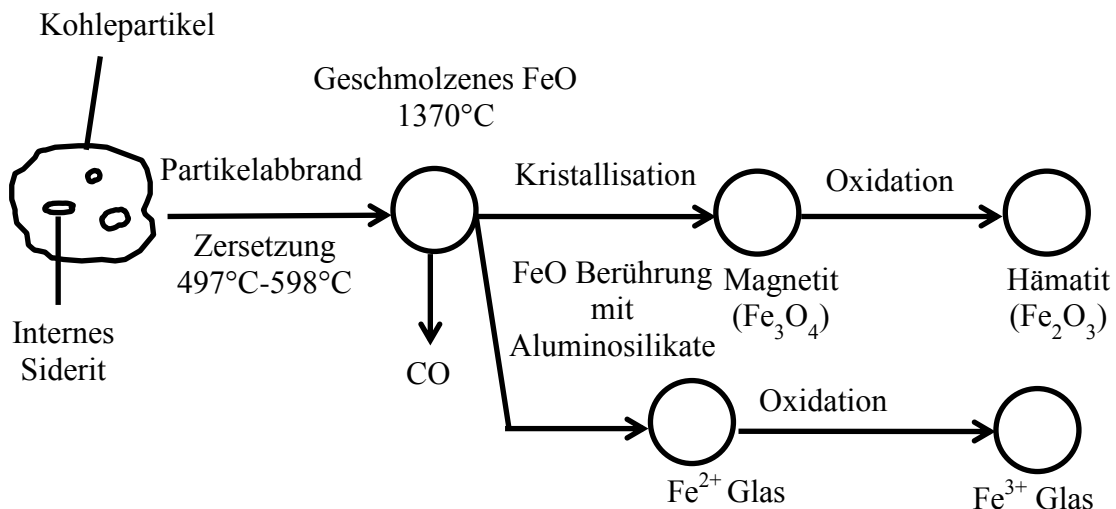


Abbildung 9: Umwandlung des internen Siderits nach McLennan et al. [50].



*Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):*

Hämatit schmilzt im Kessel nicht, da die Schmelztemperatur bei 1565°C liegt [47]. Unter reduzierender Atmosphäre wandelt sich das dreiwertige Eisen (Hämatit) zu zweiwertigem Eisen (Wüstit) um. Dadurch wird der Schmelzpunkt stark gesenkt. Der Wüstit wird dann weiter zu reinem Eisen und CO reduziert. In Tabelle 6 sind die entsprechenden Reaktionen aufgeführt [39, 41, 63].

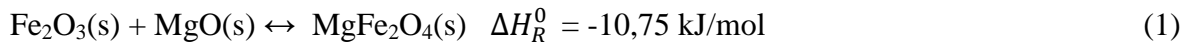
Tabelle 6: Verhalten von Hämatit unter reduzierender Atmosphäre.

Teilschritte	Reaktionsgleichungen	$\Delta H_R^0$ in kJ/mol
Reduktion von Hämatit in Wüstit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	11,13
Reduktion von Wüstit in Fe	$\text{FeO}(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	155,31

Das Schmelzverhalten hängt maßgeblich von der Wertigkeit des Eisens und dem Verhältnis von zweiwertigem zu dreiwertigem Eisen ab. Das Eisen kann als Netzwerkbildner oder als Netzwerkandler wirken. Glasbildende Oxide, die den Aufbau eines ungeordneten dreidimensionalen Netzwerks zeigen, nennt man Netzwerkbildner. Bei den technischen Gläsern übernimmt der Hauptbestandteil SiO<sub>2</sub> die Funktion des Netzwerkbildners. Netzwerkandler hingegen reagieren während des Schmelzprozesses mit dem Netzwerk und bauen es ab. Dadurch wird die Erweichungstemperatur des Glases gesenkt [64]. Das zweiwertige Eisen fungiert generell als Netzwerkandler und übt einen vergleichbaren Einfluss aus wie die Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O und CaO). Die Funktion des dreiwertigen Eisens als Netzwerkbildner oder als Netzwerkandler hängt neben dem Angebot an Kationen zum Ladungsausgleich von dem Verhältnis von Fe<sup>3+</sup> / (Fe<sup>3+</sup> + Fe<sup>2+</sup>) ab. Bei einem Verhältnis größer 0,5 wird sich das dreiwertige Eisen hauptsächlich als Netzwerkbildner und bei einem Verhältnis < 0,3 als Netzwerkandler betätigen. Bei Verhältnissen zwischen 0,3 - 0,5 sind keine bevorzugten Strukturkoordinationen bekannt [39, 41, 63].

*Magnesioferrit (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)*

Durch Feststoffreaktionen von Periklas (MgO) und Hämatit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entsteht Magnesioferrit (MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Die folgende Reaktion läuft dabei ab:



Unter reduzierender Atmosphäre wird Hämatit zu Magnetit und Wüstit reduziert. In Anwesenheit von Periklas bei Temperaturen von 800°C können sich Magnesioferrite bilden. Magnesioferrite bilden Mischkristalle, deren Schmelztemperaturen oberhalb des Hämatits und Magnetits liegen [17, 39, 65].

### Fayalit ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )

Fayalit gehört zu den Olivinen und bildet sich leicht durch Reaktionen im festen Zustand laut der Formel:



Die Schmelztemperatur des Fayalits liegt bei etwa 1205°C. Der Schmelzpunkt kann jedoch bei einer Mischung von FeO mit 23 % Kieselsäure<sup>1</sup> auf die eutektische Temperatur von 1175°C gesenkt werden, wie es in Abbildung 10 zu sehen ist [39, 41].

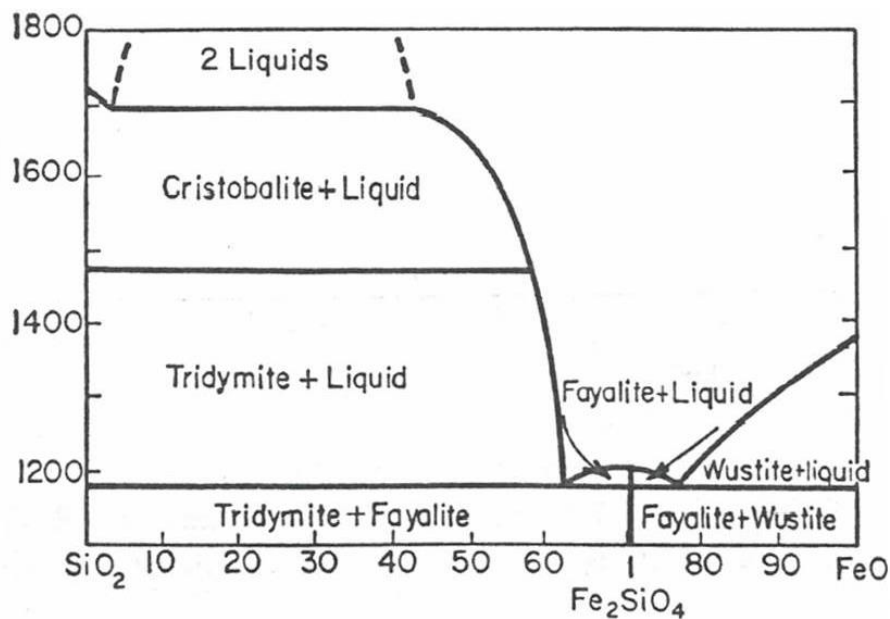


Abbildung 10: Stabilitätsbereich des Fayalits nach [67]. In der Abszisse sind die Massenanteile in Ma.-% für FeO und in der Ordinate die Temperatur in °C aufgetragen.

<sup>1</sup> Als Kieselsäure werden die Sauerstoffsäuren des Siliziums ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) bezeichnet Jander und Spandau 1972. In der Summenformel steht n für den Variablen Wassergehalt.

*Calciumferrit (CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)*

Calciumferrit (CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) tritt überwiegend in Braunkohleschlacken auf und es liegt hauptsächlich als Dicalciumferrit Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vor. Abbildung 11 zeigt das Phasendiagramm für CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Senkung des Schmelzpunktes durch die Bildung von Ca-Ferriten ist deutlich zu sehen. Die Ca-Fe-Schlacken sind weitaus dünnflüssiger als die Ca-Si-Schlacken [41].

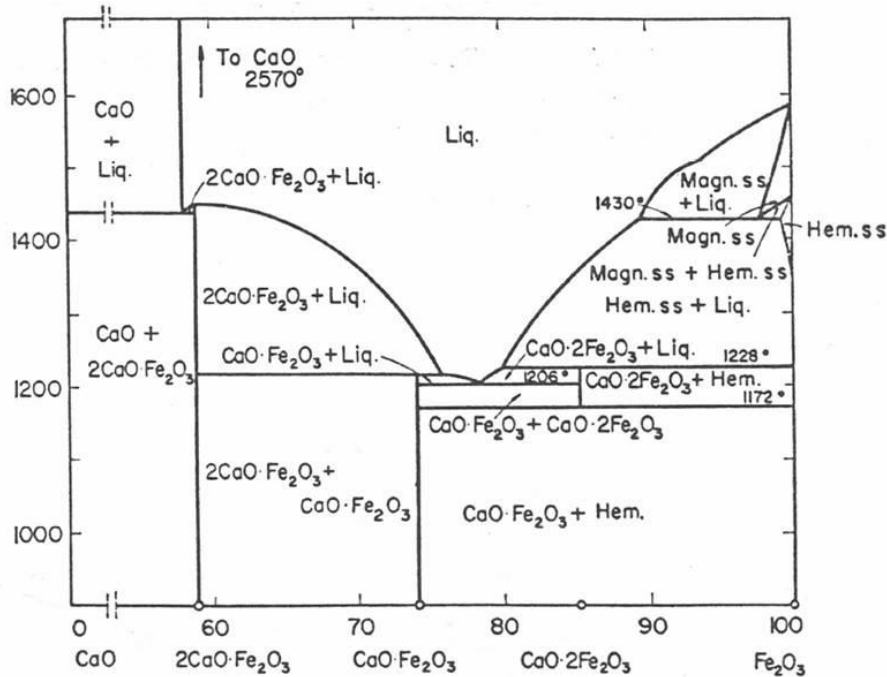


Abbildung 11: Phasendiagramm CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach [68]. In der Abszisse sind die Massenanteile in Ma.-% für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und in der Ordinate die Temperatur in °C aufgetragen.

*Chlorit ((MgFeAl)<sub>6</sub>(SiAl)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>)*

Unter den gegebenen Verbrennungstemperaturen im Kessel geht man davon aus, dass Chlorit schmilzt, sich aber nicht thermisch zersetzen wird. Das Eisenaluminosilikat reagiert nicht mit dem Eisenmetall, ist aber teilweise reaktiv mit anderen Aluminosilikaten. Chlorit hat eine geringe Bedeutung in Bezug auf die Depositionsbildung [47].

*Goethit (FeO(OH))*

Goethit ist auch als Nadeleisenerz oder Brauner Glaskopf bekannt und ist ein weit verbreitetes Mineral aus der Mineralklasse der Oxide und Hydroxide. Obwohl das Kristallwasser bei den gegebenen Verbrennungstemperaturen reagiert, schmilzt das Goethit bei den gegebenen Feuerraumtemperaturen im Kessel nicht und hat daher in Bezug auf die Depositionsbildung keine Bedeutung [47].

## **2.5 Belagsbildung und -charakteristik sowie Auswirkung**

Die Verbrennung von Kohle in konventionellen Kraftwerken ist seit jeher verknüpft mit Ansatzbildungsproblemen auf den Dampferzeugerheizflächen durch die nicht brennbaren anorganischen Bestandteile der Kohle. Gumz, Kirsch und Mackwosky erkannten bereits 1958, dass die Auslegung einer Feuerung sich im Wesentlichen nach dem Verhalten der Kohle richten sollte [69]. Jedoch ist es aufgrund der stark variierenden Kohlezusammensetzungen schwierig und aufwändig, allgemeingültige Aussagen über die physikalisch-chemischen Vorgänge der Mineralumwandlung im Feuerraum zu machen. Auch ist der gesamte Prozess von der Feuerungsart, der Heizflächenanordnung und dem Verbrennungsablauf abhängig [70]. Daher ist es nicht einfach, bei der Vielzahl von Erscheinungsformen der Ansatzbildung, die Mechanismen und die chemischen Vorgänge der Ansatzbildung geschlossen zu beschreiben.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Vorgänge bei der Bildung von Ablagerungen aufgeführt. Darauf aufbauend werden die Initial- und Deckschichten bei der Ansatzbildung erklärt. Im Anschluss daran wird zusammenfassend dargestellt, an welchen Stellen Verschlackung und Verschmutzung in kohlegefeuerten Kesseln auftritt. Das Kapitel endet mit der Zusammenstellung der wichtigsten Einflüsse auf die Belagsbildung und mit möglichen Vorhersagemethoden über die Bildung von Ablagerungen sowie den Auswirkungen von Ansätzen auf den Kraftwerksbetrieb.

### **2.5.1 Vorgänge bei der Ablagerungsbildung**

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das thermische Verhalten der wichtigsten Mineralien bereits diskutiert. Bei der Verfeuerung der Brennstoffe werden große Mengen an Mineralpartikeln bzw. Flugstaubteilchen im Rauchgasstrom als feste Aschepartikel oder bei hohen Temperaturen auch schmelzflüssig und gasförmig mitgeführt. Diese bilden die Ursache für die Beläge auf Brennkammer- und Nachschaltheizflächen. Die Beläge entstehen durch den Kontakt von ursprünglich im Brennstoff enthaltenen Aschebestandteilen und den Heizflächen. Im Verbrennungsprozess verflüchtigen Mineralpartikel zu gasförmigen Spezies oder sie liegen als Schmelze oder feste Phasen vor. Diese können durch unterschiedliche Ablagerungsmechanismen an die Oberfläche von Heizflächen transportiert werden. Abbildung 12 stellt ein vereinfachtes Schema der Ablagerungsmechanismen dar, die für die Verschlackung und Verschmutzung ursächlich sind [71].

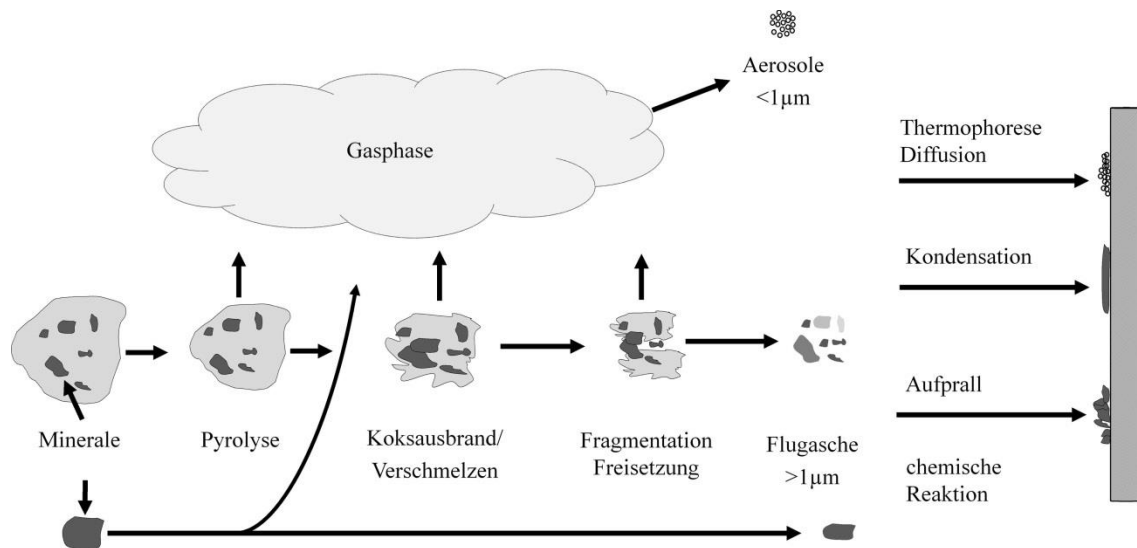


Abbildung 12: Schematische Darstellung der physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Aschebildung nach [13, 71, 72].

Die Ablagerungen können durch direkten Partikelanflug und –aufprall, Thermophorese, Diffusion, Turbophorese, Kondensation sowie durch chemische Reaktion wie folgt entstehen [8, 13].

**Partikelanflug und Aufprall** sind Mechanismen hervorgerufen von Flugaschepartikeln, die entweder während des Abbrands des Partikels aus der Brennstoffmatrix heraus freigesetzt werden oder als Fremdasche vorliegen. Dies sind Aschepartikel mit einem Durchmesser  $> 10 \mu\text{m}$ . Aufgrund ihrer Masse/Trägheit sind die anfliegenden Partikel nicht in der Lage der Strömungsumlenkung, welche durch die Heizflächenrohre hervorgerufen wird, zu folgen und prallen auf die Oberflächen von Heizflächen. Die Haftung dieser Partikel an der Rohroberfläche hängt stark ab von Aufprallgeschwindigkeit, Morphologie, chemischer Zusammensetzung und von der „Klebrigkeit“ der Wand bzw. des Rohres [13, 16].

Die **Thermophorese** ist der Partikeltransport aufgrund lokaler Temperaturgradienten im Gas oder im Partikel selbst, welche zu thermophoretischen Kräften wegen der unterschiedlichen kinetischen Energie von Gasmolekülen führen. Die dadurch hervorgerufene Kraft bewirkt einen Transport des Partikels innerhalb eines Fluids in Richtung niedriger Temperaturen. Die dabei verursachten Ascheablagerungen sind meist feinkörniger (Aschepartikel  $< 10 \mu\text{m}$ ) als die, die durch Partikelanflug entstehen [8, 73].

**Diffusion** beruht auf der ungerichteten Zufallsbewegung von Gasmolekülen aufgrund ihrer thermischen Energie. Teilchen aus Bereichen hoher Konzentration bewegen sich in Bereiche geringer Konzentration, wenn eine ungleichmäßige Verteilung vorliegt [15, 74].

Die **Turbophorese (Wirbeldiffusion)** ist ein Partikeltransport aufgrund von Turbulenzen. In turbulenten Bereichen der Gasphase können Partikel vor allem hinter den Wärmeübertragerrohren durch dort auftretende Wirbel in Richtung der Heizflächen beschleunigt werden und dort abgeschieden werden [23, 75, 76]. Die Reynolds-Zahl der Strömung hat einen großen Einfluss auf die turbulente Partikelablagerung [77]. Höhere Reynolds-Zahlen sind mit intensiven Turbulenzen verbunden und bewirken entsprechend eine beschleunigte Bewegung der Partikel zur Wand [78].

Die **Kondensation** ist der Übergang eines Stoffes vom gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand. Im Kraftwerk tritt diese auf, wenn eine heiße Gasphase des Rauchgases beispielsweise an die gekühlte Oberfläche eines Wärmeübertragers transportiert wird. Dort gehen einzelne Bestandteile der Gasphase unter Abgabe von Kondensationswärme in den flüssigen Aggregatzustand über und formen eine dünne Schicht, die klebrig wirken kann und somit zum Anhaften nicht-klebriger Partikel auf der Oberfläche führen kann. Die Kondensation gasförmiger Komponenten (Alkalimetall-, Schwefel- und Chlorverbindungen) in Wand- bzw. Rohrnähe beruht auf Elementen, die während der Pyrolyse und dem Koksausbrand in die Gasphase übertreten. Hier handelt es sich um sehr feine Tröpfchen, die in der Regel kleiner als 10 µm sind [8, 13, 79, 80].

**Chemische Reaktionen** spielen bei der Ansatzbildung eine wichtige Rolle, da sich in den Ablagerungen durch Reaktionen eine eutektische Mischung bilden kann, die einen niedrigen Schmelzpunkt aufweist. Durch die aufgeschmolzene Ablagerung können auch nachfolgend auftretende Partikel von der Schmelze eingefangen werden, wodurch ein Schichtwachstum begünstigt wird. Darüber hinaus können die chemischen Reaktionen in den Ablagerungen zur Verfestigung der Ansätze führen, welche dann aufgrund der Anbackung nur schwer abzureinigen sind.

Je nach eingesetztem Brennstoff und den Verhältnissen im Feuerungssystem können an verschiedenen Stellen des Kessels teilweise sehr unterschiedliche Ablagerungsbedingungen auftreten. Folgende Faktoren sind hierfür in der Literatur identifiziert worden [19, 39]:

- Die beteiligten Kohleminerale und ihr Verhalten unter den gegebenen Feuerungsbedingungen
- Temperaturverlauf, Erhitzungsgeschwindigkeit und Dauer der Temperatureinwirkung während des Verbrennungsprozesses
- Die Feuerraumatmosphäre (reduzierend oder oxidierend)
- Teilchenbewegung im Gasstrom und ihr Antransport an die Heizflächen

- Physikalische und chemische Vorgänge innerhalb der Ansätze während und nach ihrer Bildung

Basierend auf den gegebenen Randbedingungen können sich folgende Belagstypen bilden [19, 23, 43, 68, 81]:

- Teiloxidierte FeS/FeO-Flüssigphasen sowie teiloxidierte Kalzium-Schwefelverbindungen in unterstöchiometrischen Verbrennungszonen
- Alkalireiche Grundbeläge im Feuerraum und Überhitzern
- Verschmelzungen von silikatischen Schlackegläsern
- Kalzium- und schwefelreiche Initialschichten auf Wärmeübertragern
- Ablagerungen von Alkalisulfaten und Alkalichloriden im konvektiven Zug

Kohlen enthalten unterschiedliche Anteile an Schwefel, der wiederum Voraussetzung für die Verschmutzung des Kessels ist. Der Schwefel vor allem in Braunkohlen ist weitgehend biogenen Ursprungs, kann aber auch mineralisch als  $\text{FeS}_2$  in der Kohle vorliegen [8, 82]. Der Schwefel in den Steinkohlen liegt überwiegend mineralisch in Form von Pyrit vor. Die Belagsbildung wird durch die bei der Entgasung freigesetzten Aschebestandteile beschleunigt. Beispielsweise entstehen aus dem in der Kohle vorhandenen Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) im Kessel Schwefelverbindungen und wenn diese Verbindungen infolge der Rauchgasströmung entsprechenden Temperaturen ausgesetzt sind, können sie als flüssige Phase vorliegen und beim Kontakt mit Heizflächen deren Klebrigkeit maßgeblich erhöhen. Bei stark eisenhaltigen Aschen beispielsweise hervorgerufen durch hohe Anteile an Pyrit und Siderit kann es zur Bildung zweier eutektischer Schmelzen kommen: Die FeO/FeS Schmelze und die Fayalitschmelze. Beide bilden sich unter örtlich reduzierenden Bedingungen aus Pyrit. Das dreiwertige Eisen geht dabei in das zweiwertige über [19, 39, 83] (siehe Kapitel 2.4.3).

Bei der Ablagerungsbildung wird zwischen der Initialschicht und der Deckschicht unterschieden. Im Folgenden werden deren Aufbau und die jeweiligen Charakteristika näher erläutert.

### **2.5.2 Initialschicht- und Deckschichtbildung sowie deren Charakteristik**

Die Initialschicht ist durch Feinstpartikel, welche aus Kondensations- und Resublimierungsvorgängen aus der Gasphase hervorgegangen sind, gekennzeichnet. Aufgrund der Partikelgröße von weniger als  $1 \mu\text{m}$  kommen die Mechanismen Kondensation,

Thermophorese oder Diffusion zum Tragen. Die Zusammensetzung dieser Schichten wird als natrium-, kalium-, schwefel-, kalzium- und eisenreich mit feinverteilten Partikeln beschrieben [13, 34, 84, 85]. Den Alkalien und dem Eisen wird für die Bildung dieser Schichten eine große Rolle zugeschrieben, da die Verbindungen und deren Eutektika, die diese Elemente beinhalten, niedrige Schmelzpunkte aufweisen. Diese begünstigen Brückenbildungen und Versinterungen in der Initialschicht und damit einhergehendes rasches Ansatzwachstum.

Nach Bildung eines dünnen, klebrigen Flüssigkeitsfilms (Initialschicht), welcher auch die Haftung anderer nicht geschmolzener Partikel begünstigt, baut sich allmählich eine Deckschicht auf. Dies führt zu einer steigenden Temperatur innerhalb des Belags, wodurch der Anteil an schmelzflüssigen Belagsanteilen weiter zunimmt. Dies impliziert, dass weitere nicht als Schmelze vorliegende größere Partikel haften bleiben und dass somit die Deckschicht weiter anwächst. Diese Schicht weist oft eine Zusammensetzung ähnlich der des Flugstaubes an dieser Stelle auf, da nahezu die komplette Asche im Rauchgas zum Haften neigt [35, 47, 86, 87].

### **2.5.3 Verschlackung und Verschmutzung in Staubfeuerungen**

Der Schmelzpunkt der Flugasche kann in Steinkohlefeuerungen durch Luftmangel (reduzierende Bedingungen) bei der Verbrennung wesentlich gesenkt werden [83]. Die Struktur und die chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Ansätze sind, neben der Mineralstoffsubstanz des Brennstoffes, vor allem von der Position im Kraftwerkskessel und der damit verbundenen Atmosphäre und Temperatur und von den Strömungsverhältnissen abhängig [8, 39]. Bei der Ansatzbildung unterscheidet man zwischen Verschlackung und Verschmutzung, wobei es einen fließenden Übergang zwischen beiden gibt. In Abbildung 13 sind die auftretenden Ansatzformen in einem Zweizugkessel in Abhängigkeit von der Rauchgastemperatur schematisch dargestellt.

Die **Verschlackung** ist eine Ansatzform, die überwiegend aus schmelzflüssigen oder teigigen Belägen an Feuerraumwänden und Berührungsheizflächen besteht. In Verbindung mit schmelzpunktsenkenden Komponenten in der Asche wie Eisen oder Alkalien aber auch Kalzium und Schwefel wird das Aufschmelzen der Aschekomponenten begünstigt, die zu sehr harten, fest anhaftenden und kompakten Ablagerungen führen. Die Ansätze sind hauptsächlich silikatisch und oxidisch, besitzen im Gegensatz zu Verschmutzungen meist ein geringes Porenvolumen und treten in brennernahen, heißen Zonen im Strahlungsteil der Feuerung auf [13, 81, 88]. Aufgrund der festen Anhaftung auf dem Untergrund lassen sich



Verschlackungen sehr viel schwerer abzureinigen als Verschmutzungen. Abhängig von der Aschequalität und den Feuerungsparametern können metallisch glänzende Schlacken, glasige Schlacken mit eingeschlossenen Aschepartikeln, blasig-glasige Schlacken mit Gaseinschlüssen und partiell geschmolzene, versinterte Ascheablagerungen im Kessel beobachtet werden [13, 15].

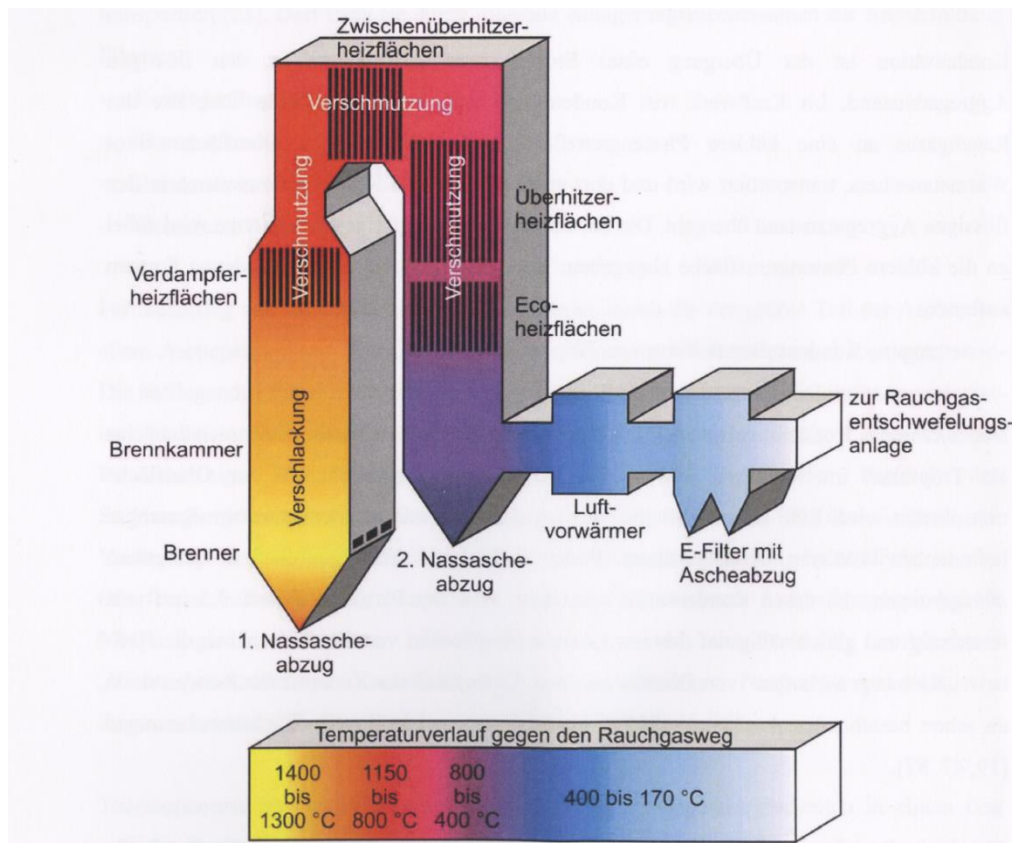


Abbildung 13: Schematische Darstellung eines Zweizugkessels und die dort auftretenden Ansatzformen nach Glaser et al. [89].

Unter dem Begriff **Verschmutzungen** sind Belagsbildungen zu verstehen, welche auf die Ablagerung von überwiegend aus loser bis versinteter Flugasche sowie die Resublimation gasförmiger Rauchgaskomponenten zurückzuführen sind. Verschmutzungen sind überwiegend an den kälteren Anlagenteilen des Kessels bei Temperaturen  $< 1000^{\circ}\text{C}$ , d.h. überwiegend im konvektiven Teil des Kessels vorzufinden.

Besonders bei der Verfeuerung von alkali- und erdalkalireichen Kohlen kann es im Kessel zu massiven Problemen durch Verschmutzung kommen, da sich Alkali- und Erdalkalisulfate wie beispielsweise Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) bilden und zu Verschmutzungen führen. Durch die lose und eher poröse Struktur sind Verschmutzungen meist mit konventionellen Maßnahmen z.B. mit Rußbläsern abreinigbar [13, 88].

## 2.5.4 Vorhersage des Verschlackungs- und Verschmutzungsverhalten

Zur Beurteilung der Verschlackungs- und Verschmutzungsproblematik wurde eine Vielzahl von Bewertungsmethoden entwickelt, die auf experimentellen, empirischen oder mechanistischen Ansätzen beruhen. Auf die unterschiedlichen Bewertungsmethoden wird in [69] sehr detailliert eingegangen. Im Folgenden werden diese kurz zusammenfassend dargestellt.

### Experimentelle Untersuchungen

Experimentelle Untersuchungen von Kohlequalitäten erfolgen zumeist im Labormaßstab oder in kleineren Versuchs- und Technikumsanlagen. Bei diesen Versuchen werden zur Analyse der Verschlackungs- und Verschmutzungsproblematik an verschiedenen Stellen der Anlage bei unterschiedlichen Randbedingungen (Temperatur, Rauchgasatmosphäre, Strömungsgeschwindigkeiten) Aschen entnommen. Die erzielten Ergebnisse dienen entweder als Eingangsdaten der empirischen und mechanistischen Ansätze oder werden direkt zur Bewertung des Verschlackungs- oder Verschmutzungsverhaltens herangezogen. Weiter werden das Verhalten und die Eigenschaften mineralischer Bestandteile des Brennstoffs und der Ablagerungen auf diesem Wege untersucht und mittels der generierten Daten werden Rückschlüsse auf das Verschlackungs- und Verschmutzungspotential gezogen.

Im Gegensatz zu den Technikumsversuchen kommen auch in Laboratorien Verfahren zum Einsatz um Aussagen bezüglich der „Klebrigkeit“ von Aschen treffen zu können. Die gängigen Verfahren hier sind das Ascheschmelz- und Aschesinterverhalten sowie die Oxidanalyse von Aschen. Auf der Basis der Oxidanalyse bieten Phasendiagramme von Mineralsystemen die Möglichkeit schmelzpunktabsenkende eutektische Mischungen zu identifizieren. Die temperaturabhängige Veränderung der mineralischen Anteile einer Kohle kann durch die Kohleoxidation bei unterschiedlichen Temperaturen und anschließender Mineralphasenanalyse am Röntgendiffraktometer bestimmt werden. Über die Veränderung der mineralischen Anteile können Rückschlüsse auf das Verschlackungsverhalten gezogen werden.

Empirische Ansätze

Die empirischen Ansätze basieren auf der Verknüpfung von Beobachtungen mit den charakteristischen Brennstoff- und Ascheeigenschaften, welche nicht durch physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten belegt sind. In den meisten Fällen werden zur Bestimmung der Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung so genannte Kennzahlen herangezogen, wenn es um eine schnelle Einschätzung geht. Der Großteil der entwickelten Kennzahlen beruht auf der Ascheoxidanalyse der Kohlen, obwohl diese Analyse die Bildungsformen der Einzelbestandteile nicht berücksichtigt. Hier werden die nach DIN 51729-11 bestimmten Elementanteile in der Asche in Elementoxide umgerechnet und dabei zur Grunde gelegt, dass die Elemente bei der Verbrennung die höchste Oxidationsstufe annehmen. Beispielsweise wird Eisen immer als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  angeben, obwohl das Eisen in der Asche auch als  $\text{FeO}$  vorliegen könnte. Ausgehend von einer Kohlensorte werden Verschlackungs- und Verschmutzungskennzahlen entwickelt, die die spezifischen Eigenschaften dieser einen Kohle berücksichtigen [13, 34]. Somit können in der Regel keine Aussagen über die Verschlackungsneigung von Kohlen anderer Herkunft mit entsprechend anderer Zusammensetzung gemacht werden und eine Übertragung auf andere Kohlequalitäten kann zu fragwürdigen Bewertungen führen [90]. In der Literatur [12, 13, 34] gibt es keine Vereinheitlichung der Nomenklatur bezüglich der Berechnungsformeln für die unterschiedlichen Kennzahlen. Beispielsweise sind für das Basen-Säure-Verhältnis die Bezeichnungen B/A,  $R_{b/a}$  und Base/Acid zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine einheitliche Nomenklatur bezüglich der Indizes eingeführt. In diesem Zusammenhang deutet R auf eine Verschlackungs- bzw. Verschmutzungskennzahl hin und der Index spezifiziert die Kennzahl noch genauer. Als die wichtigsten und aussagekräftigsten Verschlackungsindizes für Steinkohlen gelten in der Literatur [12, 91] der  $R_{\theta_{250}}$ , das Basen-Säure-Verhältnis  $R_{b/a}$  und die Verschlackungsindizes  $R_s$ ,  $R_{si}$  und  $R_{ASM,S}$ :

Basen-Säure-Verhältnis  $R_{b/a}$ :

$$R_{b/a} = \frac{x_{A,\text{Fe}_2\text{O}_3} + x_{A,\text{CaO}} + x_{A,\text{MgO}} + x_{A,\text{K}_2\text{O}} + x_{A,\text{Na}_2\text{O}}}{x_{A,\text{SiO}_2} + x_{A,\text{Al}_2\text{O}_3} + x_{A,\text{TiO}_2}} \quad (3)$$

Verschlackungs-Index (engl. slagging index)  $R_s$ :

$$R_s = R_{b/a} * \gamma_S * 100 \quad (4)$$

$\gamma_S$ : Ist der Brennstoffschwefelanteil aus der Elementaranalyse im wasserfreien Zustand.

Temperatur, bei der die Asche eine Viskosität von 250 poise hat  $R_{\vartheta_{250}}$  [92]:

$$R_{\vartheta_{250}} = \left( \frac{M \cdot 10^7}{\log(250) - C} \right)^{0.5} + 150 \quad (5)$$

Mit  $C = (0,0415 * x_{A, SiO_2} + 0,0192 * x_{A, Al_2O_3} + 0,0276 * x_{A, Fe_2O_3} + 0,0160 * x_{A, CaO} - 3,92) * 100\%$  und  $M = (0,00835 * x_{A, SiO_2} + 0,00601 * x_{A, Al_2O_3}) * 100\% - 0,109$

Eisen-Calcium-Index  $R_{Fe/Ca}$ :

$$R_{Fe/Ca} = \frac{x_{A, Fe_2O_3}}{x_{A, CaO}} \quad (6)$$

Eisen-Index (Eisengehalt in der Asche)  $R_{Fe}$ :

$$R_{Fe} = x_{A, Fe_2O_3} * 100 \quad (7)$$

Verschlackungs-Index auf Basis der Ascheschmelztemperaturen  $R_{S,ASM}$ :

$$R_{S,ASM} = \frac{\vartheta_C + 4 * \vartheta_A}{5} \quad (8)$$

mit  $\vartheta_A$ : Erweichungstemperatur und  $\vartheta_C$ : Halbkugeltemperatur.

Der Verschlackungs-Index  $R_{S,ASM}$  berechnet sich aus den Ascheschmelztemperaturen der Kohlen, welche für die Kohlen in Kapitel 6.1.3 bestimmt wurden.

Silizium-Index  $R_{Si}$ :

$$R_{Si} = \frac{x_{A, SiO_2}}{x_{A, SiO_2} + x_{A, Fe_2O_3} + x_{A, CaO} + x_{A, MgO}} * 100 \quad (9)$$

Bei der Bewertung der Kohlen wird zwischen niedriger (++++), mittlerer (+++), hoher (++) und sehr hoher (+) Verschlackungsneigung unterschieden. In Tabelle 7 finden sich für die verschiedenen Verschlackungsindizes die jeweiligen Bereiche.

Tabelle 7: Bewertungsbereiche der verwendeten Verschlackungskennzahlen [12, 34, 93].

	$R_S$	$R_{\vartheta_{250}}$	$R_{Fe}$	$R_{Fe/Ca}$	$R_{S,ASM}$	$R_{Si}$
++++	$x < 0,6$	$x > 1400$	$x < 3$	$3 < x < 0,3$	$\geq 1340$	$x > 80$
+++	$0,6 \leq x < 2,0$	$1245 < x \leq 1400$	$3 \leq x < 8$	n.b.	$1232 \leq x < 1340$	$72 \leq x \leq 80$
++	$2 \leq x \leq 2,6$	$1120 \leq x \leq 1245$	$8 \leq x \leq 15$	n.b.	$1052 \leq x < 1232$	$65 \leq x \leq 72$
+	$x > 2,6$	$x < 1120$	$x > 15$	$0,3 \leq x \leq 3$	$< 1052$	$x < 65$

Die wichtigsten Verschmutzungsindizes für Steinkohlen sind wie folgt definiert [12, 34]:

Natrium-Index (Natriumgehalt in der Asche)  $R_{Na}$ :

$$R_{Na} = x_{A,Na_2O} * 100 \quad (10)$$

Verschmutzungs-Index (engl. fouling index)  $R_F$ :

$$R_F = R_{b/a} * x_{A,Na_2O} * 100 \quad (11)$$

Alkalien-Index (Alkaliengehalt in der Asche)  $R_{Alkalien}$ :

$$R_{Alkalien} = (x_{A,Na_2O} + 0,6589 * x_{A,K_2O}) * 100 \quad (12)$$

Die Bewertungsbereiche der verwendeten Verschmutzungskennzahlen sind in der Tabelle 8 aufgeführt [12, 12, 34]: Bei der Bewertung wird zwischen niedriger (++++), mittlerer (+++), hoher (++) und sehr hoher (+) Verschmutzungsneigung unterschieden.

Tabelle 8: Bewertungsbereiche der verwendeten Verschmutzungskennzahlen nach [12].

	$R_{Na}$	$R_F$	$R_{Alkalien}$
++++	$x < 0,5$	$x < 0,2$	$x < 0,5$
+++	$0,5 \leq x < 1,0$	$0,2 \leq x < 0,5$	$0,5 \leq x < 1,0$
++	$1,0 \leq x \leq 2,5$	$0,5 \leq x \leq 1,0$	$1,0 \leq x \leq 2,5$
+	$x > 2,5$	$x > 1,0$	$x > 2,5$

### Mechanistische Ansätze

Die mechanistischen Modelle beruhen auf der formalen mathematischen Beschreibung der Gesetzmäßigkeiten zwischen den Kohleeigenschaften und den auftretenden Phänomenen [69]. Diese Ansätze basieren häufig auf der Verwendung von Strömungssimulations-Software (kurz: CFD-Software, Computational Fluid Dynamics). Unter Beachtung der Kesselgeometrie sowie der Definition aller relevanten Randbedingungen (Brenneraufbau, Eintrittsdaten von Brennstoff, Verbrennungsluftströmen und Wasserdampfparameter) werden Rauchgas-temperaturen, Partikelgeschwindigkeiten und -flugbahnen berechnet und durch Implementierung von einfachen Haftkriterien Ascheablagerungen auf den Heizflächen vorhergesagt. Das Ergebnis der CFD-Modellierung ist eine lokal aufgelöste Vorhersage von verschlackungs- und verschmutzungsgefährdeten Bereichen der Feuerung durch die Angabe von Ablagerungsraten. Für diese mechanistischen Modelle ist die Wahl des Haftkriteriums von sehr großer Bedeutung. Die einfachste Beschreibung des Haftkriteriums basiert auf der

Ascheerweichungstemperatur, wonach alle Partikel haften bleiben, wenn die Temperatur der Partikel beim Kontakt mit der Heizfläche über der Erweichungstemperatur liegt [60]. Die chemische Zusammensetzung der Asche wird hierbei nicht berücksichtigt und das im Labor ermittelte Ascheschmelzverhalten spiegelt nur bedingt das Verhalten in der realen Kraftwerksfeuerung im Kessel wider. Um die Aschezusammensetzung zu berücksichtigen, wurde von Richter auf der Grundlage der Ascheoxidanalyse die Haftwahrscheinlichkeit über die temperaturabhängige Viskosität der Partikels berechnet [78]. Lemp [71] verwendet ein Haftkriterium basierend auf der Ascheoxidanalyse der Kohle und der Berechnung des temperaturabhängigen Flüssigphasenanteils in der Asche mittels Gleichgewichtsberechnungen. Die Verwendung der im Labor bestimmten Ascheoxidanalyse entspricht jedoch nicht den in der Realität gegebenen mineralischen Anteilen in der Asche. Daher werden auch Mineralphasen von Kohlen bestimmt. Basierend auf dem Mineralphasengehalt in den untersuchten Kohlen und der Berechnung des temperaturabhängigen Flüssigphasenanteils in den Aschen mittels Gleichgewichtsberechnungen kann somit ein potentiell geeigneteres Haftkriterium bestimmt werden.

### **2.5.5 Auswirkungen der Ablagerungen auf den Kraftwerksbetrieb**

Generell können nach [86, 94] die negativen Auswirkungen von Ablagerungen auf den Betrieb von Kraftwerken in drei unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden:

#### *Verschlechterung der Wärmeübertragung des Rauchgases auf das Arbeitsmedium*

Verschlackungen, die im Feuerraum auftreten, reduzieren aufgrund ihrer isolierenden Wirkung die absorbierte Wärme im Kessel und können zu Temperaturverschiebungen im Kessel führen. Die Temperaturen können dadurch über die Auslegungstemperatur der Wärmeübertrager ansteigen, wodurch die Belastung der Heizflächen im konvektiven Bereich (Überhitzer-, Zwischenüberhitzer- und Economizerheizflächen) und der jeweiligen Sammler überschritten werden kann. Die erhöhte Temperatur hat weiter zur Folge, dass es zu Versinterungen der Verschmutzungen im Konvektivteil kommen kann. Zudem können die korrosiven Aschekomponenten die thermisch überbeanspruchten Rohrwerkstoffe besonders angreifen und schädigen.

### Mechanische Schäden durch herabfallende Schlacke

Schlacketeile, die aufgrund der Schwerkraft oder aufgrund von Reinigungsmaßnahmen (z.B. Rußbläser) herabfallen, können die Wärmeübertragerrohre und den Aschetrichter beschädigen.

### Verfahrenstechnische Störungen

Im Bereich des Rauchgaspfades kann es durch Ablagerungen auch zu Querschnittsverengungen kommen, die Auswirkungen auf Strömungsgeschwindigkeiten, Temperaturen und Wärmeübergang haben. Ein Beispiel für eine massive Ablagerungssituation in einem Querzug eines Kraftwerkskessels wird in Abbildung A 2 gezeigt. Außerdem können massive Verschlackungen zum Verstopfen der Aschetrichter führen und dadurch den kontinuierlichen Ascheaustag aus dem Dampferzeuger verhindern.

## **2.6 Thermochemische Gleichgewichtsberechnungen**

Für die Untersuchung von Kohleaschen und Mineralumwandlungen bei bestimmten Kesseltemperaturen und Rauchgasatmosphären kommen vermehrt Gleichgewichtsberechnungen zum Einsatz. In verschiedenen Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass thermochemische Modelle geeignet sind, das potentielle Verhalten von Aschen unter gegebenen Randbedingungen vorauszusagen, wenn geeignete Datensätze zur Verfügung stehen [95–98]. Hierfür kommt häufig die Simulationssoftware FactSage zur Verwendung. FactSage ist eine Fusion der thermochemischen Softwarepakete FACT-Win und ChemSage und dient zur Simulation von Gleichgewichten in Vielphasen-Systemen [98]. Grundlage für diese Gleichgewichtsberechnungen sind hinterlegte Datenbanken mit den entsprechenden thermochemischen Stoffdaten. Die Software berechnet bei einer vorgegebenen Temperatur und Druck das thermochemische Gleichgewicht für vorgegebene Verbindungen. Die Gleichgewichtsreaktionen von verschiedenen Elementen und Verbindungen können im „Equilib“-Modus der Software nachvollzogen und die dabei entstehenden Phasen (fest, flüssig und gasförmig) identifiziert werden. Grundlagen für die thermochemischen Berechnungen im FactSage ist die Minimierung der Gibbs'schen Energie der betrachteten Systeme [99–101]. Im Gegensatz zu experimentellen Untersuchungsmethoden ist die thermochemische Gleichgewichtsmodellierung ein Instrument, das in der Lage ist, bei freier Variation der Versuchsparameter mit geringem zeitlichem und materiellem Aufwand Ergebnisse zu liefern [39]. Daher wurde die Software FactSage in dieser Arbeit als zusätzliches Werkzeug benutzt (siehe Kapitel 6.3).





### 3 Analytische Untersuchungen

Für den Kraftwerksbetrieb und auch für die Simulation und Modellierung der Feuerung ist die Kenntnis der Kohlebestandteile und des sich daraus ergebenden Verhaltens bei der Verbrennung nötig. Bevor ein Brennstoff in einem Kraftwerk zum Einsatz kommt, müssen die Verbrennungseigenschaften hinsichtlich Bildung von Verschlackungen, Verschmutzungen und Emissionen untersucht werden. Genaue Kenntnisse über den Brennstoff und dessen Verhalten bei der Verbrennung ermöglichen den Betreibern Gegenmaßnahmen für mögliche Probleme einzuleiten. Ein Beispiel hierfür ist die Mischung von verschiedenen Kohlequalitäten. Im Folgenden wird ein Überblick über die wichtigsten standardisierten Verfahren gegeben.

#### 3.1 Probenaufbereitung und Standardanalysemethoden

##### Kurzanalyse

Bei der Kurzanalyse wird der Gehalt an Wasser, flüchtigen Bestandteilen, Restkoks (fixer Kohlenstoff) und Asche in den Brennstoffproben entsprechend den geltenden DIN-Normen [25, 28, 102] bestimmt. Der fixe Kohlenstoff ist lediglich eine Rechengröße und wird nach der folgenden Formel berechnet [24]:

$$\gamma_{C_{fix}} = 1 - \gamma_A - \gamma_w - \gamma_{FB} \quad (13)$$

##### Elementaranalyse

Bei der Elementaranalyse werden die Gesamtgehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel<sup>1</sup> nach den geltenden DIN-Normen [103, 104] bestimmt. Sauerstoff kann als Differenz unter Berücksichtigung der Asche- und Wasseranalyse sowie die Elemente C, H, N, und S wie folgt berechnet werden:

$$\gamma_O = 1 - \gamma_w - \gamma_A - \gamma_C - \gamma_H - \gamma_N - \gamma_S \quad (14)$$

---

<sup>1</sup> Der Schwefelgehalt wird aufgrund der vorhandenen Analysetechnik ebenfalls in Anlehnung an DIN 51732 bestimmt.

### Brennwert und Heizwert

Der Brennwert wird nach den DIN-Normen [105, 106] im Kalorimeter durch Verbrennen einer Probe im Grammbereich in einer Sauerstoffbombe unter 30 bar Druck in einem adiabaten System bestimmt. Aus der bei der Verbrennung auftretenden Temperaturerhöhung kann der Brennwert bestimmt werden. Der Heizwert wird aus dem Brennwert berechnet. Es wird angenommen, dass das im Brennstoff vorhandene Wasser und das durch Verbrennen des Wasserstoffanteils des Brennstoffes gebildete Wasser im gasförmigen Zustand vorliegen. Die Differenz zwischen Brennwert und Heizwert ergibt somit die gesamte Verdampfungswärme des im Rauchgas vorliegenden Wasserdampfs.

### Ascheoxidanalyse

Die chemische Zusammensetzung von Brennstoffasche wird nach der DIN-Norm [29] mittels atomemissionsspektrometrischer Bestimmung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ermittelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden entweder von den Kohlen Laboraschen nach DIN-Norm [102] hergestellt oder reale Aschen aus den Verbrennungsanlagen untersucht. Die zu untersuchenden Aschen wurden für das ICP-OES mit einem Mikrowellengenerator nach DIN-Norm [107] aufgeschlossen; die Analytik erfolgte anschließend nach DIN-Norm [29].

### Ascheschmelzverhalten

Das Ascheschmelzverhalten wird nach DIN 51730 [108] bestimmt. Die Messungen werden in einem Erhitzungsmikroskop der Firma Hesse Instruments mit dem photographischen Aufnahmeverfahren durchgeführt. Hierfür wird die Brennstoffasche nach DIN 51719 [102] im Labor hergestellt und zu zylindrischen Probenkörpern von 3 mm Durchmesser und 3 mm Höhe gepresst. Die Proben werden im Anschluss in oxidierender Atmosphäre mit einer Aufheizrate von etwa 10 K/min weiter bis zum Erreichen der zulässigen Höchsttemperatur des Ofens (1500-1600 °C) aufgeheizt. Im Temperaturbereich von 700°C bis 1600°C wird der Schmelzverlauf durch photographische Aufnahmen festgehalten und mittels einer Software ausgewertet. Während der Erwärmung zeichnen sich vier markante Erscheinungsformen ab, die durch die folgenden vier charakteristischen Temperaturen definiert werden:

- Erweichungstemperatur ( $\vartheta_A$ ): Stellt die Temperatur dar, bei der die ersten Anzeichen eines Erweichens der Asche sichtbar werden.

- Sphärischtemperatur ( $\vartheta_B$ ): Bei dieser Temperatur nimmt der Probekörper eine kugelähnliche Form an. Das geometrische Kriterium ist dabei, dass der Probekörper so hoch ist wie seine Grundlinie.
- Halbkugeltemperatur ( $\vartheta_C$ ): Bei der Halbkugeltemperatur besitzt der Körper eine geometrische Ähnlichkeit mit einer Halbkugel, dabei ist die Höhe halb so groß wie die Grundlinie.
- Fließtemperatur ( $\vartheta_D$ ): Das Kriterium für Fließen ist dann erreicht, wenn der Probekörper auf ein Drittel der Höhe, die er bei der Halbkugeltemperatur hatte aufweist.

Zusätzlich werden in der Norm zwei Temperaturbereiche definiert, die zur Charakterisierung des Brennstoffs herangezogen werden können. Der Bereich zwischen Erweichungstemperatur und Halbkugeltemperatur wird als Erweichungsbereich bezeichnet. Der Bereich zwischen Halbkugeltemperatur und Fließtemperatur wird als Schmelzbereich definiert. Man spricht von „kurzer“ Schlacke, wenn der Unterschied zwischen Halbkugeltemperatur und Fließtemperatur gering ist, und von „langer“ Schlacke, wenn dieser Temperaturunterschied bedeutend größer ist [22]. „Lange“ Schlacken sind solche, deren Viskosität mit fallender Temperatur nur langsam ansteigt, die aber noch immer flüssig bleiben. „Kurze“ Schlacken sind Schlacken, die bei hoher Temperatur zwar sehr dünnflüssig sind, aber bei einer selbst geringfügigen Unterschreitung einer bestimmten Temperatur plötzlich erstarren [109].

Die Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens liefert die ersten Anhaltspunkte zur Beurteilung des Verschlackungsverhaltens von Kohlen. Bei der Auslegung der zulässigen Feuerraumendtemperatur wird häufig die Erweichungstemperatur der Kohleaschen zugrunde gelegt. Der Norm entsprechend werden laborveraschte Proben untersucht. Allerdings repräsentieren diese nur unzureichend die Aschen in einer Kraftwerksfeuerung, da die aschebildenden Brennstoffbestandteile hier anderen Umwandlungen als bei einer Laborveraschung unterliegen und daher das reale Schmelzverhalten in einem Kessel nicht genau widerspiegeln können [23].

### Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgrößen der verwendeten Kohle nach der Mahlung sowie die Partikelgröße der E-Filteraschen wurden bestimmt. Die Partikelgrößenverteilung wurde mit Malvern 2600 durchgeführt. Eine pulvrige Probe wird dabei pneumatisch durch den Lichtstrahl eines Lasers transportiert. Das monochromatische Laserlicht trifft senkrecht auf die vorbeifliegenden Partikel und wird an der Oberfläche der getroffenen Partikel gebeugt. Die Beugung ist

abhängig von der Partikelgröße, an kleinen Partikeln stärker als an größeren. In einer Bildebene ist ein Multielement-Fotodetektor angeordnet, der die Intensitätsverteilung streuwinkelabhängig erfasst. Aus dem so gemessenen Beugungsmuster am Laserlichtdetektor wird die Partikelgrößenverteilung bestimmt.

## **3.2 Mineralphasenanalysen**

Die Ergebnisse der Oxidanalyse ergeben in etwa den Anteil an anorganischen Stoffen, jedoch geben sie keinen Aufschluss über die in der Kohle vorliegenden Mineralien. Sie geben nur die theoretischen Umwandlungsprodukte nach der Oxidation bei 815°C umgerechnet auf die Oxide an. Ein Großteil der ursprünglichen mineralischen Substanz erfährt bei einer Aufheizung der Kohle auf 815°C mineralische Umwandlungen, so dass eine Bestimmung der Mineralanteile alleine durch die Oxidanalyse nicht möglich ist. Daher müssen weitere Untersuchungen zur Bestimmung der Mineralverteilung in den Kohlen durchgeführt werden. Im Folgenden wird ein Überblick über die Messverfahren gegeben, die eine Identifizierung der Mineralien in Kohlen ermöglichen und den gegenwärtigen Stand der Technik darstellen [69].

### **3.2.1 Messmethoden zur Identifizierung der Mineralien in Kohlen**

Die Bestimmung der Mineralphasen in Steinkohlen und im Besonderen in Braunkohlen ist sehr aufwändig und je nach Kohle kann es sehr schwierig oder gar unmöglich sein die Kohle im unveränderten Zustand zu analysieren. Dies ist besonders bei den Braunkohlen der Fall, da diese hauptsächlich aus nichtkristallinen anorganischen Substanzen bestehen. Bis heute gibt es noch keine Standards bzw. Richtlinien oder etablierte Verfahren, wie die Mineralphasen in den unterschiedlichen Kohlen bestimmt werden sollen. Grundsätzlich können die Verfahren zur Bestimmung der Mineralphasen in die drei folgenden Kategorien eingeteilt werden [35, 69].

#### *Unterstützende bzw. vorbereitende Verfahren*

Diese werden benötigt, um die mineralische Substanz von der organischen Kohlesubstanz zu trennen und um die internen Mineralien für eine darauffolgende Untersuchung zugänglich zu machen.

### Qualitative Verfahren

Diese ermöglichen es die mineralische Substanz zu identifizieren.

### Quantitative Verfahren

Diese ermöglichen aufgrund des Messprinzips und des Einsatzes einer Auswertesoftware eine quantitative Aussage über den Mineraliengehalt. Die Verfahren der jeweiligen Kategorien sind in [35, 69] ausführlich dargestellt. Im Folgenden werden diese Verfahren mit ihren Vor- und Nachteilen kurz aufgezeigt.

#### **3.2.1.1 Unterstützende Verfahren**

##### Wasserstoffperoxid-Oxidation

Die Wasserstoffperoxid-Oxidation führt zum Freilegen der mineralischen Bestandteile der Kohle und zur Entfernung der organischen Substanz. Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) ist ein starkes Oxidationsmittel, welches mit der Kohle reagiert und die organischen Bestandteile bei Temperaturen bis zu  $100^\circ C$  herauslöst. Aufgrund der Bildung einer organischen Säure werden allerdings die mineralischen Komponenten wie Pyrit und einige Carbonate auch gelöst. Für die Freisetzung der mineralischen Bestandteile sind je nach Kohle Auslagerungszeiten von bis zu einigen Wochen nötig [35].

##### Niedertemperaturveraschung

Bei der Niedertemperaturveraschung werden die organischen Substanzen in der Kohle bei niedriger Temperatur oxidiert und die mineralischen Substanzen für eine anschließende Röntgenbeugungsuntersuchung freigelegt. Nach Wall et al. [35] soll die Rohkohle in Partikel kleiner  $0,5\text{ mm}$  aufgebrochen werden und diese dann bei  $110^\circ C$  bis zur Gewichtskonstanz entwässert werden. Im Anschluss soll diese bei Temperaturen um  $380^\circ C$  im Muffelofen oxidiert werden. Dieser Prozess kann je nach Kohlequalität bis zu mehreren Tagen dauern. Die Oxidationstemperatur liegt unter der Temperatur der Kristallwasserausscheidung der Mineralien, die ihre OH-Gruppen ab Temperaturen von  $400^\circ C$  freisetzen und unterhalb der Temperatur, bei der  $CO_2$  aus Karbonaten freigesetzt wird. Allerdings werden Mineralien wie

Pyrit, Siderit und einige Tonminerale auch bei diesen Temperaturen Mineralumwandlungen unterzogen, wodurch das Ergebnis verfälscht werden kann [110].

### Plasmaveraschung

Bei einer Temperatur unterhalb von 200°C wird die gemahlene Kohle durch einen ionisierten Sauerstoffstrahl (Plasma) unter Vakuum oxidiert [35, 110]. Aufgrund der geringen Oxidationstemperatur bleiben die mineralischen Bestandteile der Kohle nahezu unverändert. Bei dieser Temperatur ist maximal der Beginn der Gipsentwässerung zu erwarten. Um die mineralischen Substanzen von der organischen Kohlesubstanz zu trennen, aber auch um die internen Mineralien im Kohlekorn bei der Untersuchung mittels Röntgendiffraktometrie (siehe 3.2.1.2) zugänglich zu machen, wurden in der vorliegenden Arbeit die gemahlene Kohlen vor der Untersuchung mit einer Plasmaveraschungseinheit bei 120°C fünf Tage lang bei 35 W ionisiertem Sauerstoffstrahl verascht [110–112]. Diese Veraschungsmethode ist in der australischen Norm 1038 zu finden [113]. Dieses Verfahren wurde in der vorliegenden Arbeit priorisiert um eine Änderung der mineralischen Bestandteile auszuschließen. Basierend auf dieser Methode kann im Anschluss mittels XRD-Analyse der Gesamtmineraliengehalt der Steinkohlen bestimmt werden [114].

Die mit den unterstützenden Verfahren generierten Aschen werden im Anschluss mit verschiedenen Analysetechniken auf ihre mineralischen Bestandteile entweder qualitativ oder quantitativ untersucht.

### **3.2.1.2 Qualitative Verfahren**

Aufgrund der Messmethodik oder des zeitlichen Aufwands lassen sich Proben nur stichpunktartig untersuchen, so dass nur qualitative oder halbquantitative Aussagen getroffen werden können. In [35] werden die Mineraluntersuchungen mittels Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop und Röntgendiffraktometrie als qualitative Verfahren angesehen.

### Rasterelektronenmikroskop mit energiedispersiver Röntgenanalyse (REM/EDX)

Mit Hilfe des REM/EDX kann man sowohl die Morphologie eines Partikels als auch die Elementzusammensetzung von Partikeln untersuchen. Durch die Auswertung der Elementzusammensetzung eines Partikels können Rückschlüsse auf das zugehörige Mineral

getroffen werden. Jedoch ist eine eindeutige Zuordnung der bestimmten Elementzusammensetzung eines Partikels auf bestimmte Mineralphasen aufgrund der inhomogenen Elementzusammensetzung nicht immer möglich. Unterschreiten die untersuchten Partikel eine je nach verwendetem Analysegerät kritische Partikelgröße, so wird ihre Umgebung bei der Analyse mit dem Elektronenstrahl mit angeregt, was zu einer Verfälschung des empfangenen EDX-Signals führen kann. Des Weiteren kann ein untersuchtes Mineral durch ein anderes Mineral umkrustet sein, was ebenfalls zu einem verfälschten EDX-Signal führen kann [69, 115]. Mineraluntersuchungen mittels REM/EDX sind sehr zeitaufwändig und werden meist nur stichprobenartig durchgeführt.

### Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie (engl. x-ray diffraction, XRD) zur Identifikation von kristallinen Komponenten in Feststoffen basiert auf dem Prinzip der unterschiedlichen Beugung von Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen. Die Probe wird unter verschiedenen Winkeln mit einem monochromatischen Röntgenstrahl bestrahlt, der am Kristallgitter gebeugt wird. Ein Intensitätsdetektor misst den gebeugten Röntgenstrahl über den Raumwinkel oberhalb der Probe. Der Intensitätsverlauf als Funktion des Winkels ergibt das Röntgendiffraktogramm. Die Identifikation von Mineralphasen erfolgt durch den Vergleich der überlagerten Beugungsmuster der verschiedenen Komponenten im Diffraktogramm mit Referenzmustern bekannter Komponenten in einer Datenbank mit über 70.000 Referenzmustern. Amorphe Phasen bilden im Diffraktogramm einen diffusen Strahlungshintergrund. Das Verhältnis von Hintergrundintensität zu den Flächen unter den Peaks kann hierbei für eine grobe Abschätzung des amorphen Anteils an der Probe herangezogen werden. Auf der Basis der Diffraktogramme mit den Flächen unter den Peaks können ungefähre Mengen (halbquantitativ) über die mineralischen Substanzen in einer Probe gemacht werden [23].

### **3.2.1.3 Quantitative Verfahren**

Aufgrund der Verfahrenseigenschaften und dank der Automatisierung ermöglichen es quantitative Verfahren eine Vielzahl von Partikeln bzw. eine Fläche von Probenmaterial zu untersuchen und statistisch abgesicherte Ergebnisse zu liefern [35, 69].

### Elektronenstrahlmikroanalyse

Das Prinzip beruht auf der wellenlängendispersiven Analyse (WDS) der von der Probe aufgrund des Beschusses mit einem Elektronenstrahl emittierten charakteristischen Röntgenstrahlung. Die charakteristische Röntgenstrahlung der chemischen Elemente in der Probe wird dabei durch einen fokussierten Elektronenstrahl angeregt und quantitativ erfasst. Die Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung der Probe ist durch den Vergleich mit bekannten Standards möglich, denn das Signal der charakteristischen Röntgenlinien ist proportional zum Anteil des jeweiligen Elements. Im Vergleich mit dem EDX ist bei der WDS-Methode sowohl die Empfindlichkeit als auch die spektrale Auflösung erheblich höher. Eine orts aufgelöste chemische Analytik im Mikrobereich ist möglich, da die räumliche Auflösung des Geräts bei polierten Proben im Bereich von 1 µm liegt. Alle in Festkörpern auftretenden chemischen Elemente außer H, Li und Be können quantitativ untersucht werden [116]. Mineraluntersuchungen mittels der WDS-Methode sind noch zeitaufwändiger als mit der EDX-Methode und werden auch hier meist nur stichprobenartig durchgeführt.

### Computergesteuerte Rasterelektronenmikroskopie (Computer Controlled Scanning Elektron Microscopy, CCSEM)

Bei der computergesteuerten Rasterelektronenmikroskopie (REM) handelt es sich um eine REM/EDX-Analyse, die eine computergesteuerte Probenanalyse gestattet. Bei der CCSEM-Analyse wird die Probe automatisch gescannt und analysiert, die generierten Daten werden gespeichert und im Hinblick auf Mineralphasenanteile auf der Basis einer hinterlegten Mineraldatenbank ausgewertet. Zur Bestimmung von Größe, Form und chemischer Zusammensetzung diskreter Mineralpartikel in der Kohle repräsentiert dieses Verfahren den Stand der Technik. Hierfür wird die Kohleprobe in eine Trägersubstanz (Karnaubawachs) eingebettet und im Anschluss geschliffen und poliert. Aufgrund der Verwendung von Karnaubawachs wird zwischen Einbettmittel und Kohlesubstanz ein hoher Kontrast gewährleistet. Die Probe wird automatisch gescannt und schrittweise analysiert, wobei anhand der Intensität der rückgestreuten Elektronenstrahlung eine Unterscheidung zwischen dem Hintergrund (Kohle oder Trägersubstanz) und den mineralischen Anteilen möglich ist [69, 78]. Eine statistisch gleiche Berücksichtigung kleiner und großer Partikel wird bei der Analyse dadurch gewährleistet, dass auf der Probenoberfläche zufällig mehrere verteilte Felder ausgewählt werden und in jeweils drei verschiedenen Vergrößerungen betrachtet



werden. Ein Rasterelektronenmikroskopbild wird für die herausgesuchten Felder erzeugt und die Mineralpartikel in den ausgewählten Ausschnitten werden durch das CCSEM automatisch lokalisiert. Mit Hilfe des digitalen REM-Bildes und einer Auswertesoftware wird neben der chemischen Analyse der lokalisierten Mineralpartikel auch die Partikelgröße bestimmt. Eine übliche CCSEM-Analyse umfasst ca. 2000 bis 5000 Mineralpartikel aus mehreren Feldern. Die untersuchten Mineralpartikel werden entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung mit Hilfe einer Datenbank einer bestimmten Mineralklasse zugeordnet. Die verschiedenen Mineralklassen tragen die Namen von Mineralien wie z.B. Quarz, obwohl diese strenggenommen nicht den genannten Mineralien entsprechen. Diese Mineralklassen enthalten lediglich Partikel, die eine chemische Zusammensetzung ähnlich der des Minerals besitzen. Ein Partikel wird der Mineralklasse Quarz zugeordnet, wenn es beispielsweise eine chemische Zusammensetzung von mehr als 80 % Silizium und weniger als 10 % Aluminium aufweist. Bei der CCSEM-Analyse wird ein Partikel als unbekannt eingestuft, wenn seine chemische Zusammensetzung keiner vordefinierten Mineralklasse entspricht [69, 78]. Der Nachteil dieser Methode ist die wie bei der REM/EDX-Analyse nicht mögliche Unterscheidung polymorpher Erscheinungsformen einer Substanz (bspw. Quarz und Cristobalit) oder kristalliner Strukturen bei der Auswertung des Intensitätssignals [117]. Ein weiterer Nachteil ist die Schwierigkeit bei der Bestimmung der verschiedenen Formen von Eisen (Pyrit, Markasit und Fe-Oxide) in Kohle, wegen der nahezu identischen EDX-Spektren. Beispielsweise können die genutzten EDX-Systeme die Elemente, die leichter als Natrium sind, nicht detektieren. Aus diesem Grund ist es beispielsweise nicht möglich zwischen Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) und Eisen(III)-oxidhydroxid ( $\text{FeOOH}$ ) allein auf der Basis der EDX-Spektren zu unterscheiden [35]. Durch eine der CCSEM-Analyse nachgeschaltete Untersuchung der Probe mittels der Mößbauerspektroskopie können die unterschiedlichen Erscheinungsformen des Eisens bestimmt werden.

### Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Analysemethode; sie nutzt die Eigenschaft verschiedener Materialien Gammastrahlen zu absorbieren. Eine hyperfeine Modulation eines Gammastrahlers wird durch eine mechanische Bewegung erzeugt. Bei der Durchleuchtung einer Probe mit einer entsprechend modulierten durchdringenden Gammastrahlung wird mittels entsprechender Detektoren und computergestützter Auswertung ein materialtypisches Spektrum erzeugt. Das Hauptanwendungsgebiet der Mößbauerspektros-

kopie ist die Unterscheidung von zweiwertigem und dreiwertigem Eisen. Diese Analysemethode eignet sich besonders zur Unterscheidung eisenhaltiger Mineralien wie Pyrit, Siderit oder eisenhaltiger Silikate [35, 69].

Röntgendiffraktometrie und SIROQUANT<sup>TM</sup> zur Quantifizierung der mineralischen Phasen in der Kohle

Die vorbehandelten Proben - wie bereits im Abschnitt 3.2.1.1 erläutert – werden im Anschluss mit der Röntgendiffraktometrie analysiert und unter Verwendung der Software SIROQUANT<sup>TM</sup> der Gesamtmineraliengehalt der Kohlen bestimmt [114]. Die Software von CSIRO ist bislang das einzige auf einem Rietveldalgorithmus basierende Programm, mit dem der Mineraliengehalt einer Probe quantifiziert werden kann [118]. Bei der Rietveld-Methode handelt es sich um ein Verfahren zur Verfeinerung kristallographischer Strukturdaten aus Pulvermessungen. Die Verfeinerungsschritte werden so lange wiederholt, bis im Idealfall zwischen dem berechneten und dem gefundenen XRD-Diagramm keine Unterschiede mehr bestehen [118]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass alle Mineralien in den Kohlen bestimmt werden können, auch die unterschiedlichen Eisen-Erscheinungsformen in den Kohlen. Für den effektiven Einsatz dieser Methode ist jedoch ein hohes mineralogisches Wissen nötig.

### **3.3 Vorgehen zur mikroskopischen Analyse von Depositionsproben**

Rasterelektronenmikroskopische Bilder wurden mit einer Elektronenstrahl-Mikrosonde Cameca SX 100 durchgeführt. Die Detektion der Röntgenstrahlung erfolgt mit fünf wellenlängendispersiven Spektrometern (WDS), welche mit unterschiedlichen Kristallen ausgestattet sind. Die Elektronenstrahl-Mikrosonde verfügt außerdem auch über ein energiedispersives System (EDX), welches eine sehr schnelle Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Probe erlaubt. In Abbildung 14 sind die Initialschicht (gekühlte Deposition) und die Deckschicht (ungekühlte Deposition) einer Probe für die Veranschaulichung des Analyseablaufs beispielhaft in eingebetteter Form dargestellt. Die Ascheablagerungen wurden, wie in Kapitel 1 erläutert wird, auf Materialringen beprobt und nach den Probenahmen in Harz eingebettet und mit einem Querschliff versehen, um diese mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde zu untersuchen. Für die morphologische Untersuchung von Ablagerungen und für die qualitative Beurteilung der Versinterungen von Aschepartikeln in den Depositionen wurden Rücktreuelektroden Bilder (engl. Back-Scattered Electrons Bilder

(BSE-Bilder)) erzeugt. Neben der Aufnahme von BSE-Bildern wurden auch einzelne Punkte auf Aschepartikeln chemisch analysiert (Punktanalyse) und Untersuchungen zur Elementverteilung in der gesamten Probe durchgeführt (siehe Kapitel 6.2.7). Elementverteilungsbilder wurden für alle 10 Aschehauptelemente (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, S und Ti) angefertigt. Dieses Vorgehen erlaubt es, gezielt die chemische Zusammensetzung der Partikel zu bestimmen.

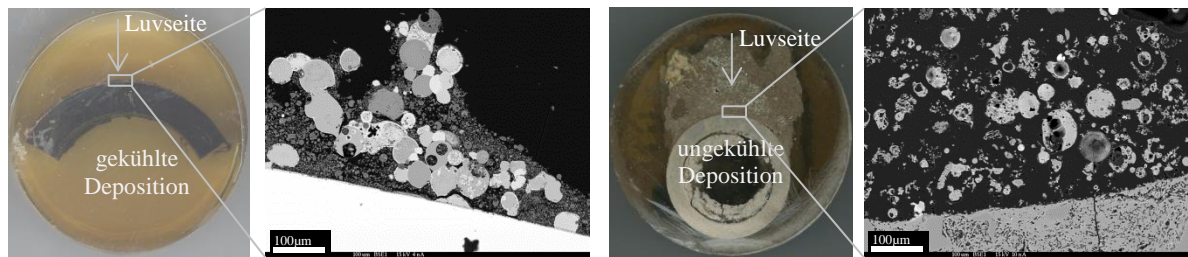


Abbildung 14: Gekühlte und ungekühlte Proben in Einbettung und entsprechende BSE-Bilder.



## **4 Messtechnische Systeme zur experimentellen Untersuchung von Ablagerungen**

Um die Ablagerungen auf Heizflächen in fossil befeuerten Kraftwerken beurteilen zu können, werden Initial- und Deckschichten untersucht. Für die Differenzierung dieser Schichten sei auf Kapitel 2.5.2 verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Sonden konstruiert und gebaut, um die Ablagerungen zur untersuchen: Eine gekühlte und eine ungekühlte Sonde. Mit der gekühlten Sonde wurde die Initialschicht, die sich unmittelbar auf den Kesselrohren bildet, untersucht, während mit der ungekühlten Sonde Untersuchungen im Hinblick auf die Deckschicht durchgeführt wurden. Im Folgenden wird der Aufbau der zwei Sonden erläutert.

### **4.1 Messsystem zur Initialschichtcharakterisierung**

Die gekühlte Sonde verfügt über eine äußere Wasserkühlung und eine geregelte Kühlung von Probenringen durch Druckluft. Die Regelung der Kühlleistung erfolgt durch druckluftgesteuerte Regelventile. Auf die Sonde können verschiedene Probenringe angebracht und ihre Temperatur auf eine gewünschte Temperatur eingestellt werden. Dies ermöglicht eine Simulation der im Kraftwerk vorherrschenden Dampftemperaturen an der untersuchten Stelle. Die Temperaturen der Probenringe werden mittels Thermoelementen gemessen und mit einer Datenerfassung kontinuierlich aufgezeichnet. Eine temporäre Auslagerung mittels der Sonde ist von wenigen Stunden bis zu mehreren Wochen möglich.

### **4.2 Messsystem zur Deckschichtcharakterisierung**

Für die Untersuchung der Deckschicht bei der Analyse der Depositionen im Kraftwerk wurden ungekühlte Depositionssonden gebaut. In Abbildung B 1 ist die im Kraftwerk zum Einsatz gekommene ungekühlte Depositionssonde abgebildet. Wie dem Bild zu entnehmen ist, wird auf die Spitze einer gekühlten Sonde mittels eines Bolzens ein Keramikträger verschraubt. Da der Keramikträger nicht gekühlt ist, entspricht die Oberflächentemperatur des Keramikträgers der Rauchgastemperatur an der Stelle, an der die Sonde zum Einsatz kommt.

### 4.3 Messsystem zur Bestimmung der Ablagerungsrandbedingungen

Zur Messung der Gaskonzentrationen im Rauchgas werden die zu analysierenden Gase mit einer Sonde aus der Brennkammer abgesaugt; sie gelangen über einen beheizten Filter und eine beheizte Pumpe in den Messgaskühler (siehe Abbildung 15). Diese Anordnung der Geräte garantiert ein Auskondensieren des im Rauchgas enthaltenen Wasserdampfs erst im Messgaskühler. Durch den dem Kühler nachgeschalteten Kondensatwächter wird die Kondensatabscheidung überwacht; durch den Feinfilter gelangen die Rauchgase trocken und staubfrei in die parallelgeschalteten Analysatoren. Durch den dem Kühler nachgeschalteten Kondensatwächter wird die Kondensatabscheidung überwacht; durch den Feinfilter gelangen die Rauchgase trocken und staubfrei in die parallelgeschalteten Analysatoren.

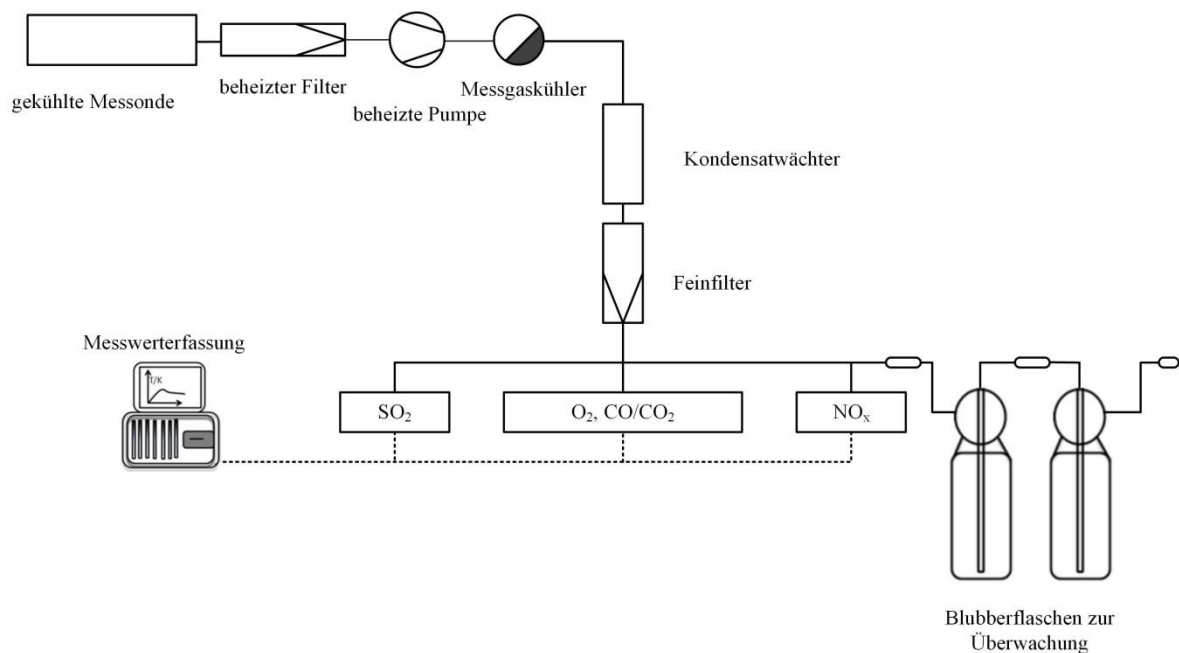


Abbildung 15: Funktionsschema der Messung der Gaskonzentrationen im Rauchgas.

## 5 Anlagentechnik und Betriebsweise

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten Daten des Heizkraftwerks und für die Interpretation der Ergebnisse notwendigen Betriebsdaten zusammengestellt. Hierbei handelt es sich um das mit Steinkohle gefeuerte Heizkraftwerk der EnBW AG in Altbach/Deizisau.

### 5.1 Auswahl der eingesetzten Kohlen

Die Auswahl der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kohlen erfolgte nach ihrer aktuellen Relevanz für den Kraftwerksbetreiber. Für den Betreiber des Heizkraftwerks haben Importkohlen eine immer größere Bedeutung und da der aktuelle Kohlemarkt sehr stark von Import abhängig ist, werden im Großkraftwerk in erster Linie Importkohlen verwendet. Aus diesem Grund beschloss der Kraftwerksbetreiber, dass zwei amerikanische und eine kolumbianische Kohle in Ihrem Heizkraftwerk verfeuert werden und diese detailliert auf Ansatzbildung untersucht werden. Zur besseren Einordnung der ausgewählten Kohlen wurden weitere fünf Steinkohlen im Labor auf der Basis der Standardanalysen verglichen und bewertet. Darunter sind zum Vergleich auch zwei deutsche Steinkohlen. Bei den untersuchten Steinkohlen handelt es sich um

- Calenturitas (CAL); Kolumbien
- Peabody (PEA); Amerika
- Pittsburgh #8 (PIT); Amerika
- El Cerrejon (ELC); Kolumbien
- Kleinkopje (KLK) ; Südafrika
- Ensdorf (ENS); Deutschland
- Prosper (PRO); Deutschland
- Sosnica (SOS); Polen

Die ersten drei Kohlen wurden im Heizkraftwerk verfeuert. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese drei Kohlen als Kraftwerkskohlen bezeichnet.

## 5.2 Anlagendarstellung und Betriebsparameter

Das Heizkraftwerk der EnBW AG in Altbach/Deizisau besteht aus den Steinkohleblöcken HKW 1 und HKW 2. Die Messungen wurden am HKW 2 Block durchgeführt und die thermische Leistung des Blockes beträgt 730 MW<sub>th</sub>. Die Kenngrößen und Charakteristika für diesen Block sind in Tabelle 9 zusammengestellt [119–121];

Tabelle 9: Kraftwerksdaten des Heizkraftwerks.

Feuerungswärmeleistung	730 MW
Elektrische Leistung*	302 MW
Inbetriebnahme / Brennstoffe	1997 / Steinkohle
Frischdampf- / ZÜ-Dampf-Zustände	545°C, 248 bar / 568°C, 61 bar
Feuerungssystem	Allwand-Tangentialfeuerung
Brenner	12 Drallbrenner auf 3 Ebenen
Kesselabmessungen HxBxT	67,5 m x 12 m x 12 m

\* nur Hauptkesselbetrieb, reine Stromerzeugung

In Abbildung 16 ist der Kessel zu sehen. Bei der Staubfeuerung wird die Kohle vor der Verbrennung in Mahlanlagen zerkleinert. Anschließend wird der Kohlestaub mit heißer Luft pneumatisch über die Stufenmischbrenner zusammen mit der Sekundärluft der Brennkammer zugeführt, wo sich die Flamme durch Zündung bildet. Ein großer Teil der Asche wird über das Rauchgas durch den oberen Teil der Brennkammer zu den Heizflächen geführt, während der andere Teil der Asche in den Brennkammertrichter fällt und von dort abgeführt wird. Der Kessel ist mit 12 Stufenmischbrennern, die auf drei Ebenen verteilt sind, ausgelegt. In jeder Ebene ist auf jeder Wand ein Brenner exzentrisch angeordnet, wodurch sich eine Rotationsströmung im Feuerraum ausbildet.

Bei der Rauchgasentstickung werden mit Hilfe von sogenannten Primärmaßnahmen die Bildung von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffoxide (NO<sub>x</sub>) durch Luftstufung im Feuerraum verringert. Daher sind in der obersten Brennerebene in der Ausbrandluftebene jeweils drei Ausbrandluftdüsen pro Wand angeordnet [122]. Durch diese Anordnung ist im unteren Bereich des Kessels die Rauchgasatmosphäre sauerstoffarm ( $n < 1$ ), während durch die Zugabe von Ausbrandluft im darüber liegenden Bereich eine sauerstoffreiche Atmosphäre ( $n > 1$ ) generiert wird (siehe Abbildung 16).



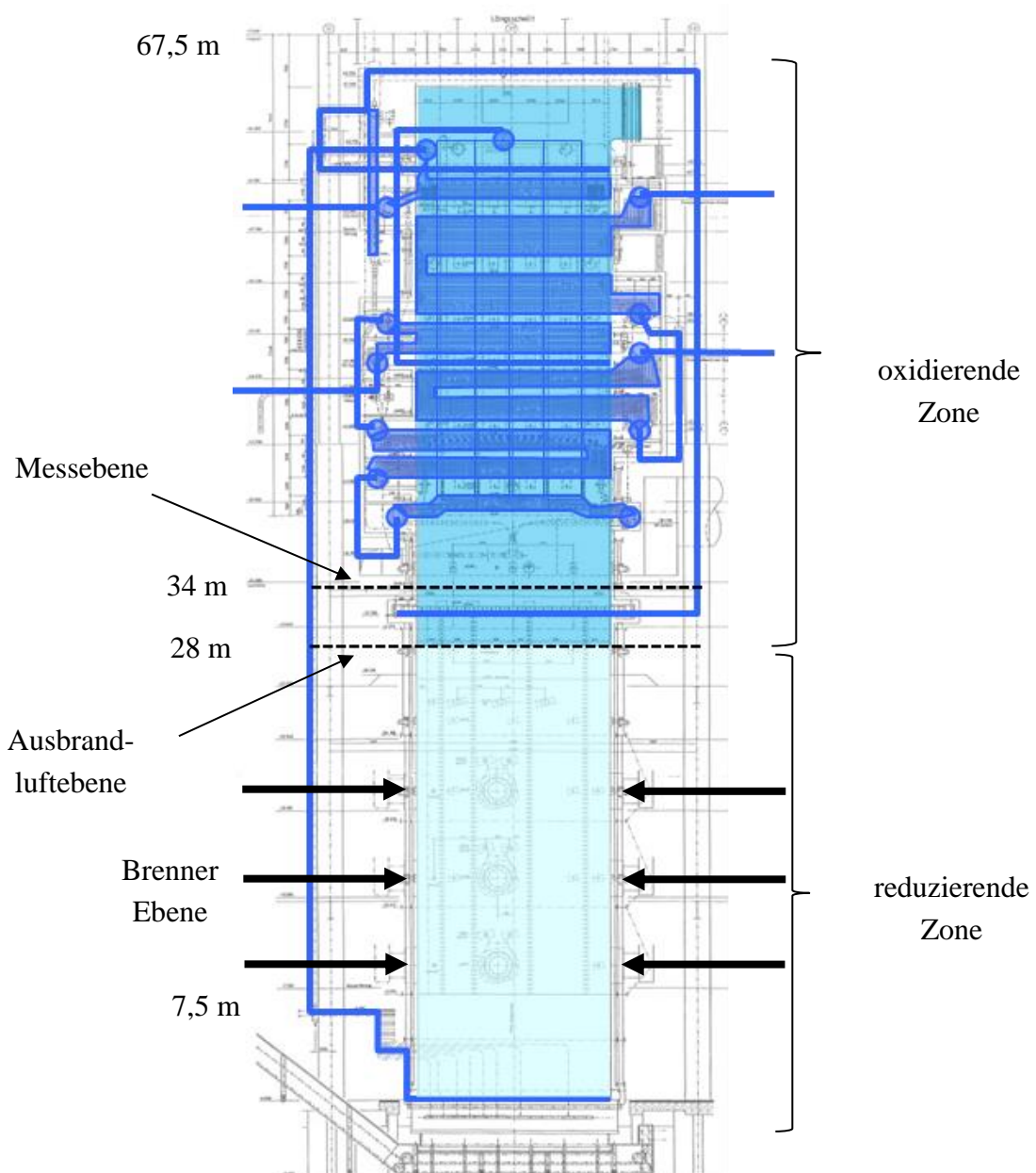


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Heizkraftwerks [119].

### 5.3 Messungen und Randbedingungen

Tabelle 10 gibt eine Gesamtübersicht über die durchgeführten Messungen am Heizkraftwerk. Kohleproben wurden täglich vor der Mahlung entnommen, um die Kohle vor dem Verbrennungsprozess zu charakterisieren und um Schwankungen in der Kohlequalität festzustellen. Darüber hinaus wurde einmal für jede Kohle Kohlestaub zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung nach der Mühle 1 entnommen. Die Öffnungen für die Messungen am Kessel sind in Abbildung B 2 schematisch dargestellt. Um entlang des Rauchgasweges

das Ausbrandverhalten, die chemische Zusammensetzung und die Partikelgrößenverteilung des Flugstaubes sowie die Mineralumwandlung in der Asche zu bestimmen, wurde eine Beprobung der Flugstäube vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen (Ebene 34 m Öffnung 34A vgl. Abbildung B 2) und am Elektrofilter vorgenommen. Die Ansatzproben, die im Ergebnisteil dieser Arbeit diskutiert werden, wurden auf der Ebene 34 m entnommen. Hierfür wurde die gekühlte und die ungekühlte Sonde eingesetzt. Die Sonden wurden über einen Flansch horizontal in einer Tiefe von 400 mm (Abstand von der Sondenspitze zur Kesselinnenwand) in den Kessel eingebracht. An der gleichen Position wurden auch Rauchgaskonzentrations- und Temperaturmessungen sowie die Flugstaubprobenahme durchgeführt.

Tabelle 10: Durchgeführte Messungen am HKW 2.

	<b>Messort</b>	<b>PIT</b>	<b>CAL</b>	<b>PEA</b>
Kohleprobenahme	vor Mühle 1	X	X	X
Kohlestaub	nach Mühle 1	X	X	X
Flugstaubprobenahme	Messebene	X	X	
Gekühlte Depositionen (Initialschichten)	Messebene	X	X	X
Ungekühlte Depositionen (Deckschichten)	Messebene	X	X	X
Rauchgaszusammensetzung	Messebene	X	X	
Tagesmischprobe <sup>1</sup>	Elektrofilter	X	X	X
Flugstaub der Elektrofiltersegmente E1 - E5	Elektrofilter	X	X	X

Tabelle 11 und Tabelle 12 fassen die Randbedingungen zusammen, unter welchen die Initial- und Deckschichten beprobt wurden. Vorversuche an den Technikumsanlagen des IFK und eigene Erfahrungen von früheren Messkampagnen hatten gezeigt, dass eine Auslagerungszeit von mindestens zwei Stunden ausreicht, bis sich eine ausreichende dünne Initialschicht auf der gekühlten Sonde bildet, welche dann für die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zur Verfügung steht. Für die ungekühlte Sonde war eine Auslagerungszeit von 20 - 30 min ausreichend, da sich, wie im weiteren Verlauf der Arbeit erläutert wird, dort schnell ein Ansatz bildete. Stets wurde versucht eine möglichst lange

<sup>1</sup> Tagesmischprobe: Der Flugstaub aus den einzelnen Elektrofiltersegmenten (E1-E5).

Auslagerungszeit für die gekühlte Sonde zu realisieren, um eine ausreichende Ansatzbildung zu gewährleisten.

Tabelle 11: Randbedingungen, unter welchen die Initialschichten beprobt wurden.

Kohle	PIT	CAL	PEA
Auslagerungszeit	231 h	3 h	4 h
Rauchgastemperatur	990 - 1111°C	1030 - 1065°C	990 - 1065°C
Materialtemperatur	$\vartheta = 690^{\circ}\text{C}$	$\vartheta = 480^{\circ}\text{C}$	$\vartheta = 480^{\circ}\text{C}$
Material des Rohres	Nickelbasiswerkstoff	X10CrMoVNb 9-1	X10CrMoVNb 9-1
O <sub>2</sub> in Vol.-%, Tr	2,7 - 3,6	1,2 - 2,8	
CO <sub>2</sub> in Vol.-%, Tr	14,8 - 15,8	16,2 - 17,5	nicht
CO in ppm	41 - 665	198 - 1043	gemessen
NO in ppm	168 - 197	106 - 120	
SO <sub>2</sub> in ppm	592 - 625	523 - 610	

Tabelle 12: Randbedingungen, unter welchen die Deckschichten beprobt wurden.

Kohle	PIT	CAL	PEA
Auslagerungszeit	20 min	30 min	30 min
Rauchgastemperatur	990 - 1111°C	1030 - 1065°C	990 - 1065°C
Material des Rohres	Keramik	Keramik	Keramik
Materialtemperatur	$\vartheta_{\text{Sonde}} \approx \vartheta_{\text{G}}$	$\vartheta_{\text{Sonde}} \approx \vartheta_{\text{G}}$	$\vartheta_{\text{Sonde}} \approx \vartheta_{\text{G}}$

Für die Kohlen CAL und die PEA waren Auslagerungszeiten von drei bis vier Stunden für die Beprobung der Initialschicht möglich. Die hohen Auslagerungszeiten bei der PIT-Kohle sind dadurch zu erklären, dass für diese Kohle im Rahmen eines Coorettec-Projektes [95] für austenitische, ferritische und Nickelbasiswerkstoffe Korrosionsuntersuchungen durchgeführt wurden. Für diese Untersuchungen waren lange Auslagerungszeiten zwingend, um den korrosiven Angriff auf der Rauchgasseite den verschiedenen Korrosionsmechanismen einfach und deutlich zuordnen zu können [95]. Bei diesen Untersuchungen sollte auch die Korrosion von neuen Werkstoffen im 700°C- Dampfkraftwerk untersucht werden. Aus diesem Grund liegt die Materialtemperatur des Nickelbasis Werkstoffs für PIT bei 690°C. An der Beprobungsposition betrug die Rauchgastemperatur je nach verwendeter Kohle zwischen 990-1111°C. Es herrschte dort wie in der Tabelle 11 zu sehen ist eine oxidierende

Atmosphäre. Auch wenn für die PEA-Kohle keine Rauchgasmessung möglich war, kann aufgrund der Betriebsweise des Kessels davon ausgegangen werden, dass auch für diese Kohle eine oxidierende Atmosphäre an der Messstelle vorhanden war.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

Zu Beginn des Ergebniskapitels werden auf der Basis der Brennstoffanalysen, welche Kurz-, Elementar-, Oxid- sowie Ascheschmelzanalysen beinhalten, die untersuchten Kohlen miteinander verglichen. Um die Kohlen im Hinblick auf Verschlackung und Verschmutzung einordnen zu können, werden unter Verwendung der Standardbrennstoffanalysen zunächst Kennzahlen herangezogen. Im Anschluss an die detaillierte Kohlecharakterisierung und die Einordnung der Kohlen nach Verschlackungs- und Verschmutzungsverhalten werden die Ergebnisse der Großkraftwerksmessungen ausführlich dargestellt. Für die Kraftwerkskohlen wurden weiterführende Analysen wie Partikelgrößenverteilung und Mineralphasenanalysen durchgeführt. Im Anschluss an die Initial- und Deckschichtcharakterisierung werden die Ergebnisse der thermochemischen Berechnungen mit FactSage vorgestellt. Im Fokus stehen hier die Mineralumwandlungen und die Bestimmung des Flüssigphasenanteils der Aschen in unterschiedlicher Rauchgasatmosphäre. Auf der Basis der experimentellen Untersuchungen und thermochemischen Berechnungen soll im letzten Abschnitt des Ergebnisteils eine Erklärung für die Bildung der Initial- und Deckschichten für die untersuchten Kohlen gegeben werden.

Die Ergebnisse in diesem Kapitel wurden zum Teil auf verschiedenen Konferenzen veröffentlicht. Die Mineralphasenanalysen in den Kohlen wurden auf der Konferenz „conference on heat exchanger fouling and cleaning“ und auf der „38<sup>th</sup> international technical conference on clean coal and fuel systems“ präsentiert [123, 124]. Die dort vorgestellten Mineralphasen auf Basis der XRD-Analyse stammen von Prof. Ward aus Australien und die restlichen Daten stammen vom Autor dieser Arbeit. Die experimentellen Ergebnisse der Initial- und Deckschichtuntersuchungen sowie die thermochemische Gleichgewichtsberechnungen wurden bereits auf diversen Konferenzen veröffentlicht und die Ergebnisse sind aus den Arbeiten des Autors im Rahmen der Dissertation und des Projektes KW21 Phase II 2009 - 2012 (Forschungsinitiative des Landes Baden - Württemberg und des Freistaats Bayern) hervorgegangen [123–127]. Außerdem wurde eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit in [128] veröffentlicht.

## 6.1 Ergebnisse der Standardbrennstoffanalysen

### 6.1.1 Kurz-, Elementar- und Heizwertanalyse

In Tabelle 13 ist die Kurz- und Elementaranalyse sowie der Heizwert der untersuchten Steinkohlen dargestellt. Die ersten Kohlen in der Tabelle sind die Kraftwerkskohlen. Alle drei Kraftwerkskohlen haben im Vergleich zu den anderen untersuchten Steinkohlen einen relativ hohen Flüchtigengehalt. Unter den acht untersuchten Kohlen wies CAL mit 42,28 %, waf den höchsten Flüchtigen Gehalt auf. Beim Aschegehalt sind sich CAL, ELC und PIT sehr ähnlich. Prosper weist mit 5,17 %,wf einen deutlich niedrigeren Wert auf, während bei KLK mit 19,4 %,wf der höchste Aschegehalt ermittelt wird. Unter den Kraftwerkskohlen zeigt die PEA mit 17,19 %,wf den höchsten Aschegehalt. Für diese Kohle wurde auch ein überdurchschnittlich hoher Anteil an Schwefel im Brennstoff festgestellt. Bei den drei Kraftwerkskohlen liegt der  $C_{\text{fix}}$  unter dem Durchschnitt und der Heizwert liegt bei etwa 28000 kJ/kg.

Tabelle 13: Kurz- und Elementaranalyse sowie Heizwertanalyse der Steinkohlen.

Kohle	$H_u$ kJ/kg,an	$H_2O$ %,an	A %,wf	FB %,waf	$C_{\text{fix}}$ %,waf	C %,waf	H %,waf	N %, waf	S %, waf	O %,waf
<b>CAL</b>	<b>27960</b>	<b>0,31</b>	<b>11,03</b>	<b>42,28</b>	<b>57,73</b>	<b>77,35</b>	<b>5,09</b>	<b>1,51</b>	<b>1,09</b>	<b>14,95</b>
<b>PEA</b>	<b>27704</b>	<b>0,50</b>	<b>17,19</b>	<b>37,14</b>	<b>62,86</b>	<b>81,80</b>	<b>4,79</b>	<b>1,57</b>	<b>1,64</b>	<b>10,10</b>
<b>PIT</b>	<b>28768</b>	<b>2,31</b>	<b>12,63</b>	<b>37,56</b>	<b>62,44</b>	<b>85,58</b>	<b>5,20</b>	<b>1,65</b>	<b>1,14</b>	<b>6,24</b>
ELC	27250	1,63	11,99	37,63	62,37	85,79	5,01	2,00	0,84	6,35
KLK	24314	1,98	19,4	31,71	68,29	83,05	5,15	2,09	1,48	8,23
ENS	26560	1,70	14,13	32,78	67,22	83,75	5,20	2,01	0,75	8,29
PRO	30046	7,36	5,17	31,10	68,90	86,77	6,68	5,75	1,75	1,00
SOS	29860	0,26	8,73	36,30	63,69	85,02	6,09	1,52	0,65	6,73

### 6.1.2 Ascheoxidanalyse

Bei der Bestimmung der Ascheoxide liegt meistens die Gesamtsumme aller Oxide unterhalb von 100 Ma.-%, da sich in einer Asche auch Unverbranntes und Karbonate befinden können und diese aber bei der Ascheoxidanalyse nicht bestimmt werden. Erfahrungsgemäß liegt die Summe aller Oxide bei einer Ascheoxidanalyse über 95 Ma.-%. Um die Ergebnisse der Kohlen besser vergleichen zu können wurden die Summen aller Oxide für die jeweilige Kohle

auf 100 Ma.-% normiert und sind in Tabelle 14 dargestellt. Die Zusammensetzung der bei 815°C im Labor veraschten Proben unterscheidet sich deutlich im Eisen-, Magnesium-, Natrium-, Kalium-, Kalzium- sowie Schwefelgehalt. Die PIT-Kohle weist den höchsten Siliziumgehalt auf, während der geringste für die ENS-Kohle ermittelt wurde. Bei den Kraftwerkskohlen weist die PIT-Kohle mit einem Eisenanteil von 4,23 Ma.-% einen deutlich niedrigen Wert auf. Der Eisenanteil bei der PEA-Kohle ist bei 11,14 Ma.-%, während die CAL-Kohle mit 15,55 Ma.-% einen hohen Anteil an Eisen in der Asche aufweist. CAL- und PEA-Kohlen weisen in etwa den gleichen Anteil an CaO auf, während KLK- und ENS-Kohlen im Vergleich zu den anderen Kohlen einen hohen Anteil an CaO zeigen.

Tabelle 14: Ascheoxidanalyse der Steinkohlen.

Kohle	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	SO <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %
<b>CAL</b>	<b>60,67</b>	<b>14,63</b>	<b>15,55</b>	<b>2,09</b>	<b>1,08</b>	<b>1,87</b>	<b>1,43</b>	<b>1,77</b>	<b>0,82</b>	<b>0,08</b>
<b>PEA</b>	<b>59,34</b>	<b>20,28</b>	<b>11,14</b>	<b>2,17</b>	<b>1,02</b>	<b>2,66</b>	<b>1,65</b>	<b>0,33</b>	<b>1,21</b>	<b>0,19</b>
<b>PIT</b>	<b>65,73</b>	<b>22,58</b>	<b>4,23</b>	<b>0,99</b>	<b>0,69</b>	<b>0,81</b>	<b>2,67</b>	<b>0,48</b>	<b>1,68</b>	<b>0,15</b>
ELC	52,01	27,30	5,25	5,74	1,67	3,51	1,35	0,55	1,40	1,22
KLK	43,22	24,62	14,64	6,72	0,99	6,33	0,62	0,19	1,29	1,38
ENS	35,50	20,20	16,20	10,50	2,70	10,50	1,80	1,00	0,70	0,10
PRO	45,20	29,50	8,30	3,40	1,90	2,50	3,50	1,20	1,10	0,90
SOS	48,60	27,50	7,00	5,10	3,40	1,13	2,40	0,91	1,10	0,58

### 6.1.3 Ascheschmelzverhalten

Abbildung 17 zeigt die vier charakteristischen Ascheschmelztemperaturen der untersuchten Steinkohlen:

- Erweichungstemperatur ( $\vartheta_A$ )
- Sphärischtemperatur ( $\vartheta_B$ )
- Halbkugeltemperatur ( $\vartheta_C$ )
- Fließtemperatur ( $\vartheta_D$ )

Die zugehörigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle C 1. Aus der Darstellung ist zu erkennen, dass die drei Kohlen PIT, PEA und ENS mit Abstand die höchsten Ascheschmelzpunkte aufweisen. Die Ergebnisse für PIT- und PEA-Kohle korrelieren gut mit den Ergebnissen der Verschlackungsindizes, wonach bei diesen Kohlen die Verschlackungsneigung auf der Basis der Indizes am kleinsten sein soll (siehe Kapitel 6.1.4).

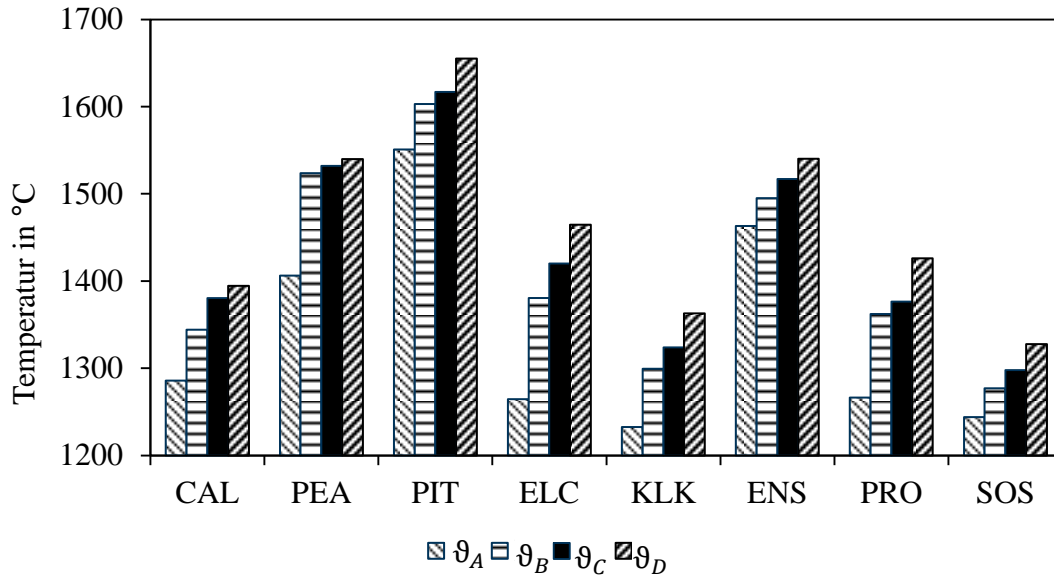


Abbildung 17: Ascheschmelztemperaturen der Steinkohlen [129].

Bei der Auslegung der zulässigen Feuerraumendtemperatur wird häufig die Erweichungstemperatur der Kohleasche zugrunde gelegt. Die Erweichungstemperatur für die SOS-Kohle liegt unterhalb von 1300°C. Demnach wäre eine Auslegung der Feuerraumendtemperatur im Bereich zwischen 1240 und 1300°C kritisch zu betrachten. Eine weitere kritische Kohle für solch eine Auslegung wäre die KLK-Kohle.

Wie in Kapitel 3.1 erläutert, werden in der DIN 51730 beim Ascheschmelzverhalten die zwei Temperaturbereiche Erweichungsbereich (Bereich zwischen Erweichungs- und Halbkugeltemperatur) und Fließbereich (Bereich zwischen Halbkugel- und Fließtemperatur) definiert. Kurze Erweichungs- und Schmelzbereiche werden für ENS und SOS erwartet. Die Zahlenwerte liegen hier in beiden Fällen für den Erweichungsbereich bei etwa 50 K und für den Schmelzbereich liegen diese für ENS und SOS bei 23 K bzw. 30 K. Die SOS-Kohle hat im Vergleich zu den anderen Kohlen bei niedrigen Temperaturen einen schmalen Schmelzbereich (vgl. Tabelle C 1). Die Fließtemperatur liegt bei 1338°C, was für ein hohes Verschlackungspotential dieser Kohle im Brennernahbereich sprechen würde. Auf niedrigem Temperaturniveau zeigen ELC und PRO die größten Erweichungsbereiche von 155 K bzw. 110 K. Die Verschlackungsneigung der PIT-Kohle ist sehr positiv zu bewerten, da die charakteristischen Temperaturen im Vergleich zu den anderen Kohlen sehr hoch liegen. Dieses positive Verhalten ist im weiteren Verlauf der Arbeit bei den Ergebnissen der ungekühlten Depositionen gut zu sehen.



Werden bei der Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens die Daten der Probenhöhe über die Temperatur, wie in Abbildung 18 dargestellt, aufgezeichnet, so können die Kohleaschen in drei unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden. Die Aschen der Kohlen PIT, PEA und ENS zeigen sehr hohe Schmelztemperaturen und weisen einen sehr steilen Abfall der Probenhöhe beim Zerfließen auf, da diese einen sehr schmalen Schmelzbereich besitzen. Weiter ist im Bereich von 1100 bis 1500°C ein lokales Minimum zu beobachten.

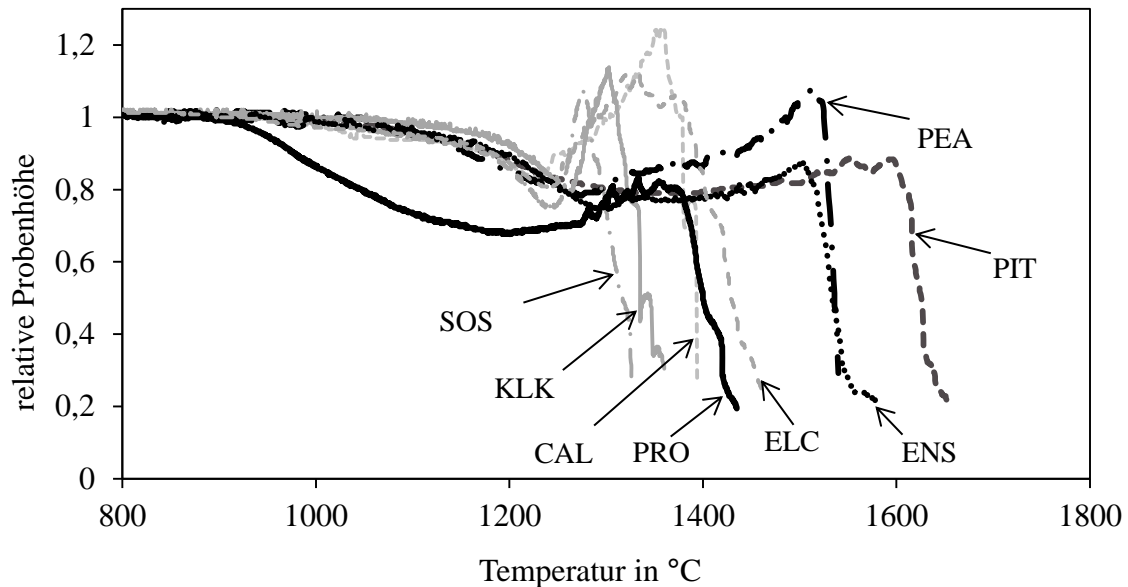


Abbildung 18: Probenhöhe über der Temperatur für die untersuchten Steinkohlen [129].

Im Vergleich zur ersten Kategorie zeigen die Aschen SOS, KLK, CAL und ELC niedrigere Schmelztemperaturen und zudem weisen sie ein ausgeprägtes Aufblähen ab 1200°C auf. Diese Eigenschaft charakterisiert einen möglichen Sinterprozess in der Probe. Die PRO ist im Verhalten der ersten Kategorie sehr ähnlich, erreicht jedoch die vier charakteristischen Ascheschmelztemperaturen bei deutlich niedrigeren Temperaturen.

#### 6.1.4 Bewertung der Verschlackungs- und Verschmutzungsindizes

Werden die Verschlackungs- und Verschmutzungsindizes aus Kapitel 2.5.4 auf die untersuchten Steinkohlen übertragen, so ist eine entsprechende Kategorisierung bzw. ein Ranking auf der Basis der Bewertungskriterien möglich. Hierfür werden die „+“ aller verwendeten Indizes aufsummiert und durch die Anzahl der Indizes dividiert. Die Kohle mit den meisten „+“ bzw. mit dem höchsten Mittelwert hat die niedrigste Verschlackungs- bzw. Verschmutzungsneigung.

Die Ergebnisse der Verschlackungs- und Verschmutzungsindizes sind in Tabelle 15 dargestellt. Die für die Berechnung der Indizes notwendigen Daten für die einzelnen Kohlen sind in Tabelle C 1 zu finden.

Tabelle 15: Bewertung der Steinkohlenaschen hinsichtlich ihrer Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung (Bewertung: niedrig (++++), mittel (+++), hoch (++) und sehr hoch .

Verschlackungsindizes	CAL	PEA	PIT	ELC	KLK	ENS	PRO	SOS
$R_S$	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++
$R_{\vartheta_{250}}$	++++	++++	++++	+++	++	+	+++	+++
$R_{Fe}$	+	++	+++	+++	++	+	++	+++
$R_{Fe/Ca}$	++++	++++	++++	+	+	+	+	+
$R_{S,ASM}$	+++	++++	++++	+++	+++	++++	+++	+++
$R_{Si}$	+++	++++	++++	++++	++	+	+++	+++
<b>Mittelwert</b>	<b>3,2</b>	<b>3,7</b>	<b>3,8</b>	<b>3,0</b>	<b>2,3</b>	<b>2,0</b>	<b>2,7</b>	<b>2,8</b>
Verschmutzungsindizes								
$R_{Na}$	++	++++	++++	+++	++++	++	++	+++
$R_F$	++	++++	++++	++++	++++	++	+++	+++
$R_{Alkalien}$	+	++	++	++	+++	++	+	++
<b>Mittelwert</b>	<b>1,7</b>	<b>3,3</b>	<b>3,3</b>	<b>3,0</b>	<b>3,7</b>	<b>2,0</b>	<b>2,0</b>	<b>2,7</b>

Hinsichtlich ihrer geringen Verschlackungsneigung ergibt sich eine herausragende Stellung für die PIT-Kohle, bei der keiner der Verschlackungsindizes ein hohes Verschlackungspotential aufweist. Weiter finden sich im Bereich der geringen Verschlackungsneigung die Kohlen PEA, CAL und ELC. Die höchste Verschlackungsneigung wird für die Kohlen ENS und KLK prognostiziert. Im Hinblick auf die Verschmutzungsneigung zeigen die Kohlen PIT, PEA und KLK die besten Ergebnisse, während die höchste Verschmutzungsneigung für CAL, ENS und PRO berechnet wird.

## 6.2 Ergebnisse der Großkraftwerksmessungen

Im vorangehenden Abschnitt wurden die im Kraftwerk eingesetzten drei Steinkohlen, die als Kraftwerkskohlen bezeichnet wurden, auf der Basis der Standardanalysen mit anderen Steinkohlen verglichen und bewertet. Im Großkraftwerk wurden die drei Kraftwerkskohlen (CAL, PEA und PIT) unter realen Bedingungen verfeuert. Tabelle 16 stellt die weiterführenden Untersuchungen mit ihren Zielsetzungen dar.

Tabelle 16: Weiterführende Untersuchungen mit den Kraftwerkskohlen und ihre Zielsetzungen

	<b>Untersuchungsmethode</b>	<b>Zielsetzung</b>
<b>Kohle bzw. Kohlestaub</b>	Röntgendiffraktometrie (XRD) mit vorgeschalteter Niederdruck-plasmaveraschung	Ermittlung der anorganischen Mineralphasenanteile der Rohkohle
	CCSEM-Analyse	Ermittlung der anorganischen Mineralphasenanteile der Rohkohle partikelbezogen
	Partikelgrößenbestimmung durch Laserbeugung	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung vor der Verbrennung
<b>Flugasche</b>	Röntgendiffraktometrie (XRD)	Ermittlung der anorganischen Mineralphasenanteile der Asche
	Atomemissionsspektrometrische Bestimmung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	Elementanalyse
	Partikelgrößenbestimmung durch Laserbeugung	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung nach der Verbrennung
<b>Ansätze</b>	Atomemissionsspektrometrische Bestimmung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	Elementanalyse
	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Untersuchung der Morphologie von Partikeln; Analyse von Aufschmelz- und Sinterreaktionen
	EDX/WDS-Analysen	Ortsaufgelöste chemische Analyse (Punktanalyse) sowie Elementverteilung

### 6.2.1 Partikelgröße der Kohlen

Die Partikelgrößenverteilung in dem entnommenen Kohlestaub nach der Mühle 1 erfolgte mit dem Malvern 2600. In Tabelle 17 ist die Partikelgrößenverteilung der drei Steinkohlen dargestellt.  $D_{50}$  bedeutet, dass 50 % der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Weitere Parameter sind demzufolge  $d_{10}$ , als Maß für die kleinsten Partikel, sowie  $d_{90}$  für die größeren Partikel in der Probe. Beim Vergleich der Mittelwerte der Partikelgrößen sind große

Unterschiede festzustellen. Auffallend ist, dass bei der CAL deutlich größere Partikel zu sehen sind.

Tabelle 17: Vergleich der Partikelgrößenverteilung der drei Steinkohlen nach Mühle 1.

Mühle 1	CAL	PEA	PIT
d <sub>10</sub> in µm	10,6	6,6	5,8
d <sub>50</sub> in µm	64,1	43,0	36,3
d <sub>90</sub> in µm	142,6	111,6	118,4

## 6.2.2 Mineralphasenanalyse der Kohlen

### Die Bestimmung der Mineralphasen mittels XRD

Die Ergebnisse der Mineralphasenanalyse der Kohlen sind in Tabelle 18 dargestellt. Da die Quantifizierung der Mineralphasen auf einer rechnerischen Anpassung eines simulierten Diffraktogramms an eine Messung beruht, ergibt die Gesamtsumme der Mineralphasen für die jeweiligen Kohlen exakt 100 %. Die Tonminerale Kaolinit und Illit machen in der Summe etwa 58 bis 78 Ma.-% der Mineralien in den Kohlen aus.

Tabelle 18: Quantitative Mineralphasenanalyse der Kohlen mittels Röntgendiffraktometrie gemäß der Rietveld-Methode.

Mineral- phase	Chemische Formel	CAL Ma.-%	PEA Ma.-%	PIT Ma.-%
Quarz	SiO <sub>2</sub>	29,9	19,9	18,1
Kaolinit	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	29,2	43,1	42,3
Illit	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	28,8	30,3	35,7
Pyrit	FeS <sub>2</sub>	2,7	2,0	1,0
Anatas	TiO <sub>2</sub>	0	0,5	0,5
Bassanit	CaSO <sub>4</sub> 0.5H <sub>2</sub> O	1,8	4,2	2,4
Chlorit	(MgFeAl) <sub>5</sub> (SiAl) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	2,6	0	0
Coquimbit	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O	1,4	0	0
Feldspat	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,7	0	0
Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,8	0	0

Die PEA-Kohle weist den höchsten Gehalt an Kaolinit auf mit etwa 43 Ma.-%. Der Mineralanteil an Illit ist in allen drei Kohlen relativ hoch. Der Anteil an Quarz ist in allen drei

Kohlen über 18 Ma.-%. In allen drei Kohlen machen Quarz, Kaolinit und Illit die mineralischen Hauptbestandteile aus. Die Summe dieser drei Mineralien liegt je nach Kohle zwischen 88 - 96 Ma.-%. Der verbleibende Rest ist Pyrit, Bassanit, Chlorit, Coquimbit und Feldspat. Für alle drei Kohlen liegt der Anteil an dem eisenhaltigen Mineral Pyrit, welches eine bedeutende Rolle im Hinblick auf Verschlackung spielt, nur zwischen 1,0 - 2,7 Ma.-%. Wie im Kapitel 6.2.7 gezeigt wird, beruht die Bildung der Initialschicht auf der Umwandlung des Pyrits.

Die Bestimmung der Mineralphasen mittels der CCSEM-Analyse

In der Tabelle 19 sind die nach der CCSEM-Analyse bestimmten Mineralphasen in den drei Kohlen dargestellt. Die Summe des externen und des internen Anteils der jeweiligen Mineralien ergibt den Gesamtmineralanteil eines bestimmten Minerals in der untersuchten Kohle.

Tabelle 19: Anteil an externen und internen Mineralien sowie Gesamtmineralanteil in den drei Steinkohlen. (int.: internes Mineral; ext.: externes Mineral; ges.: gesamt Anteil)

	CAL Ma.-%			PEA Ma.-%			PIT Ma.-%		
	int.	ext.	ges.	int.	ext.	ges.	int.	ext.	ges.
Kaolinit	12,2	5,1	17,3	21,0	10,9	32,0	18,4	15,6	34,0
K-Al-Silikat	5,8	4,6	10,4	11,6	10,4	21,9	9,8	12,5	22,2
Quarz	18,1	11,0	29,1	6,6	6,1	12,7	6,6	7,1	13,8
Pyrit	7,3	4,9	12,3	0,6	3,8	4,4	1,6	1,1	2,7
Fe-Al-Silikat	3,0	1,2	4,2	1,3	0,2	1,5	0,3	0,6	0,9
Ca-Al-Silikat	0,0	0,0	0,0	0,9	0,5	1,4	0,0	0,1	0,1
Montmorillonit	1,3	0,4	1,6	0,8	0,5	1,3	2,0	1,0	3,1
Si-reich	0,3	0,3	0,5	0,9	0,8	1,8	1,1	1,7	2,8
andere	15,3	9,2	24,5	11,8	11,3	23,1	9,9	10,5	20,4
Summe	63,2	36,7	99,9	55,5	44,4	100,0	49,8	50,2	100,0

Die Analyse zeigt, dass etwa 50 Ma.-% der gefundenen Mineralien in der Steinkohle PIT als interne Mineralien und die andere Hälfte als externe vorliegen. Der Anteil an internen Mineralien beträgt bei der CAL-Kohle etwa 63 Ma.-% und bei der PEA-Kohle etwa bei 56 Ma.-%; der Anteil an externen bei der CAL etwa 37 Ma.-% und bei der PEA etwa 44 Ma.-%. Der Anteil an Pyrit beträgt bei der PIT etwa 3 Ma.-%, bei der CAL 12 Ma.-% und bei der PEA 4 Ma.-%. Der Anteil an internen Mineralien beträgt bei der CAL-Kohle etwa 63 Ma.-%

und bei der PEA-Kohle etwa bei 56 Ma.-%; der Anteil an externen bei der CAL etwa 37 Ma.-% und bei der PEA etwa 44 Ma.-%. Der Anteil an Pyrit beträgt bei der PIT etwa 3 Ma.-%, bei der CAL 12 Ma.-% und bei der PEA 4 Ma.-%. Der Anteil an Mineralien, der bei der CCSEM-Analyse nicht bestimmt werden konnte, ist in der Tabelle 19 mit „andere“ bezeichnet. Ein Nachteil dieser Methode ist hier deutlich erkennbar, denn bei allen Kohlen ist dieser Anteil über 20 Ma.-%. Ein weiterer Nachteil ist die nicht mögliche Unterscheidung polymorpher Erscheinungsformen bei einer Substanz (bspw. Quarz und Cristobalit) oder kristalliner Strukturen bei der Auswertung des Intensitätssignals. Ein Beispiel hierfür ist die Mineralklasse mit der Bezeichnung K-Al-Silikat, welches, wie aus der XRD-Analyse hervorgeht, das Mineral Illit  $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$  sein müsste. Weitere Beispiele sind das Fe-Al-Silikat und das Ca-Al-Silikat, die keiner kristallinen Struktur zugeordnet werden können. Tabelle 20 stellt für die Kohlen die quantitativen Ergebnisse beider Analysen für die vier Hauptminerale einander gegenüber. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, weichen die CCSEM-Ergebnisse teilweise stark von den XRD-Ergebnissen ab. Die Gründe für die große Abweichung der CCSEM-Analyse von der XRD-Analyse können dadurch erklärt werden, dass die quantitative Bestimmung der CCSEM-Analyse, wie in Kapitel 1 beschrieben, lediglich auf der Analyse von etwa 5000 Partikeln aus mehreren Felder beruht.

Tabelle 20: Gegenüberstellung der quantitativen Mineralphasenergebnisse der CCSEM- und der XRD- Analyse für die drei Steinkohlen.

	CAL		PEA		PIT	
	Ma.-%		Ma.-%		Ma.-%	
	CCSEM	XRD	CCSEM	XRD	CCSEM	XRD
Quarz	29,1	29,9	12,7	19,9	13,8	18,1
Kaolinit	17,3	29,2	32,0	43,1	34	42,3
Illit	10,4	28,8	21,9	30,3	22,2	35,7
Pyrit	12,3	2,7	4,4	2,0	2,7	1,0

Die Quantifizierung der mineralischen Substanz einer Kohle auf der Basis dieser Partikelanzahl kann aufgrund der mangelnden Verlässlichkeit zu falschen Rückschlüssen und Aussagen führen. Bei der XRD-Analyse hingegen wird durch die Plasmaveraschung eine repräsentative Menge an mineralischer Asche erzeugt. Da im Vergleich zur CCSEM-Analyse hier eine große Menge an Asche untersucht wird, sind die quantitativen Daten der XRD-Analyse verlässlicher als die Daten der CCSEM-Analyse. Daher werden auch im weiteren

Verlauf der Arbeit für die thermochemischen Gleichgewichtsberechnungen diese Daten verwendet.

### 6.2.3 Flugstaubcharakteristik

In Abbildung C 1 bis Abbildung C 3 ist die chemische Zusammensetzung der Flugstäube entlang des Rauchgasweges dargestellt. Die Bezeichnung E-Filter steht für die Tagesmischprobe aus den einzelnen E-Filter-Feldern (E1 - E5). Für die Kohlen PIT und PEA wird die chemische Zusammensetzung des Flugstaubes in der Ebene 34 m ebenfalls gezeigt. Zum Vergleich der realen Aschen aus dem Heizkraftwerk mit der Laborasche wird für alle drei Kohlen auch die Ascheanalyse der Kohle, welche bei 815°C im Labor verascht wurde, abgebildet. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung der Flugstäube aus den einzelnen E-Filter-Feldern ist für alle drei Kohlen ein ähnliches Verhalten festzustellen. Ein geringfügiger Unterschied zwischen der Laborasche und der E-Filterasche (Tagesmischprobe) ist für alle Kohlen zu beobachten.

### 6.2.4 Korngrößenverteilungen

In Tabelle 21 sind die Korngrößenverteilungen der Flugstäube im E-Filter bei der Verbrennung der Kohlen PIT, CAL und PEA dargestellt.

Tabelle 21: Korngrößenverteilung der Flugstäube im E-Filter bei der Verbrennung der Kohlen PIT, CAL, PEA.

		CAL					
	Einheit	E-Filter	E1	E2	E3	E4	E5
d <sub>10</sub>	µm	2,6	4,6	4,6	3,1	2,7	1,4
d <sub>50</sub>	µm	11,2	23,9	19,1	13	8	4,1
d <sub>90</sub>	µm	35,6	83,6	68,9	53	35,2	12,4
		PEA					
		E-Filter	E1	E2	E3	E4	E5
d <sub>10</sub>	µm	4,2	6,5	4,6	3	2,5	1,9
d <sub>50</sub>	µm	18,1	41,8	20,3	16,1	7,5	4,9
d <sub>90</sub>	µm	69	110,5	71,3	73,4	54,3	16,6
		PIT					
		E-Filter	E1	E2	E3	E4	E5
d <sub>10</sub>	µm	1,3	2,7	1,6	1	0,6	n.b.
d <sub>50</sub>	µm	7,3	18,6	11,9	6,4	2,2	n.b.
d <sub>90</sub>	µm	27,1	71,2	44,9	33,7	5,2	n.b.

Beim Vergleich der Mittelwerte der Partikelgrößen der E-Filter sind deutliche Unterschiede festzustellen. Eine gröbere Korngrößenverteilung ( $d_{50} = 11,2 \mu\text{m}$ ) wurde für die PEA-Aschen festgestellt, während für die PIT-Aschen eine feinere Korngrößenverteilung ( $d_{50} = 7,3 \mu\text{m}$ ) ermittelt wurde.

### 6.2.5 Ausbrand

Der Ausbrand einer Kohle ist abhängig von den bei der Verbrennung freigesetzten flüchtigen Stoffen, der sich daraus ergebenden Struktur des Kokes, dem Reaktionspartner, dem Partialdruck der Reaktionspartner, der Temperatur im Kessel und der Verweilzeit im Kessel. Die Verbrennung von Kohle verläuft in Kohlestaubfeuerungen nur selten vollständig, ein kleiner Teil des Brennstoffs bleibt unverbrannt und verlässt den Kessel. Ein unvollständiger Ausbrand setzt nicht nur die Gesamteffizienz der Verbrennung herab, sondern beschränkt auch den Markt für die resultierende Flugasche, falls der Kohlenstoffanteil größer als 5 % sein sollte [130]. Um den Ausbrand zu bestimmen, kann folgende Gleichung angewendet werden [131–133].

$$\eta_{Verb} = \left[ 1 - \frac{\gamma_A}{100 - \gamma_A} * \frac{100 - x_A}{x_A} \right] * 100 \quad (1)$$

Hierbei steht  $\gamma_A$  für den Aschegehalt der trockenen Kohle,  $x_A$  für den Aschegehalt der trockenen Flugasche. In Tabelle 22 wird der Ausbrand und somit die Effizienz der Verbrennung für die drei Kohlen bestimmt. Für die Berechnung wurde jene Kohleanalyse zugrunde gelegt, welche zeitlich nah an der Probenahme der E-Filterasche war.

Tabelle 22: Ausbrandbestimmung für die drei Kohlen basierend auf den in der vorliegenden Tabelle gegebenen Kohleanalysen.

	Einheit	CAL	PEA	PIT
Kohleprobe aus HKW 2	-	22.02.2012	29.02.2012	08.12.2009
$d_{50}$	$\mu\text{m}$	64,1	43,0	36,3
FB	%,waf	40,77	35,36	32,71
$\gamma_A$	%,wf	10,71	12,77	12,37
E-Filterasche aus HKW 2	-	23.02.2012	28.02.2012	09.12.2009
$x_A$	%,wf	97,42	97,21	97,00
$\eta_{Verb}$	%	<b>99,68</b>	<b>99,58</b>	<b>99,56</b>



Der größte Anteil an Unverbrannten und folglich die geringste Effizienz der Verbrennung wurde für die PIT festgestellt. Obwohl die CAL im Vergleich zu der PIT und der PEA eine bedeutend gröbere Korngrößenverteilung aufweist, weist CAL den höchsten Ausbrand auf. Für die PEA wird ein besserer Ausbrand ermittelt als für die PIT, obwohl diese grobkörniger ist als die PIT. Dieser bessere Ausbrand für die CAL und die PEA kann mit den höheren Flüchtiggehalten dieser Kohlen begründet werden.

### 6.2.6 Mineralphasenanalyse der Aschen

Die Mineralien sowohl in der Rohkohle als auch in der E-Filterasche (Tagesmischprobe) wurden für alle drei Kohlen untersucht. Für die Ergebnisse der Mineralien in der Rohkohle sei auf Abschnitt 6.2.2 verwiesen. Quantitative Mineralphasenanalysen, wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, wurden auch für E-Filteraschen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 23 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 23: Mineralzusammensetzung der E-Filterasche bei der Verbrennung der drei Steinkohlen.

Mineralphasen	chemische Formel	CAL Ma.-%	PEA Ma.-%	PIT Ma.-%
Quarz	SiO <sub>2</sub>	12,1	9,8	10,2
Mullit	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *SiO <sub>2</sub>	14,5	26,3	26,9
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	0,6	0,2	0,1
Maghämit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	0,7	0,3
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,2	0,0	0,0
Amorph (als Tridymit)	SiO <sub>2</sub>	71,1	63,0	62,6

Beim Vergleich der mineralischen Anteile in der E-Filterasche mit den mineralischen Anteilen in der Rohkohle (Tabelle 18) können folgende Aussagen bezüglich der Mineralumwandlungen im Kessel getroffen werden:

In der Rohkohle wurde für CAL ein Quarzanteil von 29,9 Ma.-%, für PEA 19,9 Ma.-% und für PIT 18,1 Ma.-% festgestellt. Vergleicht man die Quarzanteile in den E-Filteraschen der jeweiligen Kohlen und bezieht man diese auf die Ausgangsmengen in den Kohlen, so kann festgestellt werden, dass sich je nach Kohle etwa 40 - 56 Ma.-% des Quarzes in der Kohle inert verhält. Nahezu die Hälfte der Quarzpartikel passieren den Kessel ohne an Phasen- und

Schmelzreaktionen teilzunehmen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Quarzpartikel, die grobkörnig vorliegen. Der andere Anteil des Quarzes in der Rohkohle reagiert, wie auch aus den ungekühlten Depositionen (siehe 6.2.7.2) zu sehen ist, zu Flüssigphasen. Liegen weiter kristallisationsfördernde Stoffe wie z.B. Alkalien vor, so kommt es zur Bildung von amorphem Tridymit, einer Hochtemperatur-Modifikation des Quarzes (vgl. Abbildung 5). Der Anteil an Tridymit, welcher sich aus der Umwandlung von Quarz, Kaolinit und Illit bilden kann, ist für alle drei Kohlen über 62 Ma.-%. Mullit und Quarz machen nahezu den gesamten restlichen Anteil aus.

In der Rohkohle wurde für die CAL ein Kaolinitanteil von 29,2 Ma.-%, für die PEA von 43,1 Ma.-% und für die PIT von 42,3 Ma.-% festgestellt. Kaolinit ist thermisch aktiv und durchläuft mehrere Umwandlungsprozesse während seiner Zersetzung. Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben kommt es bei Hochtemperaturprozessen zur Bildung von amorphem Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und von Mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ). Die Mullitanteile korrelieren qualitativ gut mit den Kaolinitanteilen in den Kohlen. Die beiden Kohlen PEA und PIT weisen hohe Kaolinitanteile auf und folglich haben ihre Flugaschen auch die höchsten Mullitanteile. Weiter ist zu beachten, dass die Mullitbildung auch aus dem Illit in den jeweiligen Kohlen gebildet werden kann. Die Bildung von Anhydrit geht zum Teil aus dem Bassanit hervor, welches die OH-Gruppen beim Hochtemperaturprozess abgibt. Darüber hinaus kann es durch die Reaktion von  $\text{SO}_2$  im Rauchgas mit CaO ebenfalls zur Bildung von Anhydrit kommen.

Weiter sind noch in geringen Mengen Maghämit (eine vom Magnetit abgeleitete Struktur, die bei ausreichender Verweilzeit sich zur Hämatit umwandelt) und Magnetit zu sehen, welche hauptsächlich aus dem Pyrit hervorgegangen sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Asche hauptsächlich amorph in Form von Tridymit vorliegt. Mullit und Quarz machen nahezu den gesamten restlichen Anteil in der Flugasche aus. Nur geringe Mengen Anhydrit, Maghämit und Magnetit können in der Flugasche im E-Filter festgestellt werden.

### **6.2.7 Initial- und Deckschichtcharakterisierung**

Wie bereits in Kapitel 5.3 näher erläutert, wurden die Initial- und Deckschichten vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen beprobt. Die Materialringe mit den Depositionen der gekühlten Sonden wurden für alle drei untersuchten Steinkohlen in Harz eingebettet. Im Anschluss wurde ein Querschliff hergestellt, um diesen an der Elektronenstrahl-Mikrosonde zu untersuchen. Nachfolgend werden die Ergebnisse der gekühlten und ungekühlten Deposition

detailliert dargestellt, da diese den Fokus der Arbeit darstellen. Im Anschluss findet die Diskussion der Ergebnisse auf der Basis thermochemischer Gleichgewichtsberechnung und der vorangegangenen experimentellen Ergebnisse statt.

### 6.2.7.1 Initialschichtcharakterisierung

In Abbildung 19 ist beispielhaft das BSE-Bild (engl. Back-scattered electrons) der Initialschicht für die PIT-Kohle dargestellt. Im BSE-Bild ist die Intensität des Signals in erster Linie von der mittleren Ordnungszahl des Elements abhängig. Schwere Elemente sorgen für eine starke Rückstreuung, so dass entsprechende Bereiche im BSE-Bild hell erscheinen. Bereiche mit leichteren Elementen erscheinen hingegen dunkler. Das BSE-Bild wird daher auch als Materialkontrastbild bezeichnet und ermöglicht Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe. Die Initialschichten wurden an mehreren Stellen analysiert und bei allen analysierten Bereichen wurden hauptsächlich drei Partikelklassen festgestellt. Im BSE-Bild erscheinen diese als weiße Phasen (Klasse 1), hellgraue Phasen (Klasse 2) und dunkelgraue Phasen (Klasse 3) (siehe Abbildung 19). Wie im weiteren Verlauf der Arbeit gezeigt wird, besteht die Klasse 1 hauptsächlich aus Eisen. Die Klasse 2 besteht aus Eisen, Silizium und Aluminium. Die Klasse 3 setzt sich hauptsächlich aus Silizium und Aluminium zusammen. Abbildung 20 stellt einen Vergleich der Initialschichten für die drei Kohlen untereinander dar. Die Ergebnisse zeigen eine ähnliche Charakteristik. Viele große, während der Verbrennung geschmolzene, sphärische und xenosphärische Partikel (Klasse 1 und Klasse 2) wurden für alle drei Kohlen beobachtet. Deutlich zu sehen sind Brückenbildungen, die aus den Partikeln der Klasse 1 (weiße Phasen) hervorgerufen sind. Zwischen großen, runden Partikeln sind feine Partikel bestehend aus Partikeln der Klasse 3 (dunkelgraue Phasen) festzustellen. Aufgrund der deformierten Form einiger Partikel kann davon ausgegangen werden, dass diese im Rauchgas auf der Anflugstrecke vom Brenner bis zum Auftreffen auf die Sonde als Flüssigphase vorlagen. Diese Annahme kann durch Partikel, die eine Art Brücke bilden, bekräftigt werden.

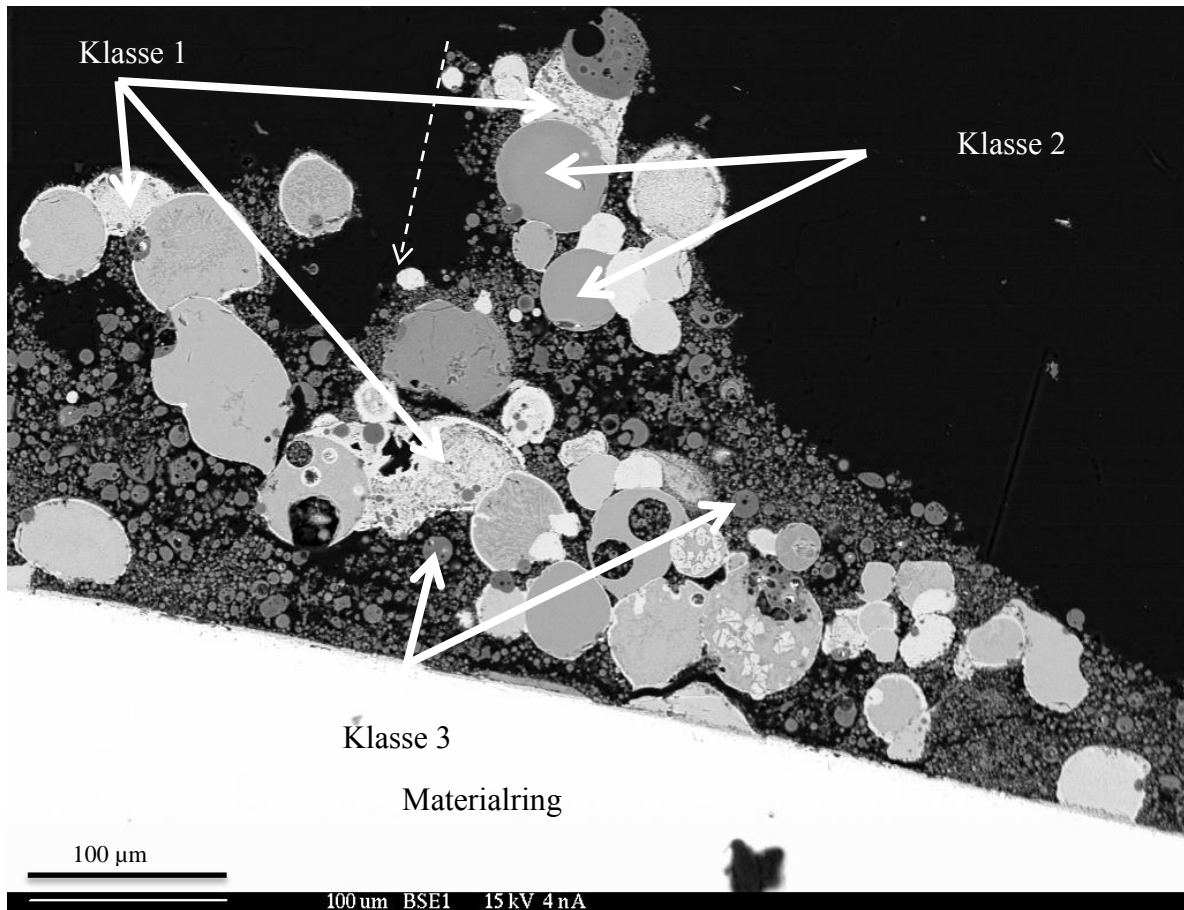
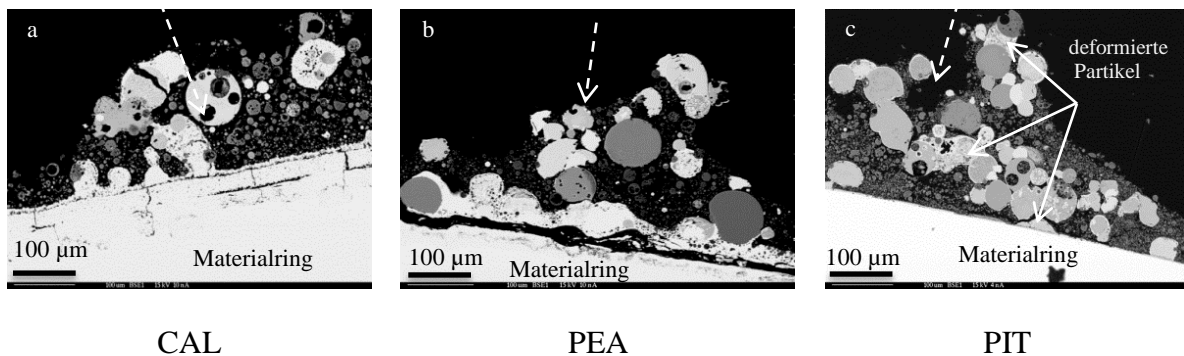


Abbildung 19: Verschiedene Partikelklassen in der Initialschicht. Gestrichelter Pfeil gibt die Anströmrichtung des Rauchgases an.



CAL

PEA

PIT

Abbildung 20: BSE-Bilder der Initialschichten für CAL, PEA und PIT, die unter den Randbedingungen aus Tabelle 11 beprobt wurden. Gestrichelter Pfeil gibt die Anströmrichtung des Rauchgases an.

Um genauere Aussagen über die chemische Zusammensetzung der abgelagerten Partikel in den Initialschichten machen zu können, wurden Punktanalysen mittels SEM/EDX durchgeführt (vgl. Abbildung D 1 bis Abbildung D 4). Zur Quantifizierung der chemischen Zusammensetzung der drei Partikelklassen wurden zusätzlich bei der Initialschicht der

PIT-Kohle mehrere Ausschnitte mit unterschiedlichen Auflösungen wie im Abbildung D 5 zu sehen analysiert. Die untersuchten Partikel wurden den drei Klassen zugeordnet (vgl. Tabelle D 5 bis Tabelle D 6). Tabelle 24 stellt die Mittelwerte (Mittelwert aus mindestens 38 Partikeln für jede Klasse) für die chemische Zusammensetzung der Partikelklassen dar.

Tabelle 24: Chemische Zusammensetzung der drei charakteristischen Partikelklassen in der Initialschicht.

Partikelklassen	Wert	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O
Klasse 1	min	0,68	0,83	62,99	0,00	0,00
	Mittelwert	<b>9,44</b>	<b>5,90</b>	<b>83,05</b>	<b>0,48</b>	<b>0,17</b>
	max	21,65	15,43	97,27	5,41	0,69
Klasse 2	min	13,04	7,17	11,46	0,06	0,00
	Mittelwert	<b>27,90</b>	<b>15,20</b>	<b>52,19</b>	<b>1,30</b>	<b>0,41</b>
	max	42,10	26,11	69,25	31,37	1,45
Klasse 3	min	10,97	0,95	0,60	0,07	0,00
	Mittelwert	<b>51,91</b>	<b>27,93</b>	<b>6,09</b>	<b>4,13</b>	<b>1,72</b>
	max	97,26	40,07	18,81	43,00	3,95

Die Punktanalysen in den drei unterschiedlichen Klassen zeigen eine inhomogene chemische Zusammensetzung, daher wurden neben der mittleren chemischen Zusammensetzung auch die Minimal- und Maximalwerte angegeben. Generell unterscheiden sich die drei Partikelklassen wie folgt:

- Die Partikel der Klasse 1 zeigen einen hohen Anteil an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von etwa 83 Ma.-%.
- Die Partikel der Klasse 2 zeigen einen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil im Bereich von etwa 52 Ma.-%.
- Die Partikel der Klasse 3 bestehen aus Aluminiumsilikat und zeigen im Vergleich zu den Partikelklassen 1 und 2 einen hohen Anteil an CaO.

Wie aus Tabelle 24 ersichtlich ist, setzten sich die drei Partikelklassen hauptsächlich aus den Komponenten SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen. In der Klasse 1 dominiert Eisen während es in Klasse 3 geringfügig vorliegt. Zur Visualisierung der Ergebnisse wurden für die Punktanalysen aus Tabelle D 5 bis Tabelle D 7 die Massengehalte an SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf 100 % normiert und in einem Dreistoffdiagramm aufgetragen (siehe Abbildung 21). Eine Anreicherung an Eisen in den Partikeln aus Klasse 1 ist deutlich zu sehen, während die Partikel der Klasse 3 wenig Eisen aufzeigen und hauptsächlich aus Aluminiumsilikat bestehen.

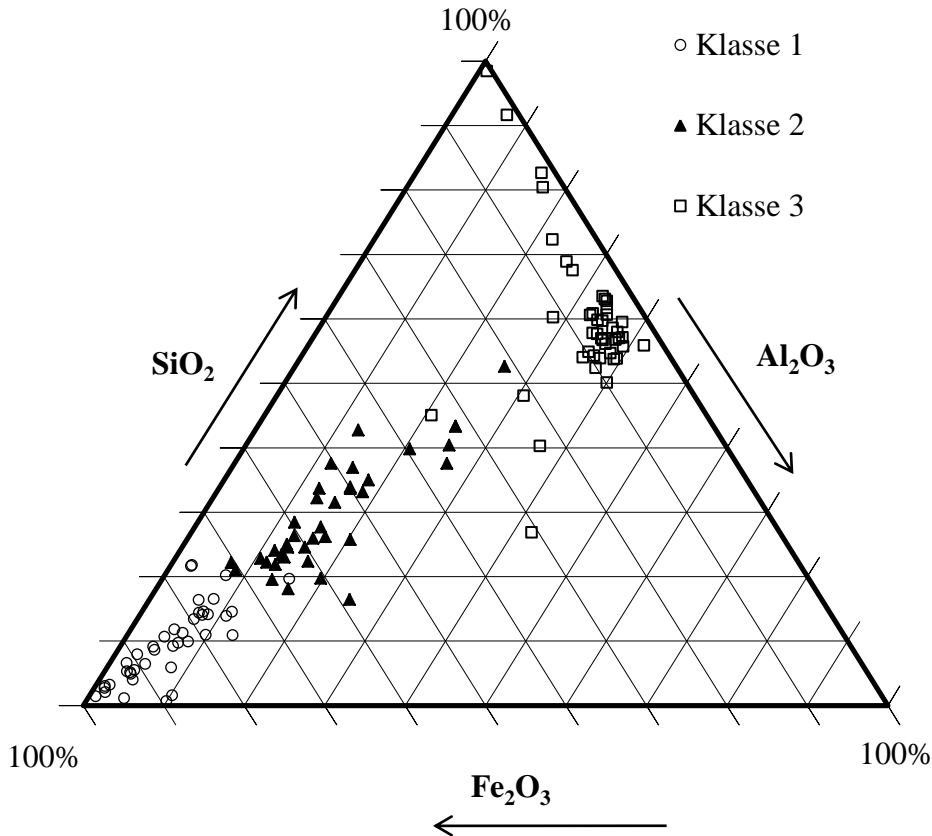


Abbildung 21:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - Dreistoffsystem generiert aus den Punktanalysen in den verschiedenen Partikelklassen.

Zur Verdeutlichung der chemischen Zusammensetzung der Initialschicht wurden Elementverteilungsbilder für die zehn Hauptelemente (Ti, S, Si, P, Na, Mg, K, Fe, Ca, Al) angefertigt. Abbildung 22 stellt den Vergleich der Initialschichten für die untersuchten Steinkohlen dar. In der oberen Zeile sind die BSE-Bilder (a - c) dargestellt. In der unteren Zeile sieht man das dazugehörige Elementverteilungsbild für Eisen (d - f). Wie aus den Elementverteilungsbildern zu ersehen ist, werden viele eisenreiche Partikel in der Initialschicht für alle drei Kohlen festgestellt. Zusätzlich zu den eisenreichen Partikeln werden auch einige große CaO-reiche Partikel (siehe Abbildung D 3: Punkt 1, 2, 7, 10, 18, 19, 22) beobachtet. Einige kalziumreiche Partikel zeigen einen Schwefelsaum wie aus dem Elementverteilungsbild des Schwefels im Abbildung D 6 zu erkennen ist. Zur Vervollständigung sind alle weiteren detektierten Elemente im Abbildung D 6 zu sehen. Zusätzlich zu den eisenreichen Partikeln wurde auch eine dünne, durchgehend eisenreiche Schicht direkt auf der Werkstoffoberfläche festgestellt (siehe Abbildung 22 Bild d und e). Allein aus den Analysen der Initialschichtuntersuchungen konnte nicht eindeutig geklärt

werden, ob diese Schicht durch schmelzflüssige, eisenreiche Partikel hervorgerufen wurde oder ob sie durch das Wachsen der äußeren Oxidschicht des Werkstoffs verursacht wurde.

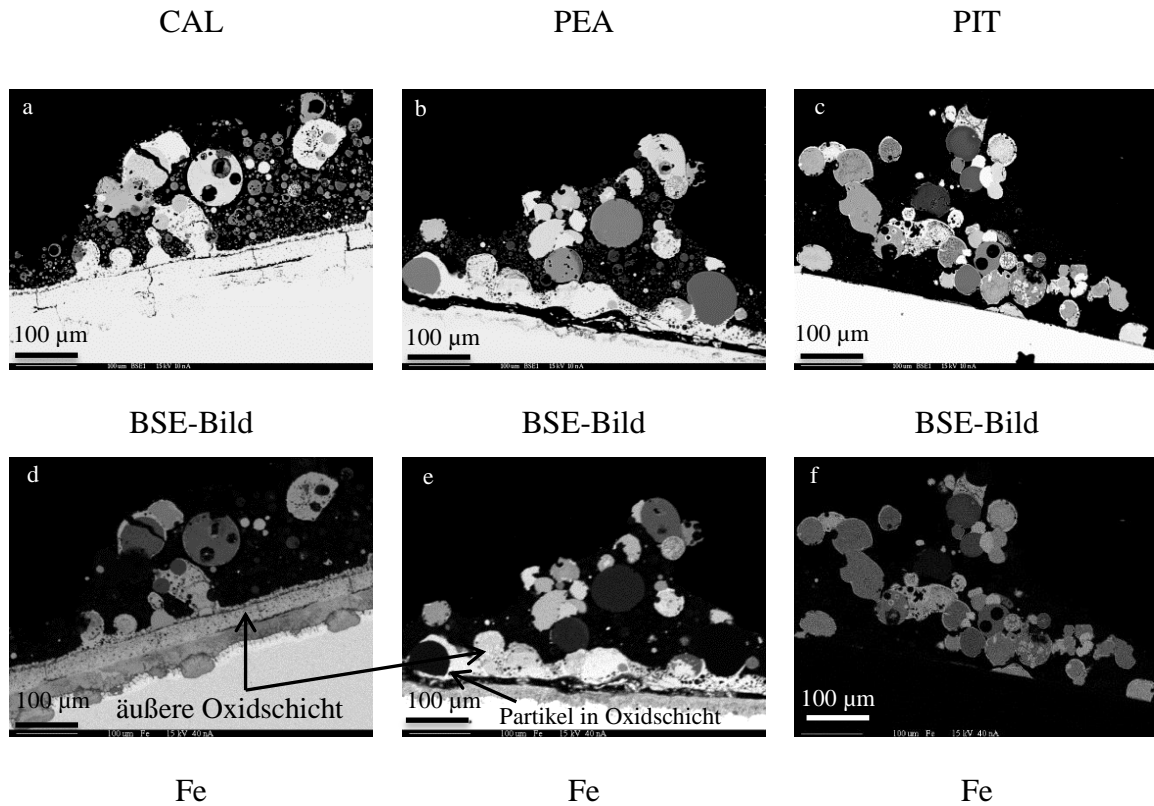
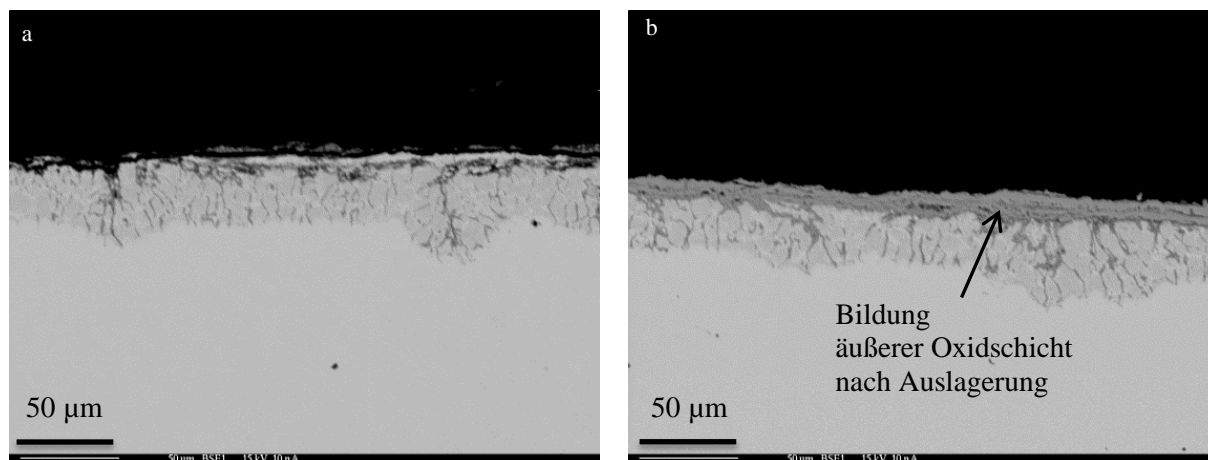


Abbildung 22: BSE-Bilder (a-c) und die dazugehörigen Elementverteilungsbilder für Fe (d-f) für die Initialschicht der drei Steinkohlen.

Am Rasterelektronenmikroskop wurden Punktanalysen auf dieser dünnen Schicht durchgeführt. Die Analysen haben Spuren von Cr gezeigt. Da der Werkstoff (X10CrMoVNb 9-1) 8-9,5 Ma.-% Cr enthält, deutet dies auf die äußere Oxidschicht des Werkstoffs hin.

Zur Verifizierung dieser Schicht wurde eine Nullprobe des Werkstoffs X10CrMoVNb 9-1 im Labor entsprechend der Rauchgasatmosphäre im Heizkraftwerk einer synthetischen Gaszusammensetzung (O<sub>2</sub>: 2 Vol.-%; CO<sub>2</sub>: 17 Vol.-%; SO<sub>2</sub>: 566 ppm; H<sub>2</sub>O 7 Vol.-%; N<sub>2</sub>: 74 Vol.-%) bei einer Temperatur von 480°C 67 Stunden ausgelagert. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich nach der Auslagerung eine dünne Oxidschicht von etwa 20 µm gebildet hat (siehe Abbildung 23 Bild b). Das Wachsen der äußeren Oxidschicht (vgl. Abbildung 22 Bild d) und ein damit verbundenes Einschließen einzelner Partikel wie in Abbildung 22 Bild e zu erkennen ist, konnte hiermit gezeigt werden. Die Materialringe zur Beprobung der Initialschichten bei der Verbrennung der PEA- und der CAL- Kohle waren aus dem Werkstoff X10CrMoVNb 9-1, während die Materialringe bei der Verbrennung der PIT-Kohle aus Nickelbasiswerkstoff bestanden. Da Nickelbasiswerkstoffe keine starke äußere

Oxidschicht aufbauen, konnte das Wachsen der äußeren Oxidschicht bei der Initialschichtbildung des Nickelbasiswerkstoffs nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 22 Bild f).



Nullprobe

Nach Auslagerung des Werkstoffs

Abbildung 23: BSE-Bilder des Werkstoffausschnitts als Nullprobe (links) und nach der Auslagerung (rechts).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine Anreicherung von eisenreichen und vereinzelt kalziumreichen Partikeln in den Initialschichten zu beobachten ist. Zwischen diesen Partikeln lagern sich feine Si- und Al-reiche Partikel an, wodurch sich eine dichte und feste Deposition bildet. Diese Ergebnisse untermauern die von Laursen et al. [134] und Juniper [135] festgestellten Beobachtungen. Laursen untersuchte an drei Kraftwerken in Dänemark die Depositionen von vier Steinkohlen. Er berichtet über die Feststellung von eisenreichen Ablagerungen, welche noch silizium- und aluminiumreiche Aschepartikel enthält. Er geht jedoch nicht näher auf die eisenreichen Beläge ein und beschreibt, dass in seinen BSE-Bildern die äußere Oxidschicht schwer von der eisenreichen Schicht zu unterscheiden sei. Juniper et al. [47, 135, 136] und Creelman et al. [87] berichten in einigen ihrer aktuellen Veröffentlichungen und in einem internen Bericht, welcher dem Autor dieser Arbeit zur Verfügung gestellt wurde, dass Ascheuntersuchungen von Ablagerungen aus einigen steinkohlegefeuerten australischen Kraftwerken auf eisenreiche Beläge hindeuteten. Leider werden in den Veröffentlichungen weder die Kohleanalysen aufgeführt noch Lagerstätten der Steinkohlen erwähnt. Weiter zweifeln Creelman et al. an der konventionellen Theorie von Bryers (1996), wonach Natrium bei der Bildung der Initialschicht die wichtigste Rolle spielen soll. Detaillierte Untersuchungen von Creelman et al. bezüglich Natrium in der Initialschicht für Steinkohlen konnte von ihnen nicht bestätigt werden [87].



### 6.2.7.2 Deckschichtcharakterisierung

In Abbildung 24 sind die BSE-Bilder der Deckschichten für die drei Kohlen dargestellt. Bezüglich der Morphologie und dem Aufbau der Ablagerung in der Deckschicht sind deutliche Unterschiede zu sehen. Die Deckschichten der CAL und der PEA sind ähnlich aufgebaut. Diese bestehen im Vergleich zu der Deckschicht der PIT-Kohle aus geschmolzenen Partikeln. Die Deckschichten der CAL und der PEA zeigen großflächige poröse Schmelzen, die einige feste Quarzpartikel mit einem  $\text{SiO}_2$ -Anteil von über 95 Ma.-% enthalten. Bei diesen zwei Kohlen wurden im Vergleich zu der PIT geringere Ascheschmelztemperaturen festgestellt (vgl. Abbildung 17).

Die Deckschicht der PIT-Kohle zeigt im Gegensatz zu den beiden anderen Kohlen keine großflächigen Flüssigphasen. Lediglich wenige sphärische Partikel werden bei der Deckschicht der PIT-Kohle festgestellt. Die Deckschicht ist sehr porös aufgebaut. Die Ergebnisse des Ascheschmelzverhaltens aus Kapitel 6.1.3 und die Verschlackungsindizes aus Abschnitt 6.1.4 untermauern das positive Verhalten der PIT-Kohle bezüglich der Verschlackungsneigung. Bei der Bestimmung der Verschlackungsindizes ergab sich hinsichtlich der geringen Verschlackungsneigung eine herausragende Stellung für die PIT, bei der keiner der Indizes ein hohes Verschlackungspotential aufzeigte. Außerdem wurden sehr hohe Schmelztemperaturen bei der PIT-Kohle festgestellt.

Um genauere Aussagen über die Zusammensetzung der abgelagerten Partikel in der Deckschicht machen zu können, wurden Punktanalysen an verschiedenen Partikeln bzw. an Flüssigphasen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde durchgeführt. Die Punktanalysen der Deckschichten sind in Abbildung D 7 bis Abbildung D 9 zu finden. In Abbildung 24 ist die chemische Zusammensetzung der Flüssigphasen für CAL und PEA unterhalb der Abbildung angegeben. Die Angabe einer Schmelzphase bei PIT-Kohle fehlt, da keine eindeutigen Flüssigphasen zu sehen sind. Die BSE-Bilder der Deckschichten (obere Zeile) und das dazugehörige Eisenverteilungsbild (untere Zeile) sind in Abbildung 25 gegenübergestellt. Helle Bereiche im Elementverteilungsbild deuten auf hohe, während dunkle Bereiche auf geringe Eisenanteile hinweisen. Bei allen drei Kohlen findet sich Eisenanteil in der Deckschicht vermutlich in etwa derselben Konzentration, wie es auch in der Flugasche zu finden ist. Diese Vermutung wird im weiteren Verlauf der Arbeit durch die quantitative chemische Analyse der Deckschichten und der Flugstäube bestätigt (vgl. Abbildung 26). Eine homogene Verteilung an Eisen ist in der Schmelzphase vor allem bei der CAL und der PEA deutlich zu sehen. Der deutlich höhere Anteil an Schmelze in der Deckschicht der PEA und

der CAL-Kohle im Gegensatz zu der Deckschicht der PIT-Kohle wird durch den höheren Anteil an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und den höheren Alkaliengehalt in der Asche und durch die daraus resultierende unterschiedliche Schmelztemperatur erklärt.

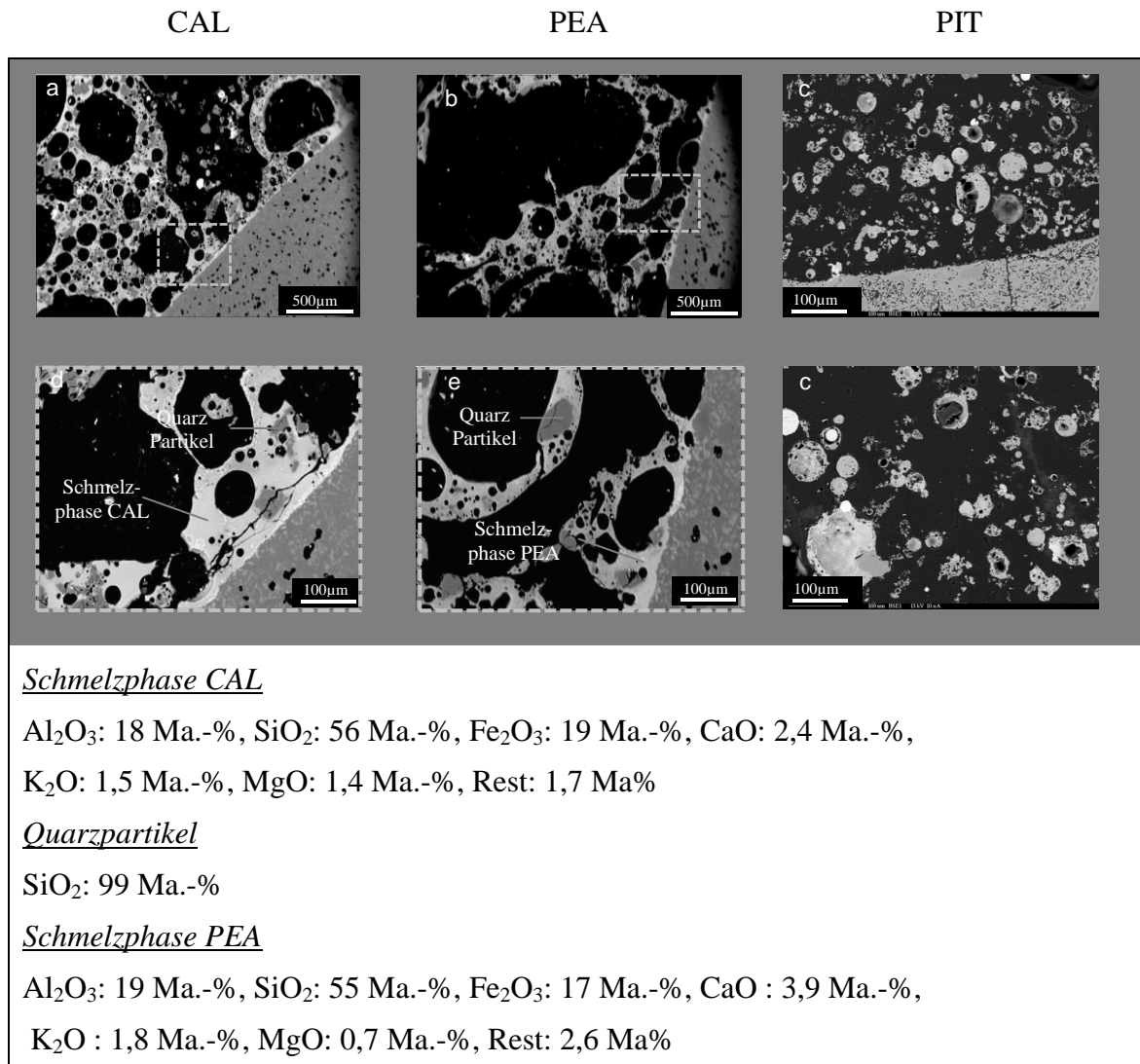


Abbildung 24: BSE-Bilder der Deckschichten für die drei Kohlen. Bild d und e stellen den im Bild a und b gekennzeichneten Bereich vergrößert dar. Bild c zeigt zur Verdeutlichung der Deckschicht der PIT-Kohle noch einen weiteren Bereich der Probe.

Die Deckschichten können auf der Basis von vorangegangenen Analysen und der Morphologie der Partikel in Stichpunkten wie folgt zusammengefasst werden:

Deckschicht CAL und PEA:

- Hoher Anteil an Flüssigphasen, versinterte Partikel
- Großflächige Schmelzphasen, in welchen nicht geschmolzene Quarzpartikel eingebunden sind (vgl. Abbildung 25)

- PEA zeigt im Gegensatz zur CAL einen poröseren Aufbau der Ablagerung, was mit dem höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt in der Laborasche begründet werden kann (vgl. Tabelle 14)
- Eisen ist in der Flüssigphase homogen verteilt (vgl. Abbildung 25)

Deckschicht PIT:

- Geringe Schmelzphasen
- Poröser Aufbau der Ablagerung, wenig versinterte Partikel
- Sehr wenig Eisenanteil in der Flüssigphase im Vergleich zu PEA und CAL (vgl. Abbildung 25)

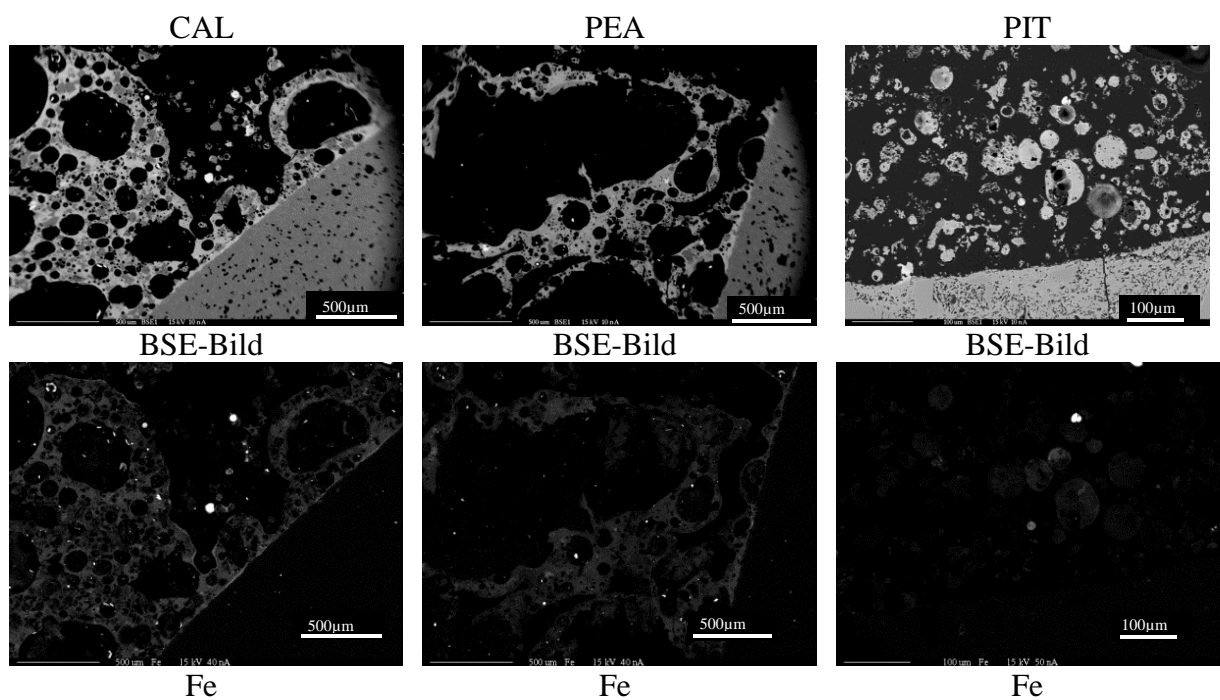


Abbildung 25: BSE-Bilder der Deckschichten, die unter den Randbedingungen aus Tabelle 12 bei der Verbrennung der drei Steinkohlen beprobt wurden.

### 6.2.7.3 Gegenüberstellung der Initial- und Deckschichten mit dem Flugstaub

Zusätzlich zu den REM-EDX und REM-WDS Analysen wurde mittels ICP-OES die chemische Zusammensetzung der Ablagerungen und der Flugaschen bestimmt. Die Initialschicht bei der CAL-Kohle wurde mittels ICP-OES bestimmt, während die Bestimmung der Gesamtzusammensetzung der Initialschicht für PIT und PEA-Kohle aus dem Mittelwert

aller Punktanalysen erfolgte, da für diese Kohlen nicht genug Ablagerung für die ICP-OES Analyse zur Verfügung stand. In Abbildung 26 wird die chemische Zusammensetzung der Initial- und Deckschichten mit dem Flugstaub bzw. mit der E-Filterasche verglichen.

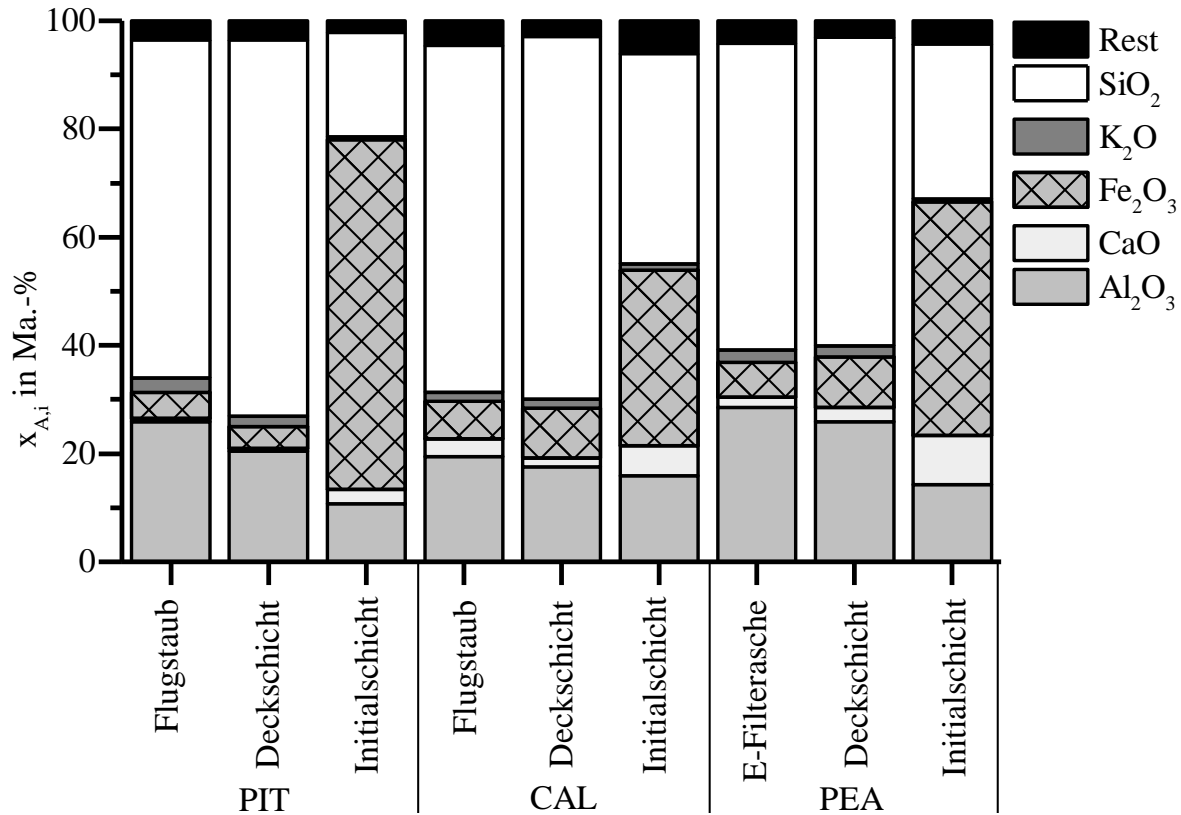


Abbildung 26: Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der Initial- und der Deckschichten mit den Flugstäuben.

Die Entnahme des Flugstaubes erfolgte für die PIT und die CAL an der gleichen Stelle, an der die Initial- und Deckschichten beprobt wurden. Aus technischen Gründen konnte für die PEA-Kohle kein Flugstaub beprobt werden, daher wurde für den Vergleich die E-Filterasche herangezogen. Der Vergleich der Deckschichten mit den Flugstäuben zeigt für alle drei Kohlen, dass die Zusammensetzung der Deckschichten sich nur geringfügig von der Zusammensetzung der Flugstäube unterscheidet, während für die Initialschichten eine Anreicherung an Eisen deutlich beobachtet wird. Die Deckschichten zeigen generell im Vergleich zu den Initialschichten eine poröse und leicht brüchige Ablagerung. Vor dem Auftreffen auf die ungekühlte Sonde durchlaufen die Flugaschepartikel Temperaturen von weit über 1400°C [120, 121, 137]. Bei dieser Temperatur werden die Erweichungs- und sogar die Schmelzpunkte der Flugaschepartikel erreicht und diese liegen daher zum Teil als Flüssigphase vor. Aufgrund der hohen Temperaturen (etwa 1100°C) an der Oberfläche der ungekühlten Deposition werden die Erstarrungstemperaturen von einigen Aschekomponenten

nicht erreicht und kommen an der Sonde zum Haften. Diese Flüssigphasen sind in den BSE-Bildern (Abbildung 24) der ungekühlten Deposition deutlich zu sehen. Aufgrund des Vorhandenseins von Schmelzphasen an der Sondenoberfläche kommen auch nicht geschmolzene feste Partikel wie z.B. Quarzpartikel hier zum Haften. Eine erhöhte Schmelzbildung durch neu aufgeschmolzene feste Partikel kann sich zudem aufgrund eutektischer Mischungen an der Sondenoberfläche weiter entwickeln und die Anhaftung von weiteren Partikeln verstärken. Dies führt dazu, dass die meisten Flugascheteilchen im Rauchgas, die dort hingelangen, zum Haften neigen. Aus diesem Grund zeigt die Deckschicht im Gegensatz zur Initialschicht nahezu die gleiche chemische Zusammensetzung wie der Flugstaub, der an der gleichen Stelle beprobt wurde. Die Ergebnisse bezüglich der Deckschichtcharakteristik untermauern die Beobachtungen von Juniper et al. und Creelman et al. [87, 135, 138] im australischen Kraftwerk, wonach die Deckschicht eine ähnliche Charakteristik aufweist wie die Flugasche.

### 6.3 Thermochemische Gleichgewichtsberechnungen

Die thermochemischen Gleichgewichtsberechnungen sollen einen Beitrag zur Aufklärung der im Rahmen der experimentellen Untersuchungen festgestellten Flüssigphasen in den Depositionen liefern. Zum einen sollte dadurch das Verständnis für die Bildung von Flüssigphasen erweitert werden und zum anderen sollten die nur durch experimentelle Versuche nicht eindeutig zu klärenden nachfolgenden Fragestellungen beantwortet werden:

- Wie hoch sind die Flüssigphasenanteile der Aschen für die drei Kohlen?
- Welche Mineralzusammensetzung der Aschen wird im Kraftwerk an der Stelle erwartet, an der die Depositionen beprobt wurden?
- Korreliert die Zusammensetzung der experimentell bestimmten Flüssigphasen mit den theoretisch bestimmten Flüssigphasen?
- Wie hoch ist der Flüssigphasenanteil der vorgefundenen drei Partikelklassen (siehe Kapitel 6.2.7) in der Initialschicht in Abhängigkeit von Luftzahl und Temperatur?
- Welchen Einfluss hat die Luftzahl im Kessel auf die Mineralumwandlung und die damit verbundenen Flüssigphasen in der Asche?

In Abbildung 27 ist die Vorgehensweise bei der Modellierung mit FactSage, mit welchem die Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt wurden, schematisch dargestellt. Alle Berechnungen erfolgten auf Basis der am Kraftwerk durchgeführten Untersuchungen. Die

Kurz-, Elementar- und Mineralphasenanalysen der Kohlen (siehe Tabelle 13 und Tabelle 18) wurden im Vorfeld bestimmt und diese Daten sind in das FactSage-Tool eingeflossen. Die Berechnungen wurden unter Berücksichtigung der im Brennstoff enthaltenen Mineralien wie Pyrit, Illit, Kaolinit und Quarz durchgeführt. Zur Bestimmung der Mineraleingangsgrößen wurden mittels des prozentualen Mineralgehalts in der Kohle die jeweiligen Mineralmassen ausgehend von der Aschemenge bestimmt, d.h die Summe der Mineralien ergibt die Aschemenge in den jeweiligen Kohlen. Die Partikelgrößen der Mineralien werden bei den Berechnungen nicht berücksichtigt. Für alle thermochemischen Berechnungen wurde ein konstanter Druck von 1 bar angenommen, da der Druck im Kessel nur minimal von den Umgebungsbedingungen abweicht. Ferner wurden die im Kessel vorliegenden Verbrennungsbedingungen abgebildet. Dabei wurden die vorherrschenden Temperaturen ebenso wie die Luftstufung im Kessel in den Rechnungen berücksichtigt. Wie in [120, 121, 139] beschrieben, wurde im Kessel eine Luftstufung zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  implementiert.

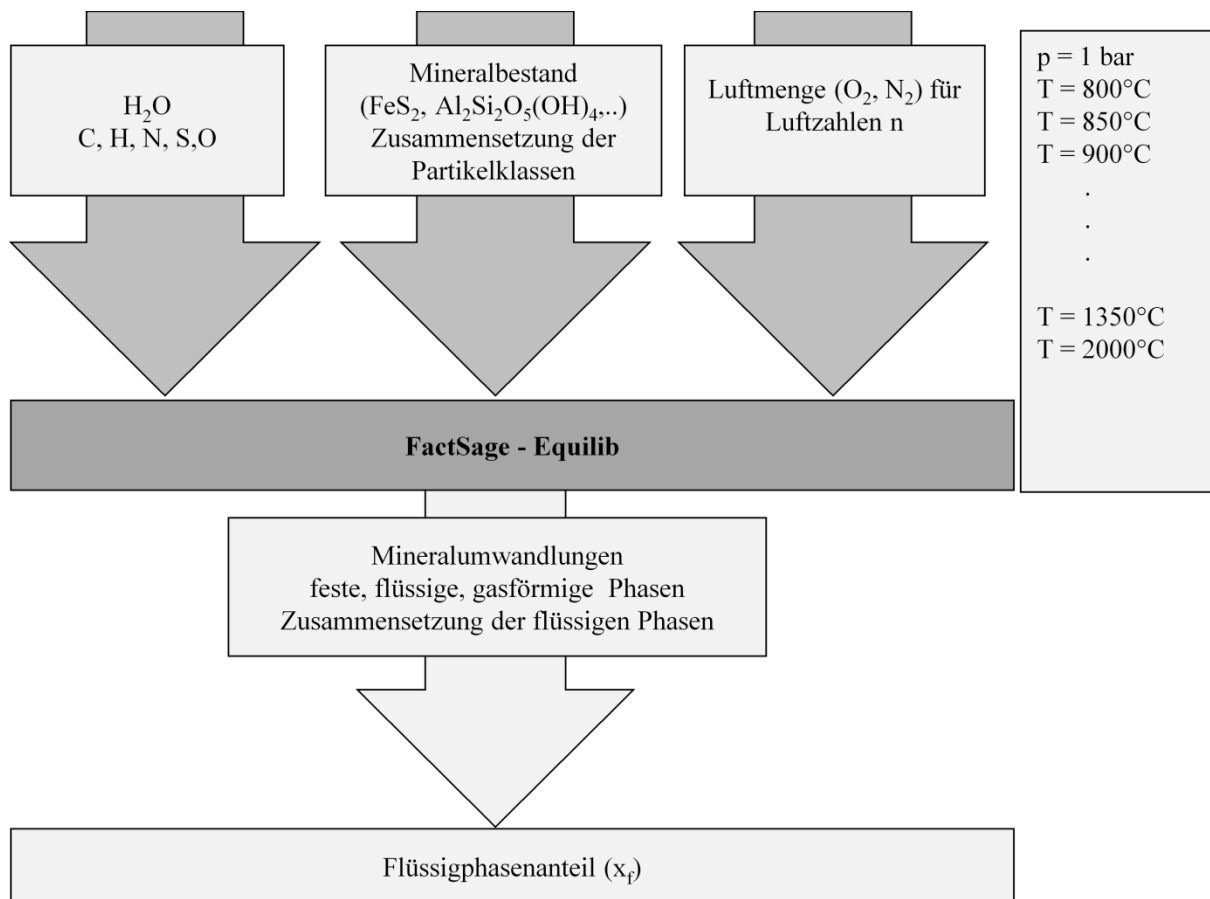


Abbildung 27: Vorgehensweise bei der Modellierung mit FactSage.

Die Aschepartikel durchlaufen im unteren Bereich des Kessels eine reduzierende Atmosphäre ( $n < 1$ ), während sie im darüber liegenden Bereich durch die Zugabe von Ausbrandluft einer oxidierenden ( $n > 1$ ) Atmosphäre ausgesetzt sind (siehe Abbildung 16). Bei den experimentellen Messungen wurden Temperatur und Rauchgas am brennernen Bereich und kurz vor Eintritt in den Überhitzerbereich gemessen. Temperaturen bis zu  $1450^{\circ}\text{C}$  wurden am brennernen Bereich an der rechten Seitenwand auf Ebene 7,5 m gemessen [137]. In [120] wurden für diesen Kessel im brennernen Bereich bei Vollast Temperaturen weit über  $1400^{\circ}\text{C}$  berechnet. Für die Gleichgewichtsberechnungen wurde ein Temperaturintervall zwischen  $800$  und  $2000^{\circ}\text{C}$  gewählt, da dieser Bereich sowohl die Rauchgastemperaturen im Feuerraum, als auch die Kohlepartikeltemperaturen während des Abbrands umfasst. Auf Basis der gegebenen Verbrennungsbedingungen wurden für die Kohlen unter Variation der Luftzahl und Temperatur die Mineralumwandlung und die damit verbundenen Flüssigphasenanteile in den Aschen für alle drei Kohlen bestimmt. Der Flüssigphasenanteil lässt sich aus den Daten der thermochemischen Gleichgewichtsberechnungen folgendermaßen berechnen:

$$x_f = \frac{M_f}{M_f + M_s} \quad (15)$$

Um das Verhalten der drei Partikelklassen und der reinen Mineralien in Abhängigkeit der Temperatur und Luftzahl zu untersuchen wurde eine Rauchgasatmosphäre mit der Kohleanalyse der PIT-Kohle simuliert. Für die Simulation der Rauchgasatmosphäre dienten die Kurz- und Elementaranalysen der PIT-Kohle (siehe Tabelle 13) sowie die bei der Verbrennungsrechnung ermittelten Luftmengen für unterschiedliche Luftzahlen. Die Rauchgaszusammensetzung wurde somit von der Verbrennungsrechnung für unterschiedliche Luftzahlen als Input für FactSage vorgegeben. Die einzelnen Partikelklassen mit ihrer chemischen Zusammensetzung (siehe Tabelle 24) wurden nacheinander dieser simulierten Rauchgasatmosphäre ausgesetzt und die Flüssigphasenanteile in Abhängigkeit der Luftzahl ausgewertet. Das gleiche Vorgehen wurde auch für die Untersuchung der reinen Mineralien (wie z.B. Quarz, Kaolinit, Illit und Pyrit) durchgeführt. Die jeweiligen Mineralmassen wurden hier ausgehend von der Aschemenge der Kohlen bestimmt.

### 6.3.1 Bestimmung der Flüssigphasenanteile in der Asche

Da durch die Auslegung des Kessels wie in [120, 121] beschrieben im unteren Bereich des Kessels eine Luftzahl von etwa  $n = 0,8$  und im oberen Bereich des Kessels eine Luftzahl von

etwa  $n = 1,2$  zu erwarten ist, wurden Modellrechnungen zur Bestimmung des Flüssigphasenanteils der Kohleaschen für eine Luftzahl von  $n = 0,8$  und  $n = 1,2$  durchgeführt. Für die beiden Luftzahlen beginnt die CAL-Asche schon bei  $840^{\circ}\text{C}$  zu schmelzen und die Kurven zeigen eine ähnliche Tendenz. Allerdings wurde für  $n = 0,8$  im Temperaturbereich von  $1200\text{-}1300^{\circ}\text{C}$  geringfügig mehr Flüssigphase in der Asche festgestellt als für  $n = 1,2$  (siehe Abbildung E 1 bis Abbildung E 3). Für die PEA- und PIT-Asche wurde ein Schmelzbeginn von etwa  $1160^{\circ}\text{C}$  prognostiziert. Bei  $n = 0,8$  beginnt die PEA-Asche im Vergleich zur  $n = 1,2$  bei geringfügig höherer Temperatur ( $1180^{\circ}\text{C}$ ) zu schmelzen, während die PIT-Asche für  $n = 0,8$  bei geringfügig niedrigerer Temperatur ( $1140^{\circ}\text{C}$ ) schmilzt. Für PEA und PIT wurde für  $n = 0,8$  in manchen Temperaturbereichen geringfügig mehr Flüssigphase festgestellt als für  $n = 1,2$ . In Abbildung 28 ist der Flüssigphasenanteil in Abhängigkeit von der Temperatur für  $n = 1,2$  zu sehen. Die Modellrechnungen bestätigen die experimentell festgestellten hohen Schmelzanteile in der Deckschicht (ungekühlten Deposition) für die CAL und die PEA. Die CAL, die im Vergleich zur PEA und zur PIT-Kohle bei den ermittelten Ascheschmelztemperaturen bereits niedrige Werte aufwies, zeigt bei den Modellrechnungen bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von etwa  $840^{\circ}\text{C}$  die erste Schmelzphase. Im Ascheschmelzverhalten zeigt die PIT-Kohle die höchsten Schmelztemperaturen, welche ebenfalls mit den FactSage-Ergebnissen korrelieren.

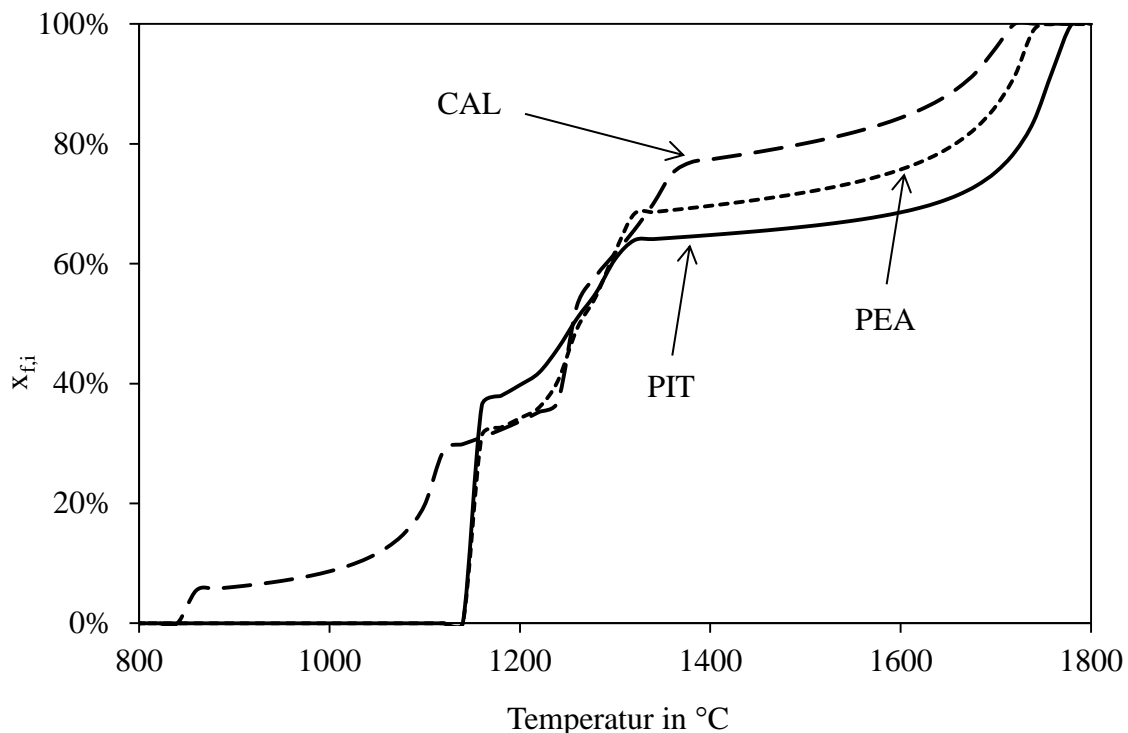


Abbildung 28: Mit FactSage berechneter Flüssigphasenanteil in Abhängigkeit der Temperatur für  $n = 1,2$ .



Die mineralischen Bestandteile der Kohle sind im brennernen Bereich Temperaturen von weit über 1400°C ausgesetzt. An der Beprobungsstelle wurde eine Temperatur von etwa 1100°C gemessen. Der Flüssigphasenanteil wurde für die Kohlen im Temperaturintervall zwischen 800 - 2000°C berechnet (vgl. Abbildung 28). Außerdem war es von Interesse die Flüssigphasenanteile von Kohlenaschen und deren Zusammensetzung im Temperaturfeld zwischen 1100°C und 1400°C zu identifizieren, da dies einen Temperaturbereich darstellt, welchen die Partikel durchlaufen, bevor sie an der Sonde haften. Die Flüssigphasenanteile und deren Zusammensetzung wurden daher für die Temperaturen 1100°C, 1200°C, 1300°C und 1400°C exemplarisch für n = 1,2 berechnet. Bei 1300°C wird, wie in Abbildung 28 zu sehen ist, für CAL ein Flüssigphasenanteil von etwa 62 % berechnet. In Tabelle 25 ist die chemische Zusammensetzung der CAL-Flüssigphase dargestellt, die auf Basis der FactSage-Rechnungen für die unterschiedlichen Temperaturen erzielt wurden. Zudem ist die experimentell ermittelte Zusammensetzung der Flüssigphase im Vergleich dargestellt.

Tabelle 25: Berechnete Zusammensetzung der Flüssigphase für 1100 - 1400°C und n = 1,2 im Vergleich zur experimentellen Zusammensetzung für die CAL-Kohle.

Zusammensetzung der Flüssigphasen	SiO <sub>2</sub> Ma.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ma.-%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO Ma.-%	CaO Ma.-%	K <sub>2</sub> O Ma.-%
FactSage-1100°C	78,6	7,7	0,0	0,1	8,9
FactSage-1200°C	81,7	7,6	0,0	0,2	7,9
FactSage-1300°C	59,0	19,2	14,0	6,1	0,0
FactSage-1400°C	64,4	19,9	9,9	4,4	0,1
Experimentell-1100°C <sup>1</sup>	60,7	17,9	14,8	2,0	1,6

Zwischen der Ausbrandluft und unmittelbar vor der Beprobungsstelle der Deckschichten wird eine Temperatur von etwa 1300°C und eine Luftzahl von n > 1 angenommen. FactSage prognostiziert für die CAL-Kohle bei einer Temperatur von 1300°C eine Calcium-Eisen-Aluminium-Silikat-Flüssigphase. Die Berechnungen, die bei dieser Temperatur durchgeführt wurden, korrelieren gut mit der experimentell bestimmten chemischen Zusammensetzung der Flüssigphasen. Die FactSage-Berechnungen bei 1100°C weichen allerdings deutlich von den experimentell bestimmten Daten ab. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Flüssigphasen in der Deckschicht im realen Prozess noch die Flüssigphasencharakteristik aufzeigen, die in FactSage für 1300°C erzielt wurden. Das bedeutet, dass womöglich die Verweilzeit der

<sup>1</sup> Mittelwert aus 11 Punktanalysen der Flüssigphasen aus Abbildung D 7

Partikel im Temperaturprofil (von etwa 1100°C - 1400°C) zwischen brennernahem Bereich und der Beprobungstelle nicht ausreicht, die Flüssigphasencharakteristik zu erzielen, die in FactSage für 1100°C für das Gleichgewicht berechnet wird.

Im Vergleich zu den Gleichgewichtsberechnungen (FactSage-1300°C) wird in der Flüssigphase im Experiment noch Kalium festgestellt. Dies kann damit begründet werden, dass Kalium in der Deposition keine ausreichende Reaktionszeit hat, um vollständig in die Gasphase überzugehen. Auch die weiteren, überwiegend geringen Abweichungen bei den anderen Oxiden beruhen vermutlich ebenfalls auf der geringeren Reaktionszeit. Im Experiment reicht vermutlich die Reaktionszeit nicht aus um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, der den FactSage-Berechnungen zugrunde liegt. Als feste Phasen werden hauptsächlich Mullit und Tridymit vorhergesagt, welche aus Quarz, Kaolinit und Illit in der Kohle hervorgehen. Mit Hilfe einer weiteren Auswertung der FactSage-Daten nach Schmelz-, Gas- und Festanteilen in Abhängigkeit von der Temperatur - wie diese in Abbildung E 4 dargestellt ist - deutet die Bildung der früh eintretenden Flüssigphase bei der CAL auf Alkali- und Erdalkali-Aluminiumsilikate wie Anorthit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) sowie geringfügig Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) hin, die schon bei einer Temperatur unterhalb von 1200°C aus der Flüssigphase hervorgehen. Wie in Abbildung E 4 zu sehen ist, liegen im brennernen Bereich bei der Temperatur von 1400°C Erdalkali-Aluminiumsilikate und Hämatit als Flüssigphase vor und wandeln sich bei 1200°C in die Festphasen Anorthit und Hämatit um, da diese Flüssigphasen sich entlang des Rauchgasweges abkühlen. Alkali-Aluminiumsilikate wie Leuzit ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) oder Cordierit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) bilden sich erst bei einer weiteren Abkühlung unterhalb von 1100°C (vgl. Abbildung E 4). Bei Temperaturen von etwa 800°C kommt es auch noch zur Bildung von Sulfaten.

Wie in Abbildung 28 zu sehen ist wird für PEA und PIT bei ca. 1160°C ein starker Anstieg des Flüssigphasenanteils erwartet. Im Gegensatz zur CAL beginnen diese zwei Kohleaschen bei deutlich höherer Temperatur zu schmelzen. Die Temperaturdifferenz (Differenz des Schmelzbeginns der PEA bzw. PIT und des Schmelzbeginns der CAL) liegt bei 320 K. Für die PEA-Kohle wird bei der Temperatur bei 1300°C eine Calcium-Eisen-Aluminium-Silikat-Schmelze vorhergesagt. Wie aus Abbildung 28 zu sehen ist, wird für PEA bei 1300°C und  $n = 1,2$  ein Flüssigphasenanteil von etwa 62 % berechnet. Die chemische Zusammensetzung der Flüssigphase der PEA- und CAL-Kohle sind ähnlich (vgl. Tabelle 25 und Tabelle 26). Die BSE-Bilder der ungekühlten Sonden zeigen für diese zwei Kohlen ein ähnliches Verhalten bei der Schmelz- und Ablagerungscharakteristik (vgl. Abbildung 24). Wie aus Abbildung E 5 hervorgeht sind die Erdalkali- und Alkali-Aluminiumsilikate, die bei Temperaturen oberhalb

von 1100°C als Schmelze vorliegen, ursächlich für die Bildung dieser Flüssigphasen. Bei 1100°C und unterhalb wandeln sich diese Flüssigphasen in Festphasen um (siehe Abbildung E 5). Aus der Flüssigphase gehen hauptsächlich Alkali-Aluminiumsilikat (Leuzit,  $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) und Erdalkali-Aluminiumsilikat (Anorthit,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) und geringe Anteile von Hämatit hervor. Bei weiterer Abkühlung kommt es auch hier noch zur Bildung von Sulfaten. In Tabelle 26 ist die experimentell ermittelte chemische Zusammensetzung der PEA-Flüssigphase den mit FactSage prognostizierten Flüssigphasen gegenüber gestellt.

Tabelle 26: Berechnete Zusammensetzung der Flüssigphase für 1100 - 1400°C und  $n = 1,2$  im Vergleich zur experimentellen Zusammensetzung für die PEA-Kohle.

Zusammensetzung der Flüssigphasen	$\text{SiO}_2$ Ma.-%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ Ma.-%	$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ Ma.-%	CaO Ma.-%	$\text{K}_2\text{O}$ Ma.-%
FactSage-1100°C	0	0	0	0	0
FactSage-1200°C	82,7	7,8	0,0	0,3	8,07
FactSage-1300°C	61,4	20,0	7,0	9,2	0,1
FactSage-1400°C	64,3	20,9	5,0	7,9	0,2
Experimentell-1100°C <sup>1</sup>	55,0	23,8	12,1	4,1	1,8

Für die PIT wird auf der Basis der Gleichgewichtsberechnungen eine ähnliche Flüssigphase wie bei der PEA und der CAL prognostiziert. Allerdings sind die Flüssigphasenanteile bei der PIT für Temperaturen über 1400°C deutlich geringer als bei der CAL und der PEA (vgl. Abbildung 28). Dieser geringe Flüssigphasenanteil bei der PIT ist auch in den BSE-Bildern in Abbildung 24 deutlich zu sehen. Die Depositionen sind sehr porös, dies kann mit den hohen Anteilen an  $\text{SiO}_2$  und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in dieser Kohle begründet werden (siehe Tabelle 14).

### 6.3.2 Einfluss von Luftzahl und Temperatur auf den Flüssigphasenanteil

Wie bereits in Abschnitt 6.2.7 erwähnt, wurden in der Initialschicht drei charakteristische Partikelklassen festgestellt und diese wurden in FactSage der simulierten Rauchgasatmosphäre ausgesetzt, um die Flüssigphasenanteile für jede Partikelklasse zu bestimmen. Da anzunehmen ist, dass die Partikel zunächst einen reduzierenden Bereich im Kessel und anschließend nach Zugabe von Ausbrandluft einen oxidierenden Bereich durchlaufen, wurden Berechnungen für unterschiedliche Temperaturen und Luftzahlen durchgeführt. Die

<sup>1</sup> Mittelwert aus 12 Punktanalysen der Flüssigphasen aus Abbildung D 8

Temperatur wurde zwischen 800-1400°C in 50K-Schritten variiert und für jede untersuchte Temperatur wurde die Luftzahl  $n$  zwischen 0,5 – 1,4 in 0,1 Schritten verändert. In Abbildung 29 sind die Flüssigphasenanteile für die Partikelklasse 1 (A), Partikelklasse 2 (B) und Partikelklasse 3 (C) in Abhängigkeit der Luftzahl und der Temperatur dargestellt. Laut den Gleichgewichtsberechnungen beginnt die Partikelklasse 1 für Luftzahlen  $0,5 < n < 0,9$  schon bereits bei 950°C zu schmelzen. Bei einer Erhöhung der Luftzahl wird der Schmelzbeginn zu höheren Temperaturen verschoben, sodass bei  $n = 0,9$  und  $n = 0,5$  der Schmelzpunkt bei etwa 1100°C und bei  $n \geq 1$  bei etwa 1200°C liegt. Die Verschiebung des Schmelzpunktes zu höheren Temperaturen bei Erhöhung der Luftzahl kann im Wesentlichen durch die Pyritumwandlung erklärt werden, welche wie im Kapitel 6.3.3 gezeigt wird stark vom Sauerstoffpartialdruck abhängt. Die Berechnungen zeigen, dass unter reduzierenden Bedingungen ( $0,5 < n < 0,9$ ) ab einer Temperatur von 1200°C die Partikelklasse 1 einen Flüssigphasenanteil von nahezu 100 % hat, während unter oxidierenden Bedingungen ( $n \geq 1$ ) der Flüssigphasenanteil bei der gleichen Temperatur bei 0 % liegt und erst bei 1400°C steigt er auf etwa 50 %. Auf Basis dieser Berechnungen kann angenommen werden, dass die Partikelklasse 1 im brennernen Bereich, wo reduzierende Bedingungen und Temperaturen weit über 1400°C vorherrschen, geschmolzen vorliegen müssen. Die Gleichgewichtsberechnungen für Partikelklasse 1 unterstützen die Annahme aus den experimentellen Untersuchungen der Initialschichten, bei welchen auf Basis der Partikelmorphologie vermutet wird, dass die Partikel dieser Klasse beim Auftreffen auf die Sonde in flüssigen Zustand vorliegen müssen, da einige Partikel stark verformt sind (siehe BSE-Bild links oben in Abbildung 29). Obwohl an der beprobten Stelle oxidierende Atmosphären ( $n > 1$ ) vorherrschen und die Rauchgastemperatur an der beprobten Stelle bei etwa 1100°C liegt, sind die Partikel beim Auftreffen geschmolzen. Dies kann dadurch begründet werden, dass vermutlich die Verweilzeit der Partikelklasse 1 für den kurzen Weg zwischen der Ausbrandluftzugabeebene und der Beprobungsstelle (vgl. Abbildung 16) nicht ausreicht, um die Partikel von flüssiger Phase (unter reduzierenden Bedingungen) in eine Festphase (unter oxidierenden Bedingungen) zu überführen.

Der Flüssigphasenanteil für die Partikelklasse 2 ist in Abbildung 29 in Bild B zu sehen. Für Luftzahlen  $n < 1$  liegt der Schmelzbeginn bei etwa 1050°C, während unter oxidierenden Bedingungen ( $n \geq 1$ ) die Schmelztemperatur auf etwa 1200°C erhöht wird. Außerdem prognostizieren die Berechnungen vollständige Flüssigphasen ab Temperaturen von etwa 1300°C. Die Gleichgewichtsberechnungen für Partikelklasse 2 unterstützen die Annahme aus den experimentellen Untersuchungen, bei welchen auf Basis der Partikelmorphologie

vermutet wird, dass die Partikel dieser Klasse im brennernen Bereich geschmolzen vorliegen. In der Initialschicht sind kugelförmige Partikel zu finden (siehe mittleres BSE-Bild in Abbildung 29). Im Gegensatz zu den Partikeln der Klasse 1 sind diese nicht verformt. Daher wird angenommen, dass diese im brennernen Bereich unter reduzierenden Bedingungen geschmolzen vorliegen und unmittelbar vor Auftreffen auf die Sonde erstarren.

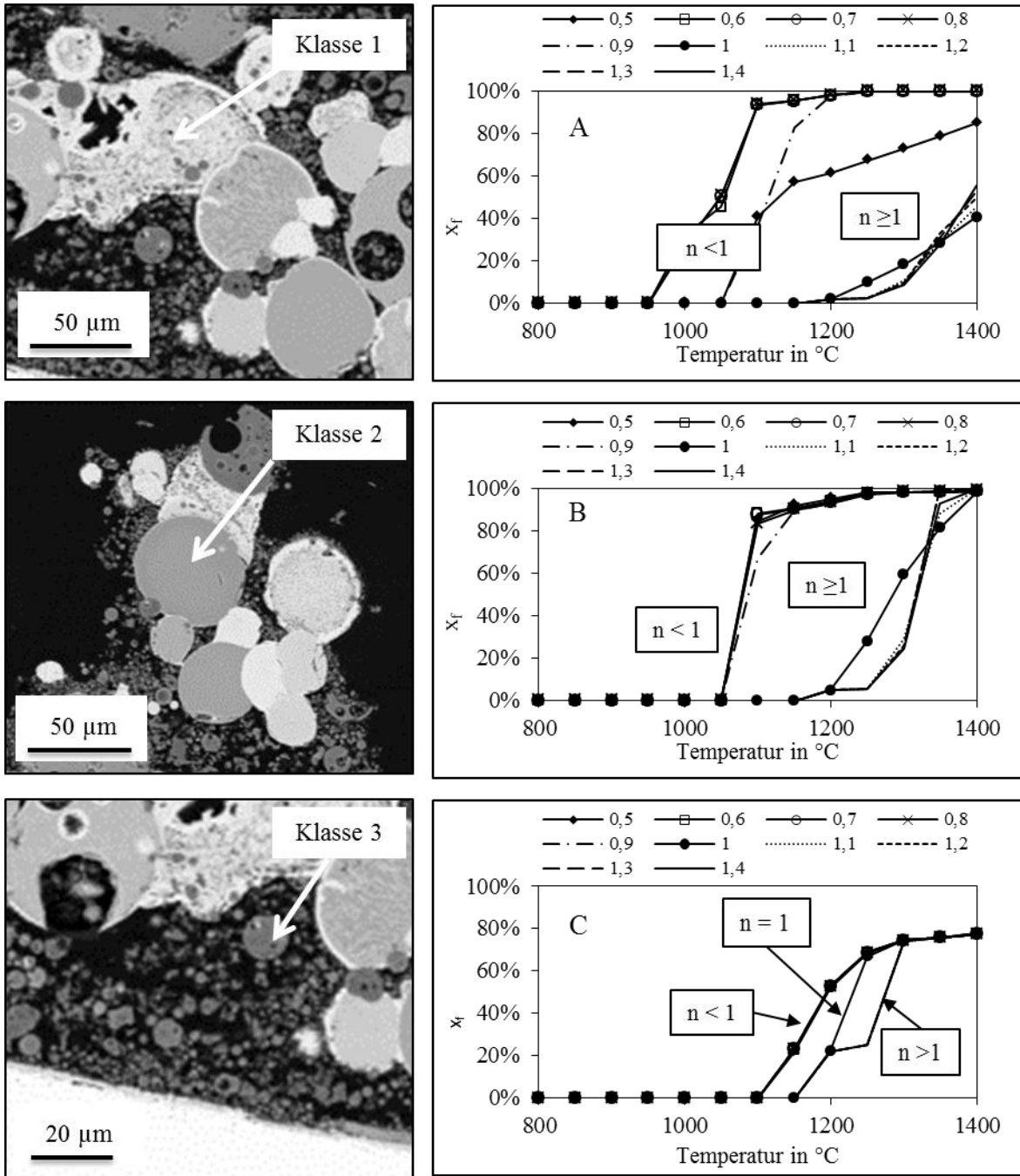


Abbildung 29: Flüssigphasenanteile für die Partikelklasse 1 (A), Partikelklasse 2 (B) und Partikelklasse 3 (C) in Abhängigkeit der Luftzahl und der Temperatur.

Es wird vermutet, dass diese Partikel aufgrund der „klebenden Wirkung“ der Partikelklasse 1 (überwiegend hervorgerufen durch eisenreiche geschmolzene Partikel) zum Haften kommen. Der Flüssigphasenanteil für die Partikelklasse 3 ist in Abbildung 29 in Bild C dargestellt. Die Partikel dieser Klasse beginnen für  $n < 1$  ab etwa  $1100^{\circ}\text{C}$  zu schmelzen und der Flüssigphasenanteil liegt bei  $1400^{\circ}\text{C}$  bei etwa 80 %. Die Schmelztemperatur wird für oxidierende Bedingungen zu höheren Temperaturen ( $1150^{\circ}\text{C}$ ) verschoben. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen unterstützen die experimentellen Beobachtungen in den Initialschichten, bei welchen für die Partikelklasse 3 viele kugelige Partikel und wenige eckige und nicht kugelförmige Quarzpartikel festgestellt werden.

### **6.3.3 Einfluss von Luftzahl und Temperatur auf die Mineralumwandlung**

Um eine mögliche Entstehung der drei Partikelklassen in der Initialschicht nachvollziehen zu können wurde mit Hilfe der Gleichgewichtsberechnungen mit FactSage das Verhalten der unterschiedlichen Mineralien in den Kohlen unter reduzierenden und oxidierenden Atmosphären untersucht. Dabei wurde die Flüssigphasenbildung in Abhängigkeit der Temperatur und Luftzahl in der simulierten Rauchgasatmosphäre berechnet. Eine ausführliche Diskussion der Mineralphasen in den Kohlen ist in Abschnitt 6.2.2 zu finden. Quarz, Kaolinit, Illit und Pyrit machen die Hauptmineralien in den Kohlen aus, daher wurden die Berechnungen für diese Mineralien durchgeführt. Im realen Verbrennungsprozess im Kessel laufen zahlreiche Reaktionen mit den Mineralien ab. Um die Komplexität zu reduzieren und zu studieren, wie sich das eisenhaltige Mineral Pyrit allein in der simulierten Rauchgasatmosphäre verhält und wie die Reaktion von Pyrit mit den wichtigen Mineralien in der Kohle ist, wurden folgende Annahmen und die sich daraus ergebenden Fälle für die Verbrennung der PIT-Kohle getroffen:

- Fall 1: nur Pyrit ist in der Kohle enthalten
- Fall 2: Pyrit und Quarz sind in der Kohle enthalten
- Fall 3: Pyrit und Illit sind in der Kohle enthalten
- Fall 4: Pyrit und Kaolinit sind in der Kohle enthalten

Gleichgewichtsberechnungen wurden für  $n = 0,5 - 1,4$  und bei Temperaturen von  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $1200^{\circ}\text{C}$  und  $1300^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Die Berechnungen liefern für alle vier Fälle bei den drei unterschiedlichen Temperaturen (bei gleicher Luftzahl) ähnliche Ergebnisse. Lediglich bei der Menge des Flüssigphasenanteils zeigten sich geringfügige Unterschiede. Das heißt, je höher

die Temperatur war, umso höher war der Flüssigphasenanteil in den Aschen. Um die nachfolgenden Diagramme übersichtlich zu halten werden die Ergebnisse für die vier oben genannten Fälle im Hinblick auf die Mineralumwandlung und die daraus resultierenden Flüssigphasenanteile bei unterschiedlichen Luftzahlen nur für eine Temperatur (1200°C) diskutiert.

In Abbildung 30 ist der berechnete Flüssigphasenanteil über die Luftzahlen für das Verhalten von reinem Pyrit bei einer konstanten Temperatur von 1200°C (Fall 1) dargestellt. Die Gleichgewichtsberechnungen zeigen für Luftzahlen  $n < 0,9$  eine vollständige Schmelze und bei  $n \geq 1$  vollständige Festphasen. Es wird eine Flüssigphase bestehend aus Wüstit (FeO) und Pyrrhotin (FeS) und geringfügigem Anteil von Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) prognostiziert. Ein deutlicher Anstieg des Flüssigphasenanteils wird für eine unterstöchiometrische Fahrweise ( $n < 0,9$ ) im Kessel vorhergesagt. Bei der Untersuchung von reinem Pyrit beträgt für Luftzahlen  $n < 0,9$  der Flüssigphasenanteil 100 %. Für  $n > 0,9$  geht der Flüssigphasenanteil gegen Null, da Pyrit, wie aus den Simulationen zu sehen ist, bei Sauerstoffüberschuss vollständig zu Hämatit umgewandelt wird. Hämatit hat eine Schmelztemperatur von 1565°C, während Wüstit (FeO) einen Schmelzpunkt von etwa 1370°C und Pyrrhotin (FeS) einen Schmelzpunkt von etwa 1190°C hat.

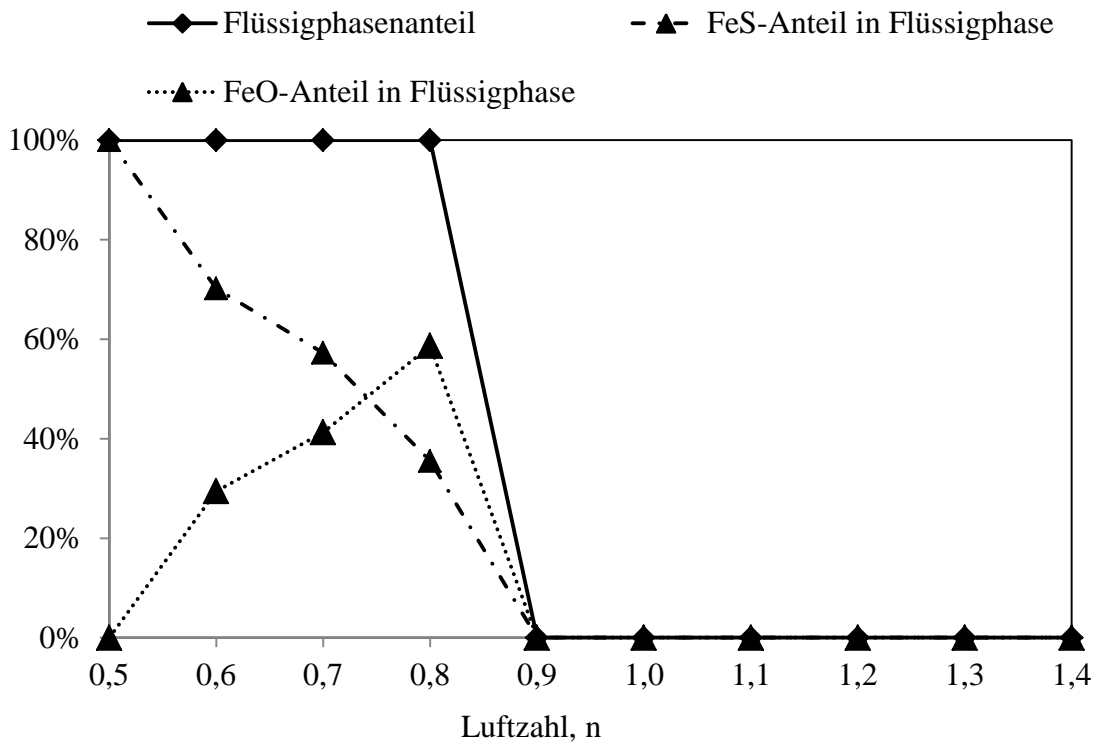


Abbildung 30: Flüssigphasenanteil und FeO- sowie FeS-Anteile in der Flüssigphase für unterschiedliche Luftzahlen für Fall 1 (reiner Pyrit) bei konstanter Temperatur von 1200°C.

Kommen Wüstit und Pyrrhotin in einem Verhältnis von  $\text{FeS}/\text{FeO} = 1,5$  vor, so kann der Schmelzpunkt noch weiter bis auf  $940^\circ\text{C}$  gesenkt werden (vgl. Abbildung A 1). Aus Abbildung 30 ist deutlich zu erkennen, wie der Pyrrhotinanteil bei Erhöhung der Luftzahl im unterstöchiometrischen Bereich abnimmt, während der Wüstitanteil zunimmt. Der „zackenförmige“ bzw. nicht-kontinuierliche Verlauf der Kurve ist dadurch zu erklären, da die Berechnungen für diskrete Lamda-Werte im Abstand von 0,1 gemacht wurden. Bei  $n = 0,8$  liegt der  $\text{FeO} + \text{FeS}$ -Anteil in der Flüssigphase bei etwa 94 %. Der Rest besteht aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ . Diese theoretischen Erkenntnisse wurden auch in [50, 140] bereits in Experimenten nachgewiesen.

In Abbildung 31 ist der berechnete Flüssigphasenanteil über die Luftzahlen für das Verhalten von Pyrit mit Quarz bei einer konstanten Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  dargestellt (Fall 2). Die Berechnungen haben eine Flüssigphase hauptsächlich bestehend aus Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Wüstit ( $\text{FeO}$ ) und Pyrrhotin ( $\text{FeS}$ ) prognostiziert. Für Luftzahlen  $n < 1$  beträgt der Flüssigphasenanteil etwa 5 % und der Festanteil ist bei 95 %. Für  $n \geq 1$  geht der Anteil an Flüssigphase gegen Null, da Pyrit bei Sauerstoffüberschuss vollständig zu Hämatit mit höheren Schmelztemperaturen umgewandelt wird. Tridymit ( $\text{SiO}_2$ ) geht für  $n \geq 1$  keine weitere Reaktion mit dem Hämatit ein und beide Komponenten liegen als Festphasen vor. Bei  $n = 0,5$  kann sich kein  $\text{FeO}$  bilden, da nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht.

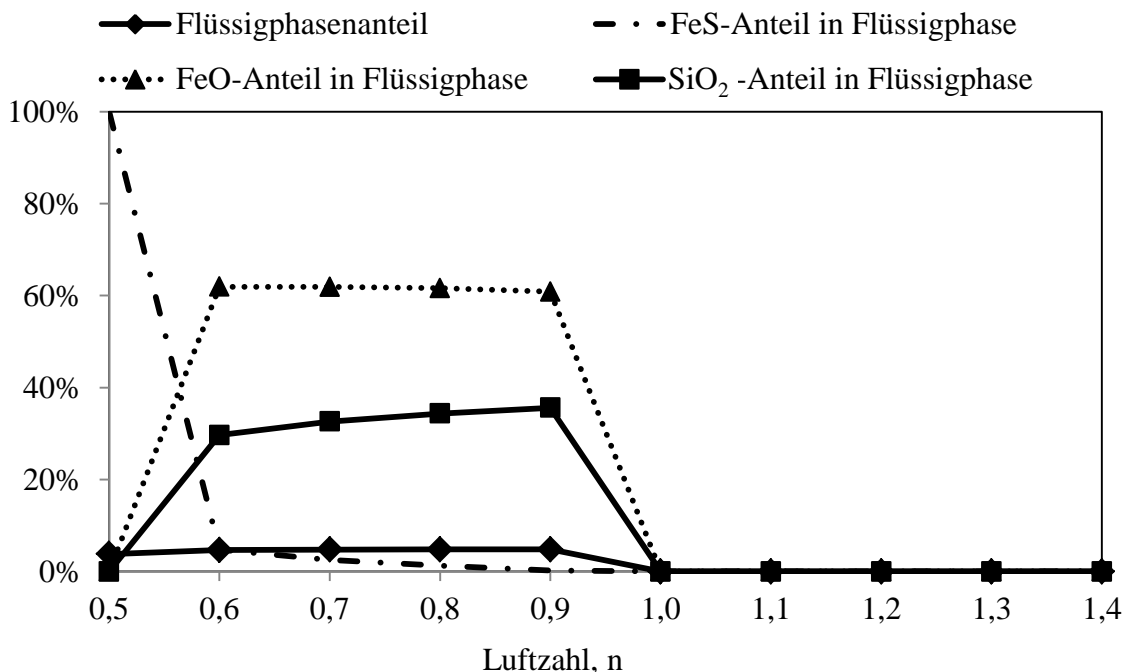


Abbildung 31: Flüssigphasenanteil und FeO-, FeS und  $\text{SiO}_2$ -Anteile in der Flüssigphase für unterschiedliche Luftzahlen für Fall 2 (Pyrit und Quarz sind in der Kohle enthalten) bei konstanter Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$ .



Jedoch bildet sich FeS in flüssigem Zustand. Der Flüssigphasenanteil liegt im unterstöchiometrischen Bereich bei etwa bei 5 %, und für  $n = 0,5$  besteht dieser nur aus FeS. In Abbildung 32 sind die Gleichgewichtsberechnungen für das Verhalten von Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) mit Illit ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) dargestellt (Fall 3). Die Gleichgewichtsberechnungen haben zwei verschiedene Flüssigphasen prognostiziert, die ineinander nicht löslich sind.

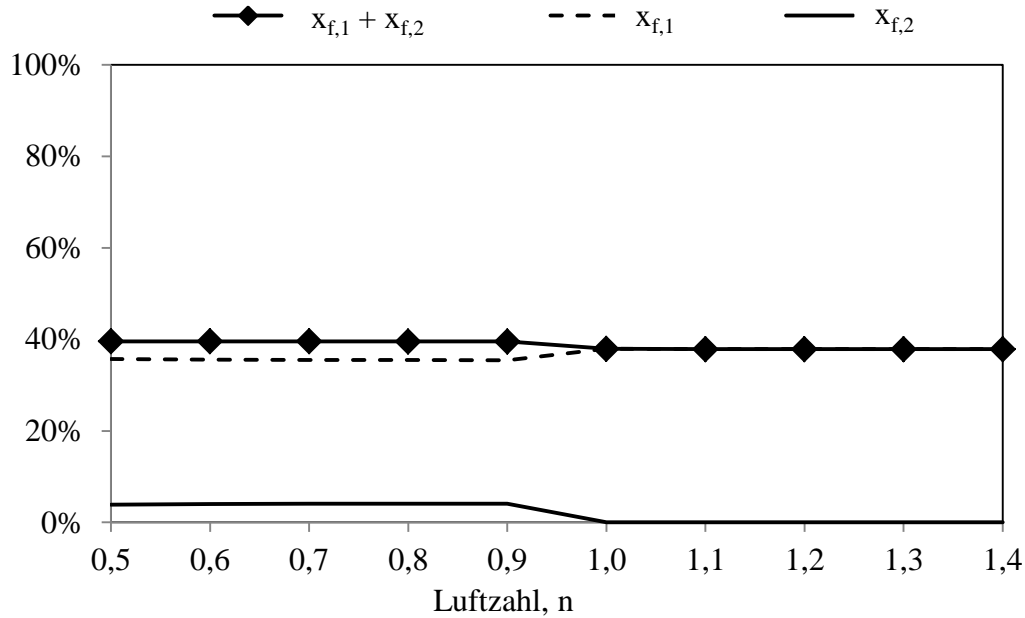


Abbildung 32: Flüssigphasenanteile  $x_{f,1}$  und  $x_{f,2}$  für unterschiedliche Luftzahlen für Fall 3 (Pyrit und Illit sind in der Kohle enthalten) bei konstanter Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die zwei Flüssigphasen als Flüssigphase 1 ( $x_{f,1}$ ) und Flüssigphase 2 ( $x_{f,2}$ ) bezeichnet. Ein geringer Anstieg des Gesamtflüssigphasenanteils ( $x_{f,1} + x_{f,2}$ ) wird für eine unterstöchiometrische Fahrweise im Kessel prognostiziert. Der Flüssigphasenanteil  $x_{f,1}$  ist um den Faktor 9 höher als der Flüssigphasenanteil  $x_{f,2}$ . Der Gesamtflüssigphasenanteil macht für  $n < 1$  etwa 40% aus, folglich liegen 60 % der Asche für Fall 3 als Feststoff vor. Für  $n \geq 1$  wird Flüssigphase 2 vollständig zur Festphase, während Flüssigphase 1 weiterhin als Flüssigphase erhalten bleibt. Unter oxidierender Atmosphäre ist der Gesamtflüssigphasenanteil geringer, da die Flüssigphase 2 vollständig in die Festphase umgesetzt wird (siehe Abbildung 32). In Abbildung 33 ist die berechnete chemische Zusammensetzung für Flüssigphase 1 zu sehen, während in Abbildung 34 für Flüssigphase 2 dargestellt ist. In Flüssigphase 1 sind die drei Hauptelemente  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10$  vorhanden, während Flüssigphase 2 die Hauptelemente  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,4$  enthält.

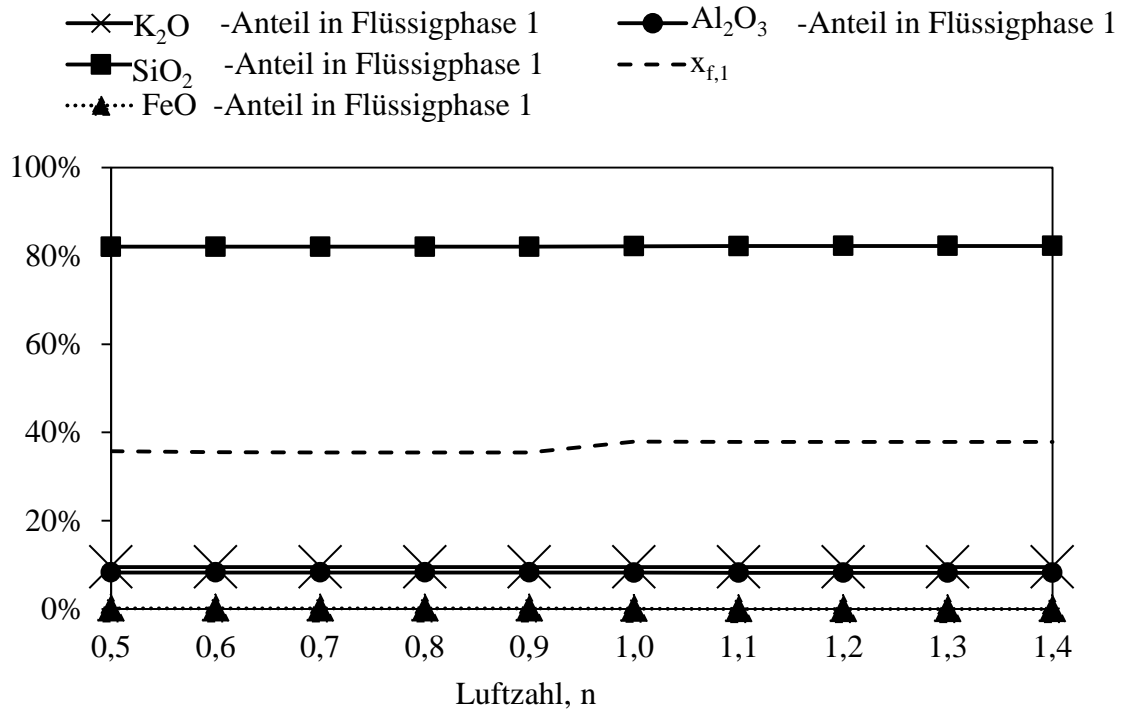


Abbildung 33: Flüssigphasenanteil  $x_{f,1}$  und chemische Zusammensetzung der Flüssigphase 1 für unterschiedliche Luftzahlen für Fall 3 (Pyrit und Illit sind in der Kohle enthalten) bei konstanter Temperatur von 1200°C.

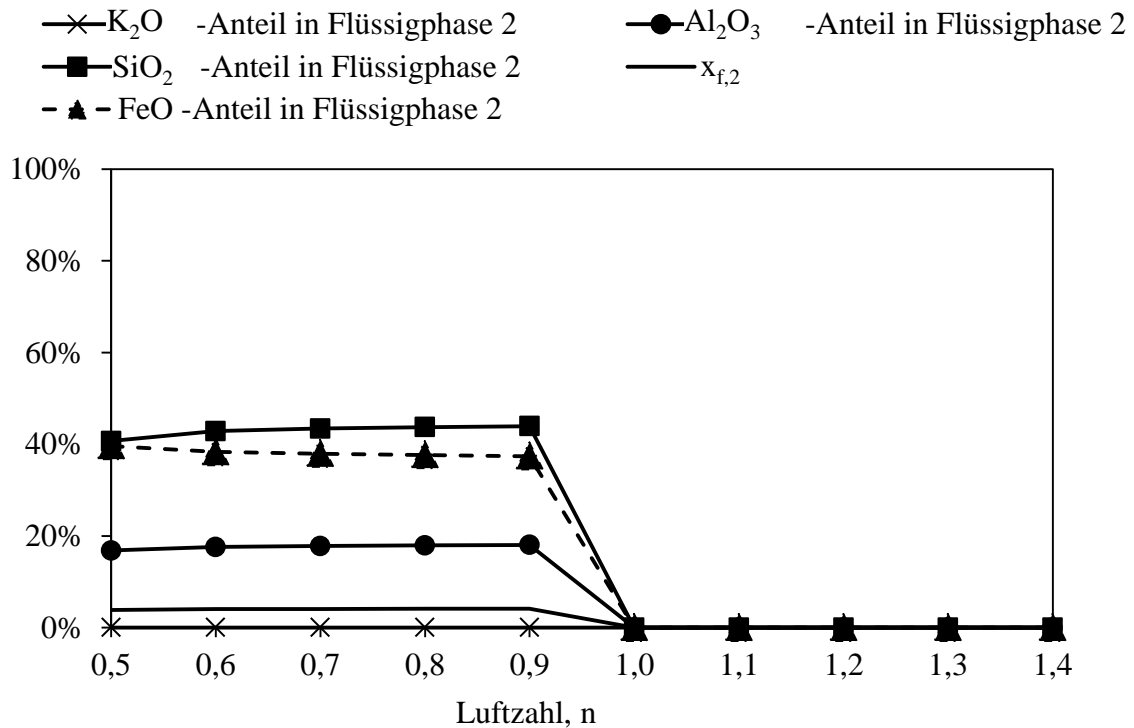


Abbildung 34: Flüssigphasenanteil  $x_{f,2}$  und chemische Zusammensetzung der Flüssigphase 2 für unterschiedliche Luftzahlen für Fall 3 (Pyrit und Illit sind in der Kohle enthalten) bei konstanter Temperatur von 1200°C.

Signifikante Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sind in den zwei Flüssigphasen deutlich zu sehen. Flüssigphase 1 ist reich an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{K}_2\text{O}$ , während Flüssigphase 2 reich an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{FeO}$  ist. Bei Luftzahlen  $n < 1$  liegt der  $\text{FeO}$ -Anteil in Flüssigphase 2 bei etwa 38 %, dieser sinkt für Luftzahl  $n \geq 1$  durch die Umwandlung von Wüstit in Hämatit auf Null. Der Anteil an  $\text{FeO}$  in Flüssigphase 1 ist kleiner als 1 % (siehe Abbildung 33), während der Anteil an  $\text{K}_2\text{O}$  bei etwa 9 % liegt.

In Abbildung 35 ist der berechnete Flüssigphasenanteil über die Luftzahlen für das Verhalten von Pyrit mit Kaolinit  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  bei einer konstanten Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  (Fall 4) dargestellt.

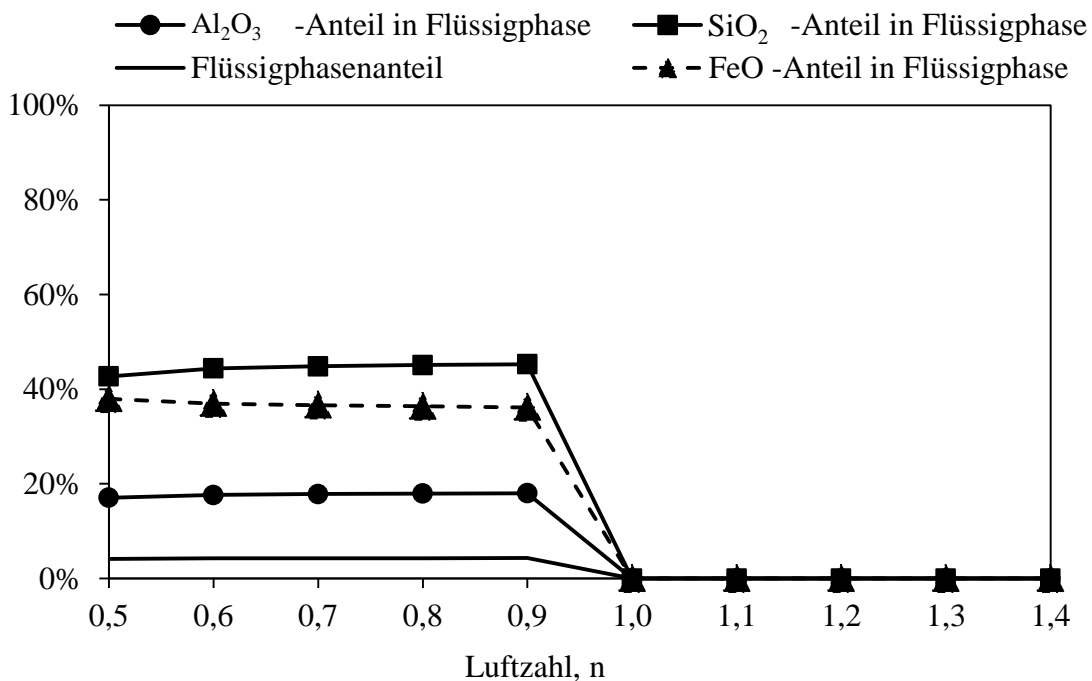


Abbildung 35: Flüssigphasenanteil und chemische Zusammensetzung der Flüssigphase für unterschiedliche Luftzahlen für Fall 4 (Pyrit und Kaolinit sind in der Kohle enthalten) bei konstanter Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$ .

Die Gleichgewichtsberechnungen prognostizieren bei Pyrit mit Kaolinit nur eine Flüssigphase. Die Flüssigphase setzt sich aus den Hauptelementen  $\text{FeO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$  zusammen. Der  $\text{FeO}$ -Anteil in der Flüssigphase beträgt etwa 36 %. Für Luftzahlen  $n < 1$  beträgt der Flüssigphasenanteil etwa 4 % und der Festanteil liegt bei etwa 96 %. Eine Flüssigphase wird nur unter understöchiometrischen Bedingungen im Kessel prognostiziert. Im Vergleich zur Reaktion von Pyrit mit Illit wird hier ein deutlich geringerer Flüssigphasenanteil berechnet. Außerdem wandelt sich die Flüssigphase unter oxidierenden Bedingungen vollständig in eine Festphase um. Bei der Reaktion von Pyrit mit Illit bleibt

auch unter oxidierenden Bedingungen weiterhin eine Flüssigphase erhalten. Der FeO-Anteil in der Flüssigphase sinkt für Luftzahlen  $n \geq 1$  durch die Umwandlung von Wüstit in Hämatit auf Null.

### **6.4 Diskussion und Bewertung der Depositionen**

Die durchgeführten experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Initialschicht für den Bildungsmechanismus der Deckschicht notwendig ist. Eine verminderte oder fehlende Initialschicht würde zur Reduzierung der Verschlackungs- und Verschmutzungsproblematik im Kessel führen. Aus diesem Grund war das Verständnis für die Bildung der Initialschicht von großem Interesse und umfangreiche Analysen bezüglich der Initialschichtcharakterisierung wurden daher durchgeführt. Die Untersuchungen der Initialschichten vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen haben für die Kohlen (PIT, PEA und CAL) gezeigt, dass Ablagerungen basierend auf Kondensations- und Resublimationsvorgängen eine weniger dominante Rolle im Kessel des Heizkraftwerks spielen. Dies wird auch durch den geringen Alkalien- und Erdalkaliengehalt in den Initialschichten bestätigt (vgl. Tabelle 24 und Abbildung D 6). Viele Partikel größer  $10 \mu\text{m}$  wurden auf den ausgelagerten gekühlten Sonden festgestellt. Die dünn- und schmelzflüssig vorliegenden großen Partikel können aufgrund ihrer Massenträgheit nicht den Stromlinien des sie mitführenden Gasstromes um das Wärmeübertragerrohr folgen. Sie prallen auf die „kalte“ Oberfläche der gekühlten Sonde und erstarren, wie dies in den Rückstreuelektronenbildern in Kapitel 6.2.7.1 zu sehen ist. Die Partikel in der Initialschicht legen die Vermutung nahe, dass vor dem Auftreffen der Partikel auf die Sonde bereits viele eisenreiche Partikel in flüssigem Zustand vorliegen. Dies kann zum einen durch die sphärische und viskos verformte Deformation der eisenreichen Partikel abgeleitet werden, und zum anderen haben die thermochemischen Berechnungen mittels FactSage diese Flüssigphasen für die vorliegenden Verbrennungsbedingungen (Luftzahl, Temperatur und Druck) und Mineralien prognostiziert (siehe Kapitel 6.3). Durch die in den Partikeln aufgeplatzten Gasblasen und durch Partikel, die eine Art Brücke bilden, wird diese Annahme noch weiter unterstützt. Da in der Initialschicht viele Partikel größer  $10 \mu\text{m}$  vorliegen und diese aufgrund der Eisenanreicherung eine hohe Dichte aufweisen, spielt die Anhaftung der Partikel durch den Transportmechanismus „Impaktion durch Trägheit“ (Inertialimpaktion) eine dominierende Rolle. Basierend auf Literaturerkenntnissen [49, 50, 59, 70, 120, 121] und den eigenen experimentell gefundenen und mit thermochemischen

Gleichgewichtsberechnungen korrelierten Ergebnissen werden nachfolgend mögliche Erklärungen für die Bildung der drei Partikelklassen in den Initialschichten gegeben.

Partikelklasse 1

Die in Kapitel 2.4.3 gefundenen Erkenntnisse über die Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen vom externen Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) spiegeln sich auch in den thermochemischen Gleichgewichtsrechnungen (Kapitel 6.3) wieder. Die Gleichgewichtsberechnungen bestätigen die aus dem Pyrit hervorgegangenen festen Phasen des Pyrrhotin für Luftzahlen  $n = 0,5$  nicht. Bei etwa  $1190^\circ\text{C}$  prognostizieren die Berechnungen, dass Pyrrhotin flüssig vorliegt. Dies entspricht dem Schmelzpunkt von reinem Pyrrhotin (siehe Abbildung A 1). Bei Luftzahlen  $\leq 0,5$  ist der Sauerstoffpartialdruck noch so gering, dass sich aus dem zur Verfügung stehenden Sauerstoff kein FeO bilden kann. Für Luftzahlen  $> 0,5$  kann sich FeO bilden und führt zu einer Schmelze bei noch niedrigeren Temperaturen, die abhängig von der Luftzahl ist ( $n = 0,6$ ;  $\vartheta_{\text{Schm}} = 1160^\circ\text{C}$  für  $n = 0,8$ ;  $\vartheta_{\text{Schm}} = 1090^\circ\text{C}$ ), was zu einer Verschiebung des FeS/FeO-Verhältnisses führt. Bei einem FeS/FeO-Verhältnis = 1,5 würde der Schmelzpunkt sogar bei  $940^\circ\text{C}$  liegen (siehe Abbildung A 1).

Die Ergebnisse der Initialschichtuntersuchungen deuten darauf hin, dass die Ablagerung der Partikelklasse 1 (große Partikel mit einem hohen Anteil von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) auf der Umwandlung des externen Pyrits in den drei Kohlen beruht. Die dabei vorgehenden Mineralumwandlungsprozesse sind in Abbildung 36 zur Veranschaulichung vereinfacht skizziert.

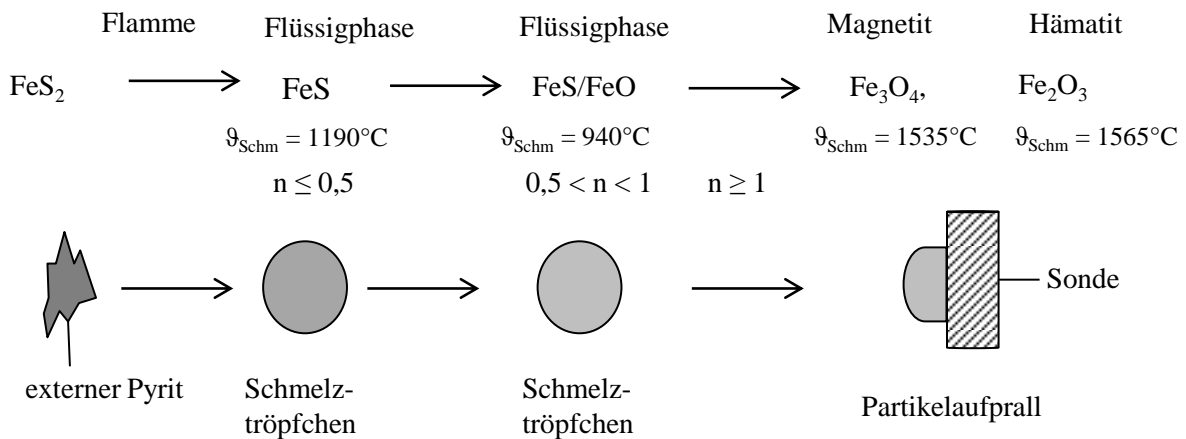


Abbildung 36: Umwandlung des externen Pyrits.

Da zur Reduktion von Stickstoffoxiden eine Feuerraum-Luftstufung im untersuchten Kessel durchgeführt wird, durchlaufen die Aschepartikel im unteren Bereich des Feuerraums (im

brennernen Bereich) eine reduzierende Atmosphäre und daher ist nicht gewährleistet, dass der externe Pyrit vollständig zu Magnetit und anschließend zu Hämatit oxidiert werden kann. Die Pyritpartikel ( $\text{FeS}_2$ ) können daher im Flammenbereich ( $n < 1$ ) zu FeO/FeS-haltigen Schmelztröpfchen umgewandelt werden. Diese sind im reduzierenden Bereich längere Zeit stabil und können noch zusätzlich Flugaschepartikel einbinden [140]. Diese schmelzflüssig vorliegenden großen Partikel prallen auf die „kalte“ Oberfläche der gekühlten Sonde und erstarren (vgl. Abbildung 36). Die Rauchgasmessungen an der beprobten Stelle haben gezeigt, dass dort eine oxidierende Atmosphäre vorlag (vgl. Tabelle 11), daher können diese niedrigschmelzenden Fe II-Phasen, die sich auf der Sonde abgelagert haben, sich in die schwer schmelzenden Eisenoxide (Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )) umwandeln. Durchläuft ein externer Pyrit diesen Umwandlungsweg, so zeigt dieses Partikel eine chemische Zusammensetzung mit einem durchschnittlichen Eisenanteil von etwa 83 Ma.-% (siehe Kapitel 6.2.7.1). Basierend auf Literaturerkenntnissen kann davon ausgegangen werden, dass die dünnflüssigen Eisenschmelztröpfchen auf ihrer Flugbahn bis zum Auftreffen auf die Sonde und nach der Ablagerung noch  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Partikel einbinden [70]. Dies könnte eine Erklärung geben, weshalb die Partikelklasse 1 nicht zu 100 Ma.-% aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  besteht und noch Anteile (17 Ma.-%) hauptsächlich aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält. Da eine beträchtliche Anzahl von großen eisenreichen Partikeln auf der Initialschicht zu beobachten ist, ist anzunehmen, dass dieser Umwandlungspfad eine bedeutende Rolle bei der Bildung der Initialschicht spielt.

### Partikelklasse 2

Die Ablagerungen der alumino-silikatischen Partikel der Partikelklasse 2 in den Initialschichten beruhen vermutlich auf Umwandlungsmechanismen der verschiedenen internen Mineralpartikel mit dem internen Pyrit in den Kohlen. Der Umwandlungspfad des internen Pyrits ist, wie im Abschnitt 2.4.3 beschrieben, gleich dem externen Pyrit, wenn er keinen Kontakt mit Aluminiumsilikaten erhält. Allerdings verzögert sich die Oxidation, bis das Kohlepartikel komplett umgesetzt (abgebrannt) ist. Während das Kohlepartikel abbrennt, herrscht um das Mineral lokal eine reduzierende Atmosphäre und es kann sich eine FeS-Flüssigphase bei Temperaturen ab  $1190^\circ\text{C}$  und sobald Sauerstoff zur Verfügung steht eine FeS/FeO-Flüssigphase - wie bei Partikelklasse 1- bilden. Wenn der interne Pyrit mit alumino-silikatischen Mineralien in Berührung kommt, bilden die Aschepartikel eine  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Flüssigphase. Die Bildung dieser zweiten Partikelklasse, die in den

Initialschichten vorgefunden wurde, wird vereinfacht in Abbildung 37 zur Veranschaulichung dargestellt. Während des Koksabbrandes kann sich eine FeS/FeO-Flüssigphase - wie bei Partikelklasse 1- bilden.

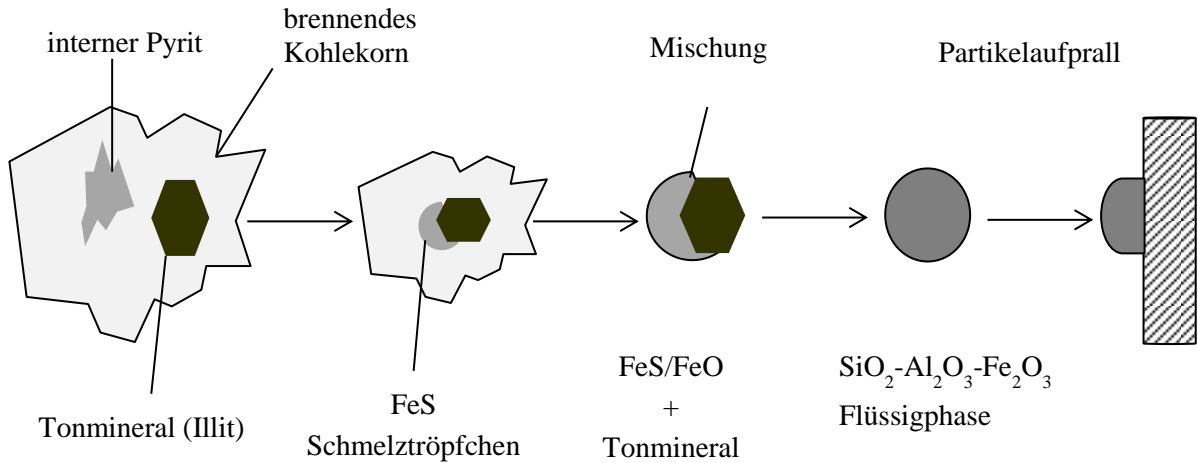


Abbildung 37: Umwandlung des internen Pyrits beim Kontakt mit einem internen Tonmineral.

Diese Flüssigphase kann mit einem alumino-silikatischen Mineralpartikel wie z. B. einem Tonmineral (Kaolinit oder Illit) zu einem Partikel zusammenschmelzen. Dabei kann sich eine Mischung bilden, die niedrige Schmelzpunkte aufweist. Diese großen viskos-geschmolzenen Aschepartikel prallen auf das Rohrmaterial und bleiben am Rohr haften. Es wurden zahlreiche alumino-silikatische Partikel der Klasse 2 mit einem durchschnittlichen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil von 52 Ma.-% in den Initialschichten beobachtet. Weiter haben Mineralphasenuntersuchungen nach internen und externen Mineralien mittels CCSEM-Analyse gezeigt, dass für die PIT und die CAL der Anteil des internen Pyrits (PIT: 60 Ma.-%; CAL: 60 Ma.-%; PEA: 14 Ma.-%) weit über dem Anteil des externen Pyrits liegt (siehe Tabelle 19). Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die Partikelklasse 2 in der Initialschicht überwiegend auf dem genannten Umwandlungsmechanismus des internen Pyrits, das mit internen Tonmineralien wie Kaolinit und Illit reagiert, beruht.

### Partikelklasse 3

Die Ablagerungen der alumino-silikatischen Partikel der Klasse 3 mit einem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil von durchschnittlich 6,0 Ma.-% beruht vermutlich auf der Reaktion von Pyrit mit Illit und Kaolinit sowie von der Umwandlung von internem Illit. Gleichgewichtsberechnungen prognostizierten für Illit bei der simulierten Rauchgasatmosphäre, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, bei 1200°C eine Flüssigphase bestehend hauptsächlich aus 8 Ma.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 82

Ma.-%  $\text{SiO}_2$  und 9,5 Ma.-%  $\text{K}_2\text{O}$ . Diese Flüssigphase kann mit anderen Aschepartikeln wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weiter reagieren und die Zusammensetzung der Partikelklasse 3 (28 Ma.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 52 Ma.-%  $\text{SiO}_2$ ; und 2 Ma.-%  $\text{K}_2\text{O}$ ) bilden.

### Bildung der Deckschicht

Nach der Bildung der eisenreichen Initialschicht, die hauptsächlich durch Inertialimpaktion entstanden ist, baut sich allmählich eine Deckschicht auf. Die Deckschicht führt zu einer steigenden Temperatur innerhalb des Belags, wodurch der Anteil an schmelzflüssigen Belagsanteilen weiter zunimmt. Dies impliziert, dass weitere nicht als Flüssigphase vorliegende große Partikel - üblicherweise reich an Aluminium und Silizium - haften bleiben und somit die Deckschicht weiter anwächst. Die Deckschichtbildung wurde durch die ungekühlte Sonde simuliert. Diese Schicht weist eine Zusammensetzung ähnlich der des Flugstaubes, welcher an der gleichen Stelle wie die Deckschicht beprobt wurde, auf. Nahezu die komplette Asche im Rauchgas, die mit der ungekühlten Sonden in Kontakt kommt, bleibt an deren Oberfläche haften. Die Analysen der ungekühlten Deposition für die Deckschichten, die vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen im Heizkraftwerk beprobt wurden, haben dieses Phänomen gezeigt.



## 7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war Untersuchungen im Hinblick auf Asche- und Belagsbildung sowie Belagscharakterisierung vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen des Heizkraftwerks Altbach/Deizisau durchzuführen. Die Arbeit sollte einerseits einen Beitrag zur Bildung von Belägen in kohlebefeueten Kraftwerken und andererseits ein besseres Verständnis für Mineralumwandlungsprozesse in Hochtemperaturkraftwerken bringen. Daher wurde das Verbrennungs-, Verschlackungs- und Verschmutzungsverhalten von drei fossilen Brennstoffen (drei Steinkohlen) systematisch untersucht. Hierzu wurden im Kraftwerk entlang des Rauchgasweges Flugstäube und Depositionen für Analysen entnommen. Außerdem wurden alle ausgewählten Brennstoffe vor dem Verbrennungsprozess zunächst analysiert. Das Ziel dieser Analysen war es, detaillierte Brennstoffdaten wie z.B. Aschegehalt, Mineralphasen, Heizwert usw. von der Kohle zu ermitteln. Diese Analysen dienen dazu, das Verhalten der Kohle im Hinblick auf ihre Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung bereits vor der Verbrennung zu beurteilen. Zur Untersuchung des Verbrennungsverhaltens der Steinkohlen wurden Initial- und Deckschichten im Kraftwerk beprobt. Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Depositionscharakteristik der Initialschichten gelegt. Einige der experimentellen Daten sind in thermochemische Gleichgewichtsberechnungen eingeflossen. Auf der Basis der Brennstoffdaten, der experimentellen Ergebnisse und der Gleichgewichtsberechnungen wurde eine mögliche Erklärung für die in dieser Arbeit festgestellten Ablagerungen gegeben. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

Auf der Basis der Brennstoffanalysedaten wurden Verschlackungsindizes bestimmt, die für die beiden untersuchten amerikanischen Kohlen Pittsburgh #8 und Peabody eine deutlich geringere Verschlackungsneigung als für die kolumbianische Kohle Calentur prognostizieren. Die höchsten Verschlackungsneigungen werden für die deutsche Kohle Ensdorf und für die südafrikanische Steinkohle Kleinkopje vorhergesagt. Die Pittsburgh #8 und die Peabody zeigten auch höhere Ascheschmelztemperaturen im Vergleich zu den anderen untersuchten Kohlen. Diese Erkenntnisse stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen an den ungekühlten Sonden aus dem Kraftwerk überein. Auf der Basis der klassischen Indizes zeigten im Hinblick auf die Verschmutzungsneigung die Kohlen Pittsburgh #8, Peabody und Kleinkopje die besten Ergebnisse, während die höchste Verschmutzungsneigung für die Kohlen Calentur, Ensdorf und Prosper bestimmt wurde. Die Mineralphasen in den Kohlen wurden mittels Computer Controlled Scanning Elektron Microscopy (CCSEM) und

Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction XRD) ermittelt. In allen drei Hauptkohlen (Calentur, Peabody und Pittsburgh #8, die im Kraftwerk untersucht wurden) machen Quarz, Kaolinit und Illit die mineralischen Hauptbestandteile aus. Die XRD-Analyse zeigt, dass die Summe dieser drei Mineralien je nach Kohle zwischen 88 % und 96 % liegt. Der verbleibende Rest ist Pyrit, Bassanit, Chlorit, Coquimbit und Feldspat. Für die drei Hauptkohlen Pittsburgh #8, Peabody und Calentur liegt der Anteil an dem eisenhaltigen Mineral Pyrit zwischen 1,0 % und 2,7 %.

Beim Vergleich der mineralischen Anteile der im Kraftwerk entnommenen E-Filterasche mit den mineralischen Anteilen in den drei Rohkohlen können folgende Aussagen bezüglich der Mineralumwandlungen im Kessel getroffen werden: Je nach Kohle verhält sich bei der Verbrennung etwa 40 bis 56 Ma.-% des Quarzes inert. Nahezu die Hälfte der Quarzpartikel passiert den Kessel ohne an einer Phasenumwandlungs- oder Schmelzreaktion während der Verbrennung teilzunehmen. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Quarzpartikel, die grobkörnig vorliegen. Der andere Anteil des Quarzes bildet amorphes Tridymit, eine Hochtemperatur-Modifikation des Quarzes. Bei Illit und Kaolinit kommt es zur Bildung von amorphem Quarz und Mullit. Die Mullitanteile in der E-Filterasche korrelieren qualitativ gut mit den Kaolinit- und Illitanteilen in den Kohlen.

Bei der Untersuchung der Initialschichten wurden nachfolgende Erkenntnisse gewonnen: Ein Hauptergebnis der Untersuchungen ist die Anreicherung geschmolzener eisenreicher Partikel in der Initialschicht im Vergleich zur Deckschicht und zum Flugstaub. Ursächlich für diese eisenreiche Initialschicht ist das eisenreiche Mineral Pyrit, welches abhängig von der gegebenen Feuerraumatmosphäre (reduzierend oder oxidierend) und der Erscheinungsform als externes oder internes Mineral unterschiedliche Umwandlungsmechanismen erfährt. Unter reduzierenden Bedingungen wird Pyrit über den Umwandlungspfad zu Pyrrhotin, Wüstit und Magnetit nicht vollständig zu Hämatit umgesetzt. Eine FeS/FeO-Flüssigphase bleibt erhalten, welche noch zusätzliche Aschepartikel einbinden kann oder mit anderen Mineralien wie zum Beispiel Illit, Kaolinit und Quarz weiter reagiert.

In den Initialschichten wurden drei Partikelklassen (Klasse 1, Klasse 2 und Klasse 3) mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Partikelgröße festgestellt. Die Partikel der Klasse 1 zeigen einen hohen Anteil an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (etwa 83 Ma.-%). Diese Partikelklasse geht vermutlich hauptsächlich aus der Umwandlung von externem oder internem Pyrit hervor, der keinen Kontakt mit einem anderen alumino-silikatischen Mineral erfährt. Die Partikel der Klasse 2 zeigen einen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil im Bereich von etwa 52 Ma.-%. Diese Partikelklasse geht vermutlich auf den Umwandlungsmechanismus des internen Pyrits mit internen

Tonmineralien (z.B. Illit oder Kaolinit) im Kohlekorn zurück. Während des Koksabbrandes herrscht um die internen Mineralpartikel eine reduzierende Atmosphäre. Beim Abbrandvorgang kann ein Pyritpartikel deshalb mit einem Tonmineralpartikel zusammenfließen und eine eutektische Mischung mit einer Schmelztemperatur unter 1100°C bilden. Die Partikel der Klasse 3 zeigen den größten Anteil an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO. Im Vergleich zu den Partikelklassen 1 und 2 zeigt Klasse 3 sehr wenig Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diese Partikelklasse geht vermutlich auf der Umwandlung des internen Illits und der Reaktion von Pyrit mit Illit zurück. Die Untersuchungen der Initialschichten haben für die drei untersuchten Kohlen gezeigt, dass bei der Bildung der Initialschichten im Wesentlichen der Depositionsbildungsmechanismus Inertialimpaktion zum Tragen gekommen ist. Partikelklasse 1 und Partikelklasse 2 zeigen eisenreiche Partikel bis zu einer Partikelgröße von 105 µm. Diese dünn- und schmelzflüssig vorliegenden großen, eisenreichen Partikel können aufgrund ihrer Massenträgheit nicht den Stromlinien des sie mitführenden Gasstromes um das Wärmeübertragerrohr folgen. Sie prallen auf die „kalte“ Oberfläche der gekühlten Sonde und erstarren.

Im Gegensatz zu den Initialschichten weisen die Deckschichten eine chemische Zusammensetzung ähnlich der des Flugstaubes auf. Die experimentellen Ergebnisse zeigen deutlich, dass insbesondere Temperatur, Verweilzeit und die jeweilige Atmosphäre, die ein Partikel auf seiner Flugbahn bis zum Auftreffen auf die Heizfläche durchläuft einen großen Einfluss auf die Mineralumwandlung und das Anhaften des Partikels haben. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die entwickelte Methodik zur Untersuchung der gekühlten und ungekühlten Depositionen, die Mineralphasenanalyse der Kohlen sowie die Analyse der Mineralumwandlungen während des Verbrennungsprozesses einen Beitrag zum besseren Verständnis der Depositionsbildungsmechanismen geleistet hat.



## 8 Ausblick

Die entwickelte Methodik und das Vorgehen zur Analyse des Brennstoffs, der Flugstäube und der Depositionen könnte in weiterführenden Arbeiten standardisiert werden. Außerdem sollte die Entwicklung einer Depositionsratensonde zur Kesselüberwachung und zur Evaluierung von Mineralumwandlungs- und Depositionsmodellen auf der Basis von CFD-Simulationsrechnungen in Angriff genommen werden. Darüber hinaus können weitere Kohlen, wie in dieser Arbeit beschrieben ausgewertet werden, um den Umfang der möglichen Brennstoffqualitäten durch eine entsprechende Erweiterung der Datenbasis deutlich zu vergrößern. Weiterhin können die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit und die erweiterte Datenbasis in ein Vorhersagetool zur Bewertung der Verschlackungs- und Verschmutzungsneigung einfließen. Ein solches Vorhersagetool soll auf der Basis einer Brennstoffdatenbank (Kohleanalysen), von Betriebsparametern (Teillast, Vollast und Mühlenschaltung) und Temperaturprofilen in einem bestimmten Kessel arbeiten. Eine mögliche Optimierung der Fahrweise des Kessels soll mit Hilfe eines solchen Vorhersagetools zum einem durch die Variation der Betriebsweise und zum anderen durch die Wahl der Brennstoffqualität ermöglicht werden.



## **9 Anhang**

Anhang A: Stand des Wissens

Anhang B: Versuchsdurchführung

Anhang C: Brennstoffdaten

Anhang D: Initial- und Deckschichtuntersuchungen

Anhang E: Thermochemische Gleichgewichtsberechnungen

**Anhang A: Stand des Wissens**

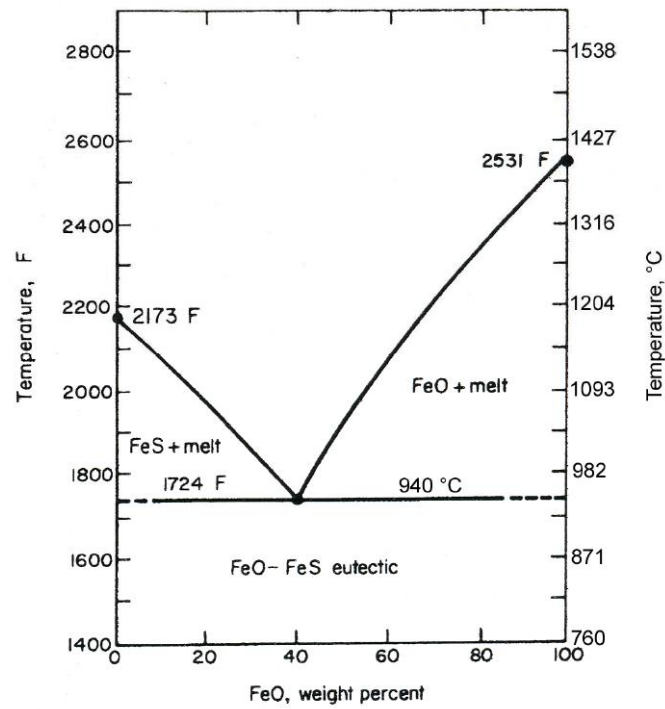


Abbildung A 1: Das Phasendiagramm des Zweistoffsystems FeO-FeS nach Reid [38].

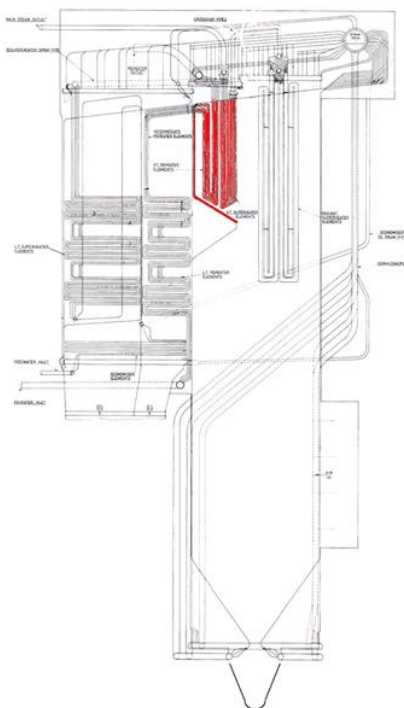


Abbildung A 2: Steinkohlegefeuertes australisches Kraftwerk mit massiven Ablagerungen im Bereich des Querzuges.



**Anhang B: Versuchsdurchführung**



Abbildung B 1: Ungekühlte Sonde zur Beprobung von Deckschichten.

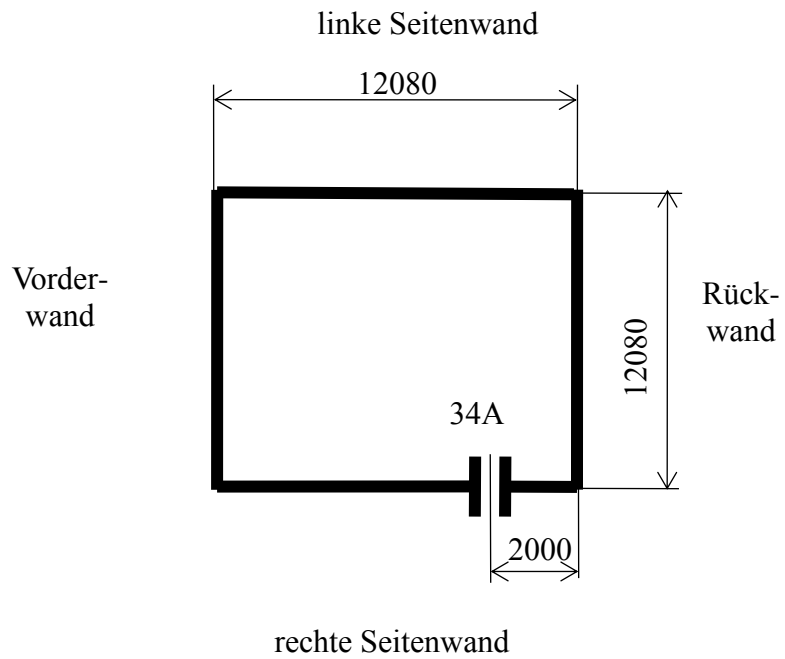


Abbildung B 2: Schematische Darstellung der vorhandenen Messöffnung auf Ebene 34 m zur Probenahme von Flugstaub, gekühlte und ungekühlte Deposition.

**Anhang C: Brennstoffdaten**

Tabelle C 1: Analysen der Steinkohlen: Kurz-, Elementar-, Heizwert-, und Oxidanalyse sowie Ascheschmelzverhalten und Berechnung der Verschlackungs- und Verschmutzungsindizes.

Kurzanalyse		CAL	PEA	PIT	ELC	KLK	ENS	PRO	SOS
H <sub>2</sub> O	%,an	0,31	0,50	2,31	1,63	1,98	1,70	7,36	0,26
FB	%,waf	42,28	37,14	37,56	37,63	31,71	32,78	31,10	36,30
Asche	%,wf	11,03	17,19	12,63	11,99	19,40	14,13	5,17	8,73
C <sub>fix</sub>	%,waf	57,73	62,86	62,44	62,37	68,29	67,22	68,90	63,69
Elementaranalyse									
C	%,waf	77,35	81,80	85,58	85,79	83,05	83,75	86,77	85,02
H	%,waf	5,09	4,79	5,20	5,01	5,15	5,20	6,68	6,09
N	%,waf	1,51	1,57	1,65	2,00	2,09	2,01	5,75	1,52
S	%,waf	1,09	1,64	1,14	0,84	1,48	0,75	1,75	0,65
O	%,waf	14,95	10,11	6,24	6,35	8,23	8,29	1,00	6,73
Heizwertanalyse									
H <sub>o</sub>	kJ/kg,an	28937	28560	29772	28217	25232	27539	31301	31048
H <sub>u</sub>	kJ/kg,an	27960	27704	28768	27250	24314	26560	30046	29860
Ascheoxidanalyse									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	14,63	20,28	22,58	27,30	24,62	20,20	29,50	27,50
CaO	%	2,09	2,17	0,99	5,74	6,72	10,50	3,40	5,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	15,55	11,14	4,23	5,25	14,64	16,20	8,30	7,00
K <sub>2</sub> O	%	1,43	1,65	2,67	1,35	0,62	1,80	3,50	2,40
MgO	%	1,08	1,02	0,69	1,67	0,99	2,70	1,90	3,40
Na <sub>2</sub> O	%	1,77	0,33	0,48	0,55	0,19	1,00	1,20	0,91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,08	0,19	0,15	1,22	1,38	0,10	0,90	0,58
SiO <sub>2</sub>	%	60,67	59,34	65,73	52,01	43,22	35,50	45,20	48,60
SO <sub>3</sub>	%	1,87	2,66	0,81	3,51	6,33	10,50	2,50	1,13
TiO <sub>2</sub>	%	0,82	1,21	1,68	1,40	1,29	0,70	1,10	1,10
Ascheschmelzverhalten									
ϑ <sub>A</sub>	°C	1286	1406	1551	1265	1233	1463	1267	1244
ϑ <sub>B</sub>	°C	1344	1524	1603	1380	1300	1495	1362	1277
ϑ <sub>C</sub>	°C	1380	1532	1617	1420	1324	1517	1377	1298
ϑ <sub>D</sub>	°C	1394	1540	1655	1465	1363	1540	1426	1328
ϑ <sub>C</sub> - ϑ <sub>A</sub>	K	94	126	66	155	92	54	110	54
ϑ <sub>D</sub> - ϑ <sub>C</sub>	K	14	8	38	45	39	23	50	30
Verschlackungsindizes									
R <sub>S</sub>	-	0,28	0,27	0,10	0,13	0,40	0,37	0,23	0,14
R <sub>ϑ<sub>250</sub></sub>	-	1410	1426	1530	1350	1213	1047	1264	1299
R <sub>Fe</sub>	-	15,55	11,14	4,23	5,25	14,64	16,20	8,30	7,00
R <sub>Fe/Ca</sub>	-	7,43	5,14	4,26	0,91	2,18	1,54	2,44	1,37
R <sub>S,ASM</sub>	-	1305	1431	1564	1296	1251	1474	1289	1255
R <sub>Si</sub>	-	76,42	80,54	91,75	80,42	65,91	54,70	76,87	75,82
Verschmutzungsindizes									
R <sub>Na</sub>	-	1,77	0,33	0,48	0,55	0,19	1,00	1,20	0,91
R <sub>F</sub>	-	0,51	0,07	0,05	0,10	0,06	0,57	0,29	0,22
R <sub>Alkalien</sub>	-	2,71	1,42	2,24	1,44	0,60	2,19	3,51	2,49

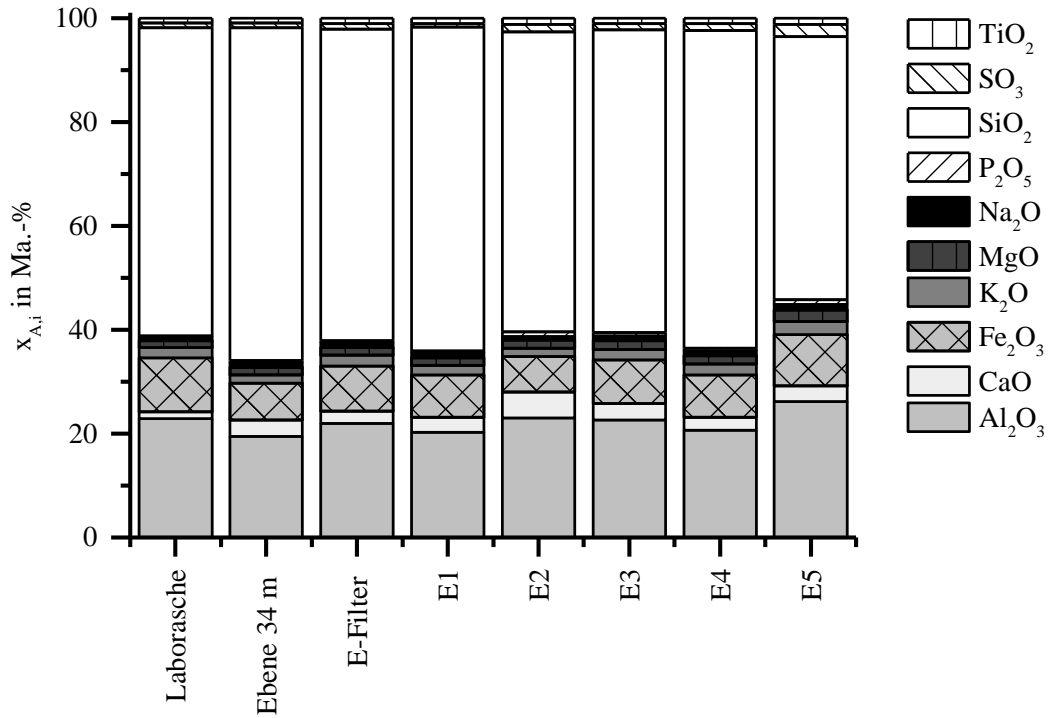


Abbildung C 1: Chemische Zusammensetzung der Laborasche und der Flugstäube entlang des Rauchgasweges bei der Verbrennung der CAL-Kohle.

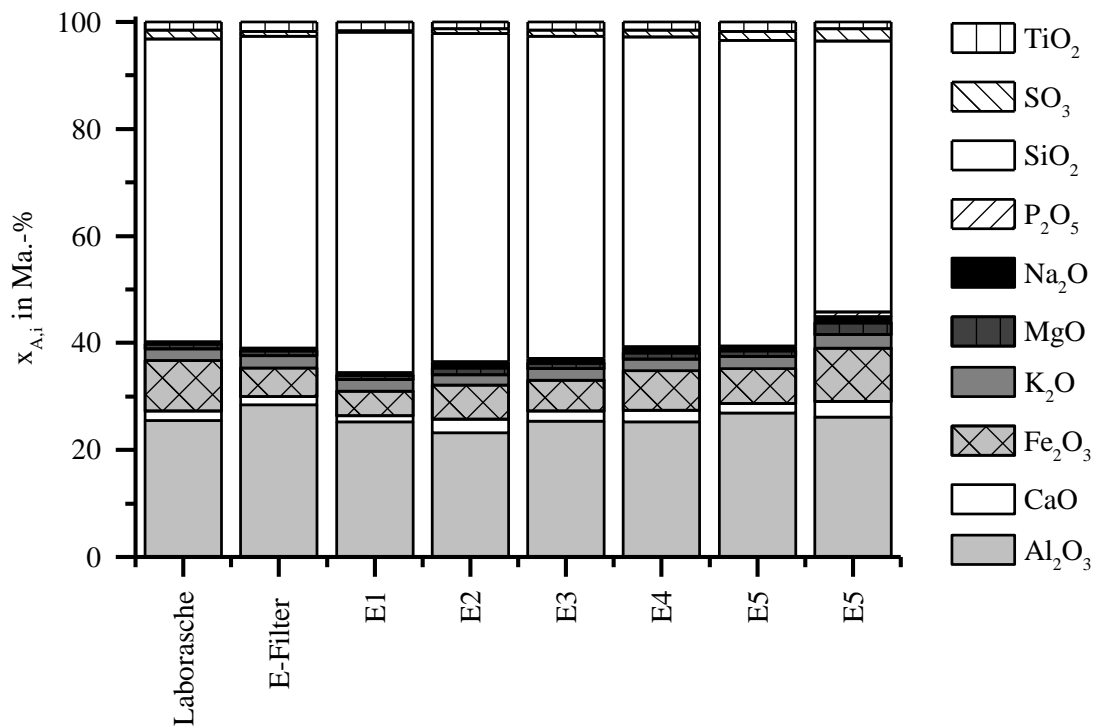


Abbildung C 2: Chemische Zusammensetzung der Laborasche und der Flugstäube entlang des Rauchgasweges bei der Verbrennung der PEA-Kohle.

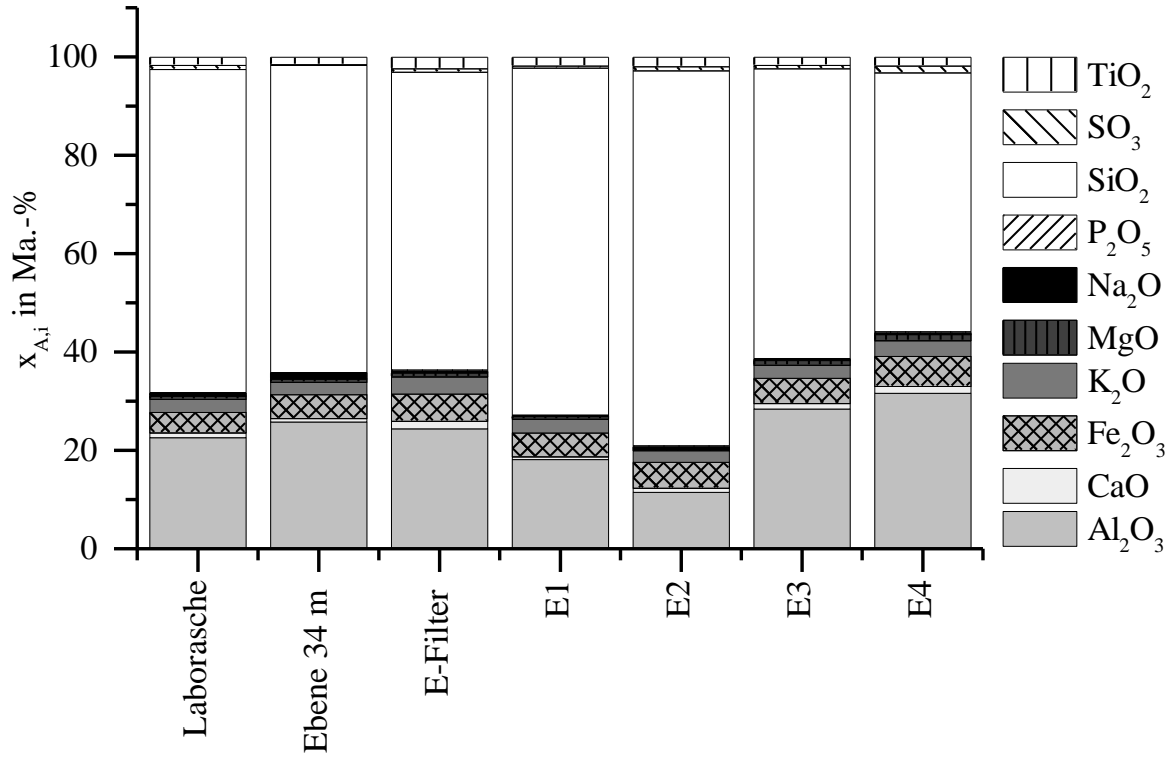


Abbildung C 3: Chemische Zusammensetzung der Laborasche und der Flugstäube entlang des Rauchgasweges bei der Verbrennung der PIT-Kohle. Im Elektrofiltersegment (E5) wurde in der Zeitperiode während der Beprobung der E-Filter Felder nichts abgeschieden, daher gibt es für E5 keine Analyse.

## Anhang D: Initial- und Deckschichtuntersuchungen

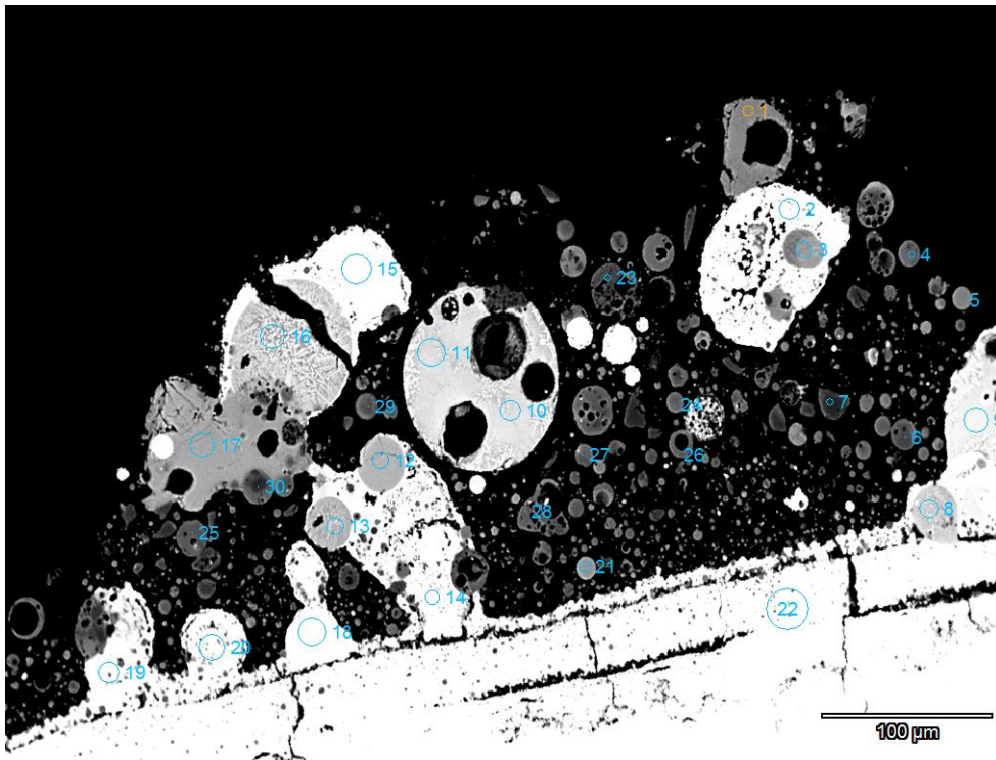


Abbildung D 1: Ausgewählte Partikel für die EDX-Analyse in der Initialschicht der CAL-Kohle, welche unter den Randbedingungen aus Tabelle 11 beprobt wurden (Ausschnitt 1). Die chemische Zusammensetzung der Partikel ist in Tabelle D 1 zu finden.

Tabelle D 1: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Partikel aus Abbildung D 1.

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,09	7,65	22,66	36,51	0,67	0,04	0,40	26,82	0,90	4,26
2	1,38	3,51	0,89	1,23	0,05	0,08	0,02	0,59	0,00	92,25
3	0,14	2,56	12,93	18,88	21,81	0,00	0,04	35,93	2,31	5,41
4	1,37	1,47	30,21	54,37	0,21	0,11	3,17	0,22	0,76	8,11
5	0,57	5,91	23,99	41,60	1,98	0,55	0,79	13,74	2,67	8,19
6	1,74	0,53	19,41	70,19	0,17	0,10	4,25	0,34	0,05	3,22
7	0,19	0,08	0,00	98,38	0,45	0,26	0,00	0,00	0,02	0,62
8	0,84	5,61	14,54	34,51	0,20	0,01	0,51	2,28	0,49	41,00
9	1,12	0,88	7,23	34,49	0,16	2,95	0,45	1,20	0,30	51,22
10	0,86	0,33	14,12	36,65	0,18	0,06	0,09	0,32	1,22	46,18
11	0,93	0,46	14,55	37,43	0,21	0,03	0,33	0,28	1,27	44,50
12	0,64	6,19	16,25	39,44	0,21	0,01	0,29	1,70	0,71	34,56
13	0,68	8,58	16,98	34,85	0,21	0,04	0,15	3,75	0,42	34,35
14	1,34	0,79	3,93	7,71	0,51	0,18	0,06	0,99	0,66	83,83

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
15	1,08	0,36	7,51	17,55	0,35	2,06	0,22	0,72	0,40	69,75
16	0,74	1,49	21,73	31,30	0,29	0,00	0,21	2,20	0,39	41,66
17	0,19	1,07	2,87	46,28	0,19	0,09	0,05	44,85	0,48	3,93
18	1,07	0,43	2,65	14,61	0,06	0,03	0,14	0,24	0,03	80,74
19	1,37	0,51	1,62	1,69	0,02	0,02	0,05	0,08	0,01	94,63
20	1,39	0,83	5,06	9,80	0,10	0,07	0,37	0,26	0,09	82,03
21	1,52	1,44	29,61	55,16	0,42	0,08	2,67	1,04	0,69	7,36
22	1,26	0,27	1,35	4,83	0,02	0,55	0,03	0,09	0,11	91,49
23	0,31	0,00	42,65	51,62	0,27	0,15	0,57	0,11	0,05	4,27
24	0,83	0,80	10,64	77,87	0,78	0,05	3,22	0,52	0,29	4,99
25	2,59	1,78	25,65	55,10	0,38	0,13	3,46	0,77	1,00	9,14
26	0,39	1,40	9,67	78,51	0,95	0,34	0,41	1,14	0,02	7,18
27	1,62	1,14	21,33	65,88	0,28	0,08	4,34	0,17	0,52	4,63
28	0,96	1,44	31,02	48,25	0,72	0,22	2,08	2,04	2,66	10,60
29	1,57	0,74	26,25	45,23	0,59	1,02	1,97	1,07	1,58	19,99
30	1,21	1,02	26,11	54,74	0,84	0,23	2,90	0,93	0,48	11,55

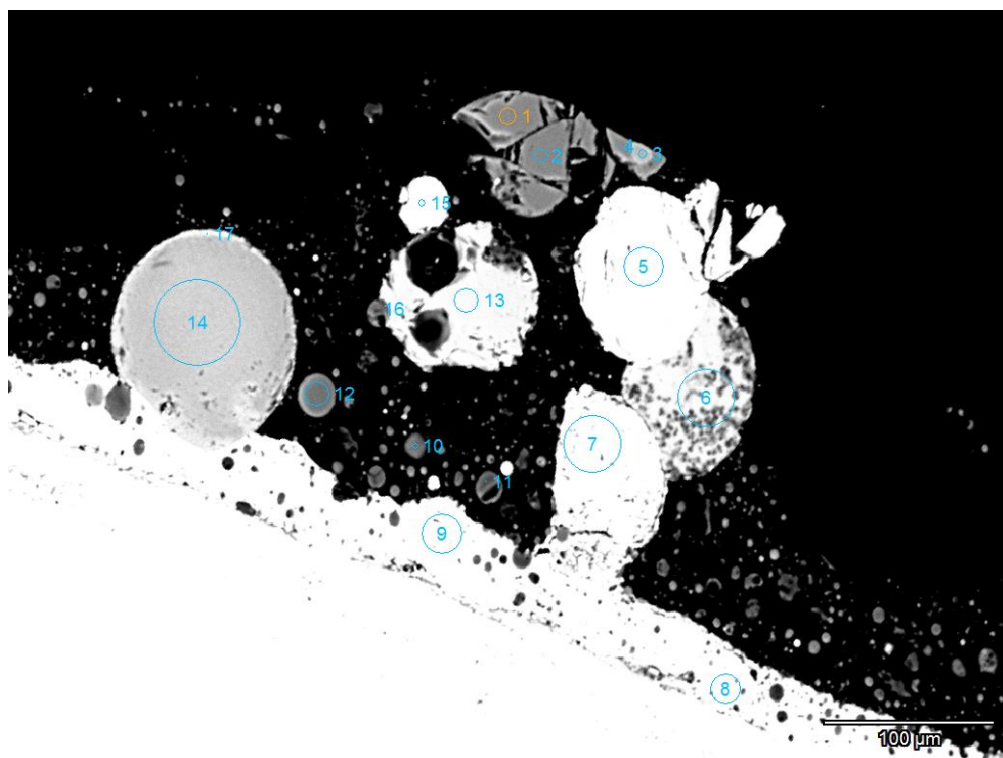


Abbildung D 2: Ausgewählte Partikel für die EDX-Analyse in der Initialschicht der CAL-Kohle, welche unter den Randbedingungen aus Tabelle 11 beprobt wurden (Ausschnitt 2). Die chemische Zusammensetzung der Partikel ist in Tabelle D 2 zu finden.

Tabelle D 2: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Partikel aus Abbildung D 2.

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,0	17,5	13,4	31,7	0,3	0,0	0,0	31,3	0,9	4,9
2	0,0	17,4	13,4	31,6	0,2	0,0	0,0	31,1	0,9	5,3
3	0,8	9,2	14,9	32,2	1,0	0,3	0,4	17,5	0,9	22,9
4	0,0	17,8	14,7	31,6	0,3	0,1	0,1	29,8	0,8	4,9
5	1,0	0,5	4,7	9,9	0,1	0,0	0,0	2,1	0,1	81,4
6	0,0	22,5	3,7	8,8	0,3	0,2	0,0	38,4	0,5	25,6
7	1,4	1,4	0,5	1,4	0,1	0,0	0,0	0,9	0,0	94,3
8	1,3	0,3	2,5	6,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	88,6
9	1,3	0,6	1,5	5,1	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0	90,9
10	1,0	3,6	35,1	47,2	0,3	0,0	1,2	3,2	1,1	7,3
11	1,4	0,4	42,2	47,5	0,2	0,1	2,4	0,4	0,4	5,1
12	0,0	18,8	16,7	34,1	1,0	0,6	0,0	22,6	0,7	5,6
13	1,0	0,4	11,9	29,5	0,1	0,0	0,2	0,3	0,3	56,3
14	0,8	2,2	5,5	44,8	0,4	0,0	0,1	2,2	0,3	43,7
15	1,4	1,7	0,3	0,9	0,6	0,0	0,0	6,3	0,0	88,7
16	1,9	1,5	29,3	45,6	0,3	0,3	2,9	1,1	1,9	15,1
17	0,9	2,0	5,8	45,8	0,4	0,0	0,3	2,3	0,4	42,2

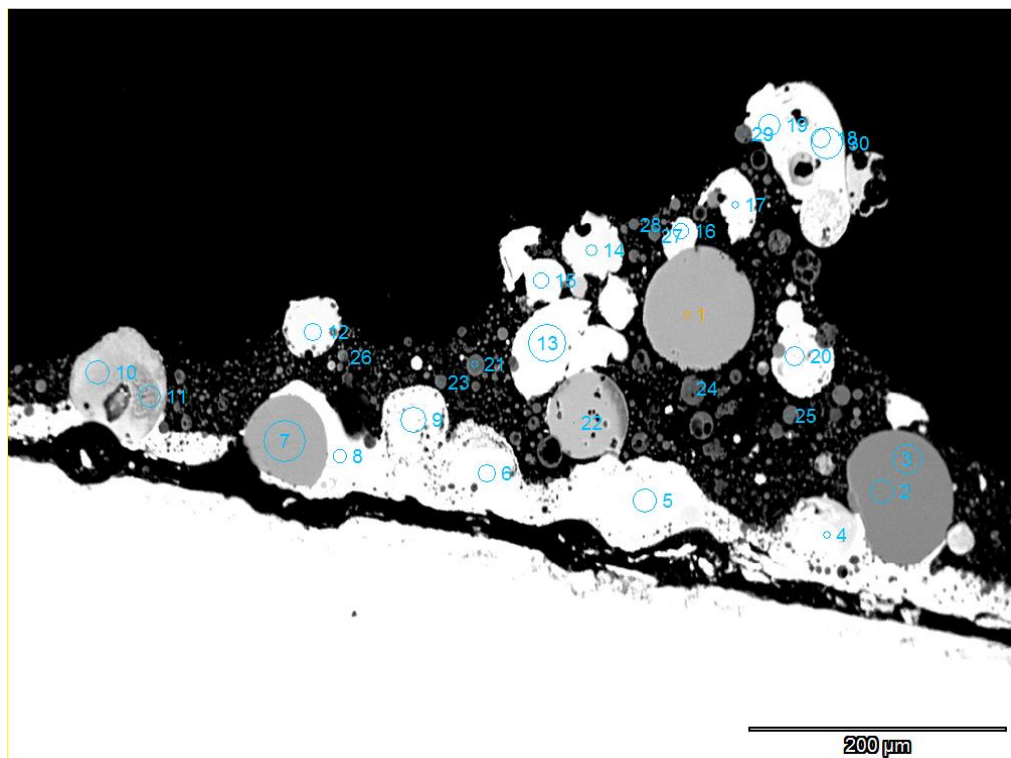


Abbildung D 3: Ausgewählte Partikel für die EDX-Analyse in der Initialschicht der PEA-Kohle, welche unter den Randbedingungen aus Tabelle 11 beprobt wurden (Ausschnitt 1). Die chemische Zusammensetzung der Partikel ist in Tabelle D 3 zu finden.

Tabelle D 3: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Partikel aus Abbildung D 3.

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,12	5,32	11,86	36,34	0,29	0,24	0,49	29,35	1,22	14,76
2	0,03	7,67	14,88	40,52	0,23	0,07	0,11	33,30	0,51	2,67
3	0,04	7,67	14,98	40,75	0,24	0,02	0,12	33,20	0,51	2,46
4	0,04	0,31	1,90	1,38	0,00	0,00	0,00	1,57	0,00	94,81
5	0,00	0,07	0,89	2,05	0,00	0,08	0,02	0,09	0,01	96,78
6	0,00	0,04	8,33	10,17	0,06	1,23	0,01	0,16	0,17	79,83
7	0,08	1,66	15,07	32,67	0,20	0,06	0,01	42,45	0,72	7,08
8	0,02	0,07	1,75	2,69	0,02	4,23	0,00	0,23	0,00	91,01
9	0,03	0,13	2,07	7,67	0,11	0,07	0,01	0,18	0,19	89,53
10	0,06	8,46	3,90	16,84	0,86	0,15	0,05	23,47	1,52	44,71
11	0,00	26,90	3,38	8,97	0,65	0,13	0,01	11,65	1,00	47,31
12	0,09	0,21	15,98	25,57	0,13	0,03	0,10	0,38	0,59	56,93
13	0,07	0,03	6,69	17,68	0,07	0,00	0,11	0,11	0,05	75,19
14	0,06	0,23	10,41	17,52	0,11	0,00	0,13	0,52	0,86	70,16
15	0,19	0,21	15,52	19,72	0,14	1,30	0,33	4,09	0,32	58,18
16	0,06	1,75	9,58	23,94	0,23	0,90	0,27	7,75	0,62	54,90
17	0,13	0,91	10,20	15,64	0,36	0,37	0,24	1,99	0,65	69,51
18	0,20	2,48	6,60	11,35	0,08	0,11	0,18	33,48	0,55	44,97
19	0,35	2,00	9,99	19,36	0,13	4,54	0,72	24,53	0,85	37,52
20	0,00	0,05	2,42	6,26	0,04	0,25	0,05	0,24	0,08	90,60
21	0,56	0,25	14,90	78,26	0,37	0,18	2,32	0,22	0,52	2,41
22	0,00	8,98	13,25	20,60	0,15	0,04	0,01	41,46	0,44	15,06
23	0,04	0,09	3,11	10,85	0,09	0,12	0,05	0,28	0,39	84,98
24	0,26	0,12	31,71	60,34	0,65	0,44	1,35	0,38	1,81	2,93
25	0,44	0,21	34,35	55,82	0,51	0,60	1,87	1,09	1,59	3,52
26	0,74	0,44	29,93	56,87	0,47	0,79	2,61	2,12	0,65	5,38
27	0,47	0,18	36,42	55,79	0,35	0,26	2,31	0,41	0,96	2,85
28	0,56	1,01	30,73	55,11	0,26	0,14	2,68	0,41	2,12	6,96
29	0,69	0,54	33,08	52,75	0,37	0,15	2,65	0,55	3,15	6,06
30	0,01	2,04	6,16	11,22	0,17	0,06	0,11	29,92	0,45	49,87



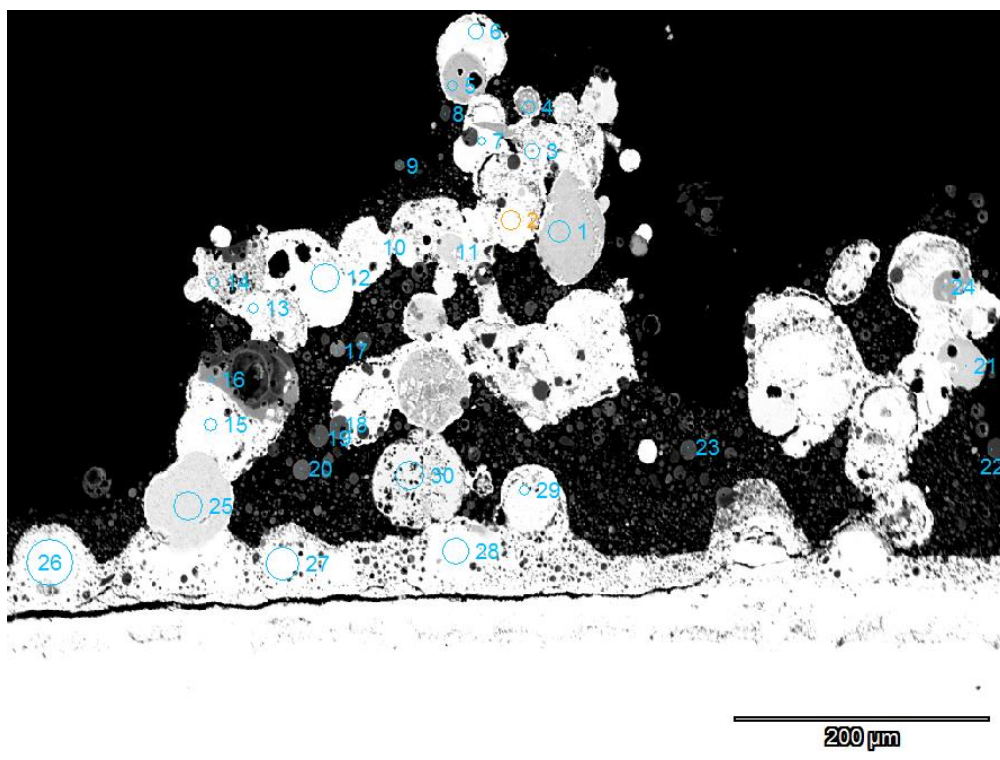


Abbildung D 4: Ausgewählte Partikel für die EDX-Analyse in der Initialschicht der PEA-Kohle, welche unter den Randbedingungen aus Tabelle 11 beprobt wurden (Ausschnitt 2). Die chemische Zusammensetzung der Partikel ist in Tabelle D 4 zu finden.

Tabelle D 4: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Partikel aus Abbildung D 4.

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,92	0,27	12,78	26,71	0,15	0,05	0,26	2,83	0,50	55,53
2	1,39	0,29	2,10	4,05	0,08	0,14	0,08	0,11	0,07	91,69
3	1,36	0,27	5,21	10,96	0,12	0,14	0,60	0,26	0,63	80,45
4	0,78	0,00	25,81	22,30	0,15	2,44	0,42	0,31	0,57	47,22
5	0,98	0,22	5,63	36,38	0,18	3,46	0,50	0,24	1,86	50,55
6	0,94	0,18	4,88	14,67	0,00	8,79	0,18	0,02	0,33	70,01
7	0,97	0,41	14,48	29,48	0,18	0,27	0,80	0,43	0,71	52,27
8	0,38	0,00	40,96	52,51	0,24	0,04	2,80	0,33	0,16	2,58
9	0,60	1,47	28,94	51,25	0,34	0,06	1,71	4,07	4,01	7,55
10	1,39	0,19	3,17	1,37	0,02	0,07	0,01	0,00	0,00	93,78
11	1,02	0,52	6,93	28,23	0,18	1,82	0,41	0,35	0,62	59,92
12	1,01	0,20	6,91	13,77	0,10	0,02	0,23	0,36	0,46	76,94
13	1,31	0,32	2,32	6,56	0,15	0,16	0,15	0,06	0,08	88,89
14	1,28	0,25	4,04	14,80	0,07	0,29	0,37	0,21	0,31	78,38
15	1,40	0,25	1,29	3,28	0,00	0,06	0,01	0,07	0,00	93,64
16	1,33	0,21	1,99	3,85	0,00	0,17	0,01	0,00	0,31	92,13
17	0,47	0,95	30,02	43,58	0,29	0,09	1,83	2,57	14,82	5,37
18	0,45	1,07	29,38	47,30	0,24	0,06	1,47	6,58	7,74	5,71

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
19	0,58	1,56	28,25	51,26	0,31	0,09	1,55	6,54	3,03	6,83
20	0,50	1,52	33,32	45,14	0,29	0,05	1,09	5,47	1,80	10,81
21	0,56	0,21	13,85	28,32	0,11	0,14	0,01	0,11	1,83	54,86
22	0,51	1,31	30,16	56,22	0,62	0,13	3,11	0,45	2,42	5,07
23	0,47	1,02	27,32	57,62	0,29	0,00	2,07	2,55	3,26	5,40
24	0,83	0,58	15,44	31,17	0,10	3,81	0,19	0,32	0,09	47,48
25	1,00	0,29	8,88	25,23	0,46	0,85	0,34	0,39	0,52	62,04
26	1,18	0,27	2,73	7,25	0,00	6,26	0,02	0,18	0,13	81,98
27	1,12	0,24	4,70	8,21	0,19	0,46	0,06	0,47	0,29	84,26
28	0,55	0,05	5,00	4,00	0,01	7,53	0,00	0,03	0,02	82,81
29	1,19	0,19	3,61	7,32	0,10	0,05	0,07	0,04	0,37	87,06
30	0,24	0,93	5,24	7,61	0,12	0,75	0,03	46,64	0,62	37,82

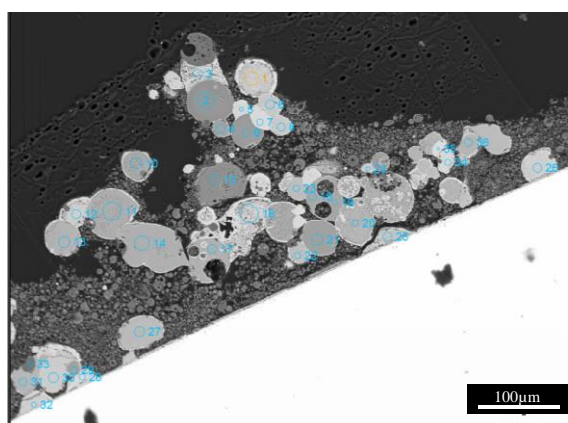


Bild A

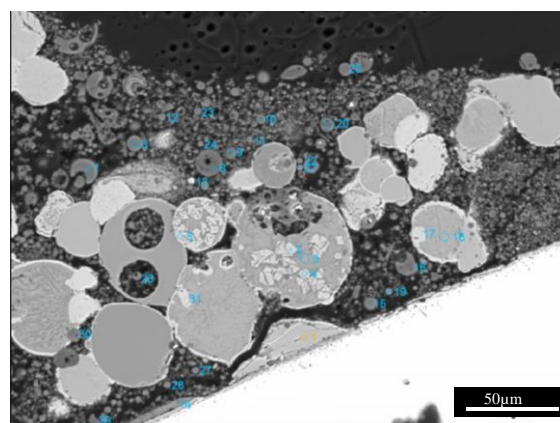


Bild B

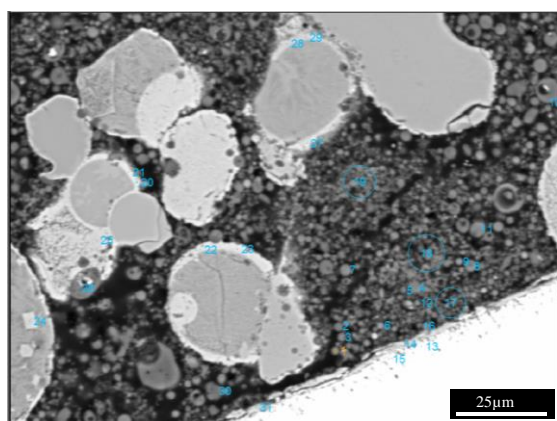


Bild C

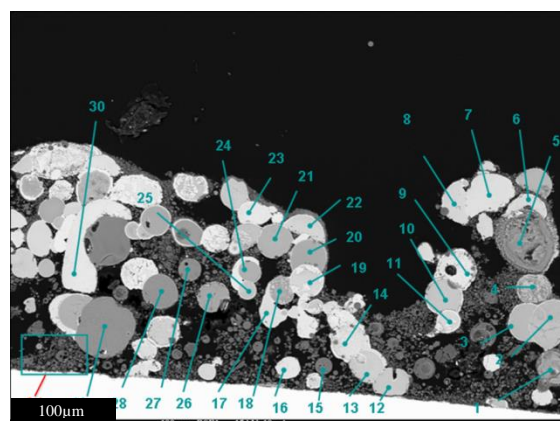


Bild D

Abbildung D 5: Ausgewählte Partikel für die EDX-Analyse aus verschiedenen Ausschnitte der Initialschicht der PIT-Kohle, welche unter den Randbedingungen aus Tabelle 11 beprobt wurden. Zahlreiche Partikel aus den jeweiligen drei Klassen wurden ausgewählt und untersucht. Die chemische Zusammensetzung dieser Partikel ist in Tabelle D 5 - Tabelle D 7 zu finden.

Tabelle D 5: Chemische Zusammensetzung der Partikel der Klasse 1 (eisenreiche Partikel) der Probenausschnitte von Bild A - Bild D aus Abbildung D 5. A1 in der vorliegenden Tabelle gibt den Punkt im Bild A mit der Punktanalyse Nummer 1 an.

Partikelklasse 1 (eisenreiche Partikel)										
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A1	0,03	0,07	2,73	7,87	0,03	0,19	0,08	0,09	0,24	88,66
A3	0,01	0,23	7,55	14,28	0,37	0,45	0,49	0,17	0,19	76,25
A5	0,01	0,78	3,44	4,85	0,13	0,04	0,03	0,00	0,06	90,67
A6	0,00	0,21	11,18	14,46	0,05	0,01	0,14	0,03	0,04	73,85
A7	0,00	0,00	1,68	3,20	0,06	0,04	0,03	0,10	0,05	94,83
A8	0,00	0,41	10,68	13,69	0,09	0,00	0,12	0,69	0,15	74,16
A12	0,00	0,10	1,33	2,70	0,02	0,05	0,04	0,02	0,05	95,70
A16	0,04	0,10	4,16	3,94	0,07	0,11	0,08	0,10	0,12	91,29
A24	0,04	0,15	7,71	13,88	0,11	0,00	0,29	0,17	0,33	77,32
A25	0,03	0,08	2,60	21,46	0,07	0,00	0,13	0,09	0,32	75,20
A26	0,05	0,51	4,45	8,33	0,06	0,97	0,18	1,19	0,17	84,09
A28	0,00	0,07	0,83	1,41	0,09	0,09	0,02	0,09	0,13	97,27
A30	0,00	0,16	4,12	8,97	0,91	0,01	0,04	0,09	0,28	85,41
A34	0,00	0,49	15,43	19,15	0,15	0,23	0,69	0,37	0,48	62,99
A35	0,00	0,29	6,67	9,30	0,34	1,13	0,13	1,85	0,54	79,74
B1	0,02	0,09	2,61	21,65	0,07	0,00	0,18	0,06	0,23	75,09
B2	0,00	0,09	9,96	0,68	0,03	0,00	0,03	0,02	0,36	88,83
B4	0,00	0,02	10,23	1,56	0,00	0,01	0,04	0,01	0,26	87,85
B5	0,00	0,08	7,80	5,73	0,00	0,00	0,26	0,18	1,94	84,01
B13	0,11	0,24	5,32	11,48	0,19	0,60	0,16	0,98	0,11	80,63
B17	0,00	0,00	1,73	2,05	0,07	0,04	0,08	0,06	0,33	95,64
B31	0,00	0,03	4,52	1,09	0,06	0,05	0,03	0,02	0,36	93,84
C20	0,06	0,35	7,80	16,07	0,10	0,01	0,55	0,32	1,13	73,61
C21	0,02	0,35	7,46	19,72	0,09	0,02	0,61	0,29	0,99	70,47
C22	0,05	0,14	8,28	13,84	0,02	0,76	0,30	0,21	0,59	75,81
C23	0,04	0,13	6,63	11,02	0,02	0,64	0,19	0,17	0,74	80,41
C24	0,00	0,13	13,01	10,78	0,01	0,00	0,18	0,00	0,67	75,19
C25	0,02	0,03	2,78	5,27	0,06	0,04	0,19	0,10	0,19	91,33
C27	0,04	0,49	9,44	10,58	0,27	0,01	0,25	0,40	1,85	76,65
D6	0,00	0,11	4,71	10,46	0,04	0,45	0,23	0,49	0,46	83,05
D7	0,01	0,08	8,10	9,85	0,02	0,01	0,08	0,05	0,06	81,74
D8	0,04	0,24	6,03	15,99	0,13	0,13	0,02	0,54	1,30	75,59
D9	0,06	0,09	1,21	2,97	0,05	0,06	0,08	0,06	0,38	95,05
D11	0,00	0,09	7,01	13,26	0,22	0,06	0,17	0,12	0,15	78,91
D14	0,00	0,16	2,12	6,53	0,08	0,17	0,09	0,05	0,21	90,59
D16	0,02	0,74	3,10	4,85	0,38	0,02	0,02	4,37	0,18	86,31
D17	0,02	0,12	6,56	9,14	0,05	0,00	0,14	0,16	0,02	83,78
D22	0,02	0,12	7,06	14,03	1,22	0,08	0,21	0,07	0,55	76,64
D23	0,00	0,08	3,39	5,14	0,17	0,59	0,00	5,41	0,13	85,09

Partikelklasse 1 (eisenreiche Partikel)										
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D30	0,03	0,24	4,49	6,39	0,04	0,03	0,07	0,11	0,06	88,53
<i>min</i>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,83</b>	<b>0,68</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,02</b>	<b>62,99</b>
<i>Mittel</i>	<b>0,02</b>	<b>0,20</b>	<b>5,90</b>	<b>9,44</b>	<b>0,15</b>	<b>0,18</b>	<b>0,17</b>	<b>0,48</b>	<b>0,41</b>	<b>83,05</b>
<i>max</i>	<b>0,11</b>	<b>0,78</b>	<b>15,43</b>	<b>21,65</b>	<b>1,22</b>	<b>1,13</b>	<b>0,69</b>	<b>5,41</b>	<b>1,94</b>	<b>97,27</b>

Tabelle D 6: Chemische Zusammensetzung der Partikel der Klasse 2, die hauptsächlich aus Eisen, Silizium und Aluminium bestehen. Die ausgewählten Partikel sind in Bild A - Bild D in Abbildung D 5 zu finden.

Partikelklasse 2 (reich an Eisen, Silizium und Aluminium)										
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A2	0,00	0,61	26,11	37,15	0,12	0,00	0,02	0,21	0,16	35,62
A4	0,09	0,70	17,42	33,92	0,08	0,00	1,07	0,19	0,93	45,59
A9	0,06	0,92	20,33	39,17	0,05	0,00	0,00	0,15	0,45	38,86
A10	0,09	0,68	17,74	32,36	0,02	0,00	0,41	0,17	1,04	47,51
A11	0,02	0,57	12,21	33,05	0,22	0,00	0,15	0,33	0,68	52,76
A13	0,04	0,33	12,79	25,82	0,09	0,00	0,16	0,40	1,05	59,33
A14	0,03	0,38	15,45	27,27	0,06	0,01	0,21	0,29	0,49	55,82
A15	0,01	13,90	14,02	28,30	0,09	0,06	0,00	31,37	0,78	11,46
A17	0,00	1,94	11,47	26,97	0,36	0,31	0,58	1,53	0,33	56,50
A18	0,02	0,33	15,81	32,56	0,06	0,04	1,31	0,35	1,17	48,36
A19	0,12	0,28	15,69	32,73	0,10	0,00	1,45	0,35	1,17	48,11
A20	0,07	0,31	15,28	25,39	0,01	0,00	0,27	0,23	1,18	57,25
A21	0,02	1,43	12,32	41,15	0,15	0,00	0,27	0,77	1,12	42,77
A22	0,00	0,34	8,17	20,33	0,09	0,00	0,20	0,48	2,09	68,27
A23	0,00	0,27	13,54	19,28	0,01	0,00	0,60	0,13	0,32	65,84
A27	0,00	0,14	10,51	22,58	0,21	0,00	0,20	0,13	0,33	65,86
A29	0,01	0,26	13,28	22,65	0,11	0,00	0,53	0,22	0,40	62,55
A31	0,02	0,41	12,91	24,13	0,09	0,00	0,47	0,20	0,56	61,19
A32	0,00	0,00	13,83	15,24	0,00	0,00	0,12	0,21	15,36	55,17
A33	0,07	0,87	24,61	39,36	0,06	0,00	0,49	0,29	0,82	33,40
A36	0,00	0,21	14,93	24,03	0,12	0,00	0,71	0,37	0,76	58,86
B3	0,00	0,38	12,76	31,81	0,09	0,00	0,47	0,06	0,27	54,15
B18	0,01	0,20	11,39	23,30	0,07	1,96	0,32	0,24	0,39	62,12
C13	0,00	0,00	16,82	16,89	0,00	0,00	0,36	2,01	11,72	51,90
C15	0,00	0,00	19,70	13,04	0,00	0,00	0,36	1,11	18,91	46,41
C28	0,00	0,38	12,70	21,47	0,12	0,00	0,53	0,23	0,64	63,93
C29	0,00	0,27	12,67	22,89	0,08	0,00	0,63	0,30	0,74	62,40
D2	0,01	0,53	12,62	24,54	0,07	0,01	0,15	0,44	0,54	61,09
D3	0,00	0,73	16,50	22,05	0,04	0,00	0,35	0,24	0,09	59,99
D10	0,00	0,19	7,17	21,77	0,15	1,06	0,23	0,09	0,10	69,25
D18	0,03	0,24	15,34	31,09	0,09	0,00	0,24	0,29	0,39	52,30

## Partikelklasse 2 (reich an Eisen, Silizium und Aluminium)

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
D20	0,01	2,83	11,15	34,87	0,45	0,01	0,43	3,16	0,35	46,74
D21	0,08	0,28	16,62	25,67	0,04	0,03	0,64	0,24	0,76	55,64
D24	0,02	0,24	20,03	25,40	0,07	0,07	0,60	0,16	0,24	53,18
D25	0,04	0,39	11,28	21,40	0,11	0,00	0,63	0,41	2,11	63,63
D26	0,01	0,50	14,78	36,24	0,07	0,01	0,33	0,18	0,76	47,13
D27	0,00	0,64	23,92	42,10	0,20	0,02	0,14	0,97	0,87	31,13
D27	0,00	0,64	23,92	42,10	0,20	0,02	0,14	0,97	0,87	31,13
<i>min</i>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>7,17</b>	<b>13,04</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,06</b>	<b>0,09</b>	<b>11,46</b>
<i>Mittel</i>	<b>0,02</b>	<b>0,88</b>	<b>15,20</b>	<b>27,90</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,41</b>	<b>1,30</b>	<b>1,87</b>	<b>52,19</b>
<i>max</i>	<b>0,12</b>	<b>13,90</b>	<b>26,11</b>	<b>42,10</b>	<b>0,45</b>	<b>1,96</b>	<b>1,45</b>	<b>31,37</b>	<b>18,91</b>	<b>69,25</b>

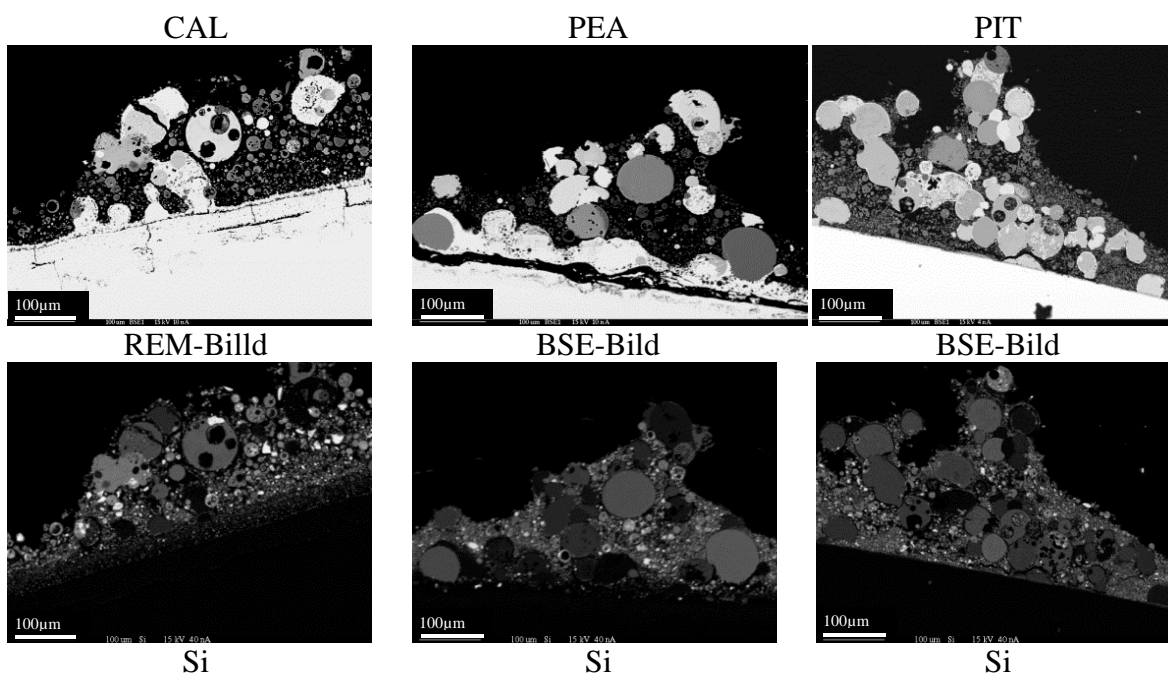
Tabelle D 7: Chemische Zusammensetzung der Partikel der Klasse 3, die hauptsächlich aus Silizium und Aluminium bestehen. Die ausgewählten Partikel sind in Bild A - Bild D in Abbildung D 5 zu finden.

## Partikelklasse 3 (reich an Silizium und Aluminium)

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B6	0,41	0,92	36,25	49,77	0,11	0,00	2,78	1,50	1,61	6,64
B7	0,05	1,57	35,58	48,56	0,00	0,00	1,38	4,61	2,15	6,08
B8	0,56	1,21	31,51	58,63	0,06	0,00	3,53	0,49	0,71	3,28
B9	0,29	0,38	6,69	89,44	0,22	0,00	0,67	0,52	0,31	1,48
B10	0,43	3,15	31,78	53,29	0,00	0,00	1,76	1,43	1,03	7,13
B11	0,07	0,75	35,01	54,16	0,00	0,00	1,95	0,59	3,14	4,32
B12	0,59	0,62	35,40	51,07	0,22	0,00	2,80	0,48	0,41	8,36
B14	0,22	8,84	11,42	24,75	0,29	3,69	0,00	23,74	1,68	18,81
B15	0,54	2,69	30,14	55,79	0,00	0,01	2,42	1,45	0,78	6,17
B16	0,06	1,10	33,83	54,02	0,06	0,00	2,60	0,23	5,14	2,96
B19	0,56	1,88	33,66	52,67	0,00	0,00	2,07	0,69	1,85	6,57
B20	0,53	0,69	14,71	77,72	0,06	0,00	2,79	0,70	1,15	1,61
B21	0,46	10,70	26,12	40,83	0,70	0,00	1,03	0,38	1,71	18,02
B22	0,59	3,52	36,57	45,70	0,41	0,00	1,78	1,12	1,32	8,98
B23	0,52	0,95	34,67	52,77	0,00	0,00	2,41	0,96	1,05	6,60
B24	0,23	1,74	30,85	47,48	0,34	0,02	2,35	3,17	4,20	9,55
B25	0,70	1,04	35,95	53,27	0,14	0,00	3,49	0,46	0,80	4,12
B26	0,37	0,54	30,88	59,73	0,28	0,00	1,96	1,16	1,51	3,43
B27	0,70	0,76	23,55	63,24	0,20	0,02	3,35	0,64	2,39	5,02
B28	0,25	1,26	24,48	61,06	0,55	0,60	1,80	1,92	2,09	4,88
B29	0,23	0,22	0,95	97,26	0,32	0,00	0,03	0,07	0,27	0,60
B30	0,04	2,52	33,67	53,37	0,11	0,00	2,33	0,60	0,71	6,65
C1	0,67	1,03	32,94	54,17	0,33	0,00	1,54	1,08	1,33	6,83

Partikelklasse 3 (reich an Silizium und Aluminium)

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C2	0,85	2,14	31,63	56,96	0,42	0,00	2,38	0,60	1,20	3,77
C3	0,61	0,76	35,66	53,27	0,19	0,00	1,62	0,83	2,43	4,57
C4	0,82	1,28	29,30	50,37	0,52	0,93	1,16	8,17	2,67	4,74
C5	0,55	1,30	32,35	48,57	1,42	1,90	1,03	6,47	1,70	4,65
C6	1,91	1,19	35,03	50,08	0,00	0,00	1,78	1,56	1,90	6,53
C7	0,49	1,02	37,25	52,89	0,12	0,00	2,03	0,57	0,82	4,77
C8	0,04	0,35	40,07	53,53	0,13	0,00	1,32	1,70	0,57	2,26
C9	0,72	1,66	34,58	48,31	0,55	0,00	1,09	2,62	1,12	9,31
C10	0,05	0,89	34,50	55,32	0,00	0,00	1,84	0,93	1,86	4,61
C11	0,50	1,53	32,49	56,64	0,00	0,02	1,90	1,49	1,15	4,28
C12	0,94	1,09	28,15	51,97	0,75	2,11	1,15	7,08	1,39	5,35
C14	0,00	0,00	21,26	23,34	0,00	0,00	0,28	1,38	39,81	13,41
C16	0,12	1,09	15,10	32,12	1,65	8,18	0,58	25,37	9,64	6,11
C17	0,67	1,00	29,10	51,11	0,41	1,12	1,38	5,46	4,46	5,25
C18	0,44	1,39	26,83	41,58	3,36	3,06	0,57	12,78	2,55	7,36
C19	0,45	1,85	27,78	41,44	5,78	0,69	0,74	11,68	2,38	7,16
C26	0,05	0,32	30,97	58,62	0,08	0,00	2,34	0,09	4,19	3,35
C30	0,38	0,61	16,01	75,90	0,19	0,00	1,64	0,39	2,29	2,53
C31	0,00	0,00	17,32	10,97	0,00	0,00	0,12	0,18	58,34	12,61
D15	0,39	1,72	18,30	59,61	0,06	0,00	3,95	1,20	10,21	4,56
D28	0,04	0,10	8,72	12,59	32,69	0,02	0,02	43,00	0,21	2,62
<b>min</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,95</b>	<b>10,97</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,07</b>	<b>0,21</b>	<b>0,60</b>
<b>Mittel</b>	<b>0,43</b>	<b>1,58</b>	<b>27,93</b>	<b>51,91</b>	<b>1,20</b>	<b>0,51</b>	<b>1,72</b>	<b>4,13</b>	<b>4,28</b>	<b>6,09</b>
<b>max</b>	<b>1,91</b>	<b>10,70</b>	<b>40,07</b>	<b>97,26</b>	<b>32,69</b>	<b>8,18</b>	<b>3,95</b>	<b>43,00</b>	<b>58,34</b>	<b>18,81</b>



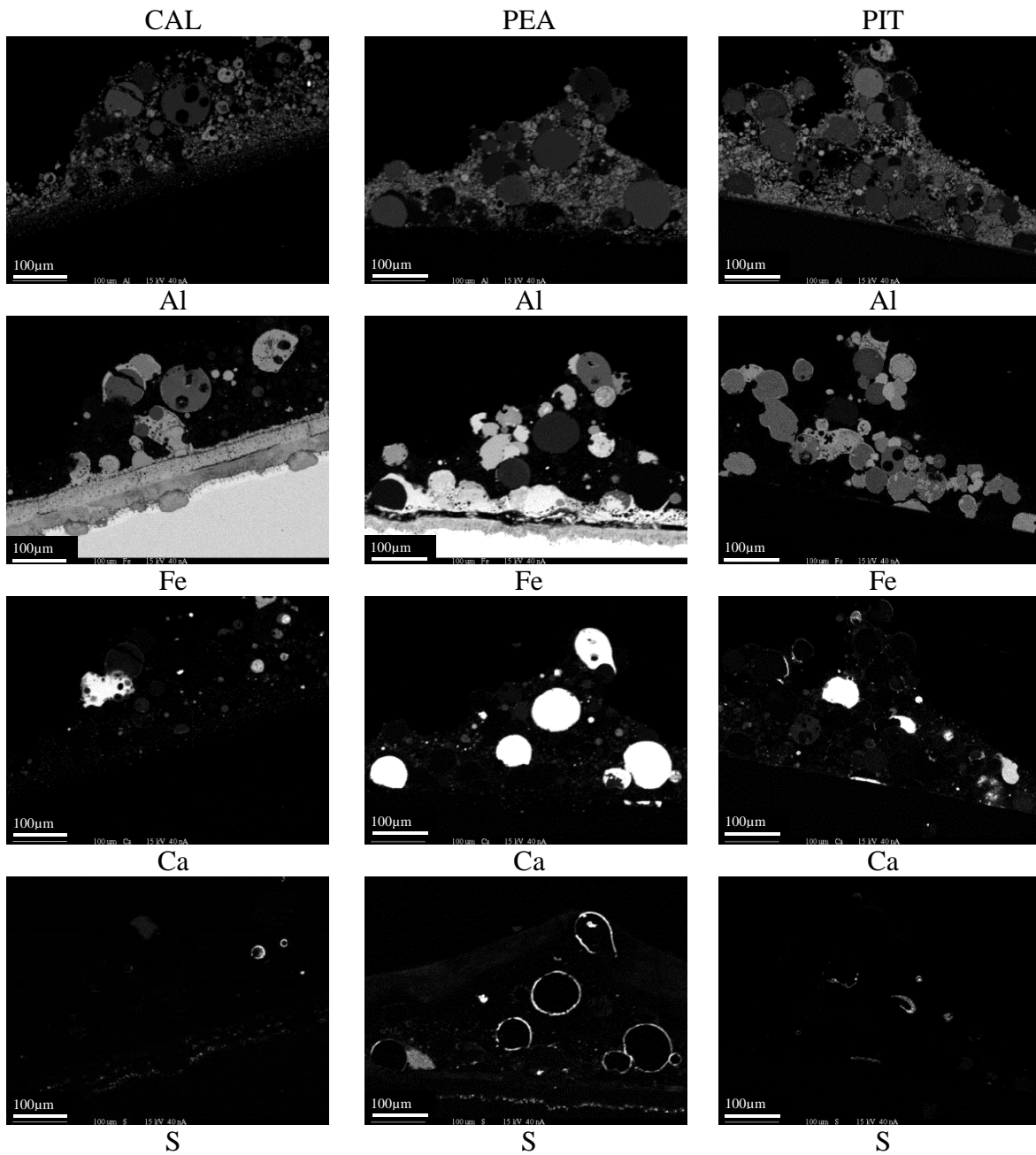


Abbildung D 6: Elementverteilungsbilder der Initialschichten, die unter den Randbedingungen aus Tabelle 11 beprobt wurden.



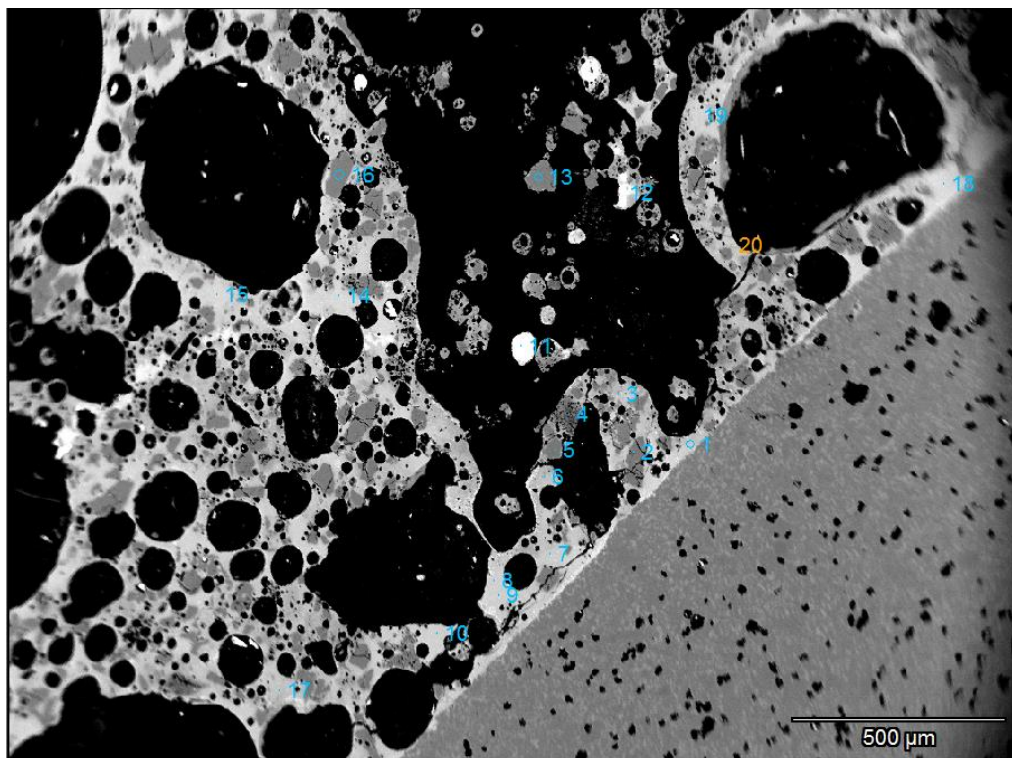


Abbildung D 7: Ausgewählte Partikel für die EDX-Analyse in der Deckschicht der CAL-Kohle, welche unter den Randbedingungen aus Tabelle 12 beprobt wurden. Die Punkte 1, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 14, 15, 17 und 18 stellen die Analysen der Flüssigphasen dar. Die chemische Zusammensetzung der Partikel ist in Tabelle D 8 zu finden.

Tabelle D 8: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Partikel aus Abbildung D 7.

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,89	0,83	18,49	58,75	0,37	0,00	2,20	2,27	1,19	15,00
2	0,15	0,00	0,00	98,91	0,44	0,06	0,00	0,00	0,00	0,43
3	0,87	0,42	9,60	78,12	0,35	0,04	1,68	0,35	0,55	8,04
4	0,45	0,00	42,76	53,11	0,69	0,35	1,30	0,38	0,17	0,79
5	0,15	0,01	0,00	99,08	0,42	0,12	0,00	0,00	0,02	0,19
6	1,32	1,01	17,72	62,21	0,39	0,07	1,89	2,18	1,21	12,00
7	0,49	1,17	17,38	58,97	0,30	0,05	1,66	2,62	0,77	16,58
8	0,41	1,31	16,75	58,50	0,39	0,07	1,45	2,24	1,13	17,75
9	0,43	1,43	17,93	56,47	0,28	0,04	1,51	2,39	1,04	18,49
10	0,69	1,24	16,14	59,01	0,35	0,06	1,36	2,28	0,88	18,00
11	0,06	0,18	3,32	3,97	0,03	0,00	0,03	0,07	0,11	92,24
12	1,03	0,40	20,25	50,82	0,42	0,06	1,15	0,84	17,43	7,60
13	0,17	0,06	0,00	99,01	0,42	0,05	0,00	0,00	0,00	0,29
14	0,34	0,22	33,39	55,73	0,32	0,38	1,14	0,98	0,64	6,86
15	0,72	0,89	17,02	58,36	0,38	0,12	1,48	2,58	1,18	17,27
16	0,15	0,00	0,00	99,09	0,38	0,06	0,00	0,00	0,03	0,29
17	0,83	0,96	15,60	64,64	0,39	0,08	1,72	1,82	0,81	13,15



Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
18	0,47	0,89	17,20	56,50	0,30	0,04	1,75	2,21	1,00	19,66
19	0,78	0,99	18,31	58,02	0,41	0,06	1,42	2,55	1,53	15,93
20	0,66	1,43	16,54	61,44	0,38	0,00	1,64	1,79	1,18	14,93

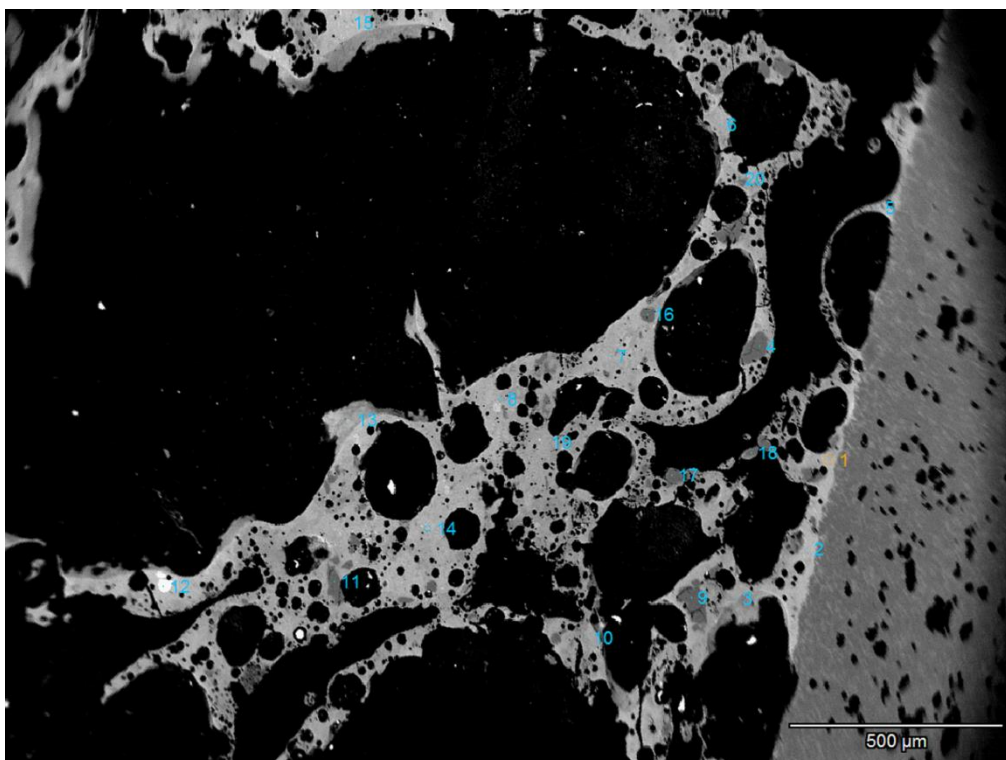


Abbildung D 8: Ausgewählte Partikel für die EDX-Analyse in der Deckschicht der PEA-Kohle, welche unter den Randbedingungen aus Tabelle 12 beprobt wurden. Die Punkte 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 14, 15, 19 stellen die Analysen der Flüssigphasen dar. Die chemische Zusammensetzung der Partikel ist in Tabelle D 9 zu finden.

Tabelle D 9: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Partikel aus Abbildung D 8.

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,54	0,88	22,23	54,53	0,34	0,06	1,90	4,83	1,53	13,16
2	0,45	0,74	19,24	55,43	0,33	0,16	1,79	3,85	1,51	16,50
3	0,63	0,46	18,92	63,89	0,35	0,09	2,59	2,33	1,45	9,30
4	0,11	0,05	0,00	99,00	0,49	0,06	0,00	0,00	0,02	0,27
5	0,47	1,10	27,15	49,04	0,40	0,07	1,84	2,25	1,25	16,43
6	0,70	1,03	21,02	59,94	0,41	0,07	2,18	3,05	1,58	10,02
7	0,39	0,38	30,42	46,53	0,50	0,07	0,73	11,99	1,10	7,90
8	0,46	0,66	24,94	55,15	0,38	0,00	1,69	3,83	1,55	11,34
9	0,05	0,00	0,00	99,20	0,40	0,10	0,00	0,00	0,00	0,25

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10	0,36	0,37	26,93	56,86	0,35	0,05	1,77	3,38	1,55	8,38
11	0,11	0,00	0,00	98,90	0,43	0,12	0,00	0,00	0,03	0,41
12	0,15	0,32	1,01	41,66	51,74	0,00	0,04	0,85	0,28	3,94
13	0,31	0,53	22,77	33,13	0,23	0,12	2,30	3,75	2,18	34,68
14	0,38	0,67	24,15	54,05	0,31	0,04	1,67	2,71	1,57	14,44
15	0,46	0,81	22,29	54,26	0,38	0,11	1,53	3,27	1,49	15,40
16	0,14	0,02	0,00	99,00	0,40	0,10	0,00	0,00	0,03	0,31
17	0,13	0,01	0,00	99,03	0,40	0,15	0,00	0,00	0,00	0,28
18	0,14	0,00	0,00	99,09	0,43	0,05	0,00	0,00	0,00	0,28
19	0,46	0,63	24,60	55,30	0,35	0,09	1,66	4,13	2,08	10,70
20	0,82	0,51	12,69	72,63	0,43	0,10	3,02	2,15	0,79	6,87

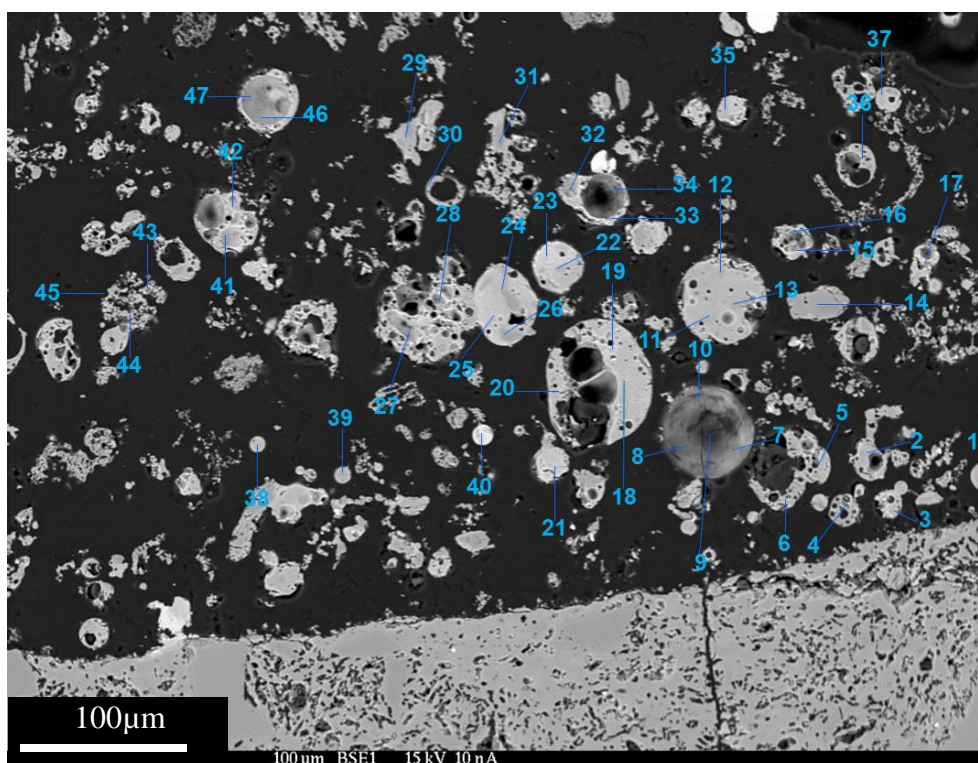


Abbildung D 9: Ausgewählte Partikel in der Deckschicht der PIT-Kohle für die EDX-Analyse, welche unter den Randbedingungen aus Tabelle 12 beprobt wurden. Die chemische Zusammensetzung der Partikel ist Tabelle D 10 in zu finden.

Tabelle D 10: Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Partikel aus Abbildung D 9.

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	0,48	1,57	28,87	59,57	0,02	0,00	3,64	0,60	0,92	4,33
2	0,30	0,69	23,27	69,79	0,00	0,01	2,29	1,31	0,76	1,57
3	0,30	0,87	39,56	51,82	0,14	0,01	2,36	1,37	1,19	2,39

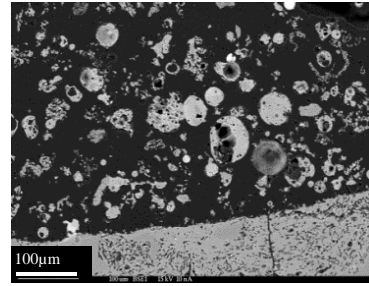
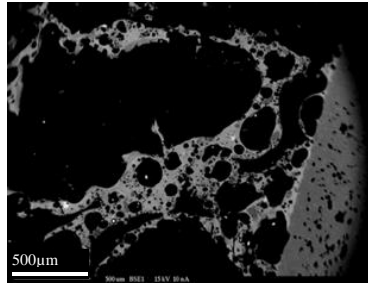
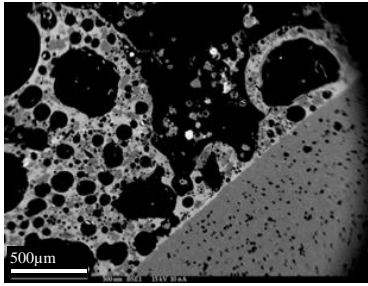
## Anhang D

Punkt	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	0,30	0,12	44,13	51,98	0,03	0,00	2,57	0,19	0,06	0,61
5	0,32	0,66	28,36	61,79	0,08	0,00	3,11	0,29	3,65	1,74
6	0,28	0,46	24,31	71,44	0,03	0,01	2,48	0,23	0,15	0,60
7	0,04	0,15	29,00	58,03	0,19	0,04	4,99	2,03	0,76	4,78
8	1,60	10,16	10,46	14,69	0,04	0,08	18,53	8,53	8,59	27,33
9	0,01	0,13	29,09	60,40	0,00	0,00	1,66	1,00	1,85	5,86
10	0,90	4,77	26,35	56,69	0,03	0,03	1,04	0,42	2,43	7,35
11	0,20	0,64	40,20	51,48	0,03	0,00	2,23	0,57	0,99	3,64
12	0,27	1,00	33,61	57,17	0,06	0,00	2,86	0,84	1,08	3,10
13	0,26	0,97	33,03	58,53	0,04	0,00	2,84	0,72	0,96	2,64
14	0,00	0,02	0,00	99,88	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,06
15	0,13	0,12	8,09	82,05	1,26	0,03	3,56	2,95	0,64	1,17
16	0,05	0,04	1,22	97,73	0,01	0,00	0,43	0,18	0,17	0,17
17	0,33	0,49	30,56	56,11	0,01	0,00	2,83	0,19	8,33	1,16
18	0,40	1,87	29,84	57,40	0,05	0,00	3,43	0,14	1,02	5,85
19	0,31	2,30	29,88	55,95	0,00	0,00	3,30	0,10	1,01	7,16
20	0,41	2,50	33,13	53,52	0,20	0,00	3,15	0,11	0,65	6,34
21	0,32	1,06	31,87	51,47	0,08	0,00	2,48	3,65	6,35	2,72
22	0,35	1,16	25,28	61,73	0,00	0,00	3,59	0,93	1,40	5,55
23	0,22	0,79	32,60	49,00	0,10	0,00	2,17	0,45	2,48	12,19
24	0,15	1,43	33,27	53,91	0,00	0,00	2,42	0,13	2,53	6,15
25	0,21	1,76	26,62	57,01	0,00	0,00	2,95	0,13	2,61	8,72
26	0,15	0,61	4,12	92,72	0,00	0,00	1,33	0,04	0,15	0,86
27	0,04	0,82	30,27	45,11	0,00	0,41	6,33	0,64	2,36	14,11
28	0,02	0,13	36,24	58,74	0,05	0,00	1,71	0,12	0,71	2,28
29	0,36	0,31	21,97	67,35	0,07	0,00	4,81	0,67	3,87	0,59
30	0,18	0,84	38,34	54,32	0,07	0,04	2,57	0,18	1,48	1,97
31	0,23	0,68	34,14	49,08	0,64	0,00	1,30	9,59	1,09	3,23
32	0,04	0,24	38,08	52,81	0,17	0,01	2,26	2,85	0,93	2,60
33	0,27	1,13	37,73	50,05	0,38	0,00	1,86	2,31	1,29	4,98
34	0,02	0,07	36,41	55,78	0,14	0,18	0,87	2,34	0,87	3,34
35	0,25	1,13	27,24	55,52	0,02	0,00	2,91	1,14	9,06	2,73
36	0,28	0,78	36,44	57,23	0,00	0,02	3,12	0,08	0,37	1,68
37	0,28	1,19	28,61	57,55	0,05	0,00	3,19	1,66	3,32	4,14
38	0,30	1,33	21,50	67,90	0,15	0,01	3,28	2,22	1,07	2,23
39	0,24	0,71	37,49	55,66	0,02	0,01	2,72	0,64	0,99	1,53
40	0,28	1,08	27,56	36,48	0,10	0,00	2,10	2,24	2,44	27,71
41	0,08	0,68	40,38	50,88	0,03	0,03	2,40	0,40	1,77	3,35
42	0,31	1,43	22,30	68,04	0,00	0,01	3,26	0,39	0,93	3,33
43	0,45	1,30	27,39	63,62	0,02	0,03	3,70	0,47	0,64	2,38
44	0,30	1,06	29,91	62,03	0,02	0,02	3,01	0,44	0,73	2,49
45	0,20	0,87	13,76	81,11	0,03	0,00	2,31	0,30	0,29	1,13

CAL

PEA

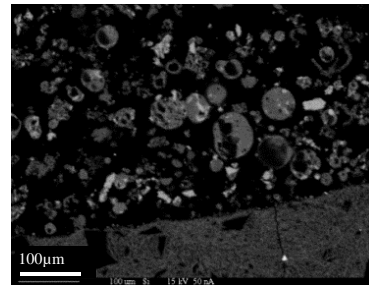
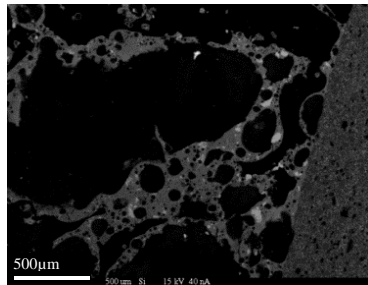
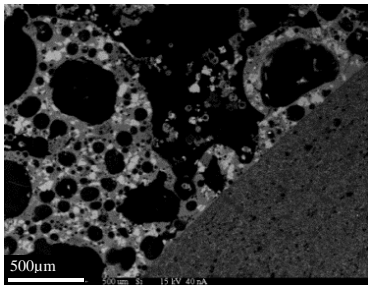
PIT



BSE-Bild

BSE-Bild

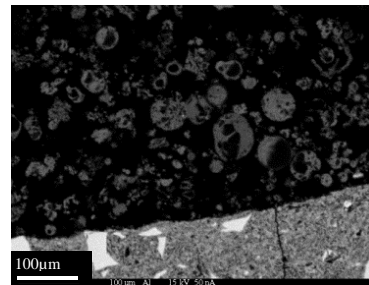
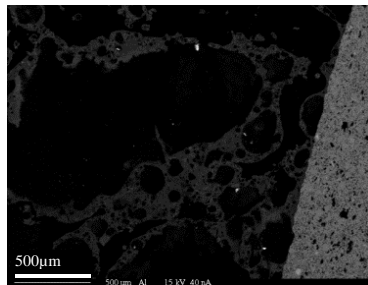
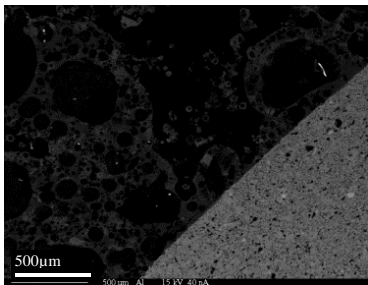
BSE-Bild



Si

Si

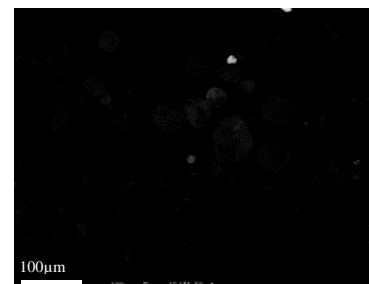
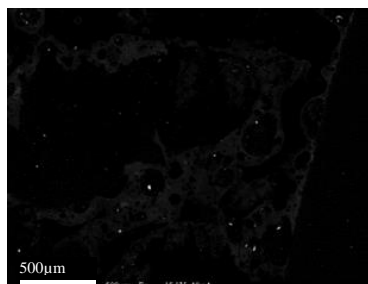
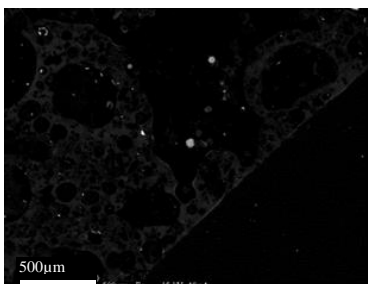
Si



Al

Al

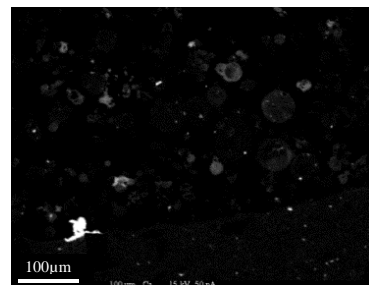
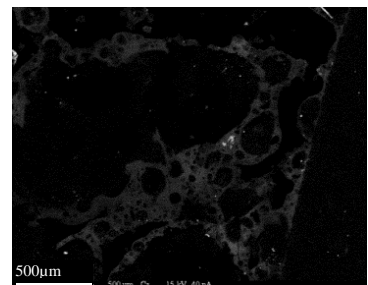
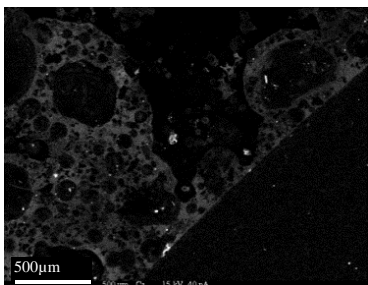
Al



Fe

Fe

Fe



Ca

Ca

Ca

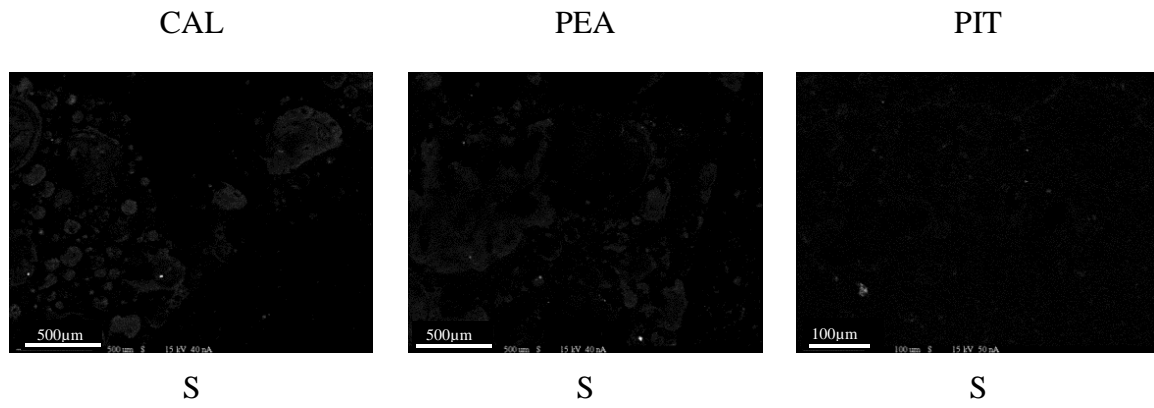


Abbildung D 10: Deckschichten, die unter den Randbedingungen aus Tabelle 12 beprobt wurden.

**Anhang E: Thermochemische Gleichgewichtsberechnungen**

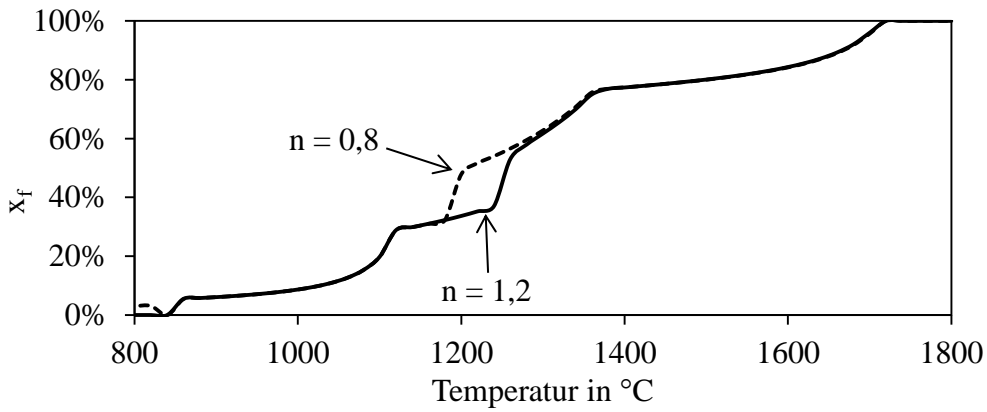


Abbildung E 1: Flüssigphasenanteil der CAL-Asche in Abhängigkeit von Temperatur und Luftzahl.

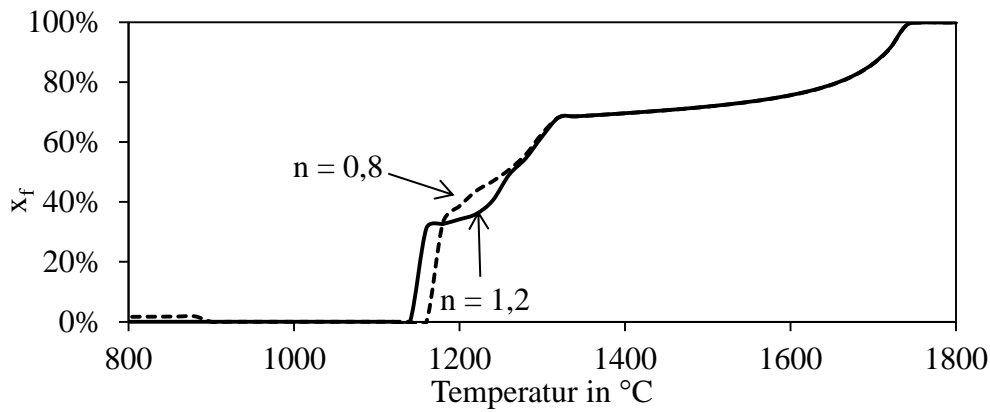


Abbildung E 2: Flüssigphasenanteil der PEA-Asche in Abhängigkeit von Temperatur und Luftzahl.

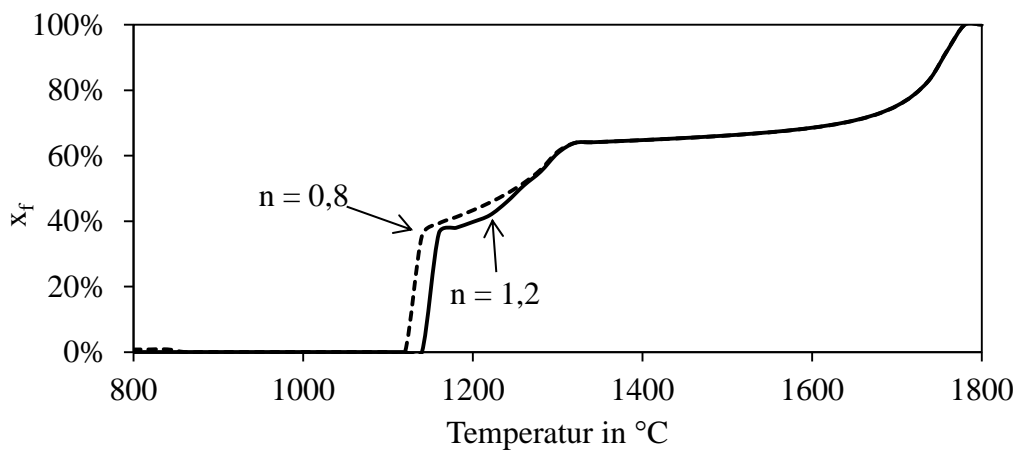


Abbildung E 3: Flüssigphasenanteil der PIT-Asche in Abhängigkeit von Temperatur und Luftzahl.

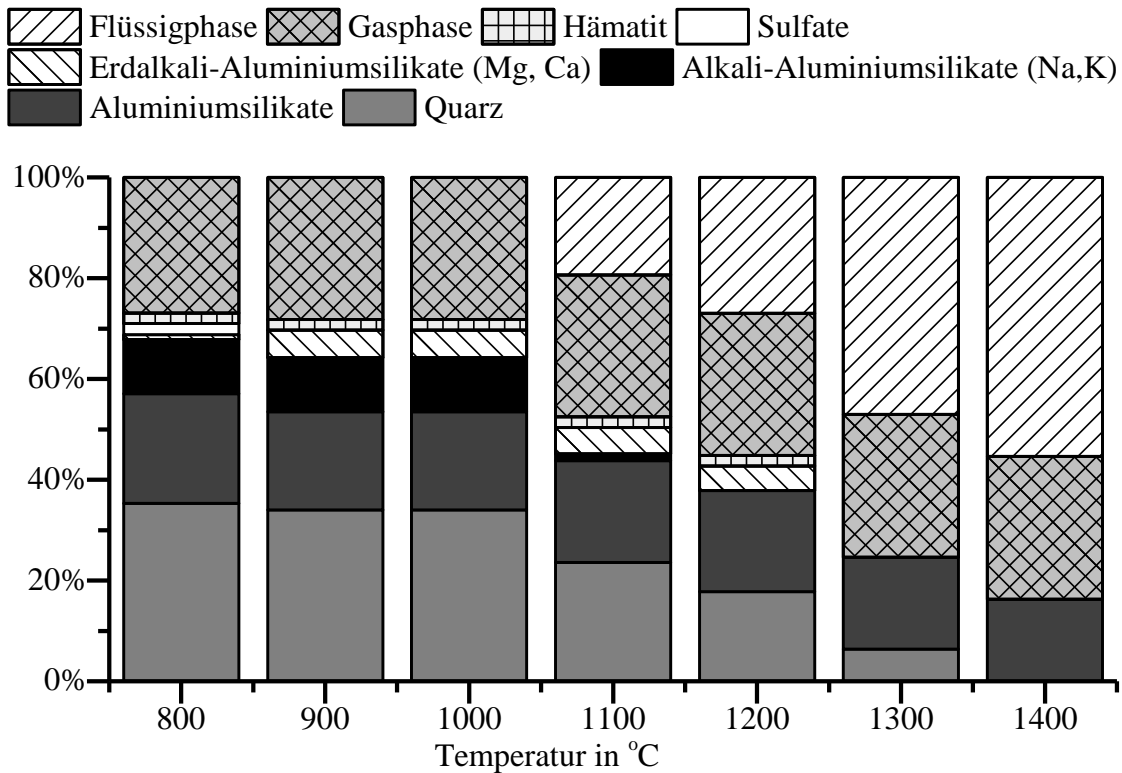


Abbildung E 4: Theoretisch ermittelte Zusammensetzung nach Gas-, Schmelz- und Festphase bei der Verbrennung der CAL-Kohle im Temperaturbereich von 800-1400°C.

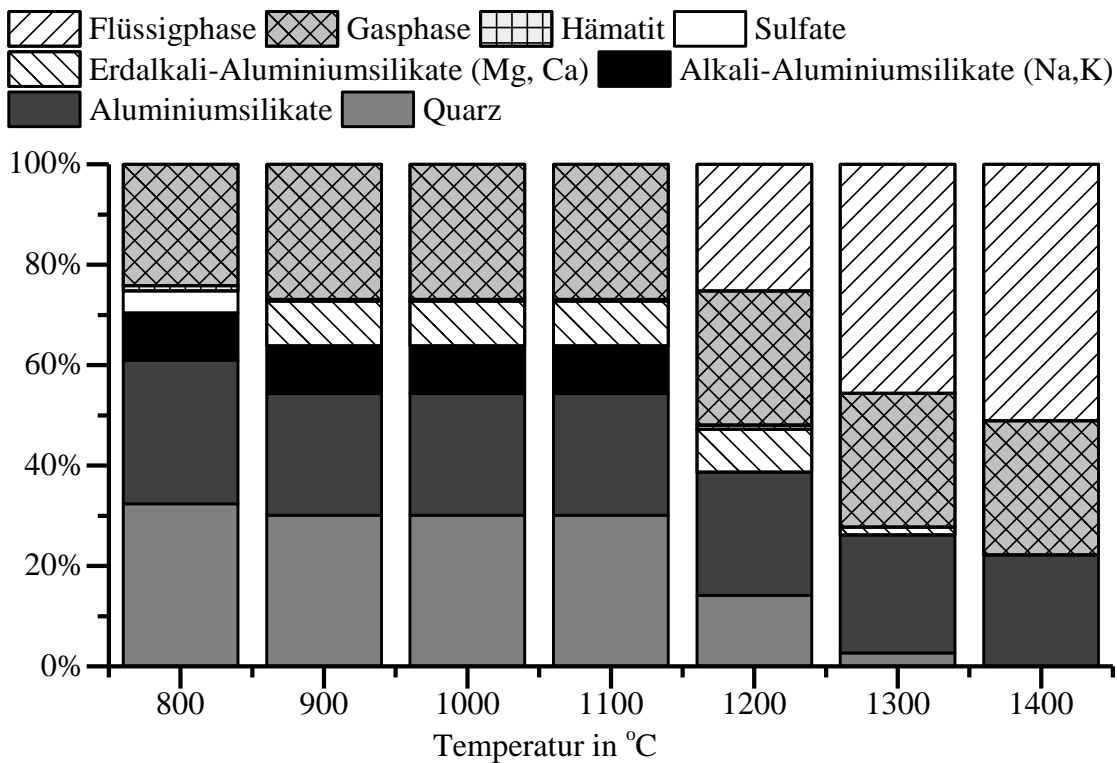


Abbildung E 5: Theoretisch ermittelte Zusammensetzung nach Gas-, Schmelz- und Festphase bei der Verbrennung der PEA-Kohle im Temperaturbereich von 800-1400°C.





## 10 Literatur

- [1] International Energy Agency: *Special Report, World Energy Investment Outlook 2014*, Paris, **2014**.
- [2] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2012*, Paris, **2012**.
- [3] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2013*, Paris, **2013**.
- [4] World Energy Council: *Anforderungen an ein konsistentes energiepolitisches Konzept: Energie für Deutschland 2006*, Berlin, **2006**.
- [5] Gerling, P.; Rempel, H.; Schwarz-Schampera, U.; Thielemann, T.: *Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2004*, Hannover, **2004**.
- [6] Wirtschaftswoche: *Kohlestrom-Anteil klettert auf 45,5 Prozent*.  
<http://www.wiwo.de/politik/deutschland/energiewende-kohlestrom-anteil-klettert-auf-45-5-prozent/9331168.html> (Datum des Aufrufes des Dokumentes: 14.01.14).
- [7] BDEW Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V.: *Erneuerbare Energien und das EEG: Zahlen, Fakten, Grafiken (2014): Anlagen, installierte Leistung, Stromerzeugung, EEG-Auszahlungen, Marktintegration der Erneuerbaren Energien und regionale Verteilung der EEG- induzierten Zahlungsströme*, Berlin, **2014**.
- [8] Schlüter, A.: *Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern*, Jülich; Forschungszentrum Zentralbibliothek, **2008**.
- [9] Spliethoff, H.; Wieland, C.; Kleinhans, U.; Kreutzkam, B.: *Reduktion von Verschlackungstendenzen in Abhängigkeit von Betriebsparametern und Brennstoff an den Strahlungsheizflächen moderner Kraftwerke*. In: *KW21 Kraftwerke des 21. Jahrhunderts: Arbeitskreis Kraftwerkssysteme und Dampferzeuger, Abschlussbericht Phase II 2009-2012*. Forschungsinitiative des Landes Baden-Württemberg und des Freistaats Bayern: Stuttgart, **2012**.
- [10] Ein Service des Bundesministeriums der Justiz und für Verbraucherschutz in Zusammenarbeit mit der juris GmbH: *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien: Erneuerbare-Energien-Gesetz-EEG 2014*. [http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/eeg\\_2014/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/eeg_2014/gesamt.pdf) (Datum des Aufrufes des Dokumentes: 26.11.15).
- [11] Neuroth, M.: *Thermochemische Simulation und experimentelle Untersuchung zur Ansatzbildung in Kohledampferzeugern am Beispiel rheinischer Braunkohle: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 0326887, RWE Power Forschung und*

- Entwicklung, Kohlequalität/Versuchsanlagen, PKR-KV*; Forschungsvorhaben 0326887, Bergheim, **2007**.
- [12] Bryers, R.W.: *Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels*. Prog. Energy Combust. Sci., **1996**, 22 (1), S.29–120.
- [13] Couch, G.: *Understanding slagging and fouling during pf combustion*, London; International Energy Agency Coal Research, **1994**.
- [14] Vorres, K.S.: *Chemistry of mineral matter and ash in coal: an overview*, Philadelphia, Pennsylvania, United States; American Chemical Society, **1986**.
- [15] Benson, S.A.; Jones M. L.; Harb, J.N.: *Ash formation and Deposition*. In: *Fundamentals of coal combustion for clean and efficient use*: Amsterdam; Elsevier, **1993**; S. 299–373.
- [16] Baxter, L.L.: *Encyclopedia of Energy Technology and the Environment*, New York; John Wiley & Sons, **1995**.
- [17] Witthohn, A.: *Freisetzung von Alkalien aus Kohlen und Kohlenaschen*, Jülich, RWTH Aachen. Dissertation, **2000**.
- [18] Renton, J.R.: *Mineral matter in coal*. In: *Coal Structure*: Oxford; Elsevier Science, **1982**; S. 283–326.
- [19] Gumz, W.; Kirsch, H.; Mackowsky, M.-T.: *Schlackenkunde: Untersuchungen über die Minerale im Brennstoff und ihre Auswirkungen im Kesselbetrieb*, Berlin; Springer, **1958**.
- [20] *Jahrbuch der Dampferzeugertechnik: 3. Ausgabe 1976/77*, Essen, **1976**.
- [21] Reichelt, T.: *Freisetzung gasförmiger Alkaliverbindungen bei atmosphärischer und druckaufgeladener Verbrennung*, Stuttgart, Universität Stuttgart. Dissertation, **2000**.
- [22] Spliethoff, H.: *Verbrennung fester Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung: Verfahren und Stand der Technik - Wirkungsgrad Betrieb Emissionen und Reststoffe*, Stuttgart, Universität Stuttgart. Habilitationsschrift, **1999**.
- [23] Heinzel, T.: *Ascheseitige Probleme bei der Mitverbrennung von Biomasse in Kohlenstaubfeuerungen*, Stuttgart, Universität Stuttgart. Dissertation, **2004**.
- [24] Adrian, F.: *Fossil beheizte Dampfkraftwerke*. In: *Handbuchreihe Energie*: Gräfelfing, Köln; Technischer Verlag Resch, **1986**.
- [25] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigten Bestandteilen*; Beuth Verlag, **2001**.
- [26] Gumz, W.: *Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik*, Berlin, Heidelberg; Springer, **1953**.

- [27] Spliethoff, H.: *Power Generation from Solid Fuels*, Berlin, Germany; Springer-Verlag, **2010**.
- [28] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Bestimmung des Wassergehalts und der Analysenfeuchtigkeit*; Beuth Verlag, **2002**.
- [29] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Brennstoffasche Teil 11 - Atomemissionsspektrometrische Bestimmung mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)*; Beuth Verlag, **1998**.
- [30] *Fachkunde für den Dampfkraftwerksbetrieb: 2. Auflage*; VGB Technische Vereinigung der Großkraftwerksbetreiber e.V., **1975**.
- [31] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Prüfung fester Brennstoffe - Allgemeines und Übersicht über Prüfverfahren*; Beuth Verlag, **2010**.
- [32] Stach, E.: *Stach's textbook of coal petrology*, Berlin; Borntraeger, **1982**.
- [33] Berkowitz, N.: *An introduction to coal technology*, New York; Academic Press, **1979**.
- [34] Raask, E.: *Mineral impurities in coal combustion: Behavior problems and remedial measures*, Washington; Hemisphere Publ. Corp., **1985**.
- [35] Wall, T.F.; Juniper, L.; Lowe, A.: *ACARP Project C9055; State-of-the-art review of ash behaviour in coal fired furnaces*, Newcastle, Australia, **2001**.
- [36] Epple, B.; Leithner, R.; Linzer, W.; Walter H.: *Simulation von Kraftwerken und wärmetechnischen Anlagen*, Wien; Springer, **2009**.
- [37] Albrecht, B.; Pollmann, S.: *Neuere Beiträge zum Verschlackungsmechanismus in trockenentaschten Steinkohle-Feuerungen*: VGB Kraftwerkstechnik, **1980**, 60, S.90–97.
- [38] Reid, W.T.: *External corrosion and deposits: Boilers and gas turbines*, Amsterdam; Elsevier, **1971**.
- [39] Schlechter, C.: *Untersuchungen zum Ansatzbildungsverhalten rheinischer Braunkohlen in staubgefeuerten Verbrennungsanlagen*, Aachen, RWTH Aachen. Dissertation, **2003**.
- [40] Salmang, H.; Scholze, H.: *Keramik*, Berlin, Heidelberg; Springer, **1954**.
- [41] Božić, O.; Müller, H.; Leithner, R.: *Berechnung von Verschlackung in den Brennkammern von kohlestaubgefeuerten Dampferzeugern*; Institut für Wärme- und Brennstofftechnik, Abschlussbericht zum Projekt AiF 10639, Braunschweig, **1998**.
- [42] Wigley F.; Williamson J.: *Coal mineral transformations - effects on boiler ash behaviour*, Department of Materials, Imperial College of Science, London, **2005**.
- [43] Zellkowski, J.: *Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung: Kohle als Brennstoff, Physik und Theorie der Kohleverbrennung*, Essen; VGB PowerTech Service, **1986**.

- [44] Petzold, A.: *Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe: Charakteristik, Eigenschaften, Anwendungsverhalten*, Leipzig, Stuttgart; Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, **1992**.
- [45] Heimann, R.B.: *High-temperature and high-pressure polymorphs of silica: a review*. Mineral. Sci. Eng, **1977**, 9 (2), S.57–67.
- [46] Fenner C.N.: *The stability relations of the silica minerals*. J. Geol., **1914**, 22 (4), S.440.
- [47] Juniper, L.: *Thermal coal technology: A manual for Australian coal*, Brisbane, Qld.; QTHERM Program, Department of Mines and Energy, Queensland Government, **2000**.
- [48] Muhammadiyah, M.: *Beitrag zur Ermittlung des Ansatzbildungspotenzials von Braunkohlen in Dampferzeugern*, Freiberg, Universität Bergakademie. Dissertation, **2007**.
- [49] McLennan, A.R.: *Ash formation in reducing conditions*, Newcastle, Australia, University of Newcastle. Dissertation, **1998**.
- [50] McLennan, A.R.; Bryant, G.W.; Stanmore, B.R.; Wall, T.F.: *Ash formation mechanisms during pf combustion in reducing conditions*. Energy Fuels, **2000**, 14 (1), S.150–159.
- [51] McLennan, A.R.; Bryant, G.W.; Bailey, C.W.; Stanmore, B.R.; Wall, T.F.: *Index for iron-based slagging for pulverized coal firing in oxidizing and reducing conditions*. Energy Fuels, **2000**, 14 (2), S.349–354.
- [52] McLennan, A.R.; Bryant, G.W.; Bailey, C.W.; Stanmore, B.R.; Wall, T.F.: *An experimental comparison of the ash formed from coals containing pyrite and siderite mineral in oxidizing and reducing conditions*. Energy Fuels, **2000**, 14 (2), S.308–315.
- [53] Vuthaluru, H.; Eenkhoorn, S.; Hamburg, G.; Heere, P.; Kiel, J.: *Behaviour of iron-bearing minerals in the early stages of pulverised coal conversion processes*. Fuel Processing Technology, **1998**, 56 (1-2), S.21–31.
- [54] Wang, H.; Qiu, P.; Shi, X.; Zhang, J., et al.: *Effect of key minerals on the ash melting behavior in a reducing atmosphere*. Energy Fuels, **2011**, 25 (8), S.3446–3455.
- [55] Wang, H.; Qiu, P.; Wu, S.; Zhu, Y., et al.: *Melting behavior of typical ash particles in reducing atmosphere*. Energy Fuels, **2012**, 26 (6), S.3527–3541.
- [56] Hu, G.; Dam-Johansen, K.; Wedel, S.; Hansen, J.P.: *Decomposition and oxidation of pyrite*. Progress in Energy and Combustion Science, **2006**, 32 (3), S.295–314.
- [57] Toulmin, P.; Barton, P.B.: *A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite*. Geochim. Cosmochim. Acta, **1964**, 28 (5), S.641–671.
- [58] Bhargava, S.K.; Garg, A.; Subasinghe, N.D.: *In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite*. Fuel, **2009**, 88 (6), S.988–993.

- [59] Srinivasachar, S.; Boni, A.A.: *A kinetic model for pyrite transformations in a combustion environment*. Fuel, **1989**, 68 (7), S.829–836.
- [60] Božić, O.: *Numerische Simulation der Mineralumwandlung in Kohlenstaubfeuerungen*, Braunschweig, Technische Universität Braunschweig. Dissertation, **2003**.
- [61] Božić, O.; Müller, H.; Schiller, A.; Päucker, W.; Leithner, R.: *Simulation von Kohlestaubfeuerungen einschließlich Verschlackung unter besonderer Berücksichtigung der Pyritumwandlung*. In: *10. Internationale VGB-Konferenz – Forschung für die Kraftwerkstechnik 1998*, Essen, Germany, **1998**.
- [62] Kirsch, H.: *Das Schmelz- und Hochtemperaturverhalten von Kohleaschen*. Tech. Überwach., **1965**, (6), S.203–209.
- [63] Bellin, A.; Filla, L.; Meyer, B.; Engelhard, W.; Adloch, W.: *Technische Forschung Kohle: Einfluss der Mineralzusammensetzung auf das Schmelz- und Verschlackungsverhalten bei der Veredelung*; Abschlussbericht EGKS-Forschungsvorhaben 7220-EC/124, Rheinbraun AG, Köln, **1992**.
- [64] Forst, D.; Kolb, M.; Roßwag, H.: *Chemie für Ingenieure*, Berlin, Heidelberg; Springer, **1993**.
- [65] Steffin, C.R.: *Freisetzung und Einbindung von Alkalien bei der Verbrennung und Vergasung von Kohle unter Druck*, Essen, Universität Essen. Dissertation, **1999**.
- [66] Jander, G.; Spandau, H.: *Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie*; Springer, **1972**.
- [67] Bowen, N.L.; Schairer, J.F.: *FeO-SiO<sub>2</sub>*. Am. J. Sci., **1932**, 24 (141), S.177–213.
- [68] Bert, P.; Muan, A.: *Phase equilibria in the system CaO-iron oxide in air and at 1 atm. O<sub>2</sub> pressure*. J. Am. Ceram. Soc., **1958**, 41 (11), S.445–454.
- [69] Strelow, M.: *Mineralumwandlung in Feuerungen*, Aachen; Shaker, **2013**.
- [70] Effenberger, H.: *Dampferzeugung*, Berlin; Springer, **2000**.
- [71] Lemp, O.: *Modellgestützte Vorhersage von Verschmutzungen und Verschlackungen in kohlestaubgefeuerten Kraftwerken*, Stuttgart, Universität Stuttgart. Dissertation (in Vorbereitung), **2016**.
- [72] Sarofim, A.F.; Helble, J.: *Mechanism of ash and deposit formation*. In: *The impact of ash deposition on coal fired plants: Proceedings of the Engineering Foundation Conference Solihull, England, June 20 - 25, 1993*; Washington, DC; Taylor & Francis, **1993**; S. 567.
- [73] Hardesty, D.R.; Baxter, L.L.; Hurt, R.H.: *Coal combustion science – quarterly progress report January - March 1992*, California, **1992**.

- [74] Baxter, L.L.: *Ash deposition during biomass and coal combustion: A mechanistic approach*. Biomass Bioenergy, **1993**, 4 (2), S.85–102.
- [75] Sager, C.: *Partikeltransport durch turbulent durchströmte Rohrleitungen*, Duisburg, Duisburg-Essen. Dissertation, **2007**.
- [76] Friedlander, S.K.; Johnstone, H.F.: *Deposition of suspended particles from turbulent gas streams*. Ind. Eng. Chem., **1957**, 49 (7), S.1151–1156.
- [77] Muyschondt, A.; Anand, N.K.; McFarland, A.R.: *Turbulent deposition of aerosol particles in large transport tubes*. Aerosol Science and Technology, **1996**, 24 (2), S.107–116. <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/02786829608965356>.
- [78] Richter, S.: *Numerische Simulation der Flugaschedeposition in kohlestaubgefeuerten Dampferzeugern*, Stuttgart, Universität Stuttgart. Dissertation, **2003**.
- [79] Castillo, J.; Rosner, D.: *A nonequilibrium theory of surface deposition from particle-laden, dilute condensible vapor-containing laminar boundary layers*. Int. J. Multiphase Flow, **1988**,
- [80] Hoppe, A.: *Einfluss der Alkalien bei der Ansatzbildung in Kohlenstaubfeuerungen*, Tönning; Der Andere Verlag, **2005**.
- [81] Brüggemann, H.: *Einschätzung des Verschmutzungsverhalten von festen Brennstoffen und deren Auswirkung auf die Auslegung von Dampferzeugern*. In: *Verminderung der Belags- und Korrosionsbildung in Kraftwerken: Brennstoffauswahl - Monitoring - konstruktive Maßnahmen - Reinigungssysteme*: Essen; PP Publico Publ, **2004**.
- [82] Lüttschwager, F.: *Rauchgasseitige Korrosion von Nickelbasislegierungen für zukünftige 700 °C-Dampfkraftwerke*, Aachen, Technische Hochschule Aachen. Dissertation, **2011**.
- [83] Pracht, P.: *Kohle: Babcock-Handbuch*, Oberhausen (Rheinl.); Dt. Babcock- & Wilcox-Dampfkesselwerke AG, **1953**.
- [84] Zbogor, A.; Frandsen, F.; Jensen, P.A.; Glarborg, P.: *Shedding of ash deposits*. Prog. Energy Combust. Sci., **2009**, 35 (1), S.31–56.
- [85] Thornock, D.E.; Borion, R.W.: *Developing a coal quality expert: Combustion and fireside performance characterization factors: Topical report on coals from public service of Oklahomas's northeastern station*, Combustion Engineering, INC. Windsor, **1992**.
- [86] Bryers, R.W.: *Factors critically affecting fireside deposits in steam generators: Impact of mineral impurities in solid fuel combustion*, Kluwer Academic, New York, **1999**.
- [87] Creelman R.A.; Ward C.R.; Juniper L.: *Understanding ash deposition in pf furnaces: The connection between coal mineral matter and deposit mineralogy*. In: *Proceeding of*

- the 24th Impacts of Fuel Quality on Power Production Conference*, Puchberg am Schneeberg, Austria, 23-27/09/2012, **2012**.
- [88] *VGB-Merkblatt Verschlackung, Verschmutzung und Korrosion rauchgasberührter Anlagenteile in Dampferzeugern*, Essen; VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Verl. Techn.-Wiss. Schr, **1986**.
- [89] Glaser, A.; Kulik, L.; Neuroth, M.; Spann, R., et al.: *Neue Erkenntnisse zum Verschlackungsverhalten unterschiedlicher Braunkohlequalitäten aus dem Rheinischen Revier*. VGB PowerTech, **2002**, (10), S.100–107.
- [90] Bonn, B.: *Charakterisierung von Kohleaschen hinsichtlich ihrer Verschlackung in Dampferzeugern*. VGB PowerTech, **2010**, (8), S.58–65.
- [91] Wieland, C.; Kreutzkam, B.; Spliethoff Hartmut: *Brennstoffauswahl und Bewertung*, interner Projektbericht der Forschungsinitiative des Landes Baden-Württemberg und des Freistaats Bayern: Reduktion von Verschlackungstendenzen in Abhängigkeit von Betriebsparametern und Brennstoff an den Strahlungsheizflächen moderner Kraftwerke, Stuttgart, **2012**.
- [92] Browning, G.J.; Bryant, G.W.; Hurst, H.J.; Lucas, J.A.; Wall, T.F.: *An Empirical Method for the Prediction of Coal Ash Slag Viscosity*. Energy Fuels, **2003**, 17 (3), S.731–737.
- [93] Consultancy in Coal Utilisation Technology (CoalTech): *slagging and fouling indices*. <http://www.coaltech.com.au/LinkedDocuments/Slagging%20&%20Fouling.pdf> (Datum des Aufrufes des Dokumentes: 13.11.14).
- [94] Schumacher, G.; Juniper, L.: *Practical Aspects of Slagging in Operating Boilers*, Puchberg am Schneeberg, Austria, 23-27/09/2012, **2012**.
- [95] Scheffknecht, G.; Leithner, R.; Epple, B.; Müller, M.; Klenk, A.: *Korrosion und Verschlackung in Hochtemperaturkraftwerken mit neuen Werkstoffen*; Abschlussbericht zum Verbundprojekt COORETEC - Förderkennzeichen FKZ 0327744A-E: Vorhabenszeitraum: 01.01.2007 bis 30.06.2011, Technische Informationsbibliothek Hannover, **2011**.
- [96] Wieland, C.; Kreutzkam, B.; Balan, G.; Spliethoff, H.: *Evaluation, comparison and validation of deposition criteria for numerical simulation of slagging*. Appl. Energy, **2012**, 93, S.184–192.
- [97] LI, H.; Yoshihiko, N.; DONG, Z.; ZHANG, M.: *Application of the FactSage to predict the ash melting behavior in reducing conditions*. Chin. J. Chem. Eng., **2006**, 14 (6), S.784–789.

- [98] Bale, C.; Chartrand, P.; Degterov, S.; Eriksson, G., et al.: *FactSage thermochemical software and databases*. Calphad, **2002**, 26 (2), S.189–228.
- [99] Kaufman, L.: *Proceedings of the fourth calphad meeting workshop on computer based coupling of thermochemical and phase diagram data held 18–22 August 1975 at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland*. Calphad, **1977**, 1 (1), S.7–89.
- [100] Kaufman, L.; Nesor, H.: *Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems — I*. Calphad, **1978**, 2 (1), S.55–80.
- [101] Saunders, N.; Miodownik, A.P.: *CALPHAD (calculation of phase diagrams): A comprehensive guide*, Oxford, New York; Pergamon, **1998**.
- [102] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Bestimmung des Aschegehaltes*; Beuth Verlag, **1997**.
- [103] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff – Instrumentelle Methoden*; Beuth Verlag, **2007**.
- [104] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Bestimmung des Schwefelgehalts*; Beuth Verlag, **1999**.
- [105] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes*; Beuth Verlag, **2000**.
- [106] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem BombenKalorimeter und Berechnung des Heizwertes, Teil 2: Verfahren mit isoperibolem oder static-jacket Kalorimeter*; Beuth Verlag, **2003**.
- [107] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Bestimmung der Gehalte an Spurenelementen Teil 1: Allgemeine Regeln, Probenahme und Probenvorbereitung — Vorbereitung der Analysenprobe für die Bestimmung (Aufschlussverfahren)*; Beuth Verlag, **2001**.
- [108] Deutsches Institut für Normung e. V.: *Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens*; Beuth Verlag, **2007**.
- [109] Münzinger, F.: *Dampfkraft: Berechnung und Verhalten von Wasserrohrkesseln Erzeugung von Kraft und Wärme. Ein Handbuch für den Praktischen Gebrauch*, Berlin; Springer, **2013**.
- [110] Ward, C.R.; Taylor, J.C.; Matulis, C.; Dale, L., et al.: *Quantification of mineral matter in the Argonne Premium Coals using interactive Rietveld-based X-ray diffraction*. Int. J. Coal Geol., **2001**, 46 (2-4), S.67–82.



- [111] Ward, C.R.: *Minerology of coal and ash samples, internal report for IFK made by C.R. Ward*; school of biological, earth and environmental sciences university of New South Wales, Australia, **2013**.
- [112] Ward, C.R.; French, D.: *Determination of glass content and estimation of glass composition in fly ash using quantitative X-ray diffractometry*. *Fuel*, **2006**, 85 (16), S.2268–2277.
- [113] Standards Australia: *Higher rank coal—mineral matter and water of constitution*, **2000**.
- [114] Ward, C.R.; Ward, C.R.: *Analysis and significance of mineral matter in coal seams*. *Int. J. Coal Geol.*, **2002**, 50 (1-4), S.135–168.
- [115] Hilderbrand, V.; Richter, B.; Ruttloff, G.; Szilagy, J.: *Experimentelle Untersuchungen zum rauchgasseitigen Ascheansatzverhalten bei der Verbrennung von Braunkohlenstaub*; Abschlussbericht AiF-Forschungsvorhaben 12079B, Dresden, **2002**.
- [116] Reed, S.: *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*, Cambridge; Cambridge University Press, **2005**.
- [117] Skorupska, N.M.; Couch, G.: *Coal characterisation for predicting ash deposition: An international perspective*. In: *The impact of ash deposition on coal fired plants: Proceedings of the Engineering Foundation Conference Solihull, England, June 20 - 25, 1993*; Washington, DC; Taylor & Francis, **1993**; S. 137–150.
- [118] Taylor, J.C.: *Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile // Computer Programs for Standardless Quantitative Analysis of Minerals Using the Full Powder Diffraction Profile*. *Powder Diffr.*, **1991**, 6 (01), S.2–9.
- [119] Sauer, C.: *Detaillierte gekoppelte Simulation von Kraftwerksfeuerung und -dampferzeuger*, Stuttgart, Universität Stuttgart. Dissertation, **2007**.
- [120] Käß, M.; Thierbach, H.U.; Schreier, W.; Sabel, T.; Risio, B.: *Neues Staubfeuerungskonzept für niedrigste Emissionen bei extremen Betriebsanforderungen im Kraftwerk Altbach/Deizisau der Neckarwerke Stuttgart AG: Teil 1: Entwicklung und Auslegung*. *VGB Kraftwerkstech.*, **2000**, (11), S.39–46.
- [121] Käß, M.; Thierbach, H.U.; Schreier, W.; Sabel, T.; Risio, B.: *Neues Staubfeuerungskonzept für niedrigste Emissionen bei extremen Betriebsanforderungen im Kraftwerk Altbach/Deizisau der Neckarwerke Stuttgart AG: Teil 2: Betriebserfahrungen und detaillierte Feuerungsuntersuchungen*. *VGB Kraftwerkstech.*, **2000**, (12), S.65–72.

- [122] Sabel, T.: *Betriebsoptimierung von Kohlekraftwerksfeuerungen durch Experiment und Simulation*, Aachen; Shaker, **2004**.
- [123] Babat, S.; Maier, J.; Scheffknecht, G.; Creelman, R.A.; Ward, C.R.: *Deposition behavior of three bituminous coals in a large pulverized fuel power plant*. In: *38th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems*, Clearwater, Florida, USA, 2-6/06/2013; Coal Technology Association: Gaithersburg, MD., **2013**.
- [124] Babat, S.; Maier, J.; Scheffknecht, G.; Stein-Brzozowka, G.; Miller, E.: *Deposition behavior of a bituminous coal in a large pulverized fuel power plant*. In: *International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning*, Crete Island, Greece, 05-10/06/2011, **2011**.
- [125] Babat, S.; Maier, J.; Scheffknecht, G.: *Depositionsbildung und Charakterisierung der Ascheablagerung vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen eines steinkohlegefeuerten Heizkraftwerks*. In: *45. Kraftwerktechnisches Kolloquium*, Dresden, 15.-16. Oktober: Dresden, **2013**.
- [126] Babat, S.; Stracke, J., Maier, J., Scheffknecht, G.: *Untersuchung eisenreicher Beläge vor Eintritt in die Konvektionsheizflächen eines steinkohlegefeuerten Heizkraftwerks*. In: *26. Deutscher Flammentag Verbrennung und Feuerung*, Duisburg, 11.-12. September: Duisburg, **2013**.
- [127] Babat, S.; Spörl, R.; Maier, J.; Scheffknecht, G.: *Investigation of iron-rich initial layer deposit at the inlet of the superheater level in a large pulverized fuel power plant*. In: *25<sup>th</sup> Impacts of Fuel Quality on Power Production Conference*, Snowbird, Utah, USA, 26-31/09/2014, **2014**.
- [128] Babat, S.; Spörl, R.; Maier, J.; Scheffknecht, G.: *Investigation of deposit formation and its characterization for a pulverized bituminous coal power plant*. *Fuel Processing Technology*, **2016**, 141, S.225–234.
- [129] Wieland, C.; Kleinhans, U.S.; Spliethoff, H.: *Private Kommunikation und Analysenaustausch im Rahmen von KW21; Projekt BV 4 DE*, München, **2012**.
- [130] Su, S.; Pohl, J.; Holcombe, D.; Hart, J., et al.: *Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in pf power station boilers*. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2001**, 27 (1), S.75–98.
- [131] Badzioch, S.; Hawksley, P.G.: *Industrial and engineering chemistry process design and development*, Washington, DC; American Chemical Society, **1970**.
- [132] Kobayashi, H.; Howard, J.B.; Sarofim, A.F.: *Coal devolatilization at high temperatures*. *16th Symposium (International) on Combustion*, **1977**, 16 (1), S.411–425.

- [133] Ballantyne, T.R.; Ashman, P.J.; Mullinger, P.J.: *A new method for determining the conversion of low-ash coals using synthetic ash as a tracer*. Fuel, **2005**, 84 (14-15), S.1980–1985.
- [134] Laursen K.; Frandsen, F.J.: *Classification system for ash deposits based on SEM Analyses*. In: *Impact of mineral impurities in solid fuel combustion: Prognosis of slagging and fouling properties of coals based on widely available data and results of additional measurements*: New York; Kluwer Academic Publishers, **2002**; S. 205–216.
- [135] Juniper, L.: *Private Kommunikation*, Puchberg, Austria, **2012**.
- [136] Schumacher, G.; Juniper, L.: *Practical aspects of slagging in operating boilers*. In: *Proceeding of the 24th Impacts of Fuel Quality on Power Production Conference*, Puchberg am Schneeberg, Austria, 23-27/09/2012, **2012**.
- [137] Babat, S.; Maier, J.; Lemp, O.; Schnell, U.; Scheffknecht G.: *Untersuchung der physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Umwandlung von Kohlemineralien zur Reduktion von Verschlackungstendenzen an den Strahlungsheizflächen moderner Kraftwerke*; Interner Bericht, Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik, Universität Stuttgart, **2012**.
- [138] Juniper, L.; Creelman R; Ward, S.; Schumacher G.: *Tools for evaluating slagging in boiler furnaces*. In: *Proceeding of the 24th Impacts of Fuel Quality on Power Production Conference*, Puchberg am Schneeberg, Austria, 23-27/09/2012, **2012**.
- [139] Sabel, T.; Risio, B.; Berger, R.; Schnell, U., et al.: *Full scale measurements and mathematical modelling studies for the investigation of the combustion behaviour of a modern bituminous coal-fired boiler*, 11 – 14 April 2000: Porto, **2000**.
- [140] Effenberger, H.: *Dampferzeuger*, Leipzig; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, **1987**.