

**Experimentelle Untersuchung der thermischen  
Aktivierung und des Entschwefelungsverhaltens  
von Natriumhydrogencarbonat im Abgastrakt  
schwerölbetriebener Großdieselmotorenkraftwerke**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

der Universität Rostock

**vorgelegt von**

M.Sc. Stefan Schäfer

geboren am 04.09.1986

in Brandenburg an der Havel

Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren

Universität Rostock

[https://doi.org/10.18453/rosdok\\_id00003376](https://doi.org/10.18453/rosdok_id00003376)

**Erstgutachter:**

Prof. Dr.-Ing. Bert Buchholz

Lehrstuhl für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren

Universität Rostock

**Zweitgutachter:**

Prof. Dr.-Ing. habil. Karsten Müller

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik

Universität Rostock

**Datum der Einreichung:** 12.04.2021

**Datum der Verteidigung** 06.09.2021

# Danksagung

Die Erstellung dieser Dissertation wäre nicht möglich gewesen, wenn ich nicht die Unterstützung vieler Menschen erhalten hätte. Ich möchte mich zuerst bei meinen Eltern und meiner Familie bedanken, ohne deren Hilfe mir ein Studium kaum möglich gewesen wäre und die mich seit dem ersten Tag unterstützen. Ich danke weiterhin meinen Freunden, die mich in den härteren Phasen aufgemuntert haben und auf die ich mich immer verlassen konnte. Abschließend möchte ich all meinen Wegbegleitern bei der MAN Energy Solutions SE, der FVTR GmbH und der Universität Rostock für die Chance und das Vertrauen bezüglich der Bearbeitung des Forschungsprojektes und die fortwährende Unterstützung während der Bearbeitungszeit danken.

Ich widme diese Arbeit meinen Großeltern Henni, Marta und Peter.

# Kurzfassung

Die Abgasnachbehandlung thermischer Anlagen – speziell solcher des Energiesektors – nimmt im Spannungsfeld eines stark steigenden Bedarfs an elektrischer Energie und einem verstärkten Bewusstsein bezüglich der negativen Auswirkung spezifischer Emissionen eine Schlüsselrolle auf dem Weg in eine sauberere Zukunft ein. Insbesondere in aufstrebenden Entwicklungsländern werden in thermischen Anlagen zum Teil Rückstandsbrennstoffe genutzt, welche hohe Anteile verschiedener kritischer Stoffe enthalten. Einer dieser Stoffe ist Schwefel, welcher im Verbrennungsprozess zu  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  oxidiert und anschließend vielen Fällen direkt und unbehandelt über das Abgas in die Umwelt eingetragen wird. Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid können bei dauerhaftem Eintrag in entsprechenden Mengen zu erheblichen Schäden an Flora und Fauna führen.

Bestehende Lösungen zur Abgasentschwefelung sind nicht optimal für die Nutzung in Kombination mit allen Kraftwerkstypen geeignet und bieten speziell beim Einsatz in Großdieselmotorenkraftwerken einige spezifische Nachteile. Durch Nutzung eines neuartigen Ansatzes zur trockenen Hochtemperaturentschwefelung, welche Natriumhydrogencarbonat als Entschwefelungsadditiv nutzt, sollen diese Nachteile umgangen und ein zuverlässiges System zur Abgasentschwefelung schwerölbetriebener Großdieselmotoren geschaffen werden.

Natriumhydrogencarbonat bietet diverse Vorteile hinsichtlich der Entschwefelungsleistung und des Wegfalls von Prozesswasser, verhält sich allerdings bei Temperaturen deutlich über  $300\text{ °C}$  potenziell kritisch, was allerdings im Wesentlichen bei statischer Erhitzung beobachtet wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verhalten von Natriumhydrogencarbonat im Abgastrakt in einem weiten Temperaturbereich und unter Variation der Additivkorngröße experimentell untersucht. Zu diesem Zweck wird ein Prüfstand entwickelt und umgesetzt, welcher die Bedingungen im Abgastrakt eines realen Großdieselmotorenkraftwerks nachbildet. Es wird untersucht, ob der in statischen Versuchen beobachtete Effekt der Oberflächenversinterung, welcher ursächlich für die mangelnde Eignung bei Temperaturen über  $300\text{ °C}$  sein soll, auch unter dynamischen Bedingungen auftritt oder durch bisher unbekannte Phänomene abgeschwächt oder sogar ausgeglichen wird.

Die experimentelle Untersuchung teilt sich in zwei Phasen auf. In der ersten Phase wird die thermische Aktivierung von Natriumhydrogencarbonat in Abwesenheit von Schadgasen durch Nutzung erhitzter Druckluft untersucht. Durch Aufstellung von Massenbilanzen kann aus der

im Prozess der thermischen Aktivierung freigesetzten Kohlenstoffdioxidmasse im Verhältnis zur eingesetzten Additivmasse auf den Grad der Umsetzung von Natriumhydrogencarbonat zu Natriumcarbonat und somit auf den Aktivierungsgrad des Entschwefelungsadditivs geschlossen werden. In der zweiten Phase wird der erhitzten Druckluft reales Motorenabgas eines mit Schweröl betriebenen Versuchsmotors zudosiert und die dynamische Entschwefelung des Additivs im Abgastrakt unter Variation der Versuchstemperatur und Additivkorngröße untersucht.

Die beiden Versuchsphasen werden durch verschiedene Zusatzuntersuchungen begleitet. Die Strömungsverhältnisse im Versuchstrakt werden mit Hilfe von CFD-Simulationen untersucht und die Homogenisierung der Reaktionspartner im Versuchstrakt näher beleuchtet. Eine Sonderstellung nimmt die optische Analyse der Partikeleigenschaften und speziell der Korngrößenverteilung des Additivs ein. Durch Nutzung bildgebender Untersuchungsmethoden in Kombination mit einer umfassenden Größenanalyse werden neue Aspekte des Partikelverhaltens im dynamischen Versuchstrakt identifiziert und wichtige Erkenntnisse abgeleitet, welche das Verständnis des Gesamtprozesses verbessern und die Interpretation der Ergebnisse der ersten Versuchsphasen ermöglichen.

Sowohl die thermische Aktivierung als auch die Entschwefelung konnten im entwickelten Prüfstands Aufbau unter dynamischen Bedingungen in einem turbulenten Gasstrom realisiert und untersucht werden. In Kombination mit den begleitenden Untersuchungen konnten Phänomene beobachtet werden, welche der Oberflächenversinterung und damit verbundenen Inaktivierung des Entschwefelungsadditivs entgegenwirken und auf eine Einsatzeignung von Natriumhydrogencarbonat auch bei Temperaturen deutlich über 300 °C unter dynamischen Bedingungen schließen lassen.

# Abstract

Exhaust gas after treatment systems of thermal plants – especially those in the energy sector – play a key role in the challenging tension field of rising energy demand and more apparent effects of specific emissions. Particularly in the highly dynamic emerging countries some of the power is generated using residual fuels, which contain high concentrations of different critical components. One of those critical components is Sulphur. During the combustion process Sulphur is oxidized producing  $\text{SO}_2$  and  $\text{SO}_3$ , that will enter the atmosphere untreated in many of those power plants. High amounts of those two gases pose the risk of serious long-term damages to the local environment.

Existing desulphurization solutions are not suitable for all types of power plants. Especially the combination with large engine power plants is very demanding in certain aspects and leads to specific disadvantages. By using a newly developed high temperature desulphurization system, which utilizes sodium hydrogen carbonate, those disadvantages can be avoided. The resulting system would be a suitable solution for the exhaust gas desulphurization of large engine power plants.

Sodium hydrogen carbonate offers several advantages concerning the desulphurization efficiency and the elimination of the need to use added water in the process. The behavior at temperatures significantly exceeding  $300\text{ }^\circ\text{C}$  is potentially critical however, if the additive is heated statically.

This thesis investigates the behavior of sodium hydrogen carbonate in the exhaust system within a wide temperature spectrum and for different additive particle sizes experimentally. For this purpose, a testbed is developed and implemented, that is able to reproduce the conditions present in the exhaust gas system of a large diesel engine power plant. It will be investigated if the effect of surface sintering – that is to blame for the limited performance above  $300\text{ }^\circ\text{C}$  – will also occur under dynamic conditions or will be counteracted by new phenomena.

The experimental investigations consist of two phases. In the first phase heated air without any further gaseous components is used to study the thermal decomposition of sodium hydrogen carbonate. By calculating mass balances, the carbon dioxide mass flow which is a product of the thermal decomposition of sodium hydrogen carbonate can be linked to the additive mass flow and ultimately be used to calculate the degree of activation. The second phase

distinguishes itself by introducing real exhaust gas of a research engine running on heavy fuel oil. The desulfurization is measured for different combinations of temperature and additive particle size.

The main phases are accompanied by additional experiments and the flow within the testbench is studied using CFD-simulations. A specific focus lies on the optical analysis of the particle properties. Especially the particle size distribution plays a key role. By using optical methods in combination with a size distribution analysis, new aspects of the particle behavior are identified and findings are derived. Those findings further the understanding of the overall process and enable the interpretation of the results produced in the two experimental phases.

Both, the thermal activation and the desulphurization, could be reproduced and studied under dynamic conditions in a turbulent flow using the developed test bed. Combining the main experiments and accompanying tests, new phenomena could be observed. These phenomena counteract the surface sintering and enable the use of sodium hydrogen carbonate at temperatures well exceeding 300 °C under dynamic conditions.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	I
Kurzfassung .....	II
Abstract .....	IV
Abbildungsverzeichnis .....	X
Tabellenverzeichnis .....	XII
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation .....	1
1.2 Entwicklung der These .....	2
1.3 These .....	4
1.4 Ziele .....	5
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>7</b>
2.1 Begriffsdefinition .....	6
2.2 Großmotorenkraftwerke .....	9
2.3 Schweröl .....	10
2.4 Auswirkungen von SO <sub>x</sub> -Emissionen .....	15
2.5 Emissionsgesetzgebung .....	17
<b>3. Stand der Technik .....</b>	<b>20</b>
3.1 Abgaszusammensetzung .....	19
3.2 Schadstoffreduktion im Kraftwerkssegment .....	20
3.2.1 Stickoxidreduktion .....	20
3.2.2 Kombinierte Schwefeloxid- und Partikelreduktion .....	22
3.3 Abgastrakt schwerölbetriebener Großdieselmotorenkraftwerke .....	29
3.3.1 Komponenten des Abgassystems .....	30
3.3.2 Bewertung des Einflusses der neuen Technologie .....	33



3.4	Entschwefelungsadditive .....	34
3.4.1	Kalzium-basierte Additive .....	35
3.4.2	Natrium-basierte Additive .....	37
3.4.3	Zusammenfassung Entschwefelungsadditive .....	40
3.4.4	Fazit Entschwefelungsadditive .....	40
<b>4.</b>	<b>Methodik .....</b>	<b>43</b>
4.1	Prüfstand .....	42
4.1.1	Anforderungen .....	42
4.1.2	Konzept .....	44
4.2	Umsetzung - Phase 1 .....	45
4.2.1	Grundlegende Funktionsweise .....	46
4.2.2	Komponentenfestlegung .....	46
4.2.3	P&ID – Phase 1 .....	51
4.2.4	CAD Modell Prüfstand – Phase 1 .....	53
4.3	Umsetzung Phase 2 .....	55
4.3.1	Grundlege Funktionsweise .....	55
4.3.2	Abgasspender .....	55
4.3.3	Kraftstoffe .....	56
4.3.4	Nötige Erweiterungen .....	56
4.3.5	P&ID – Phase 2 .....	58
4.3.6	CAD Modell Prüfstand – Phase 2 .....	60
4.4	Versuchsablauf .....	61
4.4.1	Phase 1 .....	61
4.4.2	Phase 2 .....	69
4.5	Zusätzliche Untersuchungen .....	74
4.5.1	Größenverteilungsbestimmung durch Mikroskopierung .....	74
4.5.2	CFD-basierte Untersuchung der Strömungsverhältnisse im Versuchstrakt .....	76
4.5.3	Bestimmung der spezifischen Partikeloberfläche .....	82
4.6	Identifizierte Probleme .....	82

4.6.1	Vergleichbarkeit Strömungsverhältnisse bei verschiedenen Gasparametern oder Vergleichbarkeit der Massenbilanzen .....	83
4.6.2	Funktionalität Eindüsung .....	83
4.6.3	Berechnung Effektivität .....	84
4.6.4	Unterscheidung Aktivität im Gastrakt und auf Filter .....	84
4.6.5	Schwankende Gasparameter von Druckluft, Außentemperatur und Abgas.....	84
4.7	Messtechnik und sonstige Infrastruktur .....	85
4.7.1	Gasmesstechnik .....	85
4.7.2	Aerosolgenerator .....	87
4.7.3	Weitere Komponenten:.....	91
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>96</b>
5.1	Phase 1 – Aktivierungsgrad.....	95
5.1.1	Einfluss der Korngröße .....	96
5.1.2	Einfluss der Versuchstemperatur.....	97
5.1.3	Veränderung der Partikelcharakteristik .....	99
5.1.4	Teilfazit Phase 1 .....	105
5.2	Phase 2 – Entschwefelungsleistung .....	107
5.2.1	Einfluss der Korngröße .....	107
5.2.2	Einfluss der Versuchstemperatur.....	108
5.2.3	Einfluss der Dosiermenge und des SO <sub>2</sub> -Gehaltes auf die Stöchiometrie.....	109
5.2.4	Teilfazit Phase 2 .....	112
5.2.5	Optische Analyse der Additivpartikel .....	114
<b>6.</b>	<b>Fazit.....</b>	<b>127</b>
6.1	Bewertung der Methoden .....	126
6.2	Ergebnisse.....	128
6.3	Neue Erkenntnisse .....	130
6.4	Bedeutung der Methodik für die Aussagekraft.....	131
6.5	Stand der Technik .....	132
6.6	Forschungsbedarf.....	136
6.6.1	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das Verhalten im Filterkuchen .....	136

6.6.2	Filterelemente .....	137
6.6.3	Neuartige Entschwefelungsmethoden – Wirbelschichtentschwefelung .....	138
	Literaturverzeichnis.....	XIII
	Selbstständigkeitserklärung.....	XIX

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Entwicklung der weltweit produzierten elektrischen Energie .....	9
2.2	Entwicklung der Destillat- und Schwerölproduktion .....	12
2.3	Symbolbild Waldsterben .....	15
3.1	SCR-System Funktionsprinzip .....	22
3.2	Open Loop und Closed Loop Wasser-Abgas-Wäscher Systeme .....	24
3.3	Wasser-Additivwäscher .....	25
3.4	Halbtrockene Entschwefelungsanlage.....	26
3.5	Trockene Entschwefelungsanlage .....	27
3.6	Prinzip eines Schütttschichtfilters.....	29
3.7	Abgassystem nach Stand der Technik .....	30
3.8	Abgassystem unter Nutzung eines Hochtemperatur Filtersystems .....	30
4.1	Funktionsweise Phase 1.....	46
4.2	Strömungserhitzer .....	47
4.3	Filterbehälter .....	48
4.4	P&ID - Phase 1 .....	52
4.5	Prüfstand in seiner Gesamtheit .....	53
4.6	Versuchstrakt.....	54
4.7	Funktionsweise Phase 2.....	55
4.8	P&ID - Phase 2 .....	59
4.9	Bauliche Veränderung des Leitungssystems von Phase 1 zu Phase 2 .....	60
4.10	Summenlinien ausgewählter Versuche mit beispielhaft eingezeichneter Steigung ...	67
4.11	Vermessungsmethodik zur Ermittlung der Partikelabmessungen.....	75
4.12	Ablauf der Ermittlung des Äquivalenzdurchmessers .....	75
4.13	CAD-Modelle der relevanten Leitungsabschnitte in beiden Versuchsphasen.....	77
4.14	Vereinfachte Strömungsnegative der beiden Versuchsphasen.....	77
4.15	Erstellte Netze der beiden Versuchsphasen .....	78
4.16	Strömungsnegativ und Netz der Drosselklappe des Abgaszuströmungsrohres .....	79

4.17	Leitungssystem in der Seitenansicht mit den fünf genutzten Messebenen .....	81
4.18	Aufbau SICK MCS 100E HW .....	86
4.19	Messprinzip SICK MCS 100E HW .....	86
4.20	Zellradschleuse .....	88
4.21	Aerosolgenerator mit Lochwalze .....	89
4.22	Aerosolgenerator mit Förderband.....	90
4.23	Korngrößenverteilung des genutzten Rohmaterials „BicarTec 0/50“ .....	93
4.24	Mikroskop vom Typ VHX-5000 .....	94
5.1	Aktivierungsgrad in Abhängigkeit der Korngröße .....	97
5.2	Aktivierungsgrad in Abhängigkeit der Versuchstemperatur .....	98
5.3	Anzahlverteilungsänderung durch Passage des Prüftrakts.....	101
5.4	Veranschaulichung der dreidimensionalen Änderungen .....	102
5.5	Anzahlverteilung.....	104
5.6	Einfluss der Korngröße auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis .....	108
5.7	Einfluss der Versuchstemperatur auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis .....	109
5.8	Einfluss des Additivmassenstroms auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis.....	111
5.9	Einfluss des SO <sub>2</sub> -Gehalts auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis.....	112
5.10	Charakteristische Partikelformen im Rohadditiv .....	115
5.11	Detailaufnahme eines Rohadditiv-Partikels.....	115
5.12	Detailaufnahme von statisch erhitztem Natriumhydrogencarbonat.....	116
5.13	Detailaufnahme von Additiv-Partikeln nach einem kalten Prüfstandsdurchlauf.....	117
5.14	Thermisch aktivierte und zerkleinerte Additivpartikel .....	118
5.15	Agglomerierte Additivpartikel mit deutlich erkennbaren Anhaftungen .....	119
5.16	Volumenverteilung der ermittelten Feret-Partikelvolumenverteilung.....	120
5.17	Zusammenhang des Wärmeübergangskoeffizienten und der Wärmeleitfähigkeit..	122

# Tabellenverzeichnis

2.1	Wichtige Parameter verschiedener Schwerölsorten .....	13
2.2	Schwefeloxid-Grenzwerte der Weltbank.....	18
3.1	Übersicht Abgaskomponenten HFO-Abgas .....	19
3.2	Einfluss auf den Dampferzeuger.....	31
3.3	Einfluss auf den SCR-Katalysator .....	32
3.4	Einfluss auf das WHR-System .....	33
3.5	Übersicht erzielter Ergebnisse aller betrachteten Additive.....	40
4.1	Spezifikationen Strömungserhitzer .....	47
4.2	Spezifikationen Filtersystem.....	49
4.3	Daten Abgastrakt Referenzkraftwerk .....	49
4.4	Spezifikationen Rohrleitungen.....	50
4.5	Spezifikationen Stellventile.....	50
4.6	Abkürzungen P&ID.....	51
4.7	Motordaten des Abgasspenders „18/15“ .....	55
4.8	Analyse der genutzten Kraftstoffe .....	56
4.9	Zusätzliche Abkürzungen P&ID Phase 2 .....	58
4.10	Versuchsmatrix der ersten Phase .....	61
4.11	Fehlerbetrachtung.....	68
4.12	Versuchsmatrix der zweiten Phase.....	69
4.13	Beispielhafte Messwerte für Kaltluft-Mengenberechnung .....	73
4.14	Übersicht der genutzten Simulationsparameter und Randbedingungen .....	80
4.15	Spezifikationen Gasmessgerät.....	85
4.16	Spezifikationen Aerosolgenerator .....	91
5.1	Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers ( $\lambda_s$ ) für 2 vergleichbare Stoffe .....	123
5.2	Relevante Messdaten und daraus abgeleitete Mischungsgüte (1. Phase) .....	124
5.3	Relevante Messdaten und daraus abgeleitete Mischungsgüte (2. Phase) .....	125

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

Der weltweite Bedarf an elektrischer Energie hat sich in den letzten Jahrzehnten erheblich erhöht und steigt ohne erkennbare Trendumkehr weiter (vgl. Abb. 2.1). Die Weltbevölkerung wächst besonders in den Schwellenländern erheblich, was in Kombination mit der dortigen raschen Industrialisierung zu schwerwiegenden Problemen bei der Bereitstellung der nötigen elektrischen Energie führt. Dieser Umstand behindert die lokale Wirtschaft und kann zu uneinholbaren Nachteilen im globalen Wettbewerb führen. Die betroffenen Staaten und entsprechenden Energieversorger benötigen schnelle Lösungen für die aufgeführten Probleme. In der Folge dieser Notsituation wurden in der Vergangenheit oft Lösungen umgesetzt, die erhebliche Nachteile für die lokale Bevölkerung und die Umwelt hatten und weiterhin haben. [BPS20]

In der jüngeren Vergangenheit konnte ein Umschwung in der Vorgehensweise und eine erhöhte Sensibilisierung bezüglich gesundheitlicher und ökologischer Auswirkungen beobachtet werden. Besonders hervorzuheben ist dabei eine durch die Weltbank vorgegebene erhebliche Reduktion der zulässigen Schadstoffemissionen als Voraussetzung für eine Finanzierung von Kraftwerksprojekten. Ein besonderer Fokus liegt auf der Reduktion schwefeliger Abgasbestandteile, da diese insbesondere bei dauerhaftem Eintrag schwerwiegende und langanhaltende Folgen sowohl für die Bevölkerung als auch die lokale Flora und Fauna haben. Beispielhaft sind dabei Atemwegserkrankungen, aber auch großflächige Zerstörungen ganzer Ökosysteme zu nennen. [WO807]

Die Bereitstellung entsprechender Technologien im Spannungsfeld aus Bau- und Betriebskosten, Versorgungssicherheit und Systemkomplexität stellt die Industrie vor große Herausforderungen. Zur Bewältigung dieser Herausforderungen wurden diverse Projekte initiiert, um neue Technologien zu entwickeln und zur Serienreife zu bringen.

Das im Gesamtprojekt entwickelte Zielsystem soll die Vorteile eines Dieselmotorenkraftwerks, welche speziell im Bereich Bauzeit, -raum und -kosten sowie der vergleichsweise geringen

Komplexität liegen, möglichst umfassend beibehalten und gleichzeitig die geforderten Grenzwerte in allen Regionen der Welt einhalten können. Weiterhin soll das System möglichst in der Lage sein weitere Abgasnachbehandlungsmaßnahmen, wie solche zur Stickoxidentfernung und Abwärmenutzung, durch Entfernung prozessbehindernder gasförmiger und partikulärer Abgasbestandteile in ihrer Funktionalität zu verbessern.

## 1.2 Entwicklung der These

Der allgemeine Konsens bezüglich der optimalen Einsatztemperaturen von Natriumhydrogencarbonat basiert auf einer geringen Anzahl an Veröffentlichungen, welche sich in wesentlichen Aspekten auf eine einzige Quelle aus dem Jahre 1978 [STE78] zurückführen lassen. In dieser Diplomarbeit wurde mit Hilfe eines sehr vereinfachten Versuchsaufbaus, in welchem das Material statisch in einer gepressten Schicht erwärmt wurde, untersucht, wie sich Natriumhydrogencarbonat bei verschiedenen Temperaturen hinsichtlich der Entschwefelungsleistung, verhält. Die Ergebnisse deuten auf eine erhebliche Abnahme der Reaktivität in einem Temperaturfenster  $\gg 300\text{ °C}$  hin. Dieser Umstand wird einer Versinterung der Partikeloberfläche zugeschrieben, welche eine Abschottung des noch unreaktierten Additivs unterhalb dieser versinterten Schicht gegenüber dem Abgas zur Folge hat und so die Effektivität des Additivs um einen erheblichen Faktor reduziert. Basierend auf diesen Erkenntnissen und zudem begrenzt durch die geringe thermische Belastbarkeit konventioneller Filtermaterialien, manifestierte sich in der Folge diese Annahme als Stand der Wissenschaft und wurde weder experimentell noch in industriellen Anlagen unter Nachbildung aller relevanten Teilaspekte überprüft. Unter anderem in den Jahren 1984 [STU84], 2003 [KOG03], 2004 [MDS04] und 2013 [VNN13] wurde das Themengebiet wieder aufgegriffen und unter Nutzung verschiedener Ansätze untersucht.

Im Folgenden sind diese Untersuchungen, die gewonnenen Erkenntnisse und genutzten Methoden zusammengefasst:

### [STU84]

Zur Untersuchung der Eignung von Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) für den Einsatz in der Abgasentschwefelung wurde die thermische Aktivierung des Rohmaterials im Temperaturbereich von  $107\text{ °C}$  bis  $177\text{ °C}$  untersucht. Die Wahl des Temperaturbereichs orientiert sich an den in der Großserie eingesetzten Filterelementen aus PTFE, welche nur bei Temperaturen unter  $200\text{ °C}$  eingesetzt werden können. Das betrachtete Additivmaterial lag im Korngrößenbereich zwischen  $51$  und  $140\text{ }\mu\text{m}$  vor. Das Material wurde als gepresste Schicht statisch von einem erhitzten Gasstrom durchströmt und die Aktivierung auf Basis der  $\text{CO}_2$ -Freisetzung bestimmt. Die Testdauer betrug je nach Temperatur und Additivkorngröße zwischen wenigen Minuten und mehreren Stunden. Für  $177\text{ °C}$  wurde eine vollständige Aktivierung nach 10 bis



12 Minuten festgestellt. Im Rahmen der Untersuchungen konnte ein positiver Trend bei Steigerung der Versuchstemperatur beobachtet werden, wobei mit Verweis auf die Arbeit von Stern <sup>[STE78]</sup> davor gewarnt wird, dass dieser Zusammenhang nur bei Temperaturen unter 300 °C zutrifft und eine Extrapolation der Ergebnisse nicht ohne weiteres zulässig ist.

#### [KOG03]

Die im Jahr 2003 eingereichte Dissertation befasst sich mit der vergleichenden Untersuchung von Natriumhydrogencarbonat und Löschkalk, jeweils im Gemisch mit Rindenasche, beim Einsatz als Abgasentschwefelungsadditiv. Die Untersuchungen wurden unter Nutzung zweier verschiedener Versuchsaufbauten mit synthetischen Gasgemischen in einem großem Temperaturbereich bis 400 °C (Filteranlage) beziehungsweise 500 °C (Festbettreaktor) durchgeführt. Zum einen wurde ein Festbettreaktor statisch durchströmt und zum anderen wurde das Additiv in einen Gasstrom eingebracht und von dort auf einem Filterelement abgeschieden. Das genutzte Entschwefelungsadditiv liegt in einer Korngrößenverteilung vor, welche eher polydispers ist und einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von rund 20 µm hat. Problematisch ist, dass die Strömungsgeschwindigkeit im Leitungssystem der Filteranlage mit 0,05 m/s extrem gering ist und einen realen Abgastrakt somit nicht nachbilden kann. Die Verweilzeit im Gastrakt ist mit bis zu 30 s zudem sehr lang. Durch die Zugabe von Rindenasche bei allen Versuchen ist eine klare Zuweisung der reinen Effekte des Natriumhydrogencarbonats kaum möglich. Die erzielten Ergebnisse decken sich im Falle des Festbettreaktors, in dem reines Natriumhydrogencarbonat genutzt wird, größtenteils mit den Ergebnissen der vorherigen Arbeiten, wobei keine negativen Effekte über 300 °C nachgewiesen werden konnten. Die Ergebnisse der Filteranlage weisen eine stetig steigende SO<sub>2</sub>-Abscheideleistung bis 400 °C auf, sind allerdings wegen der erheblichen Mengen an genutzter Rindenasche, welche über 30 % Kalziumoxid (auch Branntkalk genannt) enthält, kaum für die Bewertung des eingesetzten Entschwefelungsadditivs nutzbar, da Kalziumoxid selbst ein häufig genutztes Entschwefelungsadditiv ist.

#### [MDS04]

Das Ziel der Arbeit im Jahr 2004 war die Entwicklung eines Modells, welches die Entschwefelungsreaktion von Natriumhydrogencarbonat beschreibt. Anders als in [STE78] und [STU84] wurden keine eigenen, praktischen Versuche durchgeführt, sondern Versuchsdaten aus anderen Quellen übernommen. Die Modellentwicklung selbst geht von einem realistischen Szenario aus, bei dem das Additiv als Aerosol in einen Gastrakt eingebracht und auf einem Filter abgeschieden wird. Modelliert werden sollten Temperaturen von 107 bis 204 °C und Additivpartikel von 5 bis 90 µm. Problematisch ist, dass zum einen keine Versuche zur Validierung der Ergebnisse durchgeführt werden konnten und der betrachtete Temperaturbereich zum anderen relativ klein ist. Zudem wurde eine verhältnismäßig geringe Strömungs-

geschwindigkeit im Gastrakt angenommen und explizit ausgeschlossen, dass es zu physischer Interaktion der Additivpartikel untereinander kommt. Das entwickelte Modell zeigt für die verschiedenen betrachteten Korngrößenklassen spezifische, optimale Reaktionstemperaturen, die im Falle des Additivs mit 10 µm bei rund 110 °C und mit 70 µm bei rund 145 °C liegen. Bei Temperaturen über 150 °C verhalten sich alle Korngrößenklassen praktisch identisch und die Entschwefelungsleistung sinkt bis zur höchsten betrachteten Temperatur (204 °C) erheblich. In einer Zusatzbetrachtung wurde ein positiver Effekt steigender SO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf die Entschwefelungsleistung des Additivs nachgewiesen.

### [VNN13]

Das vorliegende Paper fasst die bisherigen Erkenntnisse aus wissenschaftlichen Arbeiten zusammen und gibt Handlungsanweisungen für Anwender aus Sicht des Additivherstellers Solvay, welche aus eigenen Untersuchungen und praktischen Erfahrungen ausgeführter Anlagen resultieren. Eine Temperatur von 140 °C wird als Minimum zur Sicherstellung einer ausreichenden Entschwefelungsleistung empfohlen, wobei der gewöhnliche Temperaturbereich mit 140 bis 250 °C angegeben wird. Für die Erreichung von SO<sub>x</sub>-Abscheidegraden von über 80 % wird eine Korngröße kleiner 20 µm als erforderlich definiert. Die maximal erreichbare Abscheidung von mehr als 99 % kann laut des Papers bereits ab stöchiometrischen Überschüssen von 20 % erreicht werden. Im Vergleich zu anderen Abgasentschwefelungstechnologien, welche zum Teil auf die Nutzung von Wasser angewiesen sind, wird ein großes Potential in Bezug auf die nutzbare Abgasenergie aufgezeigt.

## 1.3 These

Die dieser Promotion zugrundeliegende These lautet, dass die bekannten Erkenntnisse nicht ohne weiteres auf die Verhältnisse im Abgastrakt von Kraftwerken allgemein und im speziellen Großdieselmotorenkraftwerken übertragen werden können. Selbst wenn bei hohen Temperaturen eine Versinterung der Partikeloberflächen stationärer Partikel auftritt, sollte dies keine Basis für den Ausschluss des Additivs im Kraftwerkeinsatz darstellen, da die simulierten Verhältnisse grundlegend von denen im realen Einsatz abweichen. Die turbulenten Bedingungen im Abgastrakt, welcher an der betrachteten Position im Referenzkraftwerk eine Reynoldszahl deutlich über 100.000 aufweist, führen zu extremen Belastungen der Partikel durch Kollisionen untereinander und mit Einbauteilen des Leitungssystems. [BFP18] Diese Kollisionen sollten in der Lage sein versinterte Oberflächen aufzubrechen und die Partikel unter Umständen sogar zu zerkleinern. Beide Phänomene würden zur Reaktivierung vermeintlich verlorener Potentiale auf den neu freigelegten Ober- und Bruchflächen führen. Dieser Effekt ist selbstverständlich nur im turbulenten Bereich der Reaktionsstrecke nachzubilden und entsprechend nicht in rein statischen Versuchen zu beobachten. Weiterhin sind die

Additivpartikel im Abgastrakt im Prozess der Einbringung erheblichen Temperaturgradienten ausgesetzt, welche bisher ebenfalls nicht ausreichend nachgebildet und hinsichtlich ihres Effekts untersucht wurden. Wie sich das Material nach diesem dynamischen Abschnitt während der Verweilzeit auf dem Filtergewebe beziehungsweise im Filterkuchen verhält ist kein essenzieller Bestandteil dieser Promotion und muss im Rahmen weiterer Untersuchungen zu diesem Themenkomplex betrachtet werden.

## 1.4 Ziele

Diese Promotion hat die Untersuchung des Einflusses verschiedener Parameter auf die Eignung von Natriumhydrogencarbonat zur Schwefeldioxidreduktion im Abgastrakt schweröl-betriebener Großdieselmotoren unter dynamischen Bedingungen zum Ziel.

Zu diesem Zweck werden Eingangs die allgemeinen Grundlagen hinsichtlich Großdieselmotorenkraftwerken, Schweröl und den damit verbundenen Emissionen und Auswirkungen dargelegt. Darauf aufbauend werden die verschiedenen Varianten der kraftwerksspezifischen Abgasreinigung erläutert und die dabei eingesetzten Entschwefelungsadditive vorgestellt. Die sehr speziellen Anforderungen des Zielsystems bedingen die Untersuchung verschiedener, bisher noch nicht hinreichend und unter geeigneten Bedingungen untersuchter Parameter und Phänomene. Zu diesem Zweck wird ein geeigneter Prüfstand entwickelt und realisiert. Die Umsetzung erfolgt in zwei Phasen, mit steigender Komplexität und einer damit verbundenen Erhöhung externer Abhängigkeiten. Die erste Phase wird unter Nutzung von Druckluft als Prozessgas grundlegende Erkenntnisse des thermischen Aktivierungsprozesses liefern, welche in einem zweiten Schritt durch Versuche mit realem, schwefeldioxidhaltigem Motorenabgas überprüft und erweitert werden. Der Prüfstandsaufbau soll die Variation verschiedener Parameter, sowohl des Versuchsgases als auch des eingesetzten Additivs, ermöglichen. Besonderer Fokus liegt auf der Variation der Versuchstemperatur und der Additivkorngröße. Weiterhin sollen Strömungsparameter und Gaszusammensetzungen aktiv über die Verdünnungsrate des Abgases sowie passiv über die Änderung des Kraftstoffs variiert werden können. Ein wichtiges Ziel, neben dem Nachweis der eigentlichen Entschwefelung, ist die Vertiefung des Verständnisses des Partikelverhaltens im Abgastrakt unter dynamischen Bedingungen, welche im realen Abgastrakt vorherrschen und im Prüfstand nachgebildet werden sollen. Zu diesem Zweck werden bildgebende Untersuchungen des Rohadditivs und des reagierten Endproduktes durchgeführt, um Veränderungen visueller Partikeleigenschaften festzustellen und zu beschreiben.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Begriffsdefinition

Diese Arbeit enthält diverse fachspezifische Begriffe, welche zum Teil zudem mehrere Bedeutungen haben können. Im Folgenden werden die für diese Arbeit essentiellen Begriffe alphabetisch sortiert aufgeführt und deren spezifische Bedeutung im Kontext dieser Arbeit erläutert.

#### Additiv

[CHE20] definiert das Wort Additiv wie folgt:

*„Additive (lat. additivum „hinzugegeben, beiliegend“), auch Hilfsstoffe oder Zusatzstoffe sind Zusatzstoffe, die Produkten in geringen Mengen zugesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften zu erreichen oder zu verbessern.“*

Das Wort Additiv wird im Kontext dieser Arbeit für Feststoffpartikel unterschiedlicher Größe genutzt, welche in den Abgastrakt eingebracht und dort zur Reduktion bestimmter Komponenten genutzt werden. Mit Ausnahme der Erläuterungen zum Stand der Technik handelt es sich bei dem Feststoff um Natriumhydrogencarbonat im Korngrößenbereich zwischen 20 und 200 µm. Dieser wird mit Hilfe eines Aerosolgenerators mit Druckluft gemischt und anschließend im Versuchstrakt zur Untersuchung der thermischen Aktivierung des Natriumhydrogencarbonats und zur Bestimmung der Entschwefelungsleistung ebendieses Stoffes genutzt.

#### Adsorption

In [GAR21] ist folgende Definition zu finden:

*„Unter Adsorption (lat.: adsorbere = ansaugen) versteht man die Anlagerung von Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen usw.) einer oder mehrerer Teilchensorten aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase an der Oberfläche eines Festkörpers oder auch einer Flüssigkeit.“*

Im Kontext dieser Arbeit ist dabei in der Regel der Prozess der Anlagerung von  $\text{SO}_2$  auf der Porenoberfläche der Partikel des Entschwefelungsadditiv gemeint. Da es nicht nur zu einer Anlagerung, sondern auch zu einer Reaktion kommt, handelt es sich allerdings um den Sonderfall der Chemisorption, welcher folgend beschrieben wird.

### Chemisorption

[CHE18] schreibt:

*„Die Chemisorption ist eine spezielle Form der Adsorption, bei der im Unterschied zur Physisorption das Adsorbat durch stärkere chemische Bindungen an das Adsorbens (Substrat) gebunden wird. Durch die Chemisorption wird das Adsorbat und/oder das Adsorbens chemisch verändert.“*

Der Prozess der Chemisorption läuft unter anderem bei der Reduktion des im Abgas enthaltenen  $\text{SO}_2$  durch das eingesetzte Natriumhydrogencarbonat ab. Dieses wird zuerst thermisch zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzt und reagiert anschließend durch Chemisorption mit dem vorhandenen  $\text{SO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{CO}_2$ .

### Aerosol

[GWT99] beschreibt Aerosol prägnant als:

*„[...] a suspension of liquid or solid particles in a gas.“*

In Übereinstimmung mit der allgemeinen Definition wird Aerosol im Rahmen dieser Arbeit für ein Gemisch aus einem Trägergas und einem Feststoff genutzt. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um ein Gemisch aus Druckluft und Natriumhydrogencarbonatpartikeln, welches im Aerosolgenerator erzeugt und in den Versuchstrakt eingedüst wird.

### Filterkuchen

Als Filterkuchen bezeichnet man die sich auf den Filterelementen filternder Abscheider ablagernde und über die Dauer der Filtration anwachsende Schicht aus Feststoffen. Im Falle einer vorgeschalteten Entschwefelung besteht die sich ablagernde Schicht zu einem Großteil aus Entschwefelungsadditiv und trägt in konventionellen Anwendungen zu einem erheblichen Teil zur Gesamtentschwefelungs- und Partikelabscheideleistung bei.

### Partikel

In [FLX21] findet man die Definition:

*„Unter Partikeln versteht man disperse Materialien, die sich von dem sie umgebenden, kontinuierlichen Medium durch eine Phasengrenzfläche unterscheiden.“*

Das Wort Partikel wird als allgemeine Bezeichnung kleiner Feststoffteilchen genutzt. Diese können im Fall der Nutzung des Wortes für Verunreinigungen im Abgas aus Aschen oder verfestigten Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen. Bei Nutzung im Rahmen der Beschreibung von Sachverhalten im Kontext des Additivs, sind kleine Feststoffteilchen aus Natriumhydrogencarbonat gemeint.

### Stöchiometrisches Verhältnis

Laut [DEA20] handelt es sich dabei um:

*„[...] (das) korrekte Verhältnis von Edukten und Produkten in einer chemischen Reaktion.“*

Das stöchiometrische Verhältnis beschreibt im Rahmen dieser Arbeit das Verhältnis der maximal durch das Entschwefelungsadditiv bindbaren zur tatsächlich gebundenen Masse  $\text{SO}_2$ . Verkürzt wird in dieser Arbeit bei Bedarf „SV“ genutzt. Der Minimalwert des stöchiometrischen Verhältnisses beträgt 1. Dies ist der Fall, wenn das eingesetzte Additiv komplett ausgenutzt wird und kein unreaktiertes Additiv aus dem System ausgetragen wird. Mit steigendem Wert steigt der Anteil an unreaktiertem Additiv und die Entschwefelungsleistung sinkt relativ zur eingesetztem Additivmenge.

### Thermische Aktivierung

Als thermische Aktivierung wird im Rahmen dieser Arbeit der Prozess bezeichnet, bei dem das Entschwefelungsadditiv Natriumhydrogencarbonat durch Wärmezufuhr unter Ausgasung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu Natriumcarbonat umgewandelt wird. Die Bezeichnung begründet sich in der Tatsache, dass dieser Prozess unter Wärmeeinwirkung abläuft und die Entschwefelungsreaktion erst nach erfolgter Umwandlung ablaufen kann.

### Versinterung

Sintern wird in [CHE21] wie folgt beschrieben:

*„Sintern (auch Sinterung) ist ein urformendes Fertigungsverfahren für Formteile. Es gestattet die Herstellung von Halbzeugen und Fertigteilen unter Umgehung der flüssigen Phase, d.h. ohne Schmelzen.“*

Das in dieser Arbeit genutzte „Versintern“ beziehungsweise die „Versinterung“ beschreibt in Anlehnung an die Definition des Wortes „Sintern“ einen Vorgang, bei dem sich pulverförmiges Material (weit) unterhalb des Schmelzpunktes miteinander verbindet und eine zusammenhängende und zu einem gewissen Grad geschlossene Schicht bildet.

## 2.2 Großmotorenkraftwerke

Die weltweite Produktion elektrischer Energie ist von 1980 bis 2019 von rund 8.400 auf 27.000 TWh gestiegen, was einer Steigerung um 220 % entspricht. Alleine in den letzten 10 Jahren (2009 bis 2019) fand ein Zuwachs von rund 20.000 TWh um 35 % auf 27.000 TWh statt, wobei dieser ausschließlich durch die aufstrebenden Nationen Asiens und einige Nationen in Afrika getrieben wurde. [BPS20]

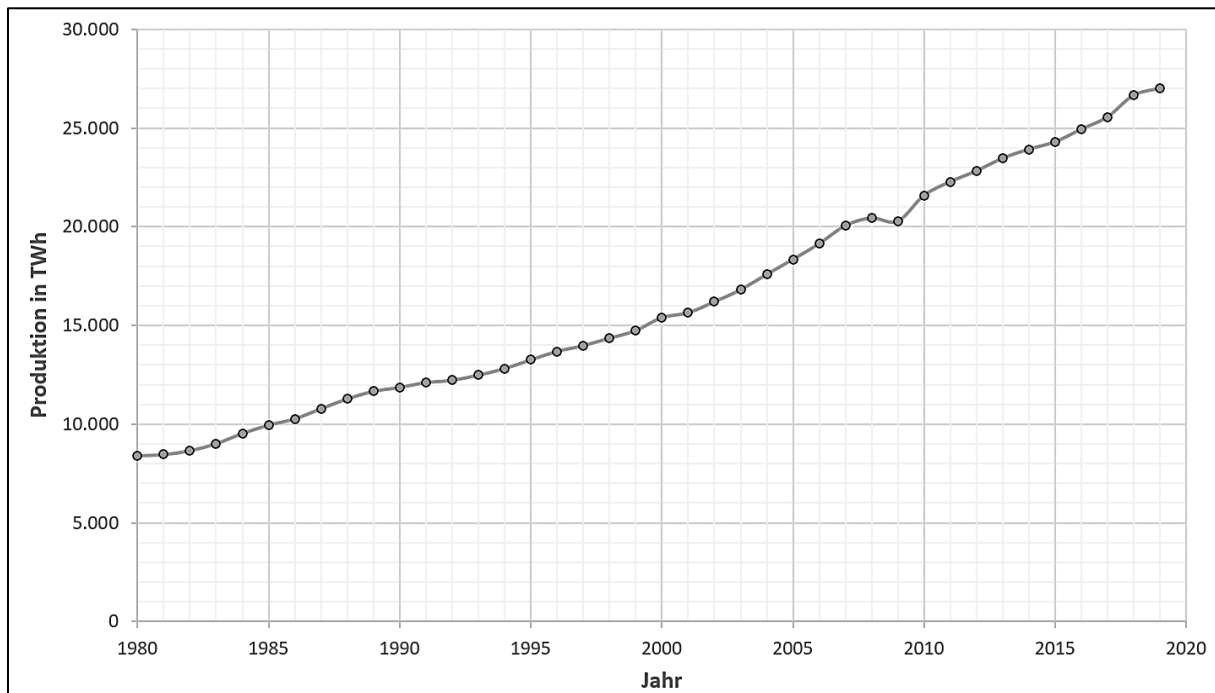


Abb. 2.1: Entwicklung der weltweit produzierten elektrischen Energie von 1980 bis 2019 [BPS20]

Die Verfügbarkeit elektrischer Energie, sowohl bezüglich Kapazität als auch Stabilität, stellt einen wesentlichen Faktor der wirtschaftlichen Entwicklung besonders in aufstrebenden Ökonomien dar. In einem hochdynamischen globalen Wettkampf können dabei ausreichende Bereitstellungskapazitäten und stabile Netze die entscheidenden Faktoren für wirtschaftlichen Ausschlag sein. Die Bereitstellung elektrischer Energie kann, wie allgemein bekannt, auf verschiedenste Arten stattfinden. Im Bereich der thermischen Energieumwandlung aus flüssigen und gasförmigen Energieträgern, stellen auf Großmotoren basierende Anlagen eine besondere Lösung dar. Großmotorenkraftwerke nutzen verhältnismäßig einfach zu installierende und betreibende Technologien, welche sich über Jahrzehnte im Bereich der Schifffahrt bewährt haben und die Nutzung verschiedenster Kraftstoffe, von Gas bis zu Rückstandsbrennstoffen, ermöglichen. In der einfachsten Ausführung besteht ein solches Kraftwerk nur aus einer großindustriell hergestellten Kombination aus Motor und Generator samt der zur Kraftstoffversorgung und Steuerung nötigen Technik und unterscheidet sich somit

in erheblichem Maße von der für andere thermische Kraftwerke nötigen Komplexität, welche sich aus der Notwendigkeit eines oder mehrerer Dampfkreisläufe ableitet. Die Kapazität ist auf Grund einer sehr hohen Verfügbarkeit verschiedenster Leistungsklassen und einer beliebig realisierbaren Zusammenstellung und Addition nahezu unbegrenzt skalierbar. Bei konsequenter Einhaltung einer autarken Ausführung der einzelnen zum Kraftwerk kombinierten Motoren lassen sich beliebig große Anlagen realisieren, die in ihrer Komplexität, anders als andere Kraftwerkstypen, mit der Größe praktisch nicht zunehmen. Gleichzeitig lassen sich einzelne oder mehrere Motoren unabhängig von den restlichen Motoren zu Wartungszwecken oder zur Bedienung verringerter Bedarfe herunterfahren, ohne die Funktion oder den Wirkungsgrad der verbleibenden Stromerzeugung zu beeinträchtigen. Die komplett industrialisierte Produktion der Komponenten garantiert eine hohe Zuverlässigkeit und ermöglicht die Umsetzung an nahezu jedem Ort der Welt, unabhängig von der lokalen Verfügbarkeit industrieller Dienstleistungen und der Qualität ebendieser. Die am Aufstellungsort durchzuführenden Arbeiten beschränken sich auf Erdarbeiten, Fundamente, Infrastruktur und einfache Gebäude, die größtenteils ebenfalls standardisiert und vorgefertigt ausgeführt werden können.

Die beschriebenen Eigenschaften machen Großmotorenkraftwerke sowohl für Entwicklungs- als auch Industrieländer attraktiv. Während für die Nutzung in Entwicklungsländern besonders die große Flexibilität bezüglich der eingesetzten Kraftstoffe, die solide und verhältnismäßig einfache Technik und der damit verbundene niedrige Preis sprechen, profitieren Anwender in Industrieländern von der guten Skalierbarkeit, dem geringen Platzbedarf und der hervorragenden Eignung zum Ausgleich von Spitzenlasten. Durch die hohe Flexibilität und kurzfristige Einsatzbereitschaft bieten sich Großmotorenkraftwerke zur Sicherstellung der Netzstabilität in Ländern mit hohen Anteilen fluktuierender Einspeisung an. Speziell Kombinationen mit Windkraftanlagen sind dabei nicht nur grundsätzlich sinnvoll, sondern bereits in einigen Projekten im Einsatz. Der Anteil von Großmotorenkraftwerken an der weltweiten Bereitstellung elektrischer Energie ist sehr gering, steigt allerdings seit einigen Jahren relativ stark an, da diese gegenüber anderen Kraftwerkstypen bezüglich Errichtungszeit, Komplexität und seit einigen Jahren sogar Wirkungsgrad, Vorteile bieten können und zudem als dezentrale Lösung attraktiv sind.

## 2.3 Schweröl

Der Begriff Schweröl wird in verschiedenen Quellen wie folgt definiert:

- [DUD21]:  
*„[...] bei der Destillation von Erdöl und Steinkohlenteer anfallendes Öl, das als Treibstoff, Schmier- und Heizöl verwendet wird.“*



- **[MAB21]:**  
*„Mit dem Sammelbegriff "Schweröl" – Heavy Fuel Oil (HFO) – werden Kraftstoffe bzw. Brennstoffe bezeichnet, die durch eine besonders hohe Zähflüssigkeit (Viskosität) und eine hohe Dichte gekennzeichnet sind. Im Meeresschutzübereinkommen MARPOL von 1973 ist Schweröl entweder durch eine Dichte von mehr als  $900 \text{ kg/m}^3$  bei  $15^\circ\text{C}$  oder eine kinematische Viskosität von mehr als  $180 \text{ mm}^2/\text{s}$  bei  $50^\circ\text{C}$  definiert. Die Schweröle weisen zu großen Prozentanteilen schwere Moleküle, wie etwa langkettige Kohlenwasserstoffe und Aromaten mit lang verzweigten Seitenketten auf. Ihre Farbe ist Schwarz.“*
- **[CLE21]:**  
*„Schweröl (engl. heavy fuel oil (HFO)) als Kraftstoff für Schiffsdieselmotoren ist ein Rückstandsöl aus der Destillation und/oder dem Cracken von Erdöl.“*
- **[ELI21]:**  
*„Schweröl ist ein besonders zähflüssiges (hoch viskoses) und fast schwarzes Öl, welches in Erdölraffinerien aus Erdöl gewonnen wird. Es enthält vorwiegend relativ schwere Moleküle: langkettige Alkane und Alkene, Cycloalkane und diverse aromatische Kohlenwasserstoffe.“*

Vereinfacht lässt sich zusammenfassen, dass es sich bei Schweröl um ein Gemisch aus den Rückständen des Raffinationsprozesses von Erdöl handelt. Die genaue Zusammensetzung unterliegt je nach Rohmaterial und diversen Einflussfaktoren Schwankungen und kann nicht allgemeingültig beschrieben werden.

### Herstellungsprozess

Der Rohstoff Erdöl besteht aus einer Vielzahl verschiedener Komponenten, welche sich weltweit teilweise erheblich in Menge und Zusammensetzung unterscheiden. Die Produktion verschiedener Destillate aus diesem Ausgangsprodukt findet nach entsprechend Vorbereitungsschritten durch mehrere Destillationsprozesse statt. Nach Gewinnung aller Zielprodukte (im Wesentlichen Diesel, Kerosin, Benzin und Brenngase) bleibt bei diesem Prozess eine Restmenge eines Gemisches verschiedener hochsiedender und ungewünschter Komponenten zurück. Dieser Anteil liegt aktuell je nach angewendetem Verfahren, Ausgangsprodukt und nachgeschalteten Schritten bei rund 20 % für einfache Anlagen und deutlich unter 5 % im Falle moderner Anlagen. In frühen Anlagen 1960-er Jahre fiel bis zu 40 % Rückstandsöl an. Dieses wird – nach Mischung mit Destillaten zur Gewährleistung von Standardisierungsvorgaben – allgemein als „Schweröl“, oder im Englischen „Heavy Fuel Oil“ – „HFO“, bezeichnet, in dafür geeigneten Anlagen thermisch verwertet und in Energie in Form von Wärme oder Elektrizität umgewandelt. Erhebliche Preissteigerungen im Destillatmarkt haben

zum Bestreben geführt die Ausbeute an Destillaten durch technische Maßnahmen wie die Vakuumdestillation oder nachgeschaltete Crackingprozesse zu erhöhen, was den Anteil an Rückstandsöl und ultimativ die weltweite Produktion von Schweröl reduziert hat. Dieser Trend wird sich in den nächsten Jahren voraussichtlich fortführen und sogar verstärken. Eine Gegenüberstellung der weltweiten, relativen Destillat- und Schwerölproduktion ist in der folgenden Abbildung 2.2 dargestellt. [BRE89]

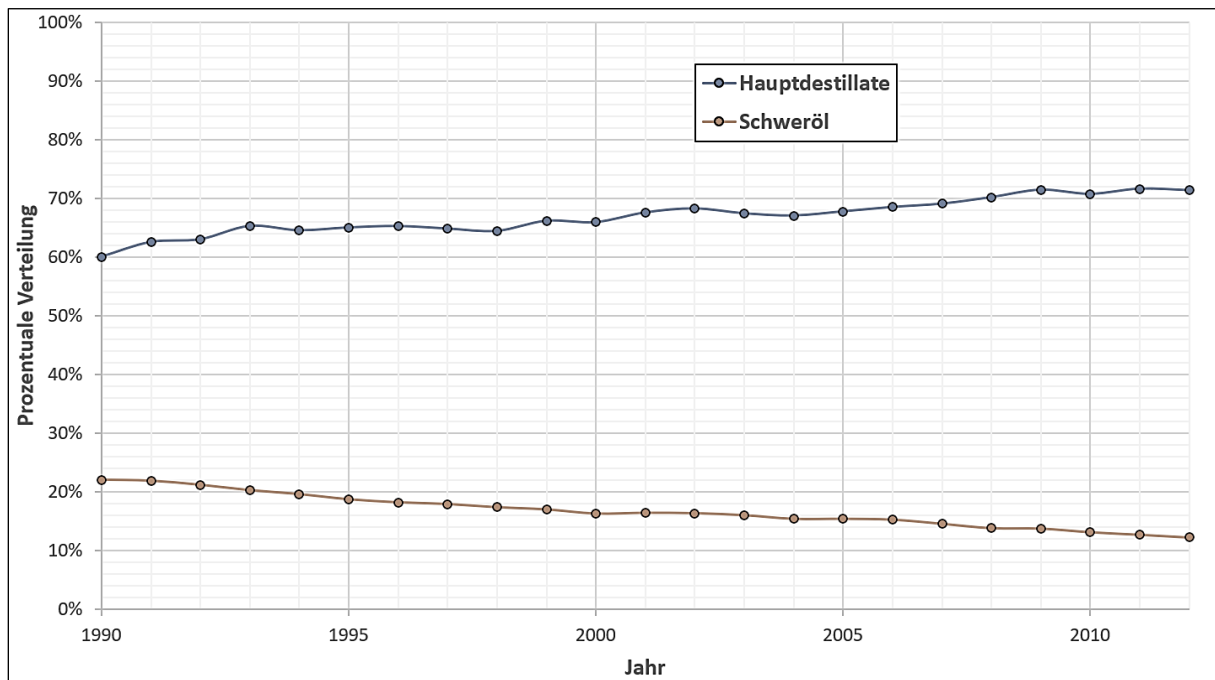


Abb. 2.2: Entwicklung der Destillat- und Schwerölproduktion von 1990 bis 2012 [AE012]

Die Schwerölproduktion sinkt absolut und relativ auf Grund der bereits beschriebenen umsatzgetriebenen Verbesserung des Raffinationsprozesses zur Bedienung der steigenden Nachfrage an Destillaten. Die relative Schwerölproduktion sinkt dabei so stark, dass sogar bei absolut steigender Erdölförderquote ein Rückgang des Schweröloutputs zu verzeichnen ist. Während im Jahr 1990 bei einer weltweiten Erdölförderquote von 60.000 Barrel pro Tag noch 13.500 Barrel Schweröl pro Tag anfielen, waren es 2012 nur noch 9.500 Barrel bei 76.000 Barrel Erdölförderquote. Das entspricht einem volumetrischen Rückgang von 22 % auf 12 %. [AE012]

### Schweröltypen

Grundsätzlich werden die verschiedenen Kategorien von Schweröl auf Basis der Viskosität unterschieden. Zusätzlich wird oft der Schwefelgehalt angegeben, da dieser für viele Anwendungen einen wichtigen Faktor darstellt. Das folgende Beispiel verdeutlicht die genutzte Nomenklatur nach ISO-8217 am Beispiel RMG 380 (beziehungsweise RMH 380, da sich nur der MCR-Wert unterscheidet) und dem internationalen Äquivalent IFO 380.

<b>R</b>	<b>M</b>	<b>G/H</b>	<b>380</b>
Residual	Marine	Güteklasse	Kinematische Viskosität bei 50°C

Entspricht:

<b>I</b>	<b>F</b>	<b>O</b>	<b>380</b>
Intermediate	Fuel	Oil	Kinematische Viskosität bei 50°C

Die geläufigen Typen von Schweröl und eine Auswahl wichtiger Parameter sowie deren Maximalwerte können der folgenden Tabelle 2.1 entnommen werden.

*Tabelle 2.1: Wichtige Parameter verschiedener Schwerölsorten und deren zulässige Maximalwerte*

Parameter	Einheit	RMA 25	RME/IFO 180	RMG/IFO 380	RMK 700
Dichte bei 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	960	991	991	1.010
Viskosität bei 50 °C	mm <sup>2</sup> /s	25	180	380	700
Wasser	Vol. %	0,5	0,5	0,5	0,5
Schwefel	Gew. %	3,5	4,5	4,5	4,5
MCR	Gew. %	10	15	18	22
TSP	Gew. %	0,1	0,1	0,1	0,1

### Besonderheiten beim Einsatz von Schweröl im Verbrennungsmotor

Der Einsatz von Schweröl im Verbrennungsmotor erfordert besondere Maßnahmen, deren Gestalt und Ausprägung sich in Abhängigkeit der Kraftstoffklasse unterscheiden. Grundsätzlich sind in den meisten Fällen Maßnahmen zur Erhöhung der Fließfähigkeit und Entfernung von Verunreinigungen notwendig. Schweröl der Klasse IFO 380 besitzt selbst bei 50 °C noch eine kinematische Viskosität von bis zu 380 mm<sup>2</sup>/s und ähnelt bei Raumtemperatur bezüglich der Konsistenz Bitumen. Pumpvorgänge, wie sie bereits bei der Anlieferung des Kraftstoffs stattfinden, sind in diesem Zustand nicht möglich, was eine Erwärmung des Kraftstoffs auf ~ 80 - 100 °C erfordert. Hierbei ist auf eine Vermeidung von kalten Zonen im gesamten Leitungssystem zu achten, da es sonst zu Verfestigungen und ultimativ Verstopfungen kommen kann. Gleiches gilt für im System verbleibende Rückstände, was eine Spülung des Leitungssystems oder dauerhafte Beheizung erforderlich macht. Das angelieferte Schweröl beinhaltet in der Regel diverse ungewünschte Stoffe. Im Wesentlichen sind dies Wasser, welches mit einem Volumenanteil von bis zu 0,5 % vorliegen darf und partikuläre Verunreinigungen, deren Konzentration lokal schwanken kann. Die Entfernung des Wassers

dient neben der Erhöhung des massenbezogenen Heizwertes und somit der Reduzierung der nötigen Einspritzmenge zudem der Vermeidung möglicher ungewollter Effekte bei Überschreitung des Siedepunktes von Wasser in den weiteren Prozessschritten. Die Entfernung der partikulären Bestandteile verringert die Gefahr potenzieller Agglomerationen und reduziert den abrasiven Effekt auf Leitungen, Pumpen und insbesondere Einspritzungskomponenten. Sowohl die Entfernung des vorhandenen Wassers als auch der partikulären Bestandteile und Asphaltene, wird in der Regel durch eine Kombination aus Absetzverfahren und ein- oder mehrfachem Durchlauf von Tellerseparatoren im erhitzten Zustand erreicht. Der dabei entstehende Schlamm („Sludge“) kann je nach Zusammensetzung eventuell noch in geeigneten Anlagen thermisch verwertet werden oder wird nach einer Trocknung entsorgt. Das aufbereitete Schweröl wird zur Nutzung im Motor in beheizten Zwischentanks gelagert, welche meist eine Kapazität haben die im Bereich des Verbrauchs eines Tages liegt. Das aus diesen Tanks entnommen, gereinigte Schweröl muss vor der Nutzung im Motor weiter erhitzt werden, da die gewünschten Einspritzdrücke  $> 1000$  bar nur mit einer sehr geringen Viskosität realisiert werden können. Die Druckerhöhung stellt den vorletzten Schritt dar und wird von einer finalen Temperierung auf bis zu  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefolgt. Das so konditionierte Schweröl kann nun durch dafür geeignete Einspritzdüsen in den Brennraum eingebracht und dort thermisch umgesetzt werden. Aufgrund der anspruchsvollen Kraftstoffkonditionierung und der Empfindlichkeit gegenüber zu geringen Temperaturen ist Schweröl in den seltensten Fällen kaltstartfähig, was die Installation eines kompletten Dieselschleifums erforderlich macht. Die Umschaltung auf Schweröl erfolgt erst nach Etablierung eines stabilen Betriebs und der Sicherstellung gewisser Mindesttemperaturen. [HAD07]

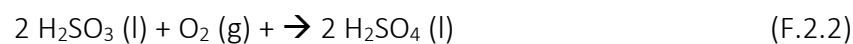
### Schadstoffe

Der Betrieb von Großmotoren mit Schweröl resultiert in Abgasemissionen, welche sich in einigen Aspekten von denen mit Destillat betriebener Motoren unterscheiden. Ursächlich dafür ist das Vorhandensein von Komponenten, die in Destillaten entweder bereits bei Gewinnung nicht vorliegen oder nachträglich entfernt werden. Bei der thermischen Umsetzung werden diese Komponenten als Reaktionsprodukte in die Gasphase überführt und liegen entsprechend im Abgas vor. Schweröl beinhaltet gegenüber Dieselschleifstoff nach DIN EN 590 diverse Verunreinigungen, wobei neben Schwefel besonders Chlor und Schwermetalle als kritisch zu erachten sind. Im Verbrennungsprozess werden diese Schadstoffe entweder umgesetzt, wie dies bei den aus Schwefel hervorgehenden Schwefeloxiden ( $\text{SO}_x$ ) und beim aus Chlor entstehenden Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ) der Fall ist oder lagern sich wie im Falle der Schwermetalle an Ruß- oder Aschepartikeln an.

## 2.4 Auswirkungen von SO<sub>x</sub>-Emissionen

### Chemische Prozesse nach der Emittierung

Nach dem Austritt aus dem Kamin kommt es zu einer raschen Abkühlung des Abgases, was zu einer Kondensation des im Abgas enthaltenen Wassers führt. Das nun flüssige Wasser bildet mit dem vorhandenen SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> schwefelige Säure (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) und Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), wobei auch die schwefelige Säure im weiteren Verlauf teilweise zu Schwefelsäure oxidiert. Die Konzentrationen hängen direkt vom eingesetzten Kraftstoff ab, da die Oxidationsvorgänge von Schwefel schnell ablaufen und man entsprechend, bei störungsfreiem Motorbetrieb, von einer vollständigen Konversion des Schwefels in SO<sub>x</sub> ausgehen kann. Die wesentlichen chemischen Prozesse sind in der Folge aufgeführt.



### Auswirkungen auf die Natur

Die Auswirkungen der emittierten Schwefelverbindungen und der daraus resultierenden Produkte, sind vielfältig und wurden unter anderem von [SFP81], [ANO05], [KLU76], [UGE81], [UÖF98], [TAU10], [UWS12] beschrieben. Bei Pflanzen führen bereits Konzentrationen von 0,1 - 0,4 mg/m<sup>3</sup> zu Wasserstress (erhöhte Verdunstung) und Blatt- und Nadelnekrosen. Neben diesen Auswirkungen direkter Exposition, stellt der in Folge hoher SO<sub>x</sub> Emissionen auftretende saure Regen eine erhebliche Gefahr für die Flora dar. Am Beispiel Deutschlands sind hierbei neben Auswirkungen auf Gewässer insbesondere Fälle von Waldsterben in Folge von saurem Regen zu nennen. Dazu kam es vor allem in den achtziger Jahren in den großen Waldgebieten der deutschen Mittelgebirge, speziell im Harz. Die folgende Abbildung zeigt die katastrophalen Auswirkungen eines solchen Ereignisses auf die lokale Flora anhand eines Symbolbildes.

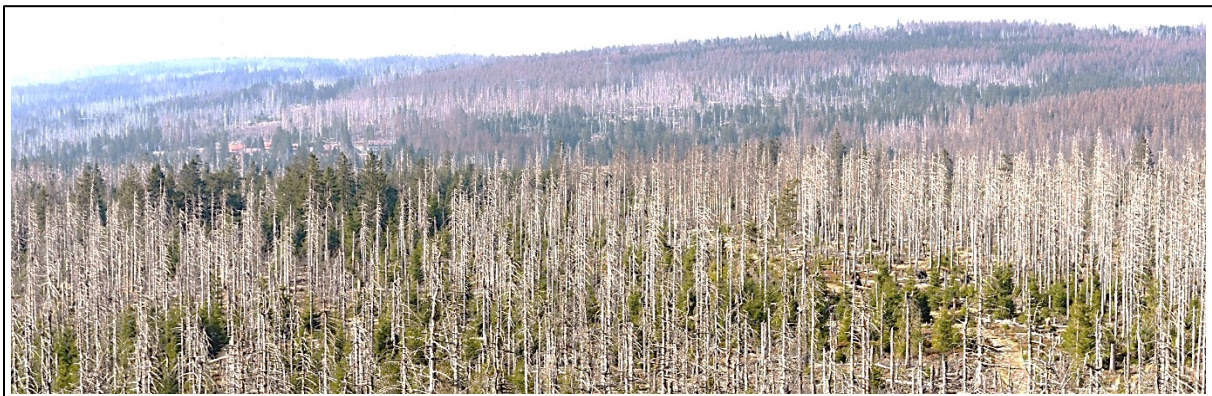


Abb. 2.3: Symbolbild Waldsterben (Ursache im Bild nicht SO<sub>x</sub>) [WET21]

Vergleichbare Ereignisse sind weltweit weiterhin in Gebieten zu beobachten, die keine entsprechenden Gesetzgebungen erlassen haben oder nicht durchsetzen. Die Nutzung hochschwefeliger Kraftstoffe bietet finanzielle Vorteile, welche in diesen Fällen höher gewichtet werden als die langfristige Gesundheit der lokalen Flora und Fauna. [TAU10] [UWS12] [UGE81]

### **Auswirkungen auf den Menschen**

Bei direkter Exposition eines Menschen mit  $\text{SO}_x$  können, je nach Expositionsdauer und Konzentration, erhebliche Reizungen der Atemwege auftreten, da sich in den Atemwegen aus dem dort vorhandenen Wasser und dem inhalierten  $\text{SO}_x$  schwefelige Säure beziehungsweise Schwefelsäure bildet. Ähnlich verhält es sich mit Augen und anderen feuchten Oberflächen. Die beschriebenen Prozesse können in kurzer Zeit zu schwersten Verletzungen, Erblindung und dem Tod führen. Für Schwefeldioxid wird in [TAU10] eine Reizschwelle von 5 - 6,5 mg/m<sup>3</sup> angegeben.

Im Kontext der Emittierung des  $\text{SO}_x$  durch Kraftwerksanlagen ist eine direkte Exposition im Normalfall auszuschließen. Stattdessen ist bei erheblichen Mengen an freigesetztem  $\text{SO}_x$  und gleichzeitigem Auftreten bestimmter Wetterbedingungen mit anderen Gefahren zu rechnen. Im Falle einer Kombination aus entsprechenden Wetterbedingungen und großen Mengen  $\text{SO}_x$  kann es zu extrem gefährlichen Smog-Szenarien kommen, bei denen sich eine dichte, nebelähnliche Schicht in Bodennähe bildet und Menschen und Tiere großen Mengen an mit  $\text{SO}_x$  belasteten, feinen Partikeln aussetzt. Ohne entsprechende Atemschutzmaßnahmen können diese Partikel tief in die Atemwege eindringen und durch die angelagerten Schwefeloxid-Verbindungen zu schwersten Folgen, bis hin zum Tode führen. Speziell im Laufe des 19. und 20. Jahrhunderts kam es zu mehreren dokumentierten Großereignissen mit vielen Toten, unter anderem in London im Jahr 1952 mit mehr als 10.000 Opfern. Speziell betroffen sind dabei sehr junge und alte Menschen sowie durch Erkrankung vorgeschädigte Personen. Neben den direkten gesundheitlichen Beeinträchtigungen kann es durch sauren Regen auch zu physischen Schäden an Bauwerken kommen. [RAM08] [SHS15] [MGL86]

### **Natürlicher Abbau**

Nach der Freisetzung der Schwefeloxide finden im weiteren Verlauf der Verweildauer in der Atmosphäre Umwandlungsprozesse statt. Diese resultieren in der Bildung von Sulfatverbindungen. Die Produkte dieser Umwandlung sind in großen Mengen giftig, können aber in geringen Mengen eine düngende Wirkung und somit sogar positive Auswirkungen haben. Bei übermäßiger Anreicherung besteht die Gefahr der Überdüngung von Böden und der Zerstörung des biologischen Gleichgewichts von Gewässersystemen. [SFP81] [ANO05]

## 2.5 Emissionsgesetzgebung

### Historische Entwicklung

Die Festlegung von Regelwerken, die den Ausstoß bestimmter Abgaskomponenten regeln, stellt einen wichtigen Schritt zur Verhinderung langfristiger Schäden an Flora und Fauna dar. Ohne entsprechende Vorgaben bezüglich zulässiger Kraftstoffe, Emissionsgrenzwerten und nötiger Abgasnachbehandlungsmaßnahmen, würden Reder und Kraftwerksbetreiber im Wesentlichen nach ökonomischen Aspekten entscheiden und durch die Nutzung günstiger Rückstandsbrennstoffe ohne Abgasnachbehandlungsmaßnahmen erhebliche Emissionen verursachen. Dieser Umstand ist in vielen Ländern der Welt, welche keine oder unzureichende Regelwerke haben, bis heute zu beobachten. In diesen Ländern wird Nachhaltigkeit aus wirtschaftlichen Zwängen oder für kurzfristige Gewinnmaximierung depriorisiert, was erhebliche und teilweise nicht reparable Folgen für die Umwelt hat. Nach einigen frühen, vereinzelt Regelungen zur Reduktion lokaler Verschmutzungen durch einzelne Handwerksbetriebe und Fabriken, wurden im Laufe des 20. Jahrhunderts die negativen Folgen bestimmter Schadstoffemissionen und der daraus resultierende Handlungsbedarf zuerst lokal und später global erkannt und durch zielgerichtete, unterschiedlich strenge Regelwerke eingedämmt. Im Kontext des Themengebiets SO<sub>x</sub>-Emissionen sind beispielhaft die Übereinkommen von Helsinki (1992) und Oslo (1994) zu nennen. [IMM99]

### Aktuelle Situation

Das weltweit steigende Umweltbewusstsein, welches aus einem Anstieg des diesbezüglichen Wissensstandes und den immer stärker sichtbaren Folgen des zu sorglosen Verhaltens vergangener Jahrzehnte resultiert, hat immer strengere Gesetzgebungen zur Folge. Dies gilt sowohl für nationale Gesetzgebungen als auch internationale Regelwerke, die direkt oder indirekt für Neu- und Bestandsanlagen relevant sind. Zu den direkt geltenden Regelwerken können dabei Gesetzestexte, welche den rechtlichen Rahmen am jeweiligen Aufstellungsort regeln, gezählt werden. Indirekt haben allerdings auch internationale Regelwerke Einfluss, wenn beispielsweise Fördermittel oder Kredite in Anspruch genommen werden wollen oder müssen. Diesbezüglich ist die Weltbank als wesentlicher Geldgeber hervorzuheben, welche derartige Mittel an Vorgaben auf Basis eigener Standards knüpft. Tabelle 2.2 können die wesentlichen Iterationen der Weltbankvorgaben für Kraftwerksneubauten entnommen werden. Es wird ersichtlich, dass sich die einzuhaltenden Grenzwerte der Weltbank im Laufe der Jahre erheblich reduziert haben. Dieser Trend wird sich fortsetzen, was in absehbarer Zeit zu einer mehr oder weniger umsetzbaren Emissionsfreiheit als Grundlage der Mittelvergabe führen wird. Nationale Regelwerke, wie das Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG) der BRD oder der Clean Air Act (CAA) der USA weisen ähnliche Trends auf und unterschreiten die Weltbankgrenzwerte teilweise sogar noch erheblich. [WOB98] [WOB07] [IMM99]

Tabelle 2.2: Schwefeloxid-Grenzwerte der Weltbank [WOB98] [WOB07]

Gesamtleistung	WB 1998 in mg/Nm <sup>3</sup>	WB 2007/2008 in mg/Nm <sup>3</sup>	
		Nicht vorbelastet	Vorbelastet
3 – 50 MW	2.000	877,5	
50 – 300 MW	2.000	1.170	292,5
> 300 MW	2.000	585	117

### Zukunftsszenarien

Die Entwicklungen der letzten Jahrzehnte zeigen einen klaren Trend hin zu immer strikteren Grenzwerten auf. Das ultimative Ziel stellt dabei ein weitgehend emissionsfreier Energiesektor dar. Neben Treibhausgasen, welche langfristige, globale Effekte, aber lokal kaum negative Auswirkungen haben, liegt ein besonderer Fokus auf den Emissionen, die lokale Ökosysteme und Populationen gefährden. In letztere Gruppen fallen die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Schwefeloxidemissionen, welche mit entsprechend hoher Priorität auf Werte nahe Null reglementiert werden müssen. Entwickelte Technologien müssen also zwingend in der Lage sein den Ausstoß bei Bedarf komplett zu unterbinden. Im Falle der Entschwefelung kann dies allgemein durch Erhöhung der Dosiermenge des Entschwefelungsadditivs realisiert werden. Nach dieser Systematik sind Entschwefelungstechnologien allgemein als zukunfts-sicher anzusehen, da diese auch bei Absenkung der Grenzwerte auf die neue Situation adaptiert werden können, ohne dass dies großer baulicher oder anderer grundlegender Änderungen bedarf.



# Kapitel 3

## Stand der Technik

Im Kontext der Einführung und kontinuierlichen Verschärfung von Grenzwerten, für diverse im Abgas schwerölbetriebener Großmotoren vorkommende Gaskomponenten, wurden im Laufe der letzten Jahrzehnte im maritimen und stationären Bereich immer ausgereifere Abgasnachbehandlungsmaßnahmen entwickelt. Durch die Applikation verschiedener Technologien können Stickoxide, Schwefeloxide, Partikel und andere Schadkomponenten abgeschieden oder in weniger schädliche Komponenten umgewandelt werden. Im Folgenden wird zuerst kurz auf alle wesentlichen, aber im Rahmen dieser Arbeit nicht relevanten Anlagen zur Abgasnachbehandlung von Großmotoren eingegangen, um ein ausreichendes Verständnis des gesamten Abgasnachbehandlungstrakts einer stationären Kraftwerksanwendung zu schaffen. Anschließend werden Anlagen zur kombinierten Reduktion von partikulären Bestandteilen und Schwefeloxiden ausführlich erläutert.

### 3.1 Abgaszusammensetzung

Das Abgas schwerölbetriebener Großdieselmotoren enthält in Abhängigkeit des verwendeten Kraftstoffes verschiedenste Komponenten, welche am Beispiel eines mit Schweröl mit 1,2 Massenprozent Schwefel betriebenen Versuchsmotors in der folgenden Tabelle exemplarisch aufgeführt sind. Die Werte schwanken durch Betriebsparameter wie das Luft-Kraftstoffverhältnis oder die Last, aber auch durch äußere Einflüsse wie beispielsweise die Luftfeuchtigkeit und Umgebungstemperatur zum Teil erheblich.

*Tabelle 3.1: Übersicht Abgaskomponenten HFO-Abgas [Eigene Messungen] [HAV17]*

Komponente	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
Wert in Vol.-%	0 - 0,05	3 - 9	3 - 9	0 - 0,5	0 - 14	0,02 - 0,06

## 3.2 Schadstoffreduktion im Kraftwerkssegment

Die aktuell für die Abgasnachbehandlung im Kraftwerkssektor relevantesten Schadkomponenten sind  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  und PM, wobei auf  $\text{NO}_x$  nur kurz eingegangen wird.

### 3.2.1 Stickoxidreduktion

Stickoxide sind sowohl in stationären als auch maritimen Anwendungen immer strengeren Regularien unterworfen. Grundsätzlich kann die Reduktion nur inner- und nachmotorisch erfolgen, weil die durch den Kraftstoff verursachten direkten und indirekten  $\text{NO}_x$ -Emissionen nicht beeinflussbar sind. Beispielhaft ist der bei Schweröl auftretende längere Zündverzug zu nennen, der indirekt zu höheren  $\text{NO}_x$ -Emissionen führt.

#### 3.2.1.1 Innermotorische Maßnahmen

Die Verhinderung oder -minderung der Bildung einer Schadkomponente ist prinzipiell der beste Weg der Emissionsreduktion. Stickoxide werden im Verbrennungsprozess aus den Komponenten Stickstoff und Sauerstoff gebildet, welche die Hauptkomponenten der genutzten Verbrennungsluft darstellen und somit in großer Menge vorliegen. Eine Reduktion oder sogar Verhinderung der Emissionen ist bei Nutzung von Luft als Sauerstofflieferant entsprechend nicht durch eine Eliminierung der ursächlichen Bestandteile möglich. Untersuchungen zum innermotorischen Entstehungsprozess von Stickoxiden haben gezeigt, dass die gebildete Menge von der Verbrennungstemperatur, speziell deren Maximalwert, abhängt. Die Senkung dieser Temperatur ist folglich ein effektives Mittel zur Emissionsreduktion. Die Bildung des thermischen  $\text{NO}_x$  kann mit Hilfe des Zeldovich-Mechanismus beschrieben werden, welcher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterführend betrachtet wird. Im Folgenden sind einige Maßnahmen zur innermotorischen  $\text{NO}_x$ -Reduktion näher beschrieben. [HAV17] [HAD07]

#### Zündung

Die Zündung des Kraftstoff-Luft-Gemischs, insbesondere der Zündzeitpunkt, welche bei den betrachteten Großdieselmotoren von der Einspritzung und dem Zündverzug abhängt, hat einen Einfluss auf die Verbrennungscharakteristik und somit auch die auftretenden Temperaturen. Durch Applikation spezieller Einspritzstrategien und -technologien wie beispielsweise einer Voreinspritzung mit Hilfe eines Common-Rail-Systems, kann die Zündungsintensität des Kraftstoff-Luft-Gemischs abgemildert und somit Temperaturspitzen reduziert werden. Dies resultiert in einer Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emissionen gegenüber einer Einfacheinspritzung, kann sich aber negativ auf die Verbrauchswerte auswirken. Sowohl im Marinebereich als auch im Bereich der stationären Stromerzeugung, liegt der Fokus auf einem möglichst geringen Kraftstoffverbrauch und einer entsprechend wirtschaftlichen Betriebsweise. Dieser Umstand erschwert den Einsatz dieser Maßnahme zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion in diesen Anwendungsbereichen.

### **Abgasrückführung**

Die Abgasrückführung ist ein Grenzfall der innermotorischen Maßnahmen, da es sich je nach Definition nicht um ein rein innermotorisches Verfahren handelt. Das Abgas wird dem Abgastrakt entnommen, der Frischluft zugeführt und gelangt so erneut in den Brennraum. Durch die hohe spezifische Wärmekapazität der im Abgas enthaltenden Gase, kann so die Spitzentemperatur im Brennraum deutlich reduziert werden. Diese Reduktion resultiert in einer Reduktion der Stickoxidemissionen, welche je nach Abgasrückführrate und appliziertem Motor, Werte von deutlich über 50 % erreichen kann. Nachteilig ist der Eintrag partikulärer und je nach Kraftstoff säurebildender Komponenten in den Ansaugtrakt und den Brennraum. Prinzipiell ist die Nutzung von Abgasrückführung im Bereich schwerölbetriebener Großmotoren möglich, wenn dies aufgrund der anspruchsvollen Kraftstoffe auch mit erheblichen Herausforderungen verbunden ist.

### **Wassereinspritzung**

Ein weiteres Mittel zur Reduktion der innermotorischen  $\text{NO}_x$ -Bildung stellt die Einspritzung von Wasser als Gemisch oder in reiner Form dar. Die grundlegende Funktionsweise ähnelt jener, die bei der Abgasrückführung genutzt wird. Der Wasserdampf erhöht die Wärmekapazität im Brennraum und reduziert so die Spitzentemperatur. Zusätzlich wird der Brennraumatmosphäre bei der Verdampfung Energie in Höhe der Verdampfungsenthalpie des Wassers entzogen. Dieser Vorgang reduziert die vorherrschende Temperatur vor Verbrennungsbeginn und somit auch die Verbrennungsendtemperatur, was in Zusammenspiel mit dem bereits beschriebenen Effekt zu signifikant reduzierten  $\text{NO}_x$ -Emissionen führen kann.

#### **3.2.1.2 Nachmotorische Maßnahmen**

Die nachmotorische Reduktion von  $\text{NO}_x$  erfolgt im Wesentlichen durch das Verfahren der selektiven, katalytischen Reduktion. Andere Methoden sind im Großmaßstab praktisch nicht vertreten und werden entsprechend auch nicht näher betrachtet.

#### **SCR-Katalysator**

Die bereits genannte selektive, katalytische Reduktion – im Englischen selective catalytic reduction, kurz SCR – stellt eine zuverlässige und erprobte Lösung zur praktisch vollständigen Reduktion der im Abgas vorhandenen Stickoxide dar. Der Prozess lässt sich in zwei Schritte einteilen. Im ersten Schritt wird eine wässrige Harnstofflösung in den Abgastrakt eingedüst und dort in einem Hydrolysekatalysator zu Ammoniak umgewandelt. Die eigentliche Reduktion von  $\text{NO}_x$  zu unschädlichem Stickstoff und Wasser findet unter Beteiligung des Ammoniaks im Katalysator statt. Die folgende Abbildung veranschaulicht die Einzelkomponenten und die Funktionsweise des Gesamtsystems.

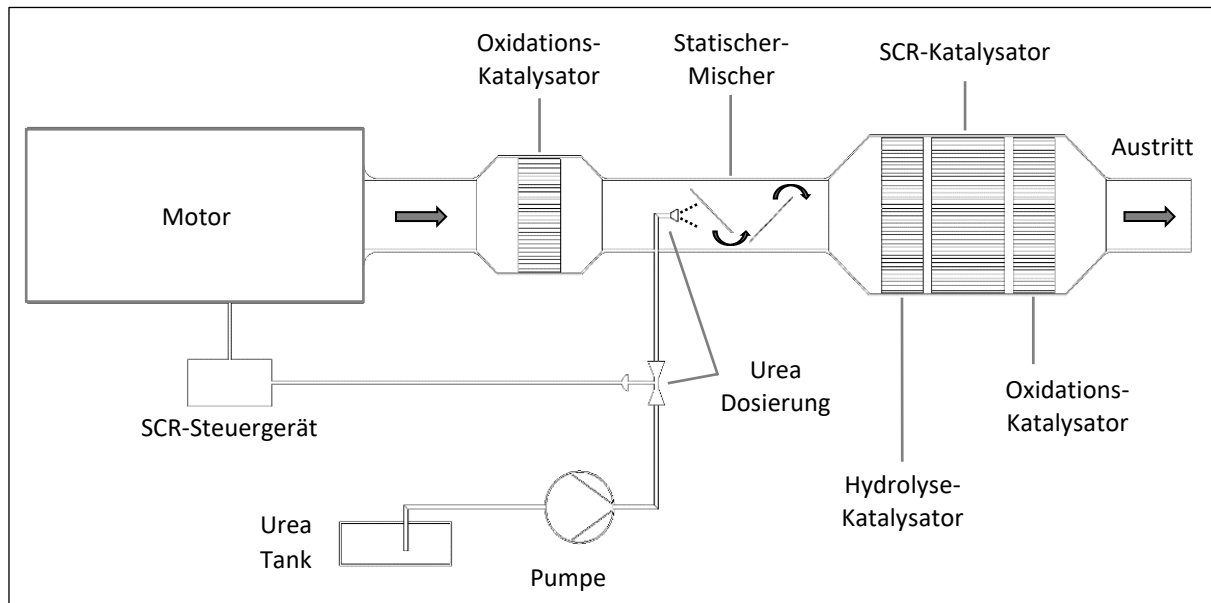


Abb. 3.1: SCR-System Funktionsprinzip. Das Abgas passiert nach Austritt aus dem Motor zuerst einen Oxidationskatalysator, welcher das  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnis in Richtung  $\text{NO}_2$  verschiebt. Anschließend wird die wässrige Harnstofflösung eingedüst und mittels eines statischen Mixers mit dem Abgas vermischt. Im darauffolgenden Hydrolysekatalysator wird die Harnstofflösung zu Ammoniak umgewandelt, welcher anschließend im SCR-Katalysator mit den Stickoxiden zu Stickstoff und Wasser reagiert. Zur Reduktion des Ammoniakschlupps ist ein weiterer Oxidationskatalysator nachgeschaltet.

Da die im SCR-Katalysator stattfindende Reaktion besser mit  $\text{NO}_2$  als mit  $\text{NO}$  abläuft wird das Abgas im ersten (optionalen) Prozessschritt durch einen Oxidationskatalysator geleitet, welcher das  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  oxidiert. Anschließend erfolgt die Zudosierung einer wässrigen Harnstofflösung, deren Massenstrom durch ein dediziertes Steuergerät der Schadstoffkonzentration angepasst wird. Zur gleichmäßigen Verteilung der Harnstofflösung im Abgastrakt ist der Dosierung ein statischer Mischer nachgeschaltet. Bevor das Abgas in den SCR-Katalysator strömt passiert dieses einen Hydrolyse-Katalysator, in dem die Harnstofflösung zu Ammoniak umgewandelt wird. Das Ammoniak reagiert anschließend im SCR-Katalysator mit dem im Abgas enthaltenen  $\text{NO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ . Den letzten Schritt bildet ein weiterer Oxidationskatalysator, welcher zur Reduktion des Ammoniakschlupps dient. [SMA06] [VRD07] [UWS12] [SCR14] [SCR96]

### 3.2.2 Kombinierte Schwefeloxid- und Partikelreduktion

Die Themenkomplexe der Reduktion von Schwefeloxiden und Partikeln werden in der Regel kombiniert, da alle Verfahren der nachmotorischen Schwefelreduktion auch die Partikellast reduzieren. In Anlehnung an die Ausführungen bezüglich der Vermeidung der Entstehung von Stickoxiden, ist auch für Schwefeloxide anzumerken, dass die Verhinderung der Bildung einer nachträglichen Reduktion von Schwefeloxiden vorzuziehen ist. Dies kann im Fall von Schwefeloxiden allerdings nicht über innermotorische Maßnahmen oder Betriebsstrategien

erfolgen, sondern ausschließlich über die Entfernung der Schwefelverbindungen aus dem Kraftstoff. Im Motor wird praktisch die gesamte im Kraftstoff enthaltene Schwefelmenge in Schwefeloxide umgesetzt. Die Entfernung der im Kraftstoff enthaltenen Schwefelverbindungen im Zuge von Raffinationsprozessen stellt entsprechend ein zuverlässiges Mittel zur teilweisen oder vollständigen Vermeidung der Bildung und damit Emission von Schwefeloxidverbindungen dar. Schwefelarme oder sogar -freie Kraftstoffe sind allerdings auch aufgrund dieses Vorteils erheblich kostenintensiver als jene mit Schwefelgehalten von bis zu über 4 Massenprozent.

Der angeführte Kostenvorteil der (hoch-)schwefeligen Kraftstoffe gegenüber den schwefelfreien und -armen Varianten resultierte in Kombination mit den weltweit inhomogenen, aber teilweise sehr strengen Grenzwerten, in der Entwicklung verschiedener nachmotorischer Lösungen zur Emissionsreduktion. Im Folgenden sind die wesentlichen Varianten aufgeführt und die jeweiligen Vor- und Nachteile dargelegt. Daran anschließend erfolgt eine Zusammenfassung und Bewertung der Lösungen hinsichtlich ihrer Eignung zum Einsatz im Abgasstrang stationärer, schwerölbetriebener Großdieselmotoren.

Die aktuell verfügbaren Verfahren zur kombinierten Schwefeloxid- und Partikelreduktion teilen sich in die drei Hauptgruppen:

- Nasse Verfahren
- Halbtrockene Verfahren
- Trockene Verfahren

auf. Innerhalb dieser Gruppen gibt es weitere Unterscheidungsmerkmale wie Temperatur, Additiveinsatz und Reststoffentsorgung. [SMA06] [HGP02] [ISF01]

### 3.2.2.1 Nasse Verfahren

#### Wasser-Wäscher

Wasser-Wäscher-Verfahren nutzen große Mengen Wasser, welches in den Abgasstrom eingedüst wird. Die Entfernung der Schadstoffe erfolgt durch Abkühlung, Kondensation und Verdünnung. Das mit Schadstoffen beladene Wasser wird dem Abgastrakt anschließend zu großen Teilen wieder entnommen und direkt entsorgt (Open Loop) oder zuerst einer Aufbereitung unterzogen (Closed Loop).

Wasser-Wäscher, speziell als Open Loop, eignen sich bei praktisch unbegrenzter Verfügbarkeit von Wasser und einer ständigen Veränderung des Standortes als kompakte, günstige und effektive Verfahren zur Reduktion von Schwefeloxiden und bedingt auch Partikeln. Das Anwendungsgebiet von Open Loop Verfahren ist entsprechend ausschließlich der maritime Sektor. Stationäre Anwendungen als Open Loop sind auszuschließen, da ein dauerhafter, ortsfester Schadstoffeintrag und eine entsprechende Schadstoffanreicherung nicht umsetzbar

beziehungsweise zulässig sind. Closed Loop Anlagen verlieren durch die Aufbereitungsinfrastruktur viele Vorteile des Open Loop Verfahrens. Neben der Reinigung muss zusätzlich eine Neutralisation erfolgen, was weitere Nachteile hinsichtlich Kosten und Platzbedarf nach sich zieht. Weiterhin ist der Wasserverbrauch zwar wesentlich geringer als bei Open Loop Verfahren, allerdings durch den Wasser-Slip im Abgastrakt dennoch als hoch zu bewerten.

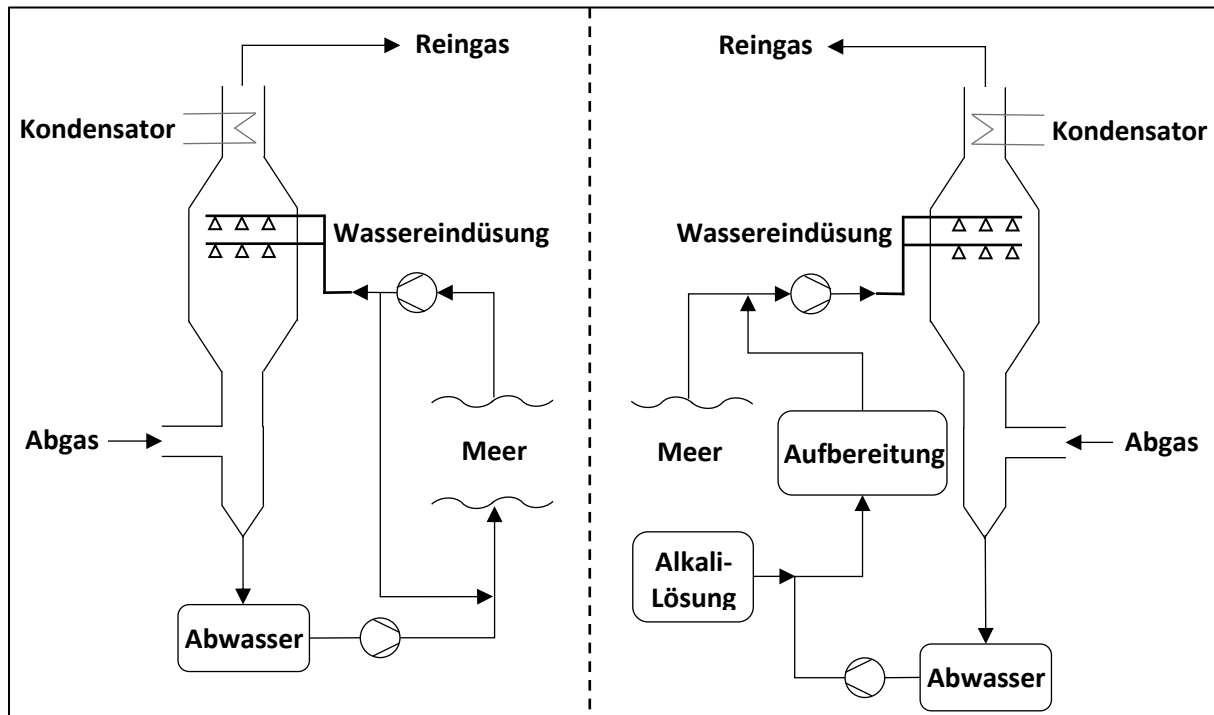


Abb. 3.2: Open Loop (links) und Closed Loop (rechts) Wasser-Abgas-Wäscher Systeme. Das Abgas strömt bei beiden Varianten vom Motor in einen meist vertikalen Reaktor, in welchem Wasser entgegen der Strömungsrichtung eingedüst wird. Das Abgas verlässt den Reaktor nach Passage eines Kondensators, welcher den Wassergehalt senkt, mit verringertem Schwefeloxid- und Partikelgehalt. Das im Reaktor anfallende Abwasser wird im Open Loop Prozess kaum behandelt und verdünnt in das vorhandene Wasserreservoir (hier das Meer) entlassen. Im Falle der Closed Loop Variante wird das Abwasser mit Hilfe einer Alkali-Lösung und durch weitere Prozessschritte aufbereitet und erneut genutzt. Verluste werden durch Zufuhr von außen aufgefüllt. Es findet keine Abfuhr von Abwasser in die Umwelt statt.

Wasser-Wäscher sind im Bereich der Partikelabscheidung mit Abscheideraten zwischen 50 und 80 % als alleinige Partikelabscheider eher ungeeignet. Genaue Angaben zur Abscheideleistung sind durch die großen eingebrachten Wassermengen und die damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Partikelmessung zudem als schwierig zu bezeichnen. Die Verdampfung großer Mengen Wassers führt zu einer erheblichen Reduktion der Abgasenthalpie und einer damit verbundenen Reduktion der aus dem Abgas gewinnbaren Energie. Eine Energieauskopplung nach einem Wasser-Wäscher ist aus diesem Grund nicht zu empfehlen.

### Wasser-Additiv-Wäscher

Im Unterschied zu reinen Wasser-Wäschern, wird bei Additiv-Wäschern nicht nur Wasser, sondern eine Mischung aus Wasser und einem Entschwefelungsadditiv (meist auf Kalziumbasis) in den Gasstrom eingedüst.

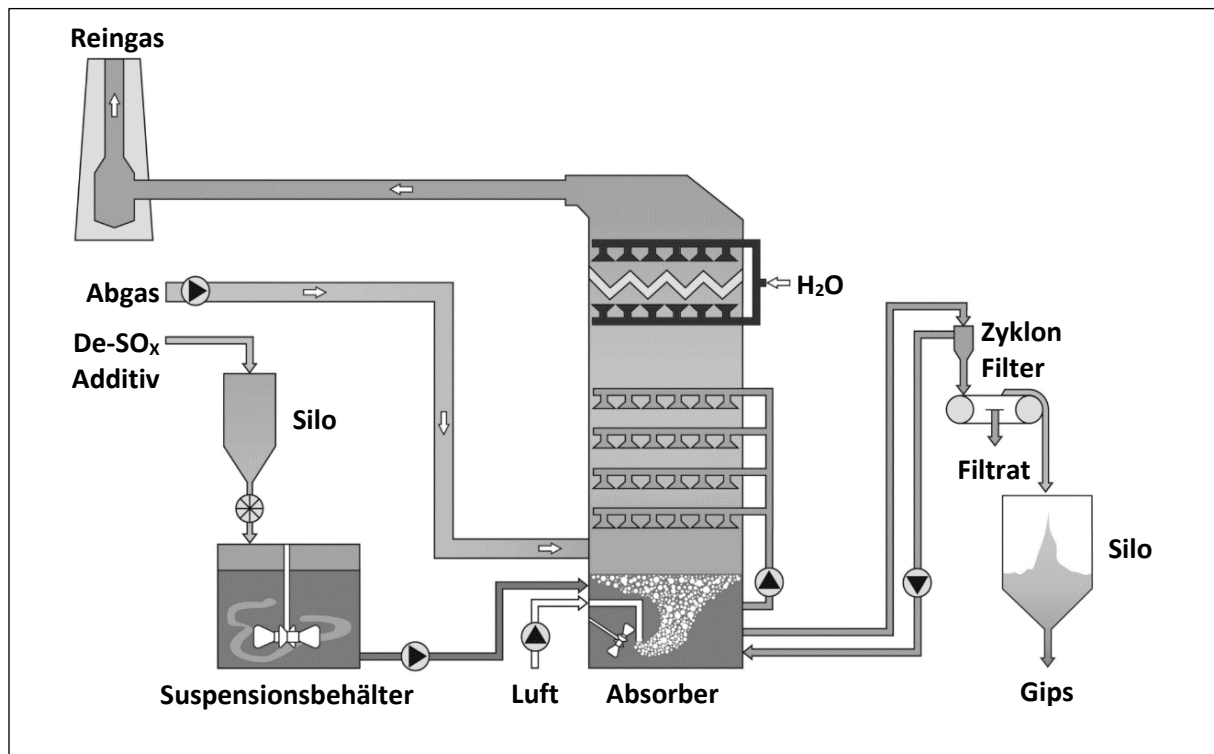


Abb. 3.3: Wasser-Additivwäscher nach EnBW. Das Abgas strömt vom Motor in das System und tritt in den Absorber ein. In diesem befindet sich eine Suspension aus Wasser und einem De-SOX-Additiv, welche dauerhaft zwischen dem Sammelbecken am Boden und Düsendruppen zirkuliert. Ein weiterer Teilstrom des Additivs wird kontinuierlich durch eine Filtrationsanlage geleitet, deren Endprodukte Filtrat und Gips darstellen. Das Abgas kommt bei Durchströmung des Absorbers mit fein verteilten Suspensionstropfen in Kontakt und reagiert mit dem De-SOX-Additiv. Das entschwefelte Abgas verlässt den Absorber in Richtung eventueller weiterer Prozessschritte und schließlich des Kamins. [ENBW1] angepasst

Der Entschwefelungseffekt wird durch das hinzugefügte Additiv noch einmal erheblich gesteigert. Der Prozess muss um einen nachgeschalteten Abscheider ergänzt werden, welcher das teilweise im Abgasstrom mitgetragene Additivmaterial wieder entfernt. Die Abscheideleistung ist sowohl bei Schwefelverbindungen als auch Partikeln als nahezu vollständig zu bewerten. Durch den filternden Abscheider ist die Komplexität allerdings höher als bei reinen Wasser-Wäschern. Die Prozessendtemperatur ist durch die Filterelemente begrenzt und liegt in der Regel unter 200 °C. Die Verdampfung großer Mengen Wasser führt zu einer erheblichen Reduktion der Abgasenthalpie und einer damit verbundenen Reduktion der aus dem Abgas gewinnbaren Energie. Eine Energieauskopplung nach einem Additiv-Wäscher ist aus diesem Grund nicht zu empfehlen.

### 3.2.2.2 Halbtrockene Verfahren - konditionierte trockene Entschwefelung

Im Unterschied zu nassen Verfahren werden bei halbtrockenen Verfahren wesentlich geringere Mengen an Flüssigkeit genutzt. Die Flüssigkeit wird dabei zudem nicht selbst zur Abgasreinigung, sondern vielmehr zur Optimierung der eigentlichen Entschwefelung benötigt, welche durch Chemisorption an Entschwefelungsadditiven (meist auf Kalziumbasis) erfolgt. Das mit Partikeln und eingebrachtem Additiv beladene Abgas durchströmt einen Filter, welcher beide Komponenten entfernt. In dem während der Abscheidung anwachsenden Filterkuchen findet ein Großteil der Chemisorption und somit der Entschwefelung statt.

Der Prozess ist durch die verwendeten Filterelemente in seiner Maximaltemperatur beschränkt. Bei Standardfiltern aus Teflon liegt die Filtrationstemperatur unter 200 °C. Die Abkühlung während des Reinigungsprozesses liegt durch die wesentliche geringere Wassermenge deutlich unter jener der nassen Verfahren. Bedingt durch die Temperaturbegrenzung auf unter 200 °C, ist die halbtrockene Entschwefelung aber ohnehin am Ende der Abgasstrecke angeordnet, was eine nachfolgende Auskopplung der Restenthalpie unattraktiv macht.

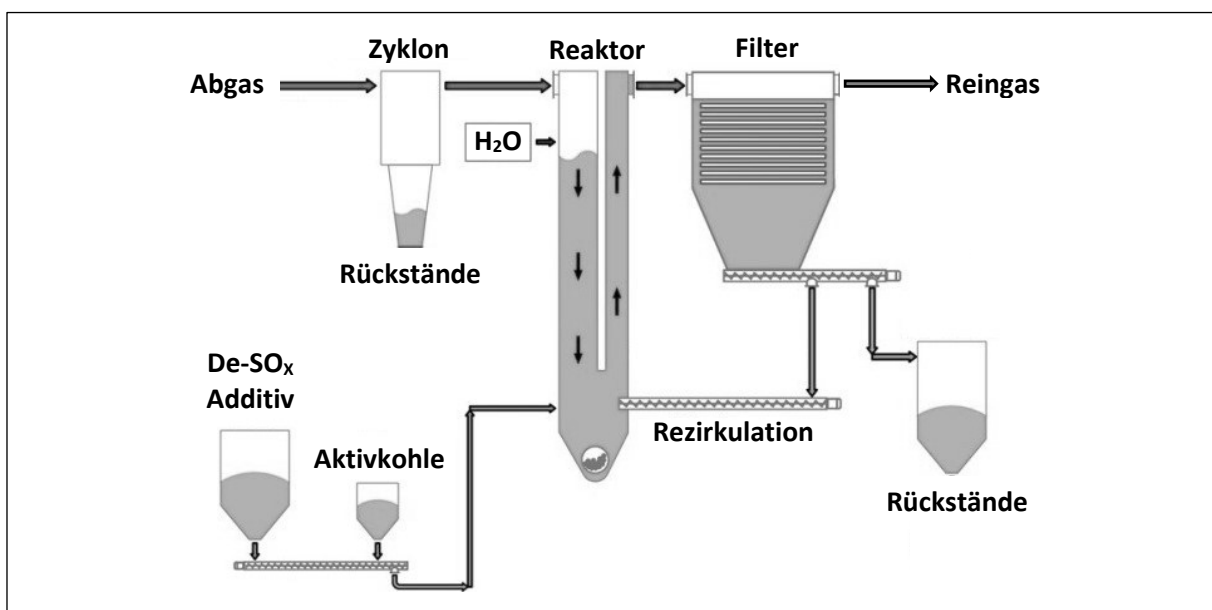


Abb. 3.4: Halbtrockene Entschwefelungsanlage nach EnBW. Das Abgas strömt zuerst in einen Zyklonabscheider, der die Partikellast reduziert. Anschließend tritt es in den Reaktor ein, in dem das Abgas, eingedüstes Wasser und Additiv durch bauliche Maßnahmen oder andere dedizierte Systeme optimal vermischt werden. Das eingedüstete Wasser dient der Optimierung der Reaktion und stellt das namensgebende Merkmal dar. Das mit Additiv beladene Abgas verlässt den Reaktor in Richtung eines filternden Abscheiders. Das dort abgeschiedene Material wird in Teilen rezirkuliert. Der Rest des abgeschiedenen Filtrats stellt den Prozessrückstand dar und wird entsorgt. Das den Filter verlassene Reingas ist größtenteils frei von Partikeln und Schwefeloxiden. [ENBW1] angepasst

Alternativ ist die Nutzung anderer Abscheider (z.B.: E-Abscheider) möglich, was durch die Komplexität dieser Anlagen aber nur für Großanlagen (> 100 MW) relevant ist. Die Temperatur



ist in diesem Fall nicht mehr durch die Filterelemente eingeschränkt, unterliegt aber anderen begrenzenden Faktoren. Die Abscheideleistung ist sowohl bei den Schwefelverbindungen als auch bei Partikeln als nahezu vollständig zu bewerten.

### 3.2.2.3 Trockene Verfahren

Trockene Verfahren verzichten komplett auf die Zugabe von flüssigen Komponenten. Die Entschwefelung erfolgt durch Chemisorption an Entschwefelungsadditiven, wobei neben kalziumbasierten auch natriumbasierte Additive zum Einsatz kommen.

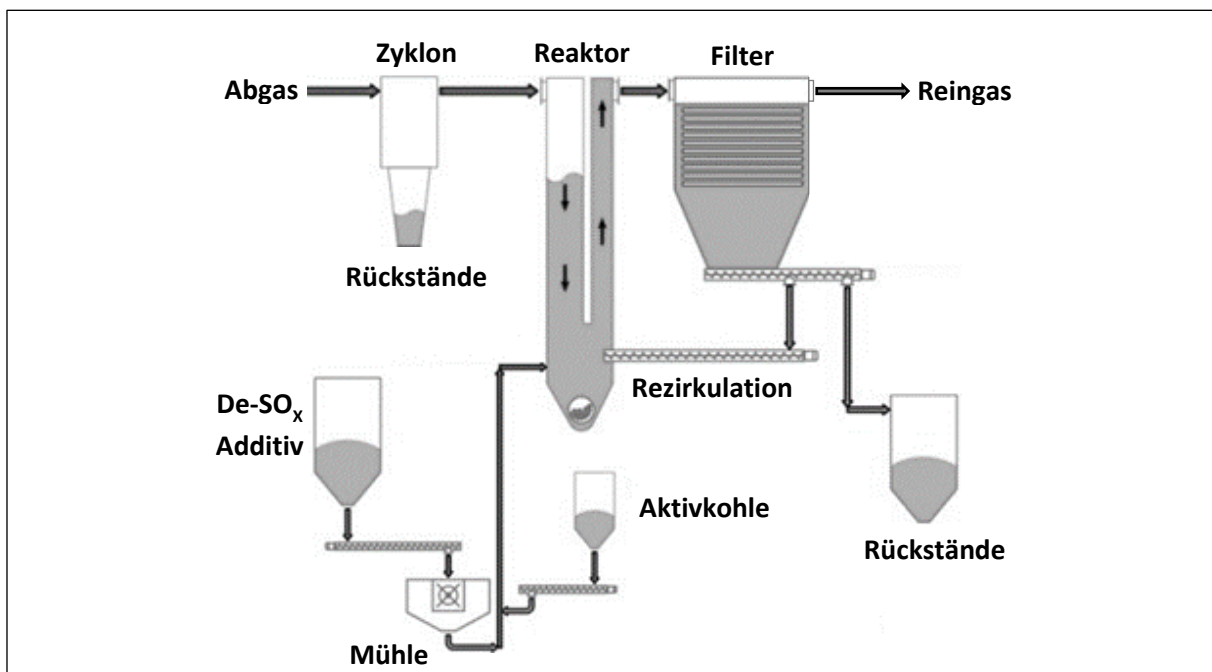


Abb. 3.5: Trockene Entschwefelungsanlage nach EnBW. Das Abgas strömt zuerst in einen Zyklonabscheider, der die Partikellast reduziert. Anschließend tritt es in den Reaktor ein, in dem das Abgas mit dem eingebrachten Additiv durch bauliche Maßnahmen oder andere dedizierte Systeme optimal vermischt wird. Das Entschwefelungsadditiv wird bei der trockenen Entschwefelung in der Regel direkt vor der Einbringung frisch gemahlen, was vom verwendeten De-SO<sub>x</sub>-Additiv abhängt. Das mit Additiv beladene Abgas verlässt den Reaktor in Richtung eines filternden Abscheiders. Das dort abgeschiedene Material wird in Teilen rezirkuliert. Der Rest des abgeschiedenen Filtrats stellt den Prozessrückstand dar und wird entsorgt. Das den Filter verlassene Reingas ist größtenteils frei von Partikeln und Schwefeloxiden. [ENBW1] angepasst

Das mit Partikeln und eingebrachtem Additiv beladene Abgas durchströmt einen Filter, welcher beide Komponenten entfernt. Je nach Prozesstemperatur findet die chemisorptive Entschwefelung fast ausschließlich im Filterkuchen ( $T \leq 200\text{ °C}$ ) oder bereits zu einem gewissen Teil im turbulenten Abgasstrang ( $T \gg 200\text{ °C}$ ) statt. Der Prozess ist durch die verwendeten Filterelemente in seiner Maximaltemperatur beschränkt. Bei Standardfiltern aus Teflon liegt die Filtrationstemperatur unter  $200\text{ °C}$ . Durch den Wegfall der Flüssigkeitseindüsung weist die

trockene Entschwefelung den geringsten Enthalpieverlust auf und ist dementsprechend am variabelsten im Abgastrakt positionierbar, wenn entsprechende Additive und Filterelementmaterialien genutzt werden. Die realisierbare Abscheideleistung ist sowohl bei den Schwefelverbindungen als auch bei Partikeln als nahezu vollständig zu bewerten.

#### 3.2.2.4 Experimentelle Verfahren

Die bisher beschriebenen Verfahren sind zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit bereits im Markt etabliert und in unterschiedlich hohen Anteilen zur Abgasnachbehandlung verschiedener Kraftwerkstypen im Einsatz. Darüber hinaus gibt es einige kombinierte De-SO<sub>x</sub>- und -PM-Technologien, welche sich aktuell in der Entwicklung befinden oder nur eine sehr geringe Verbreitung aufweisen. Der wichtigste Vertreter ist im Folgenden beschrieben.

##### Schütttschichtfilter

Schütttschichtfilter sind Systeme, in denen das Abgas durch eine Schüttung von Granulat geleitet wird, welches für die Reduktion der gewünschten Komponente verantwortlich ist. Im hier betrachteten Fall der Entschwefelung handelt es sich bei dem eingesetzten Granulat in der Regel um Kalziumverbindungen. Der Prozess läuft trocken ab. Je nach gewünschter beziehungsweise nötiger Partikelreduktionsrate kann die Korngröße des Granulats angepasst werden. Feineres Granulat führt zu einer kompakteren Schüttung, was wiederum in einer guten Partikelabscheidung resultiert. Nachteilig ist dabei allerdings, dass kompaktere Schüttungen einen höheren Druckverlust bei der Durchströmung verursachen und zudem dazu führen können, dass Granulat mitgerissen werden und somit die Implementierung eines nachgeschalteten Abscheiders erforderlich ist. Der in der folgenden Abbildung 3.6 beispielhaft dargestellte Schütttschichtfilter wird von unten nach oben durchströmt, wobei das Abgas von unten durch ein Lochblech in die Schüttung eintritt. Das Granulat wird im oberen Bereich zu- und im unteren abgeführt. Die Einzelpartikel der Schüttung sind zur Veranschaulichung extrem vergrößert dargestellt. Im Optimalfall liegt beim abgeführten Granulat eine vollständige Ausnutzung vor. Die Durchlaufzeit des Granulats im Schütttschichtfilter hängt von der Größe des Systems und der im Abgas enthaltenen Schwefeldioxid-Konzentration ab. Das reagierte und mit Partikeln und sonstigen Verunreinigungen beladene Granulat wird gelagert und deponiert oder aufbereitet. Schütttschichtfilter bauen systembedingt in der Regel sehr hoch, was die Nutzung in einigen Applikationen verhindert. Die Ver- und Entsorgung des Materials ist nicht in allen Regionen der Welt sichergestellt und erfordert zudem geeignete Lagerflächen am Aufstellungsort. Diese Nachteile führen in Kombination mit den bisher nicht zuverlässig nachgewiesenen Abscheideleistungen für Schwefeldioxide und Partikel zu einer sehr begrenzten Verbreitung.

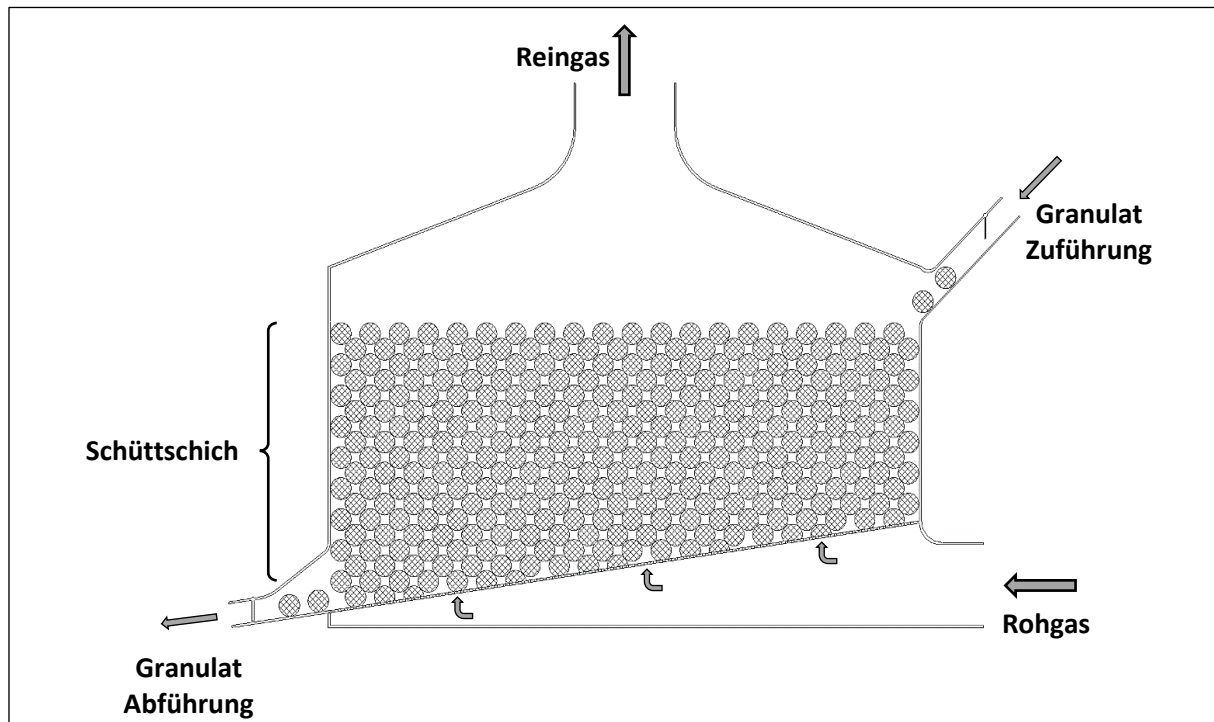


Abb. 3.6: Prinzip eines Schütttschichtfilters. Das Rohgas tritt im unteren Bereich in das Filtergehäuse und verteilt sich über die gesamte Breite, bevor es durch ein Gitter in den Bereich der Schüttung tritt. Bei der Durchströmung dieser Schicht findet eine Entschwefelung unter Nutzung des Entschwefelungsadditivgranulats, welches die Schüttung bildet, statt. Das Granulat wird im oberen Bereich zu- und im unteren abgeführt. Der Granulatstrom kann in Abhängigkeit der Schwefeloxidkonzentration gesteuert werden. Das Reingas verlässt das System nach oben.

### 3.3 Abgastrakt schwerölbetriebener Großdieselmotorenkraftwerke

Die bis zu diesem Punkt beschriebenen Technologien beziehen sich auf die allgemein verfügbaren Schadstoffreduktionsysteme. Schwerölbetriebene Großdieselmotoren stellen allerdings besondere Anforderungen an alle im Abgastrakt verbauten Teilsysteme, was in besonderen Abhängigkeiten resultiert, aber auch Potentiale für erschließbare Synergien bietet. Die betrachteten Großdieselmotorenkraftwerke nutzen überwiegend 4-Takt Mittelschnellläufer mit Leistungen von 10 bis 22 MW pro Motor. Kraftwerke mit höheren Gesamtleistungen können durch Kombination mehrerer Motoren realisiert werden. Eine Gesamtleistung von 220 MW ergibt sich beispielsweise durch die Kombination von 10 Motoren mit jeweils 22 MW. Der Ansatz ist dabei, dass alle Motoren möglichst autark operieren, um zum einen den Effekt von Komponentenausfällen auf das Gesamtkraftwerk zu minimieren und zum anderen die Gesamtleistung durch Abschaltung einzelner Motoren flexibel an den Bedarf anpassen zu können. Die Zentralisierung bestimmter Aufgaben, beispielsweise der Kraftstoffbereitstellung, aber auch der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Abgasnachbehandlung, reduziert die Flexibilität und erhöht die Anfälligkeit des Gesamtkraftwerks erheblich. Im Falle des Ausfalls

eines dieser Systeme, würden alle damit verbundenen Motoren ebenfalls heruntergefahren werden müssen und somit für die Stromerzeugung ausfallen. [KRA16] [ERB92]

### 3.3.1 Komponenten des Abgassystems

Die genaue Zusammenstellung der Komponenten eines Kraftwerks folgt keinen allgemeinen Regeln und basiert auf den spezifischen Anforderungen des Aufstellers und den relevanten Regelwerken. Zur Veranschaulichung der Interaktion zwischen den einzelnen Systemen und der vollständigen Darstellung aller erschließbaren Potentiale wird im Folgenden eine Maximalkonfiguration eines mit Schweröl betriebenen Kraftwerks vorgestellt, welches zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit umsetzbar ist.

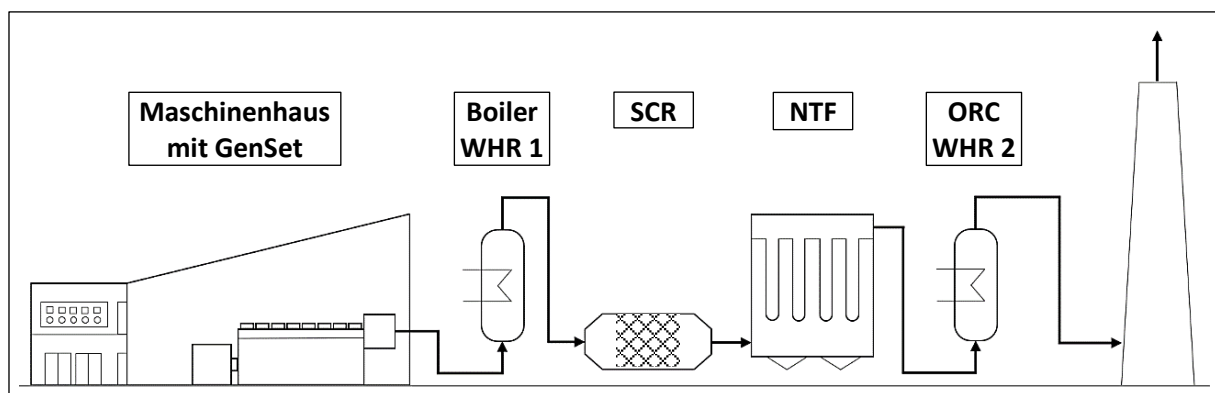


Abb. 3.7: Abgassystem nach Stand der Technik. Das Abgas verlässt den im Maschinenhaus befindlichen Motor und tritt zunächst in einen Boiler ein, welcher Prozessdampf liefert und optional zur Waste Heat Recovery (WHR) genutzt werden kann. Anschließend findet eine Reduktion von Stickstoffoxiden im SCR-Katalysator statt, bevor das weitgehend abgekühlte Abgas in einem Niedrigtemperatur-Filtersystem (NTF) unter Zugabe von geeignetem Additiv entschwefelt wird. Das so gereinigte Abgas kann optional einer weiteren Wärmeauskopplung unter Nutzung eines Organic Rankine Cycles (ORC) unterzogen werden, um den Gesamtwirkungsgrad zusätzlich zu erhöhen.

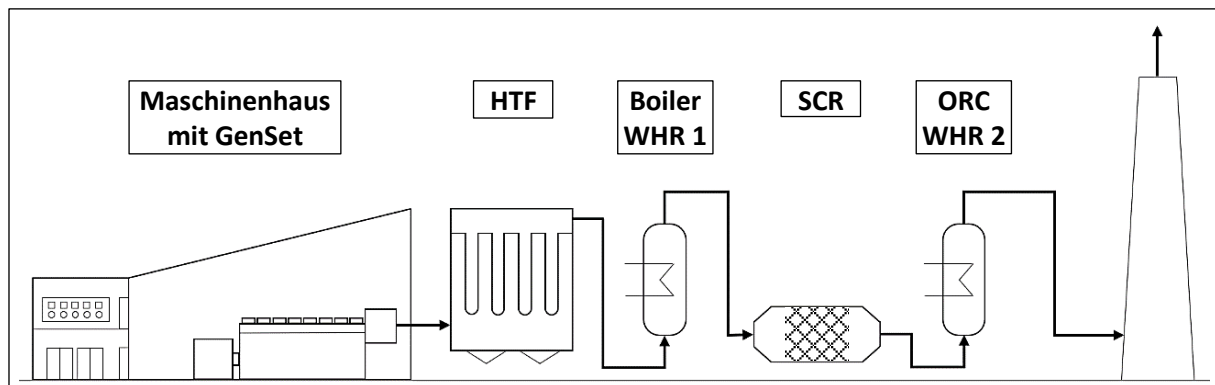


Abb. 3.8: Abgassystem unter Nutzung eines Hochtemperatur-Filtersystems (HTF). Das Abgas passiert bei  $>> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  einen Hochtemperaturfilter, der bei Nutzung eines geeigneten Entschwefelungsadditiv ein schwefeloxid- und partikelfreies Reingas sicherstellt. Alle nach dem HTF platzierten Systeme können von den Vorteilen der verringerten Schwefeloxid- und Partikellast profitieren.

Für jede der Komponenten werden Senkungen der Temperatur und des Gehalts von  $\text{SO}_x$  und PM hinsichtlich der Auswirkung auf die Funktion bewertet. Die folgenden Abbildungen stellen den aktuellen Stand der Technik und anschließend die durch Implementierung eines Hochtemperatursystems realisierbare Variante für Kraftwerke auf Basis schwerölbetriebener Großmotoren dar. [KRA16] [ERB92]

### 3.3.1.1 Dampferzeuger - Boiler

Die gesamte Prozesskette der Lagerung, Aufbereitung und schließlich Einbringung des Schweröls in den Motor erfordert große Mengen an Prozesswärme. Diese kann entweder elektrisch, was allerdings im Kontext eines Kraftwerks den möglichen Output verringert, oder unter Nutzung eines Abwärme-Dampfkreislaufes bereitgestellt werden. Aufgrund der höheren Kosten bei der Installation und dem höheren Wartungsbedarf ist eine Abkehr vom Dampf und Implementierung der elektrischen Beheizung zukünftig wahrscheinlich. Der Dampferzeuger nutzt die im Abgas enthaltene Enthalpie, um Wasser, welches sich in einem geschlossenen Kreislauf befindet, mit Hilfe eines Abgas-Wasser-Wärmeübertragers zu verdampfen. Je nach Einsatzzweck und somit Zieltemperatur wird der Dampf zudem überhitzt. Auf den im Boiler enthaltenen Wärmeübertragern lagern sich in Abhängigkeit der im Abgas enthaltenen Komponenten zunehmend Verschmutzungen ab. Diese Ablagerungen behindern die Wärmeauskopplung und müssen entsprechend periodisch abgereinigt werden. [ERB92]

*Tabelle 3.2: Einfluss auf den Dampferzeuger*

Senkung	Auswirkung	Begründung
$\text{SO}_x$	Positiv	Eine Senkung des $\text{SO}_x$ -Gehalts verringert das Risiko der Bildung von Schwefelsäure bei lokaler Unterschreitung des Säuretaupunktes.
PM	Positiv	Die Reduktion der Partikellast im Abgas reduziert die Verschmutzung und erhöht die Abreinigungsintervalle. Je nach Grad der Reduktion kann sogar komplett auf die Abreinigung verzichtet werden, was die Komplexität, den Preis und die Baugröße des Boiler-Systems erheblich reduziert.
Temperatur	Negativ	Je geringer die Temperatur, je größer müssen die Wärmeübertrager ausgelegt werden. Die Temperatur kann maximal bis zur gewünschten Temperatur des Dampfoutputs reduziert werden, da der Dampferzeuger ansonsten seine Funktion nicht mehr erfüllen kann.

### 3.3.1.2 SCR-Katalysator

Das Funktionsprinzip von SCR-Katalysatoren wurde bereits beschrieben. Sowohl die Hydrolyse der wässrigen Harnstofflösung zu Ammoniak, als auch die eigentliche Zielreaktion des Ammoniaks mit den Stickoxiden, profitieren von hohen Temperaturen.

Tabelle 3.3: Einfluss auf den SCR-Katalysator

Senkung	Auswirkung	Begründung
SO <sub>x</sub>	Positiv	Die zuverlässige Entfernung von SO <sub>x</sub> eliminiert die Gefahr von Schwefelsäurebildung und ermöglicht eine flexiblere Positionierung.
PM	Positiv	Je geringer die Verschmutzung der Katalysatorwaben, je höher die Konvertierungseffizienz und geringer der Reduktionsmittelverbrauch.
Temperatur	Negativ	Geringere Prozesstemperaturen wirken sich negativ auf die Entstickungsreaktion aus, was den Verbrauch des Entstickungsadditivs sowie die Gefahr von Ammoniakschlupf erhöht. Weiterhin erhöht sich die Gefahr der Säure- und Ablagerungsbildung.

Die aktuelle Entwicklung kombiniert diesen Umstand mit Vorteilen bezüglich möglicher Verschmutzungen der Waben durch eine sehr motornahe Platzierung, was allerdings die Anforderungen an das SCR-System erhöht. Ein großer Teil der Partikellast besteht aus kondensierten und verfestigten Kohlenwasserstoffen und liegt bei Temperaturen > 400 °C noch gasförmig vor. Diese gasförmigen Kohlenwasserstoffe können die Waben des Katalysators dementsprechend passieren ohne störende Ablagerungen zu hinterlassen. Bei zuverlässiger Entfernung der partikulären Bestandteile und der Schwefeloxide, ist die Implementierung des SCR-Systems überall im Abgastrakt flexibel realisierbar. [SCR14] [SCR96]

### 3.3.1.3 WHR-System

Der Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks kann erheblich gesteigert werden, wenn die im Abgas enthaltene thermische Energie ausgekoppelt und in nutzbare elektrische Energie umgewandelt wird. Grundlegend funktioniert die konventionelle Version eines Waste Heat Recovery (WHR) Systems ähnlich, wie der bereits beschriebene Boiler. Der erzeugte Dampf wird allerdings nicht als Prozesswärme genutzt, sondern durch eine Dampfturbine in elektrische Energie konvertiert. Die ausgekoppelte Energie lässt sich weiter steigern, wenn das Abgas keine Komponenten enthält, die eine Mindesttemperatur am Austritt des Systems bedingen. Säurebildner, wie beispielsweise SO<sub>x</sub>, erfordern die Gewährleistung einer Mindesttemperatur, da es sonst zum Ausfall von Säure und folglich Anlagenschäden kommen kann. Durch Entfernung dieser Komponenten kann eine zweite Stufe der Wärmeauskopplung unter Nutzung von organischen Flüssigkeiten, sogenannten Organic Rankine Cycle Systemen, erfolgen. Damit kann dem Abgas theoretisch Wärme bis auf Umgebungstemperaturniveau entzogen und in elektrische Energie konvertiert werden. Alle Arten von WHR-Systemen profitieren von reduzierten Partikellasten, weil dadurch sowohl die Anlagenkomplexität als auch der Wartungsaufwand sinken. [ERB92]

Tabelle 3.4: Einfluss auf das WHR-System

Senkung	Auswirkung	Begründung
SO <sub>x</sub>	Positiv	Durch die Entfernung der Schwefeloxide kann die nutzbare Wärmemenge erheblich erhöht und somit der Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerks gesteigert werden.
PM	Positiv	Eine Reduzierung der Partikellast verringert die Verschmutzungsneigung, verbessert somit den Wärmeübergang und reduziert sowohl die nötige Baugröße, als auch den Abreinigungsbedarf.
Temperatur	Negativ	Je geringer die Temperatur des Abgases, je geringer ist das Potential zur Wärmeauskopplung. Dies resultiert in einer Verringerung der maximal gewinnbaren elektrischen Energie des WHR-Systems.

### 3.3.2 Bewertung des Einflusses der neuen Technologie

Die Überlegungen zum Einfluss des Partikel- und Schwefeloxidgehalts, sowie der Abgastemperatur auf die wesentlichen Komponenten des Abgassystems, veranschaulichen deutlich, dass ein System, welches früh im Abgasstrang entstaubt und entschwefelt, ohne dabei nennenswerten Abkühlungseffekte mit sich zu bringen, sehr vorteilhaft wäre. Es ist allerdings zu bemerken, dass sich nicht nur Vorteile ergeben, sondern auch einige Nachteile beziehungsweise Risiken gegenüber den erschließbaren Vorteilen abgewogen werden müssen.

Alle Vorteile lassen sich darauf zurückführen, dass ein Prozessgas mit verringerten Partikel- und Schwefeloxidgehalten in allen Teilsystemen der Abgasnachbehandlung geringere Anforderungen an ebendiese Teilsysteme stellt, als Abgas mit hohem Verunreinigungsgrad. Im Falle eines stark belasteten Abgases ist die Einplanung von Oberflächenreduktion und Querschnittsverringering durch sich bildende Ablagerungen nötig. Verringert sich diese Gefahr, lassen sich Komponenten kompakter ausführen und Systeme zur Abreinigung, wie beispielsweise Rußbläser, einsparen. Besteht keine Gefahr der Schwefelsäurebildung können zudem Prozesstemperaturen freier gewählt und einfachere Konstruktionsmaterialien genutzt werden. Das im Rahmen des dieser Arbeit zugrundeliegenden Entwicklungsvorhabens zu entwickelnde System, soll den aktuell genutzten Varianten in allen Aspekten mindestens ebenwertig sein und darüber hinaus neue Potentiale erschließen. Die Entfernung von Schwefeloxiden und Partikeln motornah am Anfang des Abgastrakts bei hohen Temperaturen, ermöglicht einen unkritischeren Betrieb der folgenden Komponenten. Das gereinigte Abgas lässt sich effektiver Entsticken, bildet weniger Ablagerungen auf Wärmeübertragern, was Rußbläser überflüssig macht und kann effektiver thermisch genutzt werden.

### 3.4 Entschwefelungsadditive

Die Reduktion der Schwefeloxide, welche als Oxidationsprodukte bei Nutzung schwefelhaltiger Brennstoffe im Abgas von Verbrennungsprozessen vorkommen, erfordert den Einsatz spezieller Reduktionsmittel. Diese werden als Entschwefelungsadditive bezeichnet und müssen in Kontakt mit dem Abgas gebracht werden und reagieren chemisch und/oder physikalisch unter Bildung anderer Verbindungen mit den vorhandenen Schwefeloxiden. Durch chemische Bindung und anschließende Abscheidung der Reaktionsprodukte aus dem Abgas, kann die Emittierung der Schwefeloxidverbindungen in die Umwelt gänzlich verhindert beziehungsweise reduziert werden. Ohne Entschwefelungsadditive kann der Gesamtprozess der Abgasentschwefelung nicht umgesetzt werden. Die zentrale Rolle der Entschwefelungsadditive erfordert eine möglichst genaue Kenntnis aller Aspekte von der Herstellung bis zur Entsorgung. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf dem Verhalten der Additivpartikel zwischen Einbringung in den Abgastrakt und dem Filtrationsprozess, welcher zur Entfernung des reagierten Additivs und der entstandenen Reaktionsprodukte aus dem ganz oder teilweise entschwefelten Abgas dient.

Grundsätzlich können verschiedene Stoffe als Abgasentschwefelungsadditiv eingesetzt werden, wobei sich einige grundlegende Eigenschaften für alle Entschwefelungsadditive als vorteilhaft erweisen:

- Hohe Porosität
  - Große spezifische Oberfläche führt zu Optimierung des Kontakts zwischen Additiv und Abgas und somit Erhöhung des Ausnutzungsgrades
- Hohe Adsorptionsgeschwindigkeit
  - Verringerung der nötigen Expositionsdauer und Erhöhung der Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems
- Hohe Reinheit
  - Vermeidung der Bildung unerwünschter Nebenprodukte und Verringerung der nötigen Additivmassenströme
- Hohe Selektivität
  - Verringerung von Überlagerungseffekten und Verbesserung der Systemauslegung und Betriebscharakteristik

Zudem sind die chemische und mechanische Beständigkeit des Additivs sowie betriebswirtschaftliche Aspekte der Beschaffung und Entsorgung zu berücksichtigen. Die vorwiegend eingesetzten alkalischen Additive können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen solche auf Basis von Kalzium und zum anderen solche auf Basis von Natrium. [BUM00]



Im Folgenden sind die chemischen Grundlagen, Einsatzbedingungen, Vor- und Nachteile und eine spezifische Einschätzung zusammengefasst.

### 3.4.1 Kalzium-basierte Additive

Additive auf Kalziumbasis bilden im Allgemeinen hochtemperaturbeständige Sulfate als Produkte, die einfach zu handhaben und verwerten sind. Zudem sind diese Stoffe in großen Mengen verfügbar, ungiftig und besitzen gute Schwefelabscheidewirkungsgrade. Die relevantesten Additive sind Kalk ( $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{CaO}$ ), Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ), Kalkhydrat ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) und Dolomit ( $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ ). [FLU12] [AUT68]

#### 3.4.1.1 Kalk und Kalkstein

Bei Kalk handelt es sich um den Trivialnamen der chemischen Verbindung Kalziumcarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), welche wiederum den Hauptbestandteil des in der Natur in großer Häufigkeit auftretenden Kalksteins ausmacht. Durch Erhitzung des Kalks auf Temperaturen  $> 1000\text{ }^\circ\text{C}$  kann Kalziumoxid, auch Branntkalk genannt, produziert werden, welches eine wesentlich größere Oberfläche aufweist und somit besser für den Einsatz als Entschwefelungsadditiv geeignet ist. Der Prozess der Umwandlung von Kalziumcarbonat zu Kalziumoxid wird Kalzinierung genannt und läuft wie folgt ab:



Durch Kalzinierung kann die Porosität um das bis zu 50-fache erhöht werden. Bei Temperaturen über  $1.650\text{ }^\circ\text{C}$  kann es allerdings zu Versinterungsprozessen kommen, durch welche die Poren der Partikel verschlossen und die nutzbare Partikeloberfläche reduziert wird. Sowohl der Prozess der Kalzinierung als auch die Entschwefelung profitieren von einer möglichst homogenen Partikelverteilung mit Korngrößen im Bereich von 15 bis  $30\text{ }\mu\text{m}$ . [AUT68] [TSD81]

Die Entschwefelungsreaktion des Branntkalks läuft wie folgt ab:



Das optimale Temperaturfenster für den Entschwefelungsprozess liegt für Branntkalk im Bereich von  $1.050$  bis  $1.200\text{ }^\circ\text{C}$ . Allerdings läuft die Sulfierungsreaktion auch in diesem optimalen Temperaturbereich und mit Additivpartikeln zwischen 15 und  $30\text{ }\mu\text{m}$  nicht vollständig ab, was dazu führt, dass eine überstöchiometrische Additivdosierung nötig ist. Selbst bei einem stöchiometrischen Verhältnis von 3, werden nur Abscheideraten von maximal 75 % erreicht. Das eingebrachte Additiv wird entsprechend bei einem Systemdurchgang nur zu maximal 25 % umgesetzt. Das nicht reagierte Additiv muss rezirkuliert werden, um den Ausnutzungsgrad zu erhöhen und den Bedarf an frischem Additiv zu senken. Eine weitere

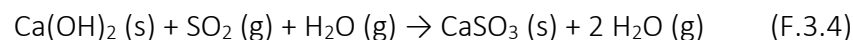
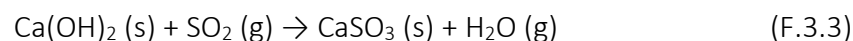
Erhöhung des stöchiometrischen Verhältnisses kann die Abscheiderate bis zu einer vollständigen Entschwefelung erhöhen, wobei mit steigendem Verhältnis immer geringere Zuwächse in der Abscheiderate einhergehen. Die Verwendung von Kalkstein als Additiv, beziehungsweise als Rohstoff des Kalzinierungsprozesses, stellt einen einfachen, kostengünstigen Prozess dar, der dadurch trotz größtenteils nur begrenzt kommerziell verwertbarer Endprodukte attraktiv ist. Kalkstein ist global in großen Mengen gut verfügbar, inert und die produzierten Sulfate können einfach als Abfall entfernt oder an die Zement- und Papierindustrie verkauft werden. [AUT68] [TSD81]

### 3.4.1.2 Weitere Stoffe auf Kalziumbasis

Neben Kalk beziehungsweise Kalkstein, welches das bedeutendste Entschwefelungsadditiv auf Kalziumbasis ist, gibt es weitere Vertreter, auf die im Folgenden verkürzt eingegangen wird.

#### Kalkhydrat

Die Verbindung  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist unter den Namen Kalkhydrat oder gelöschter Kalk bekannt und bildet sich als Produkt der Reaktion von Kalziumoxid und Wasser. Die Entschwefelungsreaktion im Abgastrakt läuft, je nachdem ob Wasser anwesend ist, wie folgt ab:



Die Nutzung von Kalkhydrat ohne Wasserzugabe resultiert in Ausnutzungsgraden von unter 15 % und ist entsprechend nicht zu empfehlen. Durch Anfeuchtung kann die Performance erheblich gesteigert werden, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit dadurch maßgeblich erhöht.

Kalkhydrat kann in bestimmten Anwendungsfällen aufgrund der niedrigen Investitions- und Betriebskosten, sowie einer verhältnismäßig geringen Systemkomplexität, eine valide Lösung zur Abgasentschwefelung darstellen. [FLU12] [DPP88] [MED82] [KAL08]

#### Dolomit

Eine besondere Form des Kalksteins, welche eine  $\text{MgCO}_3$ -Konzentration von > 20 % aufweist, wird als Dolomit bezeichnet. Das Gemisch aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  muss zur Erhöhung des Entschwefelungspotentials bei mindestens 750 °C thermisch aktiviert und zu Magnesium- und Kalziumoxid umgewandelt werden. Dieser Vorgang läuft wie folgt ab:



Das entstehende Magnesiumoxid weist im Vergleich zu Kalziumoxid eine größere Porosität und eine offenere Porenstruktur auf. Aufgrund dieser Tatsache kann mit thermisch aktiviertem

Dolomit eine höhere Schwefelentfernungskapazität und bessere Additivausnutzung realisiert werden, als mit reinem Kalziumoxid.

Problematisch ist der Umstand, dass Dolomit häufig Alkalimetalle in nicht unerheblichem Maß enthält, welche im Abgastrakt zu Heißkorrosion führen können. [FLU12] [AIS70] [WHT78]

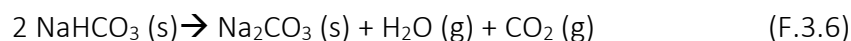
### 3.4.2 Natrium-basierte Additive

Die zweite große Gruppe der Entschwefelungsadditive stellen solche auf Basis von Natrium dar. Ähnlich wie bei Additiven auf Kalziumbasis reagieren die Natriumverbindungen im Abgastrakt mit den vorhandenen Schwefeloxiden zu unschädlichen Sulfaten. Der große Vorteil der Entschwefelungsadditive auf Basis von Natrium liegt in der wesentlich besseren Entschwefelungsperformance, welche sogar ohne weitere Zusatzstoffe wie Wasser erreicht wird. Nachteilig sind die bedingte Eignung bei Temperaturen  $\gg 200\text{ °C}$  und der höhere Preis. Im Folgenden werden der Hauptvertreter Natriumhydrogencarbonat sowie einige Alternativen vorgestellt.

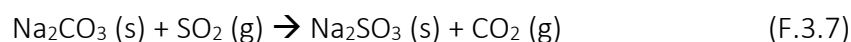
Alle in diesem Kapitel aufgeführten Erkenntnisse spiegeln den Erkenntnisstand zum Start der Erstellung dieser Arbeit wider und werden teilweise durch neue Ergebnisse widerlegt oder ergänzt, die im Rahmen der Untersuchungen gewonnen wurden.

#### 3.4.2.1 Natriumhydrogencarbonat

Natriumhydrogencarbonat, auch verkürzt als Natriumbicarbonat bezeichnet, ist ein Salz mit der chemischen Summenformel  $\text{NaHCO}_3$ . Eine direkte Reaktion der Schwefeloxide mit dem Ausgangsprodukt Natriumhydrogencarbonat ist praktisch nicht relevant, da bereits ab Temperaturen  $> 50\text{ °C}$  ein thermischer Zerfall des Materials unter Ausgasung von Kohlendioxid und Wasser stattfindet. Das Produkt dieses Prozesses ist Natriumcarbonat. Der Prozess läuft wie folgt ab:



Das entstehende Natriumcarbonat weist eine wesentlich höhere Porosität und spezifische Oberfläche auf und ist entsprechend der bereits beschriebenen allgemeinen Zusammenhänge besser zur Adsorption von Schwefeloxiden geeignet. Dieser Fakt gilt allerdings nur, wenn die thermische Aktivierung unmittelbar vor der Entschwefelung, also direkt im Abgastrakt, stattfindet. Das Natriumcarbonat reagiert im Abgastrakt wie folgt zu Natriumsulfit:



Das resultierende  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  reagiert im Laufe der Zeit weiter zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Natriumsulfat ist farb- und geruchlos, sowie nicht toxisch. Es ist unter dem Namen Glaubersalz oder auch E 514 bekannt und wird unter anderem in der Nahrungs- und Arzneimittelindustrie eingesetzt. Die

Temperatur darf bei dieser Reaktion nicht zu hoch sein, da es sonst zum Versintern des Materials kommt, welches die Oberfläche verschließt und somit eine weitere Reaktion verhindert. Der optimale Temperaturbereich befindet sich zwischen 120 und 180 °C. In diesem Fenster kann der gewünschte rasche Zerfall und dadurch der maximale Umsatz stattfinden, aber noch keine Versinterung auftreten. [STE78] [TDS85] [KSB93]

Das bei den Reaktionen entstehende Endprodukt Natriumsulfat lagert sich als inerte Ascheschicht auf den Adsorbenspartikeln ab, wodurch es zu einem zunehmenden Verschluss der Oberfläche kommt. Als Folge davon wird mit der Zeit die Diffusion durch diese Ascheschicht zum limitierenden Schritt, während diesen zu Beginn der Reaktion die thermische Zersetzung darstellt. Einen wichtigen Parameter für die realisierbare Entschwefelungsleistung stellt die Additivkorngröße dar. Generell profitieren beide wesentlichen Vorgänge, also sowohl die thermische Aktivierung als auch die eigentliche Entschwefelung, von kleinen Korngrößen. Je kleiner die Partikel, je schneller läuft die Erhitzung und die damit einhergehende thermische Aktivierung ab. Daraus resultiert eine Erhöhung der Zeit für die eigentliche Entschwefelungsreaktion. Kleine Partikel haben zudem eine größere spezifische Oberfläche und kürzere Transportwege für den diffusiven Stofftransport in den Poren des aktivierten Materials. Einen weiteren Vorteil, stellt die bessere Homogenisierung der Partikel im Abgastrakt dar. Nur bei gleichmäßiger Verteilung des Entschwefelungsadditivs im gesamten Querschnitt kann eine zuverlässige Entschwefelung sichergestellt werden.

In Untersuchungen wurden die Porenbildung und die Entschwefelungsperformance betrachtet. Im Gegensatz zur realen Anwendung, bei der das Additiv als Gas-Feststoff-Aerosol in den Abgastrakt eingeblasen wird, sich nach wenigen Sekunden auf dem Filter absetzt und nach 5 bis 20 Minuten aus dem Abgastrakt ausgetragen wird, basieren die Untersuchungen auf statischen Versuchsaufbauten und Einwirkzeiten von teilweise mehreren Stunden. Die Einbringung fand zudem in allen Versuchen nicht als Aerosol, sondern entweder durch eine einfache Zellradschleuse oder als gepresste Probe in Form einer gasdurchlässigen Scheibe statt. Die Oberfläche einer Natriumhydrogencarbonatprobe wies in Versuchen nach 20 Minuten bei 150 °C eine vollständige Bedeckung mit Poren eines Durchmessers von 0,3 µm auf. Zudem wurde festgestellt, dass ein Abfall der Reaktivität bei thermischer Aktivierung vor Einbringung in das schwefeloxidhaltige Abgas zu beobachten ist. Genaue Zahlenwerte werden nicht genannt. Besonders hervorzuheben ist, dass mit Natriumhydrogencarbonat bereits mit geringen stöchiometrischen Überschüssen im Vergleich zu kalziumbasierten Additiven erheblich bessere Entschwefelungsergebnisse erzielt werden können. Je nach Additivaufbereitung und Prozessparametern reichen stöchiometrische Verhältnisse von 1,1 - 1,5 für eine komplette Entfernung der Schwefeloxide aus dem Abgas. Dabei werden Ausnutzungsgrade von bis zu 90 % erreicht, was eine Rezirkulation und die damit verbundenen Systeme und Kosten obsolet macht. Nachteilig sind neben der sehr begrenzten Hochtemperatureignung, die hohen

Beschaffungskosten und die aufwendige Lagerung, welche je nach Region in klimatisierten Lagerhäusern erfolgen muss, da das Additiv vor Temperaturen über 30 °C geschützt werden muss, um eine eventuelle thermische Aktivierung vor Einbringung in den Abgastrakt zu verhindern. Es ist zudem notwendig das Additiv vor Feuchtigkeit zu schützen, was Transport und Lagerung in versiegelten Containern erfordert. [MED82] [KAL08] [BUM00] [MDS04]

### 3.4.2.2 Weitere Stoffe auf Natriumbasis

Neben Natriumhydrogencarbonat gibt es weitere Vertreter, auf die im Folgenden verkürzt eingegangen wird.

#### Natriumcarbonat

Das Produkt der thermischen Aktivierung des bereits beschriebenen Natriumhydrogencarbonats kann auch außerhalb des Abgastrakts hergestellt und bereits aktiviert eingebracht werden. Grundsätzlich stellt diese Varianten den zweiten Schritt der Reaktion von Natriumhydrogencarbonat dar, ist aber wesentlich weniger reaktiv. Dieser Umstand resultiert in geringen Umsetzungsgraden von 40 - 60 %. Vorteilhaft ist, dass die Lagerung unkritischer ist, da bei Natriumcarbonat keine Temperatureinschränkungen zu beachten sind. Das Temperaturfenster der Einsatztemperatur ist etwas größer. Versuche zeigen, dass Versinterungsprozesse erst im Bereich von 400 °C auftreten. Der Wegfall der thermischen Aktivierung resultiert in einer stärkeren Abhängigkeit von der Additivpartikelgröße, da keinerlei durch die Aktivierung ausgelösten Zerkleinerungsprozesse ablaufen. Durch den geringen Ausnutzungsgrad ist ein Einsatz ohne Rezirkulation oder zur Erreichung ambitionierter Grenzwerte nicht zu empfehlen. [MDS04] [REA89] [STU84]

#### Nahcolith

Nahcolith ist ein natürlich vorkommendes Mineral, welches sich zum Großteil aus Natriumhydrogencarbonat (70 - 90 %) mit kleineren Anteilen an Natriumcarbonat (ca. 7 %) und Magnesiumcarbonat (ca. 3 %) und kleinen Anteilen von überwiegend nicht-reaktivem Material zusammensetzt. Im Falle eines  $\text{NaHCO}_3$ -Anteils von 90 % kann Nahcolith praktisch mit dem Reinstoff Natriumhydrogencarbonat gleichgestellt werden und verhält sich größtenteils ähnlich, bietet aufgrund des natürlichen Vorkommens allerdings je nach Anwendungsort betriebswirtschaftliche Vorteile. Der erzielbare Ausnutzungsgrad liegt wegen des 10 - 30 %-igen Anteils anderer Stoffe bei 70 - 90 % und somit unter dem des Reinstoffs Natriumhydrogencarbonat, allerdings deutlich über jenem von Natriumcarbonat. [MIN14] [MED82] [STE78] [TSD81] [TUN75]

#### Trona

Bei Trona handelt es sich wie bei Nahcolith um ein natürlich vorkommendes Mineral, welches sehr weit verbreitet und in großen Mengen verfügbar ist. Anders als bei Nahcolith besteht das

Stoffgemisch allerdings zu 40 - 50 % aus Natriumcarbonat und nur 20 - 30 % aus Natriumhydrogencarbonat. Das chemische Verhalten entspricht anteilig dem der Hauptbestandteile, wobei die Reaktivität deutlich unter der von Nahcolith liegt und nur Ausnutzungsgrade von 50 - 65 % erzielt werden können. Durch den geringen Ausnutzungsgrad ist ein Einsatz ohne Rezirkulation oder zur Erreichung strenger Grenzwerte nicht zu empfehlen. Im Falle geografischer Nähe zu attraktiven Vorkommen kann Trona aber eine Lösung für einfache Entschwefelungsaufgaben darstellen. [MIT14] [STE78] [MED82] [DSI13]

### 3.4.3 Zusammenfassung Entschwefelungsadditive

Die in diesem Kapitel vorgestellten Entschwefelungsadditive auf Basis von Kalzium und Natrium weisen verschiedene spezifische Vor- und Nachteile auf. Die spezifischen Einsatztemperaturen und maximal erzielbaren Ausnutzungsgrad bei einfachem Prozessdurchlauf sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

*Tabelle 3.5: Übersicht erzielter Ergebnisse aller betrachteten Additive (\*Belastbarkeit ungewiss)*

Additiv	Temperaturbereich in °C	max. Ausnutzungsgrad in %
Kalk und Kalkstein	200 – 1.000	25
Kalkhydrat	200 – 1.150	15
Dolomit	200 – 1.000	30
Natriumbicarbonat	120 – 250 (400*)	90
Natriumcarbonat	200 – 400	40 – 60
Nahcolith	150 – 300	70 – 80
Trona	150 – 350	50 – 65

In Ergänzung zu den in der Tabelle aufgeführten Daten ist festzuhalten, dass alle Additive auf Kalziumbasis die Zugabe von Wasser bedingen, um die Entschwefelungsreaktion zu unterstützen. Dies ist bei Additiven auf Natriumbasis nicht der Fall und in Anbetracht der ohne Wasserzugabe erzielbaren hohen Ausnutzungsgrade auch nicht notwendig. Weiterhin lassen sich, insbesondere mit Natriumhydrogencarbonat, dank des sehr hohen Ausnutzungsgrades bereits mit geringen stöchiometrischen Überschüssen sehr hohe Abscheideraten realisieren, was den Materialeinsatz verringert und die Anlagenkomplexität durch den Wegfall von Rezirkulationssystemen reduziert.

### 3.4.4 Fazit Entschwefelungsadditive

Das im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchende Natriumhydrogencarbonat verbindet einige Aspekte, die es für den Einsatz als Entschwefelungsadditiv in Kraftwerken, welche auf schwerölbetriebenen Großdieselmotoren basieren, prädestinieren. Die hohe Abscheide-

effizienz bei geringen stöchiometrischen Überschüssen und die Nutzbarkeit ohne die Zugabe von Wasser, sind dabei besonders attraktiv, da sowohl Flächen (Lagerung und Entsorgung) als auch Wasser in vielen Regionen nur im begrenzten Maße zur Verfügung stehen.

Diesen Vorteilen steht der Nachteil gegenüber, dass bei Temperaturen über 300 °C Sinterungseffekte beobachtet wurden, welche einen Einsatz bei höheren Temperaturen erschweren beziehungsweise im Extremfall sogar ausschließen könnten. Die Klärung der Auswirkungen von Temperaturen über 300 °C unter turbulenten Bedingungen und der damit verbundene Nachweis der Entschwefelungseignung in diesem Temperaturbereich und unter den spezifischen Einsatzbedingungen, sind wichtige Hürden, die vor einer Festlegung auf Natriumhydrogencarbonat für den geplanten Einsatzfall im kommerziellen Bereich genommen werden müssen.

# Kapitel 4

## Methodik

Die Entwicklung einer geeigneten Methodik stellt die Grundlage der Ermittlung zuverlässiger und aussagekräftiger Ergebnisse dar. Die Methodik umfasst dabei alle Aspekte von Überlegungen bezüglich des Grundprinzips und der zu variierenden Parameter, über die Ausarbeitung des Versuchsaufbaus bis zur Versuchsdurchführung und Datenauswertung. Im Folgenden sind alle Teilaspekte der genutzten Methodik ausführlich beschrieben.

### 4.1 Prüfstand

Die aufgestellte These kann nicht durch einen reinen Rechercheansatz auf Basis bestehender Quellen bestätigt oder widerlegt werden, sondern erfordert die Schaffung spezieller Forschungskapazitäten. Der Prozess der Entstehung eines geeigneten Prüfstands ist im Folgenden inklusive der Anforderungen, Einschränkungen und Entscheidungen dargelegt.

#### 4.1.1 Anforderungen

Der Prüfstand muss diverse Anforderungen erfüllen, um die Untersuchung der gewünschten Aspekte zu ermöglichen. Darüber hinaus gibt es optionale Aspekte, die für die Funktion nicht zwingend nötig sind, aber den Nutzwert für etwaige zukünftige Aktivitäten erhöhen.

##### 4.1.1.1 Zu variierende Parameter

Die beiden Zielparameter der ersten Evolutionsstufe des Prüfstands sind die Versuchstemperatur und der Additivpartikeldurchmesser. Zusätzlich soll die Möglichkeit bestehen verschiedene Gas- und Additivmassenströme einzustellen. Während der Gasmassenstrom und die Versuchstemperatur vom Prüfstandssystem selbst gesteuert werden sollen, erfolgt die Einstellung der Additivparameter durch externe Systeme.

##### 4.1.1.2 Wertebereiche der Parameter

Der zu untersuchende Temperaturbereich orientiert sich an den real im Abgastrakt auftretenden Werten. Als Benchmarktemperatur wird ein Wert von 190 °C festgelegt, was der



Einsatztemperatur aktueller Gewebefilter entspricht. Die obere Grenze soll bei mindestens 500 °C liegen, um das Verhalten des Additivs im Extrembereich zu untersuchen. Geringere Temperaturen bis zur Umgebungstemperatur sind durch komplette Abschaltung der Heiztechnik realisierbar. Der Druckluftmassenstrom soll bei mindestens 100 kg/h pro Stunde liegen, wobei höhere Massenströme den Spül- und Abkühlungsprozesse unterstützen. Das obere Limit des Druckluftmassenstroms hängt von diversen Parametern der Bereitstellungsinfrastruktur und des zuführenden Leitungssystems ab und ist im Voraus nicht belastbar zu definieren und muss nach Aufbau bestimmt werden. Die Additivparameter sollen in einem möglichst großen Spektrum variiert werden können. In realen Anwendungen wird das Additiv vor Ort und inline aufbereitet. Dabei wird das gelagerte Additiv in Sichtertermühlen gefördert, in welchen das Additiv im Luftstrom bis auf die gewünschte Korngröße vermahlen wird. Der Prüfstand sollte im Idealfall ebenfalls über eine solche Sichtertermühle verfügen, welche passend für den vorliegenden Gasmassenstrom dimensioniert sein muss.

#### **4.1.1.3 Messtechnik**

Der Prüfstand muss in der Lage sein an ausgewählten Punkten die Temperaturen im Gastrakt zu messen. Der Gasmassenstrom und der Druckverlust über dem verbauten Filterelement sind zudem wichtig, um den Prüfstand optimal zu betreiben. Alle aufgezeichneten Parameter müssen zum Zweck der nachträglichen Auswertung aufgezeichnet werden können. Neben diesen internen Parametern ist eine Erfassung und Aufzeichnung des Massenstroms der Additiveinbringung notwendig. Die Überwachung der thermischen Aktivierung in Phase 1 und später der Entschwefelungsleistung in Phase 2, erfordern die Messung und Aufzeichnung der Gaszusammensetzung mit besonderem Fokus auf die Komponenten Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), sowie Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O) als Hilfskomponenten.

#### **4.1.1.4 Automatisierung**

Die Funktionen des Prüfstands sollen soweit wie möglich und nötig automatisiert werden. Die Reduktion manueller Eingriffe erhöht die Wiederholbarkeit und erleichtert die Bedienung. Bei sicherheitsrelevanten Systemkomponenten kann eine Automatisierung zudem ein zusätzliches Fehlerpotential darstellen, welches wiederum durch weitere Maßnahmen kompensiert werden muss. Im Rahmen der Prüfstandsplanung wird für alle Komponenten und Systeme festgelegt, ob eine Automatisierung auf Basis der genannten Kriterien umgesetzt wird.

#### **4.1.1.5 Sicherheit**

Prüfstände bewegen sich in der Regel in Teilaspekten am Rande oder außerhalb des Standes der Technik. Eine sichere Auslegung und Umsetzung stellen daher erhebliche Herausforderungen dar. Im Rahmen der Planung muss eine umfangreiche Bewertung der erdachten

Konzepte erfolgen. Die umgesetzte Variante muss eine sichere Bedienung ermöglichen und alle Risiken für Mensch und Material müssen bewertet und soweit wie möglich reduziert werden. Besonderes Gefahrenpotential birgt die gewünschte Maximaltemperatur von  $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.1.1.6 Standortbedingungen**

Der Aufstellungsort muss die erforderliche Infrastruktur zur Bereitstellung der erforderlichen Medien und die nötige Stromversorgung von  $> 100\text{ kW}$  bieten.

### **4.1.2 Konzept**

Die Realisierung der unter 4.1.1 definierten Anforderungen und Wünsche, muss unter Berücksichtigung diverser weiterer Einflussfaktoren geschehen und im Einklang mit den vorhandenen Rahmenbedingungen erfolgen. Im Folgenden sind die Teilaspekte des entwickelten Konzepts beleuchtet, welches alle Anforderungen und Wünsche im Spannungsfeld aus vorhandenen Ressourcen und Einschränkungen erfüllt.

#### **4.1.2.1 Modularität**

Die Abdeckung eines möglichst großen Spektrums verschiedener Aufgaben bedingt ein Konzept, welches durch Entfernen, Hinzufügen oder den Austausch einzelner Komponenten oder Funktionsgruppen den geänderten Anforderungen angepasst werden kann. Zu diesem Zweck ist eine Nutzung von standardisierten Komponenten sowie sie frühzeitige Einplanung von entsprechenden Bauräumen unabdingbar. Darüber hinaus muss dieses Ziel auch bei der Festlegung der Versorgungsinfrastruktur berücksichtigt werden.

#### **4.1.2.2 Autonomie**

Wesentliches Ziel bei der Planung des Heißgasadditivprüfstands stellt eine möglichst hohe Autonomie dar. Abhängigkeiten von lokaler Infrastruktur limitieren die möglichen Einsatzorte und verringern so den langfristigen Nutzwert. Eine Entkopplung von möglichst vielen externen Strukturen muss entsprechend angestrebt werden. Den höchsten Grad der Autonomie stellt im vorliegenden Anwendungsfall eine Struktur dar, welche im Außenbereich aufgestellt wird und keinerlei externe Versorgung benötigt. Dieses Ziel kann auf Grund des großen Bedarfs an Druckluft und elektrischer Energie, sowie in einer späteren Evolutionsstufe des Prüfstands, Motorenabgas, nicht erreicht werden. Eine Lösung, welche nur über einen elektrischen Anschluss verfügt und mit den Medien Druckluft und Abgas versorgt wird, ist ein umsetzbarer Kompromiss und wird entsprechend angestrebt. Die Integration in einen Schiffscontainer, welcher eine selbsttragende Struktur darstellt, ermöglicht einen problemlosen weltweiten Transport und erleichtert die Suche eines Standorts erheblich, da eine Aufstellung im Außenbereich ohne weitere Wetterschutzmaßnahmen ermöglicht wird.

#### 4.1.2.3 Leistungsfähigkeit

Die Sicherstellung sowohl der anfänglich festgelegten Versuchsparameter, als auch die Ermöglichung zukünftiger erhöhter Anforderungen, erfordert die Einplanung zusätzlicher Kapazitäten am Rande des räumlich und technisch umsetzbaren Limits. Die Hauptkomponente des Prüfstands stellt ein elektrischer Strömungserhitzer dar, der das Versuchsgas – in der ersten Evolutionsstufe trockene Druckluft – auf die erforderlichen Temperaturen erhitzen kann. Der begrenzende Faktor der Auswahl ist die Baugröße. Diese darf vorher festgelegte Maße nicht überschreiten, um genügend Raum für die restlichen Komponenten des Prüfstands zu gewährleisten. Die gewählten Komponenten und die Einbindung in den Prüfstandsaufbau sind in den Unterkapiteln zur ersten und zweiten Prüfstandsphase aufgelistet und beschrieben.

#### 4.1.2.4 Transport

Die Gewährung einer höchstmöglichen Autonomie lässt sich bei der Entwicklung einer Containerlösung gut mit einer Optimierung der Transporteignung kombinieren. 10, 20 oder 40 Fuß Schiffscontainer, sowie die jeweiligen Unterkategorien, lassen sich mit bestehender Standardinfrastruktur transportieren. Ein solcher Prüfstand ermöglicht einen günstigen Transport zum Zielort und verringert die Hürde bei eventuell im weiteren Verlauf nötigen Umlagerungen.

#### 4.1.2.5 Standort

Der geplante Heißgasadditiv-Prüfstand soll durch eine weitgehende Autonomie in der Lage sein möglichst geringe Anforderungen an den Aufstellungsort zu stellen. Zur Versorgung des Prüfstands in den verschiedenen Phasen ist eine ausreichend dimensionierte Versorgung mit elektrischer Energie, Druckluft und im weiteren Verlauf Schwerölmotorenabgas notwendig. Im Optimalfall soll der Prüfstand nach Abschluss der ersten Phase am selben Standort verbleiben können, was die räumliche Nähe zu einem geeigneten Abgasspender bedingt. All diese Bedingung können durch eine Aufstellung direkt neben der Maschinenhalle der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik der Universität Rostock erfüllt werden. Der Aufstellungsort befindet sich im Außenbereich in unmittelbarer Nähe zu einem geeigneten Abgasspender.

### 4.2 Umsetzung - Phase 1

Die erste Phase der Versuchsdurchführung beschränkt sich auf die Untersuchung der thermischen Aktivierung des Natriumhydrogencarbonats in erhitzter Luft unter Variation der Versuchstemperatur und der Additivkorngröße. Die thermische Aktivierung bildet die Grundlage der Entschwefelung und kann so als Indikator für die Validität der aufgestellten These dienen, ohne dass der Prüfstand den kompletten Funktionsumfang haben muss. Diese

Herangehensweise ermöglicht die isolierte Untersuchung wichtiger Aspekte, welche das Verständnis des Gesamtprozesses erhöhen.

### 4.2.1 Grundlegende Funktionsweise

Die erste Phase des Prüfstands soll bereits die meisten der geplanten Fähigkeiten besitzen, wobei auf die Zudosierung von Abgas verzichtet wird. Die grundlegende Funktionsweise ist der folgenden Abbildung 4.1 zu entnehmen.

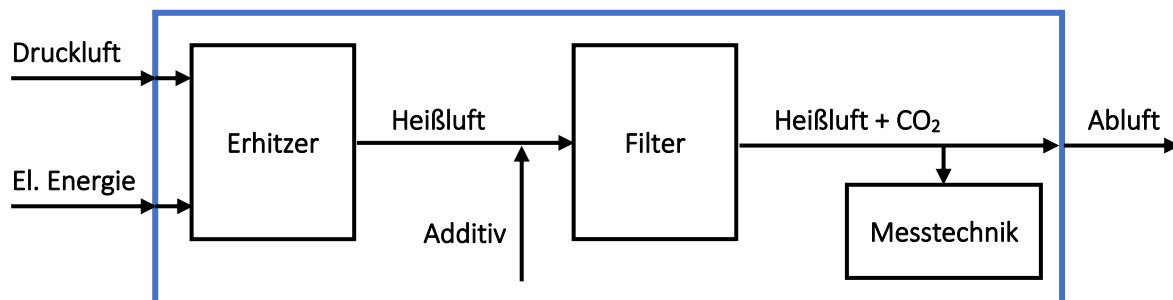


Abb. 4.1: Funktionsweise Phase 1

Der Prüfstand wird aus externen Quellen mit Druckluft und elektrischer Energie versorgt und führt heiße Abluft an die Umgebung ab. Ein Großteil der benötigten elektrischen Energie wird zur Erwärmung des Hauptdruckluftstroms genutzt. Diesem erhitzten Luftstrom wird im weiteren Verlauf des Leitungssystems Additiv hinzugefügt, welches thermisch aktiviert und in einem geeigneten Heißgasfilter abgeschieden wird. Die den Filter verlassene Heißluft weist einen – aus dem thermischen Zerfall resultierenden – erhöhten Kohlendioxid- und Wassergehalt auf, welcher mit Hilfe geeigneter Gasmesstechnik bestimmt wird.

### 4.2.2 Komponentenfestlegung

Auf Basis dieser grundlegenden Funktionsweise müssen Einzelfunktionen detaillierter betrachtet und geeignete Teile ausgewählt werden. Der Strömungserhitzer und der Filter, welcher das Abgas von Feststoffen befreit, bilden die Hauptkomponenten des Prüfstands. Eine effektive Planung muss mit der Dimensionierung und Auswahl dieser Komponenten beginnen, damit der restliche Aufbau um diese Komponenten konstruiert werden kann.

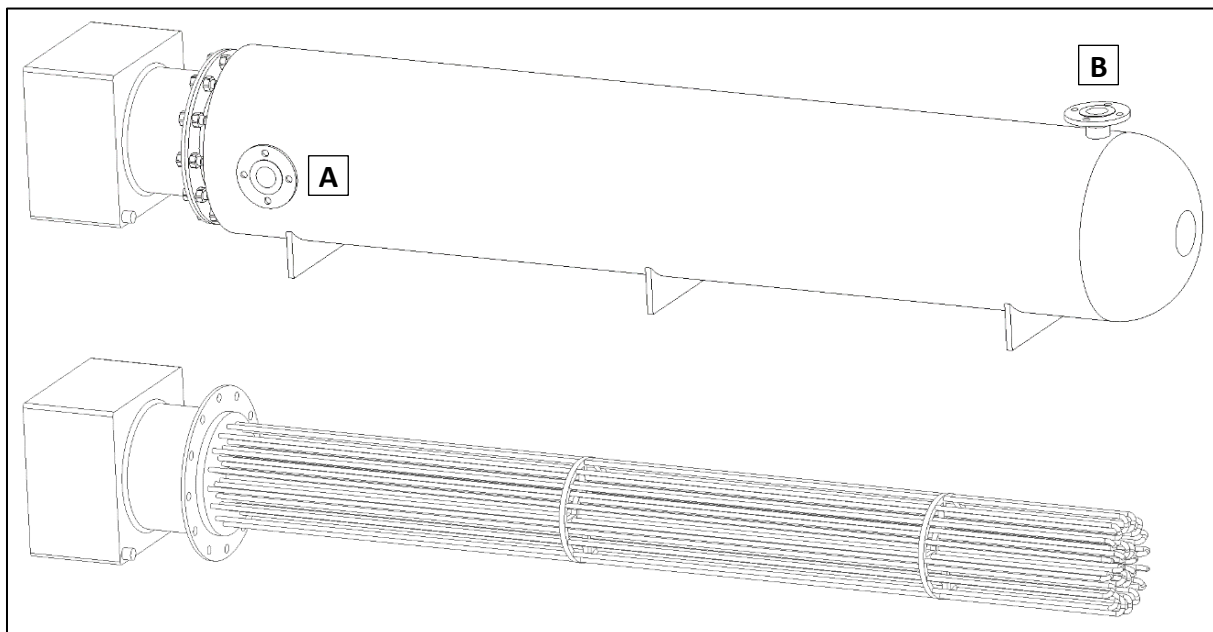
#### 4.2.2.1 Strömungserhitzer

Der Strömungserhitzer soll in der Lage sein den Zielmassenstrom Druckluft auf die gewünschten Temperaturen zu erhitzen. Der Betrieb des Erhitzers mit Strom bietet im Gegensatz zu brennerbasierten Varianten den Vorteil, dass keine zusätzliche Infrastruktur für etwaige Brennstoffe benötigt wird und zudem kein Eintrag von Verbrennungsprodukten in den Prüfgasstrom stattfindet. Die Auslegung des Erhitzers erfolgt basierend auf den gewünschten

Parametern. Die gewählte Variante und deren Spezifikationen können der folgenden Tabelle und Abbildung entnommen werden.

*Tabelle 4.1: Spezifikationen Strömungserhitzer*

<b>Spezifikationen - Strömungserhitzer</b>	
Leistung	65 kW - 400 V III gesamt (24 x 2.708 kW 230 V II)
Betriebs-/ Auslegungs-/ Prüfdruck	0 - 3 bar / 5 bar / 21 bar
Auslegungstemperatur	600 °C
Betriebsmedium	Getrocknete Druckluft
Gewicht Erhitzer / Schaltschrank	702 kg / 100 kg
Maße Erhitzer / Schaltschrank	4.000 x 800 x 1.050 mm / 1.000 x 800 x 1.400 mm



*Abb. 4.2: Strömungserhitzer – oben komplett und unten nur Heizelemente ohne Behälter. Die Druckluft strömt bei „A“ in den Strömungserhitzer und verlässt diesen bei „B“. Entsprechend der Zieltemperatur und des Luftmassenstroms wird die Leistung der Heizelemente so geregelt, dass die Druckluft den Strömungserhitzer mit der Zieltemperatur verlässt.*

#### 4.2.2.2 Filtersystem

Das Filtersystem dient in den ersten beiden Entwicklungsstufen des Prüfstands nur der Vermeidung des Austrags partikulärer Bestandteile in die Umgebung. Zur Vereinfachung des Aufbaus und weil dies nicht zwingend notwendig ist, wird auf die Implementierung eines Abreinigungssystems verzichtet. Der Filter muss so dimensioniert werden, dass eine ausreichende Filterkapazität, welche durch eine ausreichende Filterfläche gekennzeichnet ist, zur Verfügung steht, um die gewünschten Versuche ohne Abreinigung zu realisieren. Darüber

hinaus soll der Filter einen möglichst geringen Druckverlust aufweisen, gegen die zu erwartenden thermischen, chemischen und mechanischen Belastungen bestehen können und möglichst modular sein. Die folgende Abbildung 4.3 zeigt das Filtersystem und die sich daran anschließende Tabelle 4.2 enthält die Daten des Filtersystems.

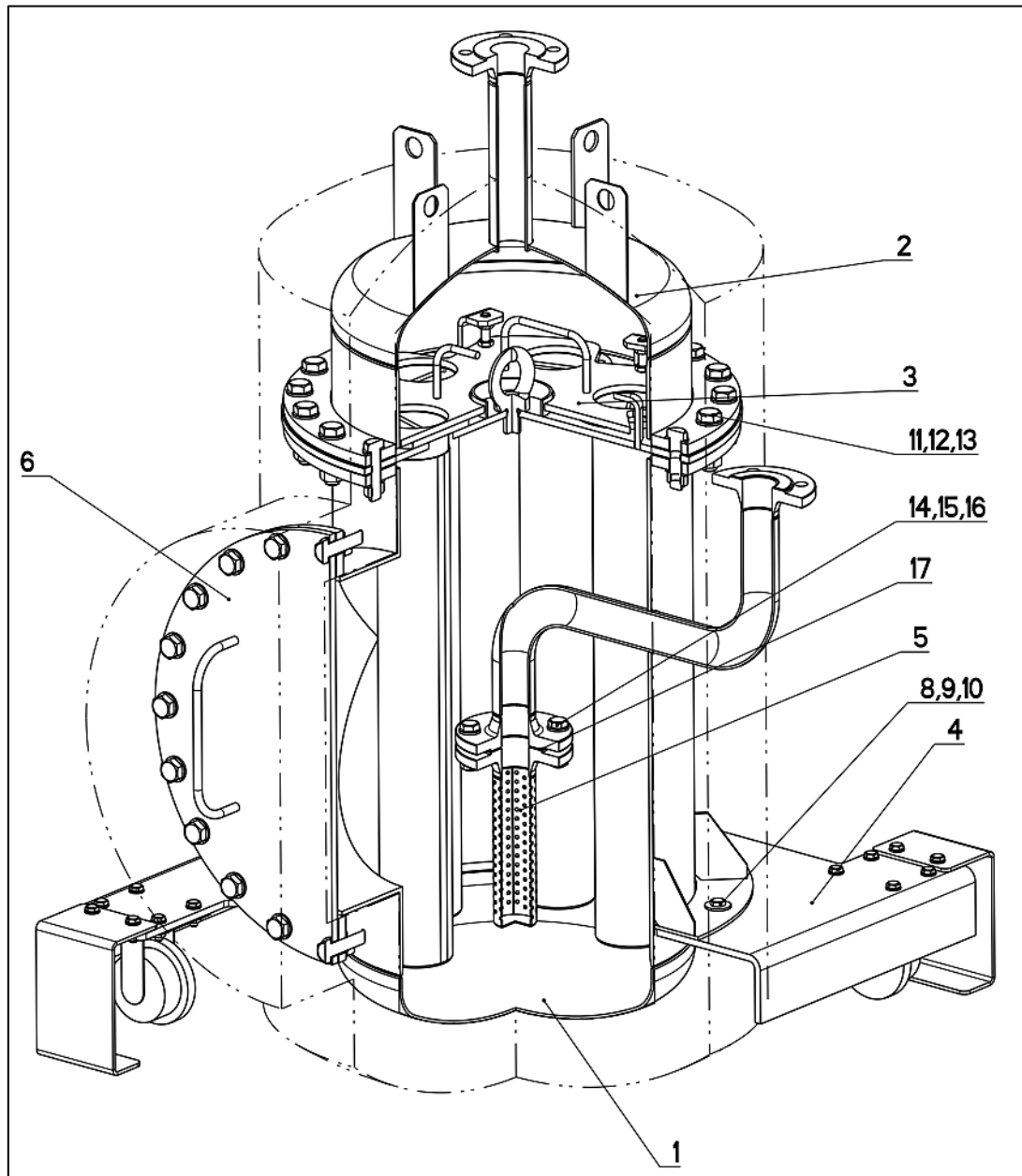


Abb. 4.3: Filterbehälter (Teilschnitt) mit dem Deckel (2), dem Zwischenboden (3), der die Filterkerzen hält und den unteren unfiltrierten Bereich vom Bereich des filtrierten Gases trennt. Das Gas tritt durch ein gelochtes Rohr (5) in den Filtrationsbereich ein und durchströmt die Kerzen auf dem Weg in den Reingasbereich. Nach dem Ende eines Versuchs sammelt sich das abgeschiedene Material auf den Filterkerzen und am Boden (1) des Behälters. Der Zugang zum Filter ist ohne Demontage des Gesamtsystems durch Öffnung der Wartungsklappe (6) möglich. Der Behälter ist auf einem mit Rollen versehenen Wagen (4) montiert und kann so im Prüfstand entlang des Stützrahmens verschoben werden.

Tabelle 4.2: Spezifikationen Filtersystem

Spezifikationen - Filtersystem	
Typ	Eigenkonstruktion in Zusammenarbeit mit Hersteller
Filterfläche	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bis zu 5 Kerzen mit jeweils 0,24 m<sup>2</sup> Filterfläche</li> <li>• 0,24 bis 1,2 m<sup>2</sup> Gesamtfilterfläche</li> </ul>
Material	1.4571 / 1.4404
Betriebs- / Auslegungsdruck	< 2 bar <sub>abs</sub> / 7 bar <sub>abs</sub>
Betriebstemperatur	bis 500 °C
Maße / Gewicht	900 x 1.080 x 1.300 mm / 440 kg
Weitere Features	Begleitheizung, Isolierung, Wartungsklappe

Die spezifische Filterflächenbelastung liegt bei Nutzung des Filtersystems, je nach Betriebspunkt im Bereich zwischen 2 und 5 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*min). Dieser Wert ist höher als für konventionelle Filtersysteme üblich, was aber im betrachteten Fall nicht relevant ist, da die eigentliche Filterfunktion nur eine untergeordnete Rolle spielt.

#### 4.2.2.3 Leitungssystem

Die Auswahl des Leitungssystems, welches die Reaktionsstrecke bildet und entsprechend großen Einfluss auf die geplanten Versuche hat, stellt eine wesentliche Herausforderung in der Auslegung des Prüfstands dar. Ziel ist es, die Verhältnisse in einem realen Kraftwerksabgaskanal möglichst vergleichbar abzubilden. Dieses Vorhaben wird durch das große Spektrum an geplanten Gasparametern erheblich erschwert. Strömungsparameter und Verweilzeiten lassen sich nicht für alle geplanten Versuche perfekt angleichen, was ein hohes Maß an Sorgfalt bei der Festlegung der Leitungsparameter erfordert. Das Leitungssystem muss zudem den gleichen chemischen, thermischen und mechanischen Belastungen, wie dies beim Filtersystem der Fall ist, standhalten. Die Festlegung des Leitungsquerschnitts erfolgt durch sinnvolle Annäherung der resultierenden Strömungsverhältnisse an das reale Vorbild. Dieses reale Vorbild stellt der motornahe Abgastrakt eines repräsentativen Großdieselmotorenkraftwerks dar. In der folgenden Tabelle sind die relevanten Daten an der betrachteten Position aufgeführt.

Tabelle 4.3: Daten Abgastrakt Referenzkraftwerk

Spezifikationen – Abgastrakt eines 18V48/60 Großdieselmotor (motornah)	
Durchmesser	1.600 mm
Massenstrom	130 t/h
Temperatur	335 °C
Strömungsgeschwindigkeit	31,5 m/s

Das geplante Rohrleitungssystem muss in der Lage sein der Temperatur und der zu erwartenden chemischen Komposition dauerhaft standzuhalten. Weiterhin wird im Referenzpunkt, welcher die Bedingungen im Kraftwerksabgastrakt möglichst gut abbildet, eine Strömungsgeschwindigkeit von 30 bis 33 m/s angestrebt. Unter Einbeziehung des am Aufstellungsort verfügbaren Druckluftmassenstroms sowie weiterer Aspekte, wird das Rohrleitungssystem wie in der folgenden Tabelle zusammengefasst ausgelegt.

*Tabelle 4.4: Spezifikationen Rohrleitungen*

Spezifikationen - Rohrleitungen	
Typ	DN50 PN16
Werkstoff	1.4571
Innendurchmesser	54,5 mm
Außendurchmesser	60,3 mm
Maße	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Standardsegmente in 200, 400 und 800 mm Länge</li> <li>• Zusätzliche Sondersegmente in verschiedenen Längen</li> </ul>
Betriebsdruck	< 2 bar <sub>abs</sub>
Betriebstemperatur	Bis 550 °C
Weitere Features	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Variable Isolierung durch Isoliermatten</li> <li>• Spezielle Rohrsegmente mit statischen Mischern</li> </ul>

#### 4.2.2.4 Ventile

Der geplante Prüfstand benötigt sowohl für Steuerungsaufgaben als auch aus Sicherheitsaspekten verschiedene Ventile. Diese müssen unterschiedliche Aufgaben erfüllen und sind verschiedenen Bedingungen ausgesetzt. Der folgenden Tabelle können die beiden wesentlichen für die Funktion des Prüfstands benötigten Ventile und deren Betriebsparameter entnommen werden.

*Tabelle 4.5: Spezifikationen Stellventile*

Spezifikationen - Stellventile		
Ventil	Kaltluft/Einlass	Heißluft/Auslass
Typ	12.470	35.470
Antrieb	Elektrisch	
Betriebstemperatur	5 - 25 °C	< 450 °C
Betriebsgas	Getrocknete Druckluft	Getrocknete Druckluft und HFO-Abgas
Betriebsdruck	< 2 bar <sub>abs</sub>	



#### 4.2.2.5 Sensorik

Zur Steuerung des Prüfstands im Rahmen der Versuche und für die Auswertung der ermittelten Messdaten ist die Implementierung verschiedener Sensoren notwendig. Die Festlegung der Messstellen findet im Spannungsfeld aus Kosten, Nutzen und technischer Umsetzbarkeit statt. Zusätzliche Sensoren können im Rahmen der Auswertung neue Erkenntnisse ermöglichen, erhöhen aber auch die Komplexität und damit sowohl die Kosten als auch die Fehleranfälligkeit des Gesamtsystems. Kabelgebundene Sensoren verringern zudem die Flexibilität bei Wartungs- und Umbauarbeiten, da diese Fixpunkte darstellen, die nur mit Aufwand umplatziert werden können. Im Zweifelsfall können sogar Änderungen an der Programmierung notwendig sein.

#### 4.2.3 P&ID – Phase 1

Auf Basis der grundlegenden Funktionalität, welche in Abbildung 4.1 dargestellt ist, und den darauf aufbauenden Detailbetrachtungen ergibt sich das folgende Fließbild, welches im technischen Bereich unter dem englischen Titel „piping and instrumentation diagram“, kurz P&ID, bekannt ist. Es ist in der folgenden Abbildung 4.4 dargestellt. Die einzelnen Komponenten sind zur eindeutigen Identifikation mit spezifischen Namen versehen, deren Abkürzungen in der folgenden Tabelle 4.6 erläutert ist. Die Nomenklatur folgt dabei dem folgenden Muster:

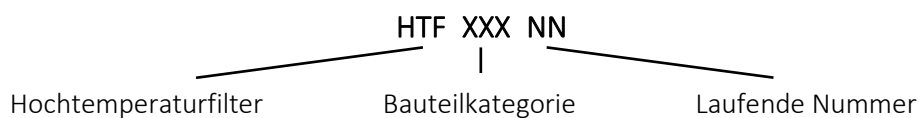


Tabelle 4.6: Abkürzungen P&ID

Abkürzung	Kategorie
AB	Abscheider
DD	Differenzdrucksensor
DLE	Durchlauferhitzer
DR	Druckregler
F	Filter
KU	Kugelhahn
MF	Massenstromsensor
SM	Statischer Mischer
SV	Sicherheitsventil
TE	Temperatursensor
V	Ventil

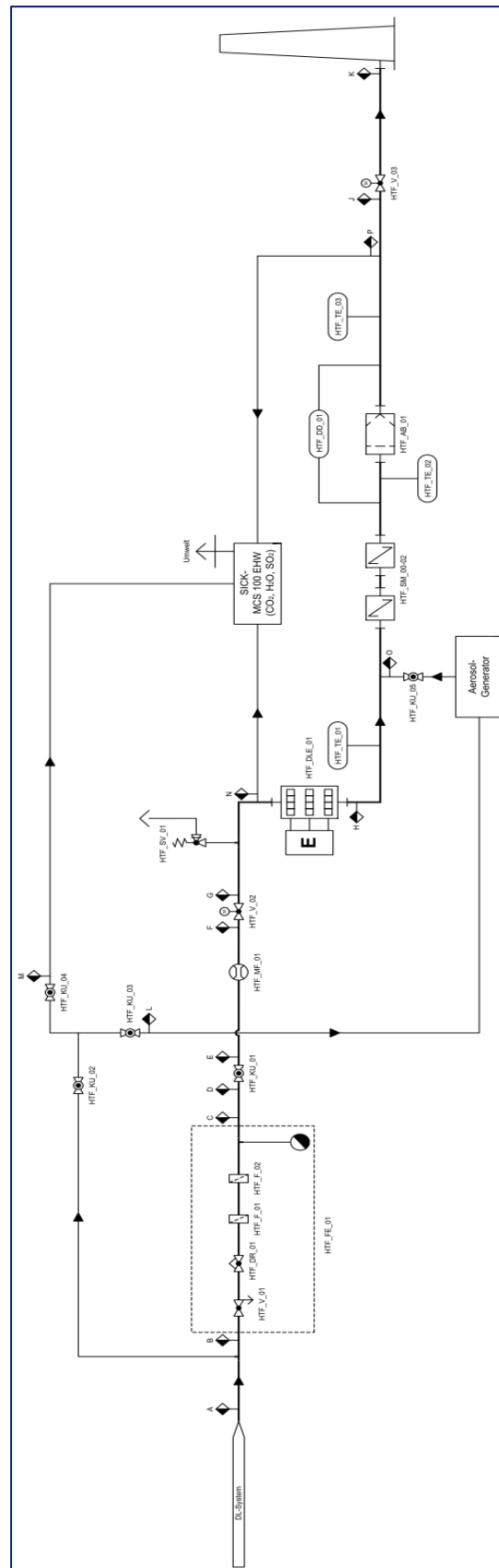


Abb. 4.4: P&amp;ID - Phase 1

#### 4.2.4 CAD Modell Prüfstand – Phase 1

Die Umsetzung des entwickelten Schemas und die Integration der gewählten Komponenten, führen zu dem in den folgenden Abbildungen dargestellten Gesamtsystem.

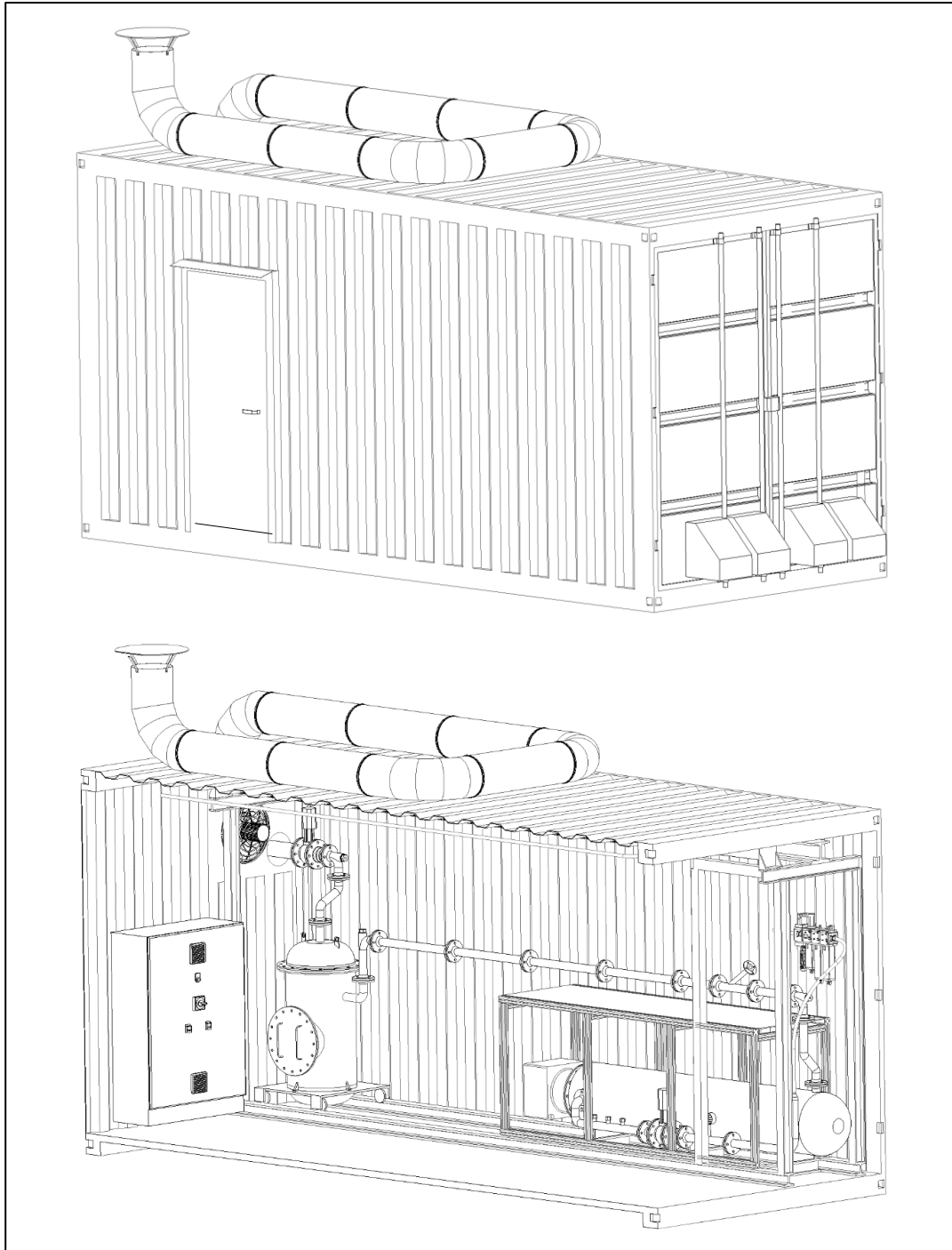


Abb. 4.5: Der in einen 20 Fuß HC Container integrierte Prüfstand in seiner Gesamtheit. Oben in der Außenansicht und unten zur Veranschaulichung des inneren Aufbaus ohne vordere Wand, Türen, Hauptschaltschrank, Gasmessgerät, Aerosolgenerator und Isolierung der Rohre sowie des Abscheiders.

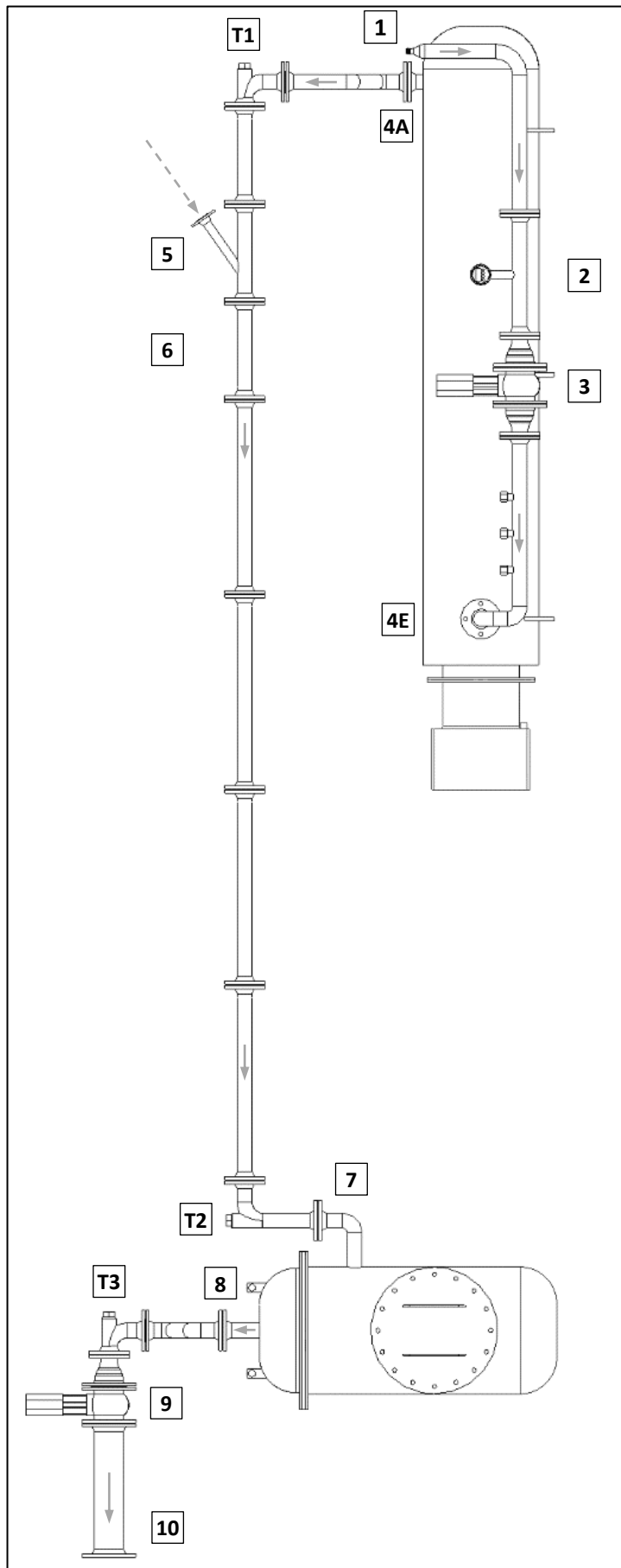


Abb. 4.6: Versuchstrakt von der Druckluftzuführung (1) bis zum Austritt zum Kamin (10). Die Druckluft passiert nach einer Beruhigungsstrecke den Massenstromsensor (2) und wird am elektrischen Stellventil (3) auf den gewünschten Massenstrom gedrosselt. Anschließend wird der Druckluftstrom mit Hilfe des elektrischen Erhitzers (Eingang bei 4E und Ausgang bei 4A) auf die gewünschte Temperatur erhitzt und tritt in den Reaktionsbereich ein. Die Zugabe des Additivs erfolgt bei (5). Der nachgeschaltete statische Mischer (6) dient der Erhöhung der Turbulenz und Verbesserung der Homogenisierung. Das Gas-Feststoff-Gemisch tritt bei (7) in den Filter ein und verlässt diesen bei (8) in Richtung des zweiten elektrischen Stellventils (9) und des Kamins (10). An den Stellen T1-T3 finden Temperaturmessungen statt. Der Aerosolgenerator und die Isolierung sind nicht abgebildet. Die Messgasentnahme nach Filter erfolgt im Bereich der Markierung 8. Die Pfeile geben die Strömungsrichtung des Gasstroms an. Der gestrichelte Pfeil symbolisiert das Additiv-Aerosol.

## 4.3 Umsetzung Phase 2

Die zweite Phase der geplanten Versuche stellt erweiterte Anforderungen an den Prüfstand, welcher entsprechend umgerüstet und erweitert werden muss, um die Durchführung der Versuche zu ermöglichen.

### 4.3.1 Grundlege Funktionsweise

Im Unterschied zu den in Phase 1 durchgeführten Versuchen, welche auf reiner Druckluft als Versuchsgas basieren und die thermische Aktivierung untersuchen, ist für die Versuche der zweiten Phase Motorenabgas notwendig, welches vor der Additivdosierung in den Heißluftstrom eingebracht und mit diesem homogenisiert werden muss.

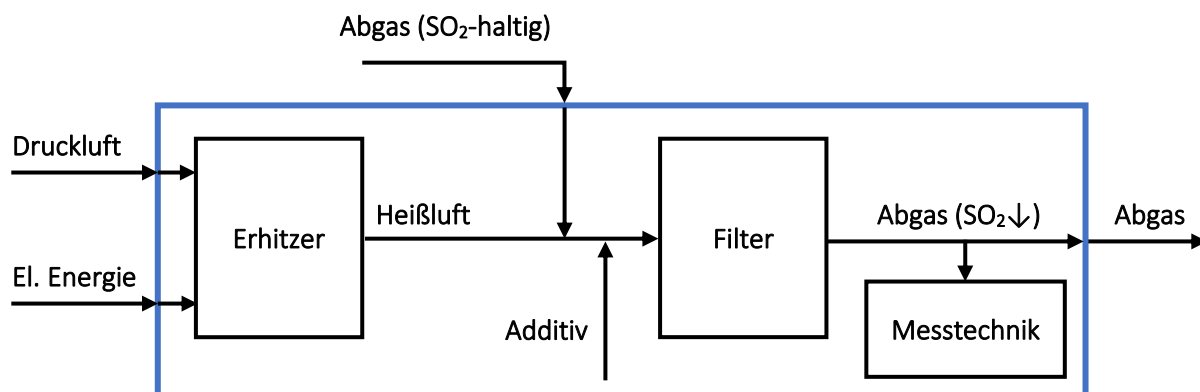


Abb. 4.7: Funktionsweise Phase 2

### 4.3.2 Abgasspender

Tabelle 4.7: Motordaten des Abgasspenders „18/15“

4-Takt Motor, extern aufgeladen, Common Rail Direkteinspritzung	
Hub / Bohrung	150 mm / 180 mm
Hubvolumen	3,18 l
Verdichtungsverhältnis	13
Nennleistung / -drehmoment	80 kW / 500 Nm
Effektiver Mitteldruck	20 bar
Maximaler Zünddruck	170 bar
Nenndrehzahl	1.500 $\frac{U}{min}$
Maximaler Raildruck	1.300 bar
Kraftstoffe	Diesel, HFO, Blends

Das für die Versuche benötigte Abgas wird dem Abgastrakt eines Einzylinder-Forschungsmotors entnommen, welcher in „Prüfstand 2“ der Maschinenhalle des Instituts für Kolbenmaschinen und Verbrennungsmotoren installiert ist. Alle relevanten Daten dieses Motors können Tabelle 4.7 entnommen werden.

### 4.3.3 Kraftstoffe

Im Rahmen der Untersuchungen kommen im Wesentlichen zwei Kraftstoffe zum Einsatz. Bei 9313 handelt es sich um ein Schweröl mit einem Schwefelgehalt von 1,2 Massenprozent. 9783 hingegen beinhaltet 2,27 Massenprozent Schwefel und kann entsprechend als hochschwefelig bezeichnet werden. Durch eine Limitierungen der Verfügbarkeit und zur Begrenzung der freigesetzten Menge an Schwefeloxiden, wird 9313 für die Versuche genutzt und 9783 nur ergänzend eingesetzt, um Erkenntnisse zum Einfluss des Kraftstoffschwefelgehaltes auf die Leistungsfähigkeit des Additivs zu gewinnen. Der folgenden Tabelle können Analysedaten der eingesetzten Kraftstoffe entnommen werden.

Tabelle 4.8: Analyse der genutzten Kraftstoffe

Dichte in kg/l								Viskosität in mm²/s							
#	15 °C	50 °C	60 °C	70 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C						
9783	963,5	941,5	935,1	928,6	324,4	176,7	104,6	66,5	44,7						
9313	989,1	966,2	959,6	953,1	494,1	261,3	146,4	89,6	58,5						
	Wassergehalt in %		Säurezahl in mg KOH/g			Flammpunkt in °C			Asphaltene in % (m/m)						
9783	0,18		0,28			106			3,4						
9313	0,12		0,25			142			10,3						
Elementgehalte in mg/kg (Asche und S in % (m/m))															
	Asche	Al	Ba	Cr	Cu	Fe	Mo	Na	Ni	Pb	S	Si	V	Zn	Al + Si
9783	0,025	5,5	0,8	<0,1	0,5	16,1	<0,1	6,7	26	1,6	1,2	10,3	50	1,9	15,8
9313	0,045	2,1	0,1	<0,1	<0,1	22,7	<0,1	10,6	44	<0,1	2,27	2,5	141	0,4	4,6

### 4.3.4 Nötige Erweiterungen

Die Entnahme eines definierten Massenstromes Abgas und der Transport dieses Abgasstroms in den Prüfstandscontainer erfordern einige Anpassungen.

#### 4.3.4.1 Abgasförderung

Die Förderung eines Gasstromes kann im Allgemeinen entweder durch die Implementierung einer zusätzlichen Fördereinheit, wie beispielsweise eines Verdichters, oder die Nutzung vorhandener Druckunterschiede realisiert werden. Die Nutzung eines Verdichters erfordert

dabei die Verfügbarkeit eines Systems, welches die gewünschten Parameter liefern und zudem den vorherrschenden Abgasbedingungen widerstehen kann. Systeme, welche diese Kombination bieten können, sind mit erheblichen Kosten verbunden, erhöhen zudem die Komplexität des Gesamtsystems und stellen mögliche Fehlerquellen dar. Aufgrund dieser Aspekte und weil der Abgasspender durch installierte Drosseln in der Lage ist einen ausreichenden nachmotorischen Gegendruck von bis zu 3 bar zu erzeugen, ist die Installation einer passiven Lösung sinnvoller. Diese nutzt den hohen nachmotorischen Druck und regelt durch eine Drosselklappe den gewünschten Abgasmassenstrom, welcher den Abgastrakt des Abgasspenders in Richtung des Prüfstandscontainers verlässt.

#### **4.3.4.2 Beheizte Abgasleitung**

Das Abgas, welches im Motorenprüfstand entnommen wird, muss mit Hilfe eines Leitungssystems vom Abgastrakt aus der Maschinenhalle in den Prüfstandscontainer geführt werden. Die hohen zu erwartenden Temperaturen und die im Abgas enthaltenen Schadstoffe erfordern die Nutzung eines soliden Leitungssystems aus Edelstahl. Zur Vermeidung einer zu starken Abkühlung muss die Verrohrung neben einer geeigneten Isolierung auch elektrisch beheizt werden. Im Außenbereich ist zudem die Einhausung in eine wetterfeste Hülle notwendig, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern und möglichen Gefahren durch heiße Bauteile vorzubeugen. Da es sich bei dem Abgasspender um einen Einzylindermotor handelt, welcher sich durch eine deutliche Pulsation des Abgases auszeichnet, wird ein Behälter in das Leitungssystem integriert, der durch Umlenkung und ein Ausgleichsvolumen reduzierend auf diese Pulsationen wirken soll.

#### **4.3.4.3 Drosselklappe inklusive Massenstromregelung**

Die Regelung des Abgasmassenstroms erfolgt mit Hilfe einer Drosselklappe in Kombination mit einer Messblende sowie Druck- und Temperatursensorik und einer geeigneten Software. Zur Verbesserung der Massenstromkonstanz wird die Drosselklappe nach dem Ausgleichsbehälter positioniert, was zudem den Vorteil hat, dass eine Integration des gesamten Regelsystems direkt in den Prüfstandscontainer ermöglicht wird. Weitere Maßnahmen zum Witterungsschutz sind somit nicht nötig und die Bedienung kann direkt vom regulären Bedienplatz innerhalb des Prüfstandscontainers erfolgen.

#### **4.3.4.4 Rückschlagventil und Überdruckventil in der Abgasleitung**

Die Eindüsung von Abgas in den Heißluftstrom garantiert, dass das Abgas im Betrieb nie in Kontakt mit dem dafür nur bedingt geeigneten elektrischen Drucklufterhitzer kommt. Im Falle eines Ausfalls der Druckluft könnte sich die Strömungsrichtung jedoch ändern, was sowohl zu einem möglichen Schaden am Erhitzer, als im Extremfall und bei Vorhandensein brennbarer

Verbindungen auch zu einem Unfall führen könnte. Dieser Umstand macht die Integration einer Schutzeinrichtung notwendig, welche im Falle eines Ausfalls der Druckluft eine Einströmung von Abgas in den Strömungserhitzer verhindert. Zu diesem Zweck muss ein Rückschlagventil zwischen Erhitzer und dem Eintrittspunkt des Abgases in das Leitungssystem integriert werden. Ein solches Ventil lässt einen Gasstrom nur monodirektional zu und verschließt den Leitungstrakt bei Unterschreitung eines Differenzdruckschwellwertes. Die Positionierung des Ventils muss direkt hinter dem Strömungserhitzer erfolgen, was Temperaturbelastungen von bis zu 600 °C zur Folge hat. Neben dieser Anforderung muss das Rückschlagventil die geforderten Volumenströme ohne zu große Strömungsverluste ermöglichen und kompakt aufgebaut sein. Das gewählte Ventil erfüllt alle Anforderungen und ist mit kompatiblen DN50 Flanschen ausgeführt.

#### 4.3.5 P&ID – Phase 2

Auf Basis der grundlegenden Funktionalität der zweiten Phase, welche in Abbildung 4.7 dargestellt ist, und den darauf aufbauenden Detailbetrachtungen, ergibt sich das folgende, angepasste P&ID. Die Nomenklatur folgt dabei dem bereits in 4.2.3 beschriebenen System, zusätzliche Abkürzungen von Komponentenkategorien sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

*Tabelle 4.9: Zusätzliche Abkürzungen P&ID Phase 2*

Abkürzung	Kategorie
AK	Absperrklappe
B	Behälter
K	Kompensator
RSV	Rückschlagventil

Das Motorenabgas wird dem Abgastrakt des Abgasspenders entnommen und strömt durch einen Ausgleichsbehälter in Richtung der Abgasdrosselklappe. Direkt nach der Drosselklappe wird das Abgas dem Heißluftstrom zugeführt. Der restliche Versuchstrakt, inklusive der Additivdosierung und dem statischen Mischer, unterscheidet sich im Aufbau nicht von der in Phase 1 genutzten Variante.



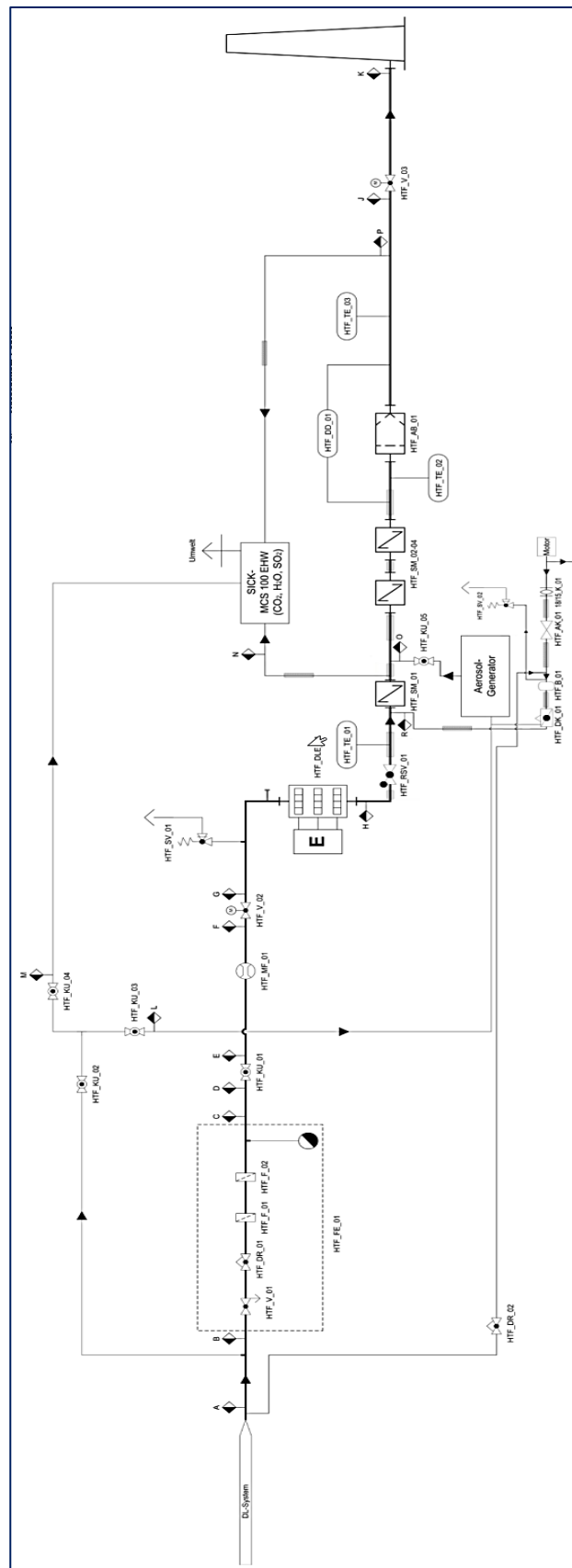


Abb. 4.8: P&amp;ID - Phase 2

### 4.3.6 CAD Modell Prüfstand – Phase 2

Der Aufbau des Prüfstands gleicht in der zweiten Phase grundlegend jenem der ersten Phase. Aus diesem Grund werden folgend nur die Anpassungen abgebildet und die Änderungen in der Funktionsweise beschrieben.

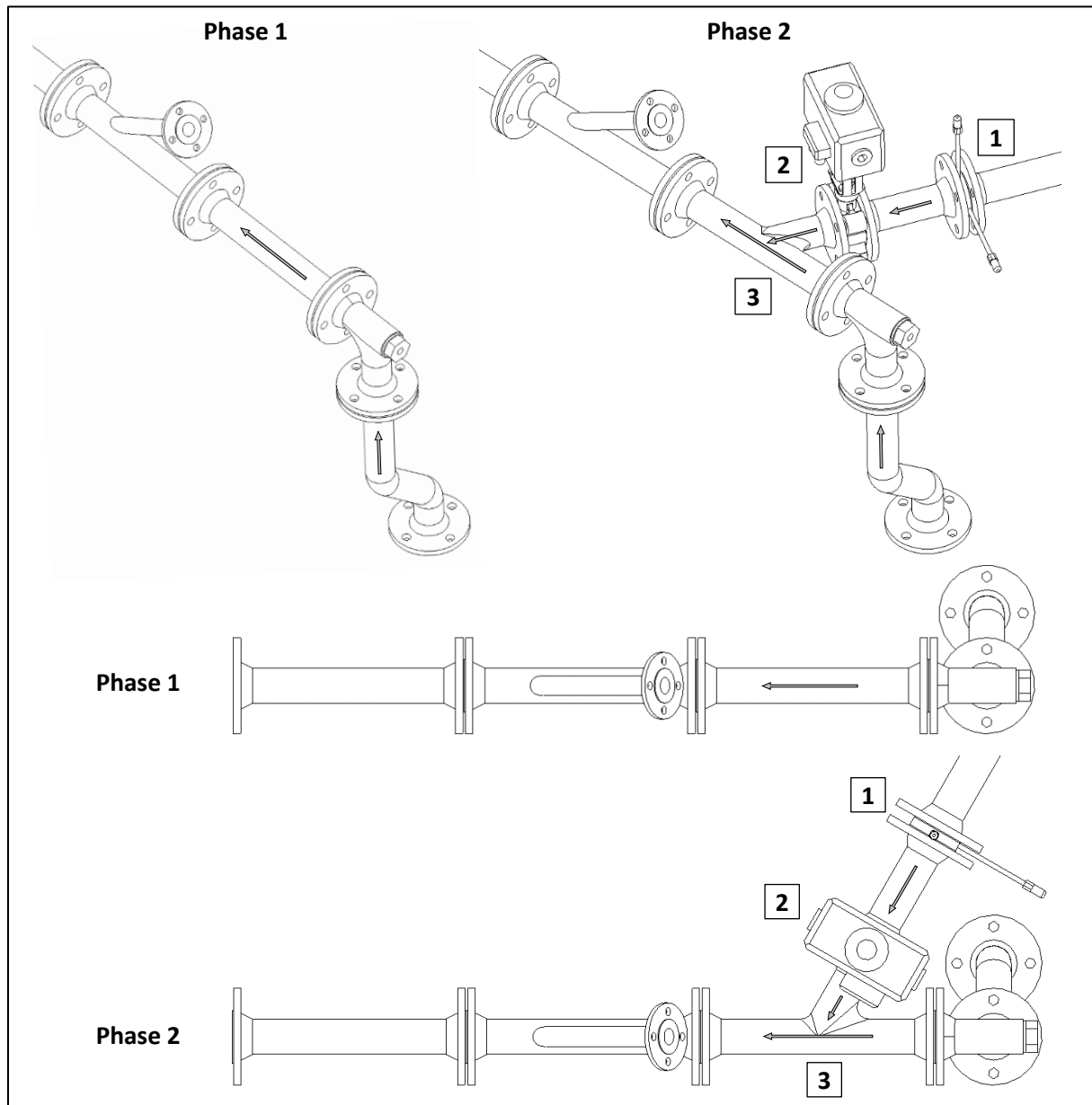


Abb. 4.9: Bauliche Veränderung des Leitungssystems von Phase 1 zu Phase 2. Oben in der Übersicht und unten in der Draufsicht. Das Leitungssystem der ersten Phase wird um eine abgasführende Leitung ergänzt, welche nach Eintritt in den Container eine Messblende (1) mit Drucksensoren und eine anschließende Drosselklappe mit dazugehörigem Steller (2) aufweist. Das Abgas tritt in einem Y-Stück (3) in das Leitungssystem der ersten Phase ein und vermischt sich mit dem dortigen Heißluftstrom, bevor es wie in den vorangegangenen Versuchen mit dem Additiv-Aerosol vermischt wird. Die Pfeile verdeutlichen die Strömungsrichtungen.

## 4.4 Versuchsaufbau

Die Erzeugung aussagekräftiger Ergebnisse bedingt die Entwicklung und Einhaltung zuverlässiger Versuchsaufbauten. Im Fokus steht dabei neben einem sicheren Betrieb vor allem die Reproduzierbarkeit bei gleichzeitiger Reduktion möglicher Fehlerquellen.

### 4.4.1 Phase 1

#### 4.4.1.1 Ziele

Die Versuche der ersten Phase haben die Schließung von Wissenslücken zum Ziel, welche im Rahmen der theoretischen Betrachtungen identifiziert wurden. Eine umfassende Kenntnis der Grundlagen des thermischen Zerfalls und damit der Aktivierung des Entschwefelungsadditivs ist essenziell für das Verständnis des Entschwefelungsprozesses und die Identifizierung der optimalen Betriebsparameter. Zu diesem Zweck müssen verschiedene Kombinationen aus Additivkorngrößen und Versuchstemperaturen getestet werden, welche der folgenden Tabelle entnommen werden können.

*Tabelle 4.10: Versuchsmatrix der ersten Phase*

Größenklasse	120 °C	190 °C	230 °C	270 °C	320 °C	370 °C	420 °C
40	-	X	X	X	X	X	X
100	X	X	X	X	X	X	X
200	-	X	X	X	X	X	X

Zur Untersuchung der Zerfallsprozesse werden optische Untersuchungen der Ausgangsstoffe und Endprodukte vorgenommen, um thermisch und mechanisch bedingte Zerkleinerungsprozesse der Additivpartikel zu untersuchen.

#### 4.4.1.2 Versuchsvorbereitung

##### Additiv

Die korrekte Vorbereitung des Additivs in der gewünschten Korngrößenfraktion ist für den Erfolg des Versuchs unabdingbar und bildet die Basis für die Gewinnung aussagekräftiger Ergebnisse. Das Additiv wird in 25 kg Säcken als Rohstoff angeliefert und beinhaltet alle Größenfraktionen zwischen 0 und 200 µm. Die Korngrößenverteilung ist in Abbildung 4.23 (Korngrößenverteilung Rohadditiv) dargestellt. Wichtig ist darauf zu achten, dass das Additiv unter geeigneten Bedingungen gelagert wird. Im gesamten Verlauf der Lagerung darf die Temperatur nicht außerhalb des Temperaturfensters von 0 bis 25 °C liegen und das Additiv keinerlei Feuchtigkeit ausgesetzt werden. Die Lagerung in Säcken ermöglicht die bedarfs-

gerechte Öffnung der Verpackungen und verhindert den Kontakt mit der in der Umgebungsluft enthaltenen Feuchtigkeit. Das entsprechend der gewünschten Korngröße gesiebte und somit weitgehend monodisperse Material muss nach der Entnahme aus der Siebmaschine sofort in einen luftdichten Container überführt werden. Eine Siebung auf Vorrat ist zu vermeiden, weil das Additiv selbst bei größter Sorgfalt zum Verklumpen neigt und dann zu Verstopfungen in der Additivdosierung führen kann. In diesem Fall muss der Versuch abgebrochen und komplett, inklusive der Additivsiebung, wiederholt werden.

### **Konditionierung**

Die reproduzierbare Durchführung der definierten Versuche erfordert neben konstanten Additiveigenschaften auch die Bereitstellung vergleichbarer Versuchsbedingungen. Dies betrifft zum einen die Versuchstemperatur und zum anderen eine möglichst komplette Vermeidung potentieller Kohlendioxidverunreinigungen, welche die Messergebnisse verfälschen könnten. Der gasführende Versuchsaufbau besteht aus Edelstahlrohren und dem ebenfalls aus Edelstahl ausgeführten massiven Filtersystem inklusive der Filterkerzen. Die Gesamtheit dieser Komponenten bildet eine erhebliche thermische Masse, welche bei unzureichender Konditionierung zu undefinierten Beeinflussungen der Versuchstemperatur führen kann. Vor Versuchsbeginn muss der Prüfstand entsprechend der gewünschten Versuchstemperatur unter Nutzung von Druckluft ohne Additiveindüsung vorgeheizt werden. Zu diesem Zweck wird zuerst sichergestellt, dass der Gaspfad vom Drucklufteintritt (HTF\_V\_01) in den Container bis zum Austritt zum Kamin (HTF\_V\_03) korrekt geschaltet ist und keine sonstigen Ventile oder Kugelhähne, wie beispielsweise jener der Additiveindüsung (HTF\_KU\_05), geöffnet sind. Die Steuerung des gewünschten Massenstroms erfolgt mittels des elektrischen Stellventils (HTF\_V\_02) unter Nutzung der SPS-Steuerung. Nach Einstellung des gewünschten Massenstroms kann der Strömungserhitzer aktiviert und auf den für die gewünschte Versuchstemperatur empfohlenen Wert eingestellt werden. Der Vorheizprozess wird so lange ausgeführt, bis sich statische Temperaturwerte an allen Messstellen einstellen. Im Falle der maximalen Versuchstemperaturen ist dies erst nach 8 bis 12 Stunden der Fall. Neben der Sicherstellung statischer Temperaturen im Prüfstand ist ebenfalls auf die vollständige Umsetzung eventuell im Prüfstand befindlicher Additivreste zu achten. Diese Restmengen zersetzen sich bei Erhitzung unter Freisetzung von Kohlendioxid ebenso wie das eingebrachte Additiv, können aber nicht quantifiziert werden und verfälschen so potenziell die Messergebnisse. Den zweiten Zielparameter für die erfolgreiche Konditionierung des Prüfstands stellt die Erreichung eines konstanten, möglichst niedrigen Kohlendioxidwertes dar. Erst nach Sicherstellung dieser Voraussetzungen kann mit der eigentlichen Versuchsdurchführung begonnen werden.

#### 4.4.1.3 Versuchsdurchführung

Der Versuch kann gestartet werden sobald sich der CO<sub>2</sub>-Wert statisch auf einem konstant niedrigen Niveau befindet. Ist dies der Fall, wird die Aufzeichnung der Waagendaten am Aerosolgenerator gestartet und kontrolliert. Bei korrekter Funktion kann der Versuch durch Aktivierung des Förderbandes gestartet werden. Die Eindüsemenge kann während des Betriebs durch Variation des Parameters Bandgeschwindigkeit geändert werden. Dies ist jedoch nur zulässig bis der gewünschte Massenstrom erreicht wird. Eine mehrfache Änderung des Parameters würde zu einer ungleichmäßigen Eindüsung und einer daraus resultierenden Ergebnisverfälschung führen. Vor Versuchsbeginn kann der spätere Massenstrom zudem durch manuelle Verstellung des Dosierschiebers angepasst werden. Diese Option steht während des Versuchs nicht zur Verfügung.

Der Versuch läuft so lange bis der eingedüste Additivmassenstrom unter den Zielwert sinkt. Dies ist ein Indikator dafür, dass die in den Aerosolgenerator eingefüllte Additivmenge unter den Schwellenwert gefallen ist, bei dem noch der volle Massenstrom in den Trichter gefördert wird. In diesem Fall muss das Band gestoppt und somit die Aerosolerzeugung und -eindüsung beendet werden. 5 bis 10 Minuten danach erfolgt die Beendigung aller Aufzeichnungen. Dieser Nachlauf dient der Überwachung eventueller Nachreaktionen.

#### 4.4.1.4 Nachbereitung

Sobald der Versuch abgeschlossen und alle Aufzeichnungen beendet sind, wird der Prüfstand in den Abreaktionsmodus überführt. Zu diesem Zweck wird der Kaltluftstrom abgestellt und der Heißluftmassenstrom erhöht, was zu einem erhöhten Wärmeeintrag in den Filter und so zu einer beschleunigten thermischen Zersetzung von eventuell vorhandenem, unreaktiertem Additiv führt. Dies hat zur Folge, dass das verbleibende Additiv effektiver thermisch zersetzt wird und folgende Versuche nicht negativ beeinflusst werden können. Nach jedem Versuch werden alle Messdaten umgehend vervielfältigt und auf Konsistenz geprüft. Erst danach kann der Versuch als erfolgreich gewertet werden.

Wenn ein weiterer Messpunkt oder eine Wiederholung des gleichen Messpunkts folgt, wird das System mit erhöhtem Heißluftmassenstrom auf die Wunschttemperatur temperiert. Ist kein weiterer Versuch geplant, kann der Durchlauferhitzer deaktiviert und der Prüfstand mit dem dann unbeheizten Druckluftstrom unter einen Schwellwert von 200 °C abgekühlt werden. Anschließend wird der Luftmassenstrom gestoppt und der Prüfstand somit außer Betrieb gesetzt.

#### **4.4.1.5 Erzeugte Daten**

Im Rahmen der Versuchsdurchführung fallen große Mengen Daten an. Im Einzelnen sind dies Daten der für die Steuerung des Prüfstands zuständigen SPS, des Gasmessgerätes und der Additiveindüsung. Diese werden in verschiedenen Formaten gespeichert. Im Folgenden sind die entsprechenden Details beschrieben. Zusätzlich dazu wird eine bildgebende Analyse des Additivs vor und nach Versuchsdurchführung durchgeführt, welche ebenfalls beschrieben wird.

##### **Gasmessgerät - LabView**

Die Aufzeichnung der Messdaten des SICK MCS 100 EHW erfordert einen Zwischenschritt, da das Gerät keine direkt nutzbare Schnittstelle zum Auslesen der Daten besitzt. Die Werte werden stattdessen Analog als Spannungen ausgegeben und müssen in einem Zwischenschritt mit Hilfe eines dedizierten Geräts in Digitalwerte umgewandelt werden. Für diesen Zweck wird ein "USB-6000 Multifunktions-I/O-Gerät" von National Instruments verwendet. Dieses kann mit Hilfe der Software LabView und einer entsprechenden Programmierung bis zu fünf Analoge Signale aufbereiten und aufzeichnen. Die Aufzeichnung erfolgt im vorliegenden Fall, mit dazugehörigen Timestamps, direkt in einer versuchsspezifischen Excel-Datei.

##### **SPS**

Eine weitere entscheidende Rolle bei der Datenauswertung und vor allem der Berücksichtigung leichter Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen, spielen die Daten der SPS. Die SPS zeichnet Temperaturen, Massenstrom und Differenzdruck auf. Die Aufzeichnung erfolgt durch Auswahl von Intervall und Aufzeichnungsdauer direkt in einem dafür vorgesehenen Bedienreiter. Die Speicherung erfolgt als Textdatei inklusive Timestamps auf einem angeschlossenen USB-Speichermedium.

##### **Aerosolgenerator**

Die grundlegende Funktionalität des Aerosolgenerators besteht in der definierten Einbringung eines bestimmten Massenstroms des zu untersuchenden Additivs. Zu diesem Zweck ist die Hauptkomponente des Systems auf einer Waage platziert, welche ihre Daten an die dazugehörige Bediensoftware übergibt. Die Software ermöglicht die Aufzeichnung dieser und weiterer Daten in eine Textdatei inklusive dazugehöriger Timestamps.

##### **Mikroskopaufnahmen**

Zur Bestimmung des Einflusses, den der Prüfstand auf die optisch ermittelbaren Partikeleigenschaften, wie beispielsweise Form, Erscheinung und Größe hat, werden Proben aus verschiedenen Prozessschritten unter dem Mikroskop untersucht. Die dabei erstellten Bilder im Format „.jpg“ enthalten angepasste Skalen zur Größenbestimmung.

#### 4.4.1.6 Datenaufbereitung

Die Auswertung der Messdaten zur Zusammenführung und abschließenden Erstellung vereinheitlichter Aussagen erfordert ein umfangreiches, mehrstufiges Vorgehen, welches aus den folgenden Teilschritten besteht.

##### **Aufbereitung SPS**

Die durch die SPS aufgezeichneten Daten der Temperatur-, Druck- und Massenstromsensoren werden fortlaufend in einer einstellbaren Rate aufgezeichnet. Die in diesem Format vorliegenden Daten können nicht direkt ausgewertet beziehungsweise genutzt werden, sondern bedürfen einer Aufbereitung mit Hilfe eines dafür programmierten Excel-Makros.

##### **Aufbereitung Gasmesswerte - LabView**

Die durch LabView aufgezeichneten Werte für CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sind tabellarisch in entsprechenden Excel-Sheets gespeichert. Die weitere Auswertung kann, anders als im Fall der SPS-Daten, direkt ohne weiteren Zwischenschritt erfolgen. Zur Sicherstellung der Aufzeichnung aller relevanten Messdaten wird die Aufzeichnung der Gasmesswerte in der Regel einige Minuten vor Beginn des eigentlichen Versuchs gestartet, was eine Anpassung der Messwerte erfordert. Dieser Vorgang wird durch Löschung aller Werte realisiert, welche sich vor dem Start – deutlich erkennbar durch einen Werteanstieg von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O – befinden.

Zur weiteren Vereinheitlichung der Messdaten müssen die CO<sub>2</sub>-Werte noch um die bereits vor Eindüsung des Additivs vorherrschende Hintergrundbelastung reduziert werden. Ohne diese Maßnahme könnten CO<sub>2</sub>-Schwankungen in der Druckluft zur Ergebnisverfälschung führen. Die Schwankungen könnten durch erhöhte CO<sub>2</sub>-Werte im Bereich der Ansaugung des Druckluftherzeugers entstehen. Grund hierfür wäre beispielsweise Wind, welcher die Abgase eines oder mehrerer Versuchsmotoren in diesen Bereich drückt. Während der erste dieser beiden Schritte manuell erfolgen muss, ist der Schritt der Nullung in der entsprechenden Vorlage zur Sammlung aller CO<sub>2</sub>-Werte teilautomatisiert.

##### **Aufbereitung Waagendaten**

Die Waagendaten werden wie bereits erwähnt als „.txt“-Datei gespeichert. Neben den eigentlich relevanten Daten sind zudem Werte für Zeit, Bandgeschwindigkeit, Schieberposition, Masse, Massenstrom und berechnete Dichte abgespeichert. Ähnlich wie bei den bereits behandelten LabView-Daten startet die Aufzeichnung in der Regel einige Zeit vor dem eigentlichen Versuchsbeginn. Die Identifizierung des Starts der Additiveindüsung erfolgt bei den Waagendaten ebenfalls ähnlich, nur dass in diesem Fall alle Daten bis zu einem deutlich erkennbaren Abfall der Massendaten gelöscht werden können.

### **Ermittlung Aerosolluftmassenstrom**

Für die finale Betrachtung der Additivaktivierung ist es zwingend notwendig die Massenbilanzen möglichst genau aufstellen zu können. Neben der Kenntnis des Hauptluftmassenstroms laut SPS und des Waagenmassenstroms, ist dafür die Kenntnis des Aerosolluftmassenstroms unabdingbar. Die Erzeugung des Aerosols erfolgt durch Vermischung des Additivs mit Druckluft. Durch den Additivtrichter, an dessen Ende diese Mischung stattfindet, wird allerdings in einem nicht unerheblichen Maß weitere Luft aus der Umgebung angesaugt. Eine Messung des in den Aerosolgenerator eintretenden Druckluftmassenstroms wäre entsprechend nicht aussagekräftig, da die Menge der zusätzlich angesaugten Luft nicht messbar ist. Aus diesem Grund wurde eine andere Methode entwickelt, welche rein auf Basis der SPS-Daten vor und während der Lufteindüsung auf Grundlage thermodynamischer Berechnungen eine Aussage zum eingedüsten Luftmassenstrom liefert. Der mit dem Aerosol eingedüste Luftmassenstrom kann so in seiner Gesamtheit, das heißt in Summe aus Druckluft und Umgebungsluft, bestimmt werden. Die Ermittlung erfolgt mit Hilfe einer Berechnungsvorlage teilautomatisiert.

### **Ermittlung der Gasdaten am Interface P**

Zur späteren Überführung der Messdaten des Gasmessgerätes, welches keine absoluten Daten liefern kann, sondern die Werte für  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nur relativ volumenbezogen ausgibt, ist die Kenntnis der Gasdaten am Interface P nötig. Am Interface P (siehe P&ID) entnimmt das Gasmessgerät den untersuchten Teilgasstrom. Durch Kenntnis der Werte des Gasvolumenstroms, der Gasdichte und der  $\text{CO}_2$ -Dichte, können die Daten von Volumenprozent in einen  $\text{CO}_2$ -Massenstrom überführt werden.

### **Ermittlung des $\text{CO}_2$ -Massenstroms**

Mit Hilfe des bereits vorher zur Aufbereitung der LabView-Daten genutzten Excel-Makros können bei Kenntnis der Gasdaten an Interface P weitere Berechnungen durchgeführt werden. Zur Ermittlung des  $\text{CO}_2$ -Massenstroms werden die Daten des Gesamtvolumenstroms und der  $\text{CO}_2$ -Dichte entsprechend übertragen.

### **Ermittlung der $\text{CO}_2$ -Massenstrom-Summenlinie**

Die Massenstromsummenlinie ergibt sich durch Summierung der Momentanwerte des  $\text{CO}_2$ -Massenstroms über die gesamte Versuchszeit.

### **Ermittlung der $\text{CO}_2$ -Massenstrom-Summeliniensteigung**

Aus den im vorherigen Schritt ermittelten Summenlinien können durch einen einfachen Prozess die Steigungen dieser Summenlinien für die einzelnen Versuche ermittelt werden. Diese geben direkten Aufschluss darüber wie viel Kohlendioxid pro Zeiteinheit gemittelt am Interface P



gemessen wurde. Durch die bereits erfolgte Nullung und die Ermittlung aller sonstigen Parameter kann davon ausgegangen werden, dass dieser Wert exakt dem durch die thermische Aktivierung freigesetzten Kohlendioxid entspricht. Bei der Auswahl der Stützpunkte ist zu beachten, dass nur Daten des linearen Bereichs der Summenlinien betrachtet werden.

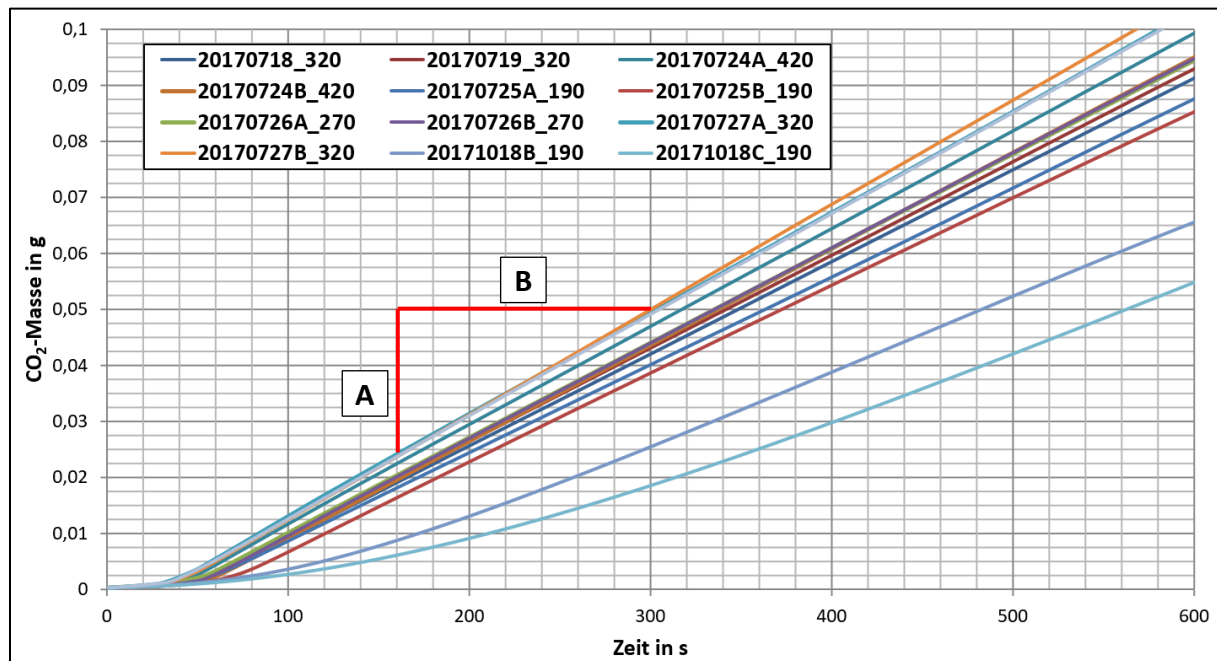


Abb. 4.10: Summenlinien ausgewählter Versuche mit beispielhaft eingezeichneter Steigung

Die in Abbildung 4.10 zu sehenden beispielhaften CO<sub>2</sub>-Massenstrom-Summenlinien veranschaulichen den weitgehen linearen Charakter dieses Parameters. Er eignet sich entsprechend gut zur Gewinnung zuverlässiger Ergebnisse.

#### Ermittlung des Additiv-Ausnutzungsgrades

Die Steigungen der Summenlinien bilden in Kombination mit den Waagendaten die Grundlage der Berechnung des Aktivierungsgrades. Zu diesem Zweck wird das theoretisch maximal freisetzbare CO<sub>2</sub> des eingebrachten Additivs dem real gemessenen Massenstrom gegenübergestellt und als relativer Wert ausgegeben. Das Maximum bildet dabei ein Wert von 100 %, was einer kompletten thermischen Aktivierung des Additivs entspricht.

##### 4.4.1.7 Fehlerbetrachtung

Im Rahmen jeder Versuchsreihe treten systematische und zufällige Fehler auf. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über alle betrachteten Fehler und dient der Einschätzung ihrer Relevanz.

Tabelle 4.11: Fehlerbetrachtung

Fehlerquelle	Beschreibung	Bewertung
Gasmessgerät	Laut Betriebsanleitung liegt der Messfehler bei 1 % des jeweiligen Messbereichs, was in in diesem Fall einem Wert von 0,01 % <sub>Vol</sub> entspricht.	Die Messwerte liegen im statischen Zustand bei ~0,3 % <sub>Vol</sub> wodurch sich eine Messwertabweichung von durchschnittlich 3,3 % ergibt.
Temperatur-Sensoren	Die verwendeten Sensoren vom Typ MBT 5114 haben laut Dokumentation eine Toleranz von: $0,3 + 0,005 \times t$ mit t = Temperatur in °C	Die entsprechende Abweichung wird in der Fehlerrechnung berücksichtigt. Bei 400 °C ergibt sich eine Toleranz von 2,3 °C, was 0,58 % entspricht. Bei 200 °C ergeben sich 1,3 °C (0,65 %).
Auswertungsformeln	Im Rahmen der Auswertung sind diverse Formeln notwendig. Durch etwaige Fehlerfortpflanzung können daraus relevante Abweichungen entstehen.	Die entsprechenden Abweichungen wurden in der Fehlerrechnung berücksichtigt.
Waage des Aerosol-Generators	Die Messwertabweichung der Waage liegt bei - 1 bis + 2,5 %. Bei dieser Betrachtung darf nicht nur der Anzeigewert der Waage als Maßstab genommen werden, da dieser durch Tarieren mit platzierter Laufbandeinheit entsteht. Mit Laufband liegt der reguläre Messwert der Waage vor Tarierung bei ~4.500 - 5.000 g.	Basierend auf dem regulären Messwert der Waage ist mit Abweichungen zwischen - 50 bis +125 g zu rechnen. Für die Auswertung werden nur die Änderungen des Gewichts im Verlauf betrachtet. Durch diesen Zwischenschritt spielt der absolute Wert keine Rolle und die Abweichung ist entsprechend irrelevant.
Massenstromsensor	Der Massenstromsensor vom Typ t-mass A150, hat zwischen 15 - 100 % des Auslegungsvolumenstroms eine Abweichung von $\pm 3$ % des Momentanwerts. Der Auslegungsvolumenstrom liegt bei 360 Nm <sup>3</sup> /h.	Der Standardbetriebspunkt im Idealgasbetrieb liegt bei ~120 Nm <sup>3</sup> /h, was in einem Fehler von $\pm 3$ % resultiert, also 3,6 Nm <sup>3</sup> /h entspricht.
Manuelle Auswertung	Die Auswertung bedingt in Teilen die manuelle Auswahl bestimmter Werte und ist entsprechend in einem gewissen Maß subjektiv.	Eine Quantifizierung des Fehlers ist nicht möglich. Durch Mehrfachkontrolle kann der Fehler minimiert werden. Alle Versuche werden mehrfach ausgewertet.
Aerosolluft-massenstrom	Zur Bestimmung des Aerosolluftmassenstroms muss auf eine Rückrechnung auf Basis von Temperaturen und des Hauptluftmassenstroms zurückgegriffen werden. Diese Variante ist teilweise von nicht gemessenen Variablen beeinflussbar.	Eine Quantifizierung des Fehlers ist schwierig. Der errechnete Wert wird einer separaten Fehlerrechnung unterzogen, welche so in das Endergebnis einfließt.

## 4.4.2 Phase 2

### 4.4.2.1 Ziele

Die Versuche der zweiten Phase dienen zum einen der Validierung der Annahme, dass der Grad der thermischen Aktivierung Rückschlüsse auf die Entschwefelungsleistung zulässt und zum anderen zur Gewinnung qualitativer Aussagen zur turbulenten Entschwefelung im Gasstrom. Zu diesem Zweck werden ausgewählte Kombinationen aus Korngröße und Versuchstemperatur unter Nutzung eines Gemisches aus schwefelhaltigem Abgas und erhitzter Druckluft erneut betrachtet und mit den in Phase 1 ermittelten Zusammenhängen abgeglichen. Quantitative Aussagen zu in kompletten Entschwefelungsanlagen erzielbaren Stöchiometrien können in dieser Phase aufgrund der nicht zur Verfügung stehenden Abreinigungstechnik und der dadurch begrenzten Betriebszeit, nicht getroffen werden.

*Tabelle 4.12: Versuchsmatrix der zweiten Phase*

Größenklasse	190 °C	230 °C	270 °C	320 °C	370 °C
40	X	-	X	-	X
100	X	X	X	X	X
200	X	X	X	X	X

Die eigentlichen Versuche werden durch Versuche ergänzt, welche den Einfluss der Additiv-eindüsemenge und der Schwefeldioxid-Konzentration des Prüfgases beleuchten. Das reagierende Material wird in ausgewählten Fällen durch optische Analysemethoden untersucht, um zusätzliche Rückschlüsse auf mögliche Einflüsse der im Abgas enthaltenen partikulären Bestandteile zu ermöglichen.

### 4.4.2.2 Abgasspender

#### Betriebspunkt

Der abgasspendende Einzylindermotor muss mindestens eine Stunde vor Versuchsbeginn gestartet und während der Versuchsdauer in einem konstanten Betriebspunkt gehalten werden. Eine Abweichung von diesem Betriebspunkt würde zu Änderungen der Abgaszusammensetzung führen, was wiederum Variationen der Randbedingungen während des Entschwefelungsversuchs zur Folge hätte. Eine solche Änderung während eines Versuchs verfälscht die Ergebnisse und führt zum Abbruch. Zwischen den einzelnen Messungen sind Änderungen des Betriebspunkt als unkritisch zu betrachten, da die Gaszusammensetzung vor Versuchsbeginn gemessen wird und die Ergebnisse entsprechend normiert werden.

#### 4.4.2.3 Versuchsvorbereitung

##### Additiv

Die Vorbereitung des Additivs entspricht dem der ersten Phase. Die Versuche der zweiten Phase erfordern allerdings größere Mengen, was eine Erhöhung der Anzahl an Siebungen und des dafür nötigen zeitlichen Aufwandes zur Folge hat.

##### Konditionierung - Abgasleitung

Die Versuchsvorbereitung ist essentiell für die erfolgreiche Durchführung des Versuchs sowie die Gewährleistung einer möglichst hohen Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Durchläufen. Ziel ist die Reduktion möglicher Einflüsse vorheriger Versuche und die Kompensation schwankender äußerer Störgrößen. Das Auftreffen des heißen Abgases auf die kalte Abgaszuleitung ist zu vermeiden, da dies zur Auskondensation hochkorrosiver Komponenten führen kann, was sich negativ auf die Standzeit der Leitung auswirkt und zudem zu unkontrollierbaren nachträglichen Ausdampfungen im Versuchsbetrieb führen kann. Des Weiteren muss das Leitungssystem konditioniert werden, um eine verlängerte Aufheizphase im Abgasbetrieb zu verhindern sowie eine Vorabprüfung der Drosselklappe durchführen zu können. Zur Konditionierung wird das Leitungssystem zuerst bei geschlossener Absperrklappe (HTF\_AK\_01) mit 0,4 bar(ü) Druckluft beaufschlagt, anschließend durch öffnen der Drosselklappe (HTF\_DK\_01) eine Durchströmung sichergestellt und erst danach beide Begleitheizungen auf die Wunschttemperatur eingestellt. Die Konditionierung sollte mindestens solange durchgeführt werden bis die Druckluft an der Drosselklappe eine Temperatur von 150 °C erreicht hat. Die Durchströmung mit Druckluft dient der gleichmäßigen Wärmeverteilung sowie der Einstellung des Gemischs aus Trägergas und zudosiertem Gas. Nach erfolgreicher Konditionierung wird die Drosselklappe (HTF\_DK\_01) versperrt und anschließend die Druckluftzufuhr zur Abgaszuleitung durch Abdrehen des Druckreglers (HTF\_DR\_02) geschlossen und die Absperrklappe zum Motorenabgastrakt (HTF\_AK\_01) geöffnet. Da die Drosselklappe (HTF\_DL\_01) weiterhin geschlossen ist, strömt in diesem Zustand noch kein Abgas durch die Abgasleitung. Anschließend wird der Wunschmassenstrom in das dafür vorgesehene LabView-Programm eingegeben. Das Programm gibt in der Folge das Signal zur Öffnung der Drosselklappe und Abgas strömt durch das Leitungssystem in die Versuchsstrecke. Sobald Abgas in das Leitungssystem einströmt kann der Heißgasmassenstrom auf den gewünschten Wert eingeregelt werden. Dieser Vorgang erfolgt manuell durch Verstellung des Handventils (HTF\_KU\_01) zwischen Druckluftaufbereitung und Massenstromsensor. Der Betriebszustand wird so lange aufrechterhalten bis am Gasmessgerät ein stationärer SO<sub>2</sub>-Wert erreicht ist. Ist diese der Fall sind etwaige Additivreste früherer Versuche abreagiert und können den Versuch nicht beeinträchtigen. Die Identifikation der zu nutzenden Werte für die spätere rechnerische Ermittlung des Kaltluftmassenstroms wird durch eine Aktivierung der

Gasmesswerteaufzeichnung vor Erreichen des stationären Zustandes erleichtert. Auf diese Weise kann der Wert eindeutig identifiziert werden, was das Rechenergebnis verbessert. Die Aufzeichnung der SPS-Daten muss aus gleichem Grund ebenfalls bereits zu diesem Zeitpunkt gestartet werden.

#### **4.4.2.4 Versuchsdurchführung**

Der Versuch kann gestartet werden, sobald bei aktivierter Kaltluftindüsung erneut ein stationärer  $\text{SO}_2$ -Wert erreicht wird. Ist dies der Fall wird die Aufzeichnung der Waagendaten am Aerosolgenerator gestartet und kontrolliert. Bei korrekter Funktion kann der Versuch durch Aktivierung des Förderbandes gestartet werden. Eine Änderung der Eindüsemenge kann während des Betriebs durch Variation des Parameters Bandgeschwindigkeit erfolgen. Dies ist jedoch nur zulässig bis der gewünschte Massenstrom erreicht wird. Eine mehrfache Änderung des Parameters würde zu einer ungleichmäßigen Eindüsung und einer daraus resultierenden Ergebnisverfälschung führen. Vor Versuchsbeginn kann der spätere Massenstrom zudem durch manuelle Verstellung des Dosierschiebers angepasst werden. Diese Option steht während des Versuchs nicht zur Verfügung.

Der Versuch läuft so lange, bis der gemessene  $\text{SO}_2$ -Wert wieder einen stationären Zustand erreicht. Sobald dies der Fall ist, können das Band gestoppt und alle Aufzeichnungen beendet werden.

#### **4.4.2.5 Nachbereitung**

Sobald der Versuch durch Erreichen eines stationären  $\text{SO}_2$ -Wertes endet und sowohl die Additivdosierung als auch alle Aufzeichnungen beendet wurden, wird der Prüfstand in einen ersten Regenerationsmodus überführt. Zu diesem Zweck wird die Kaltluftindüsung beendet, was zu einer Erhöhung der  $\text{SO}_2$ -Konzentration und zu einem Anstieg der Temperatur am Filter führt. Dies hat zur Folge, dass das verbleibende Additiv effektiv reagiert und so folgende Versuche nicht negativ beeinflussen kann. Nach jedem Versuch werden alle Messdaten umgehend vervielfältigt und auf Konsistenz geprüft. Erst danach kann der Versuch als erfolgreich gewertet werden. Sobald ein  $\text{SO}_2$ -Wert erreicht ist, der im Bereich dessen vor Versuchsbeginn liegt, kann die Abgasdosierung beendet und mit der Vorbereitung des nächsten Messpunktes begonnen werden. Zur Verhinderung von Korrosion in der Abgasleitung wird diese nach der Beaufschlagung mit Abgas so lange gespült, bis am Gasmessgerät kein  $\text{SO}_2$  mehr nachweisbar ist. Wenn ein weiterer Messpunkt folgt, wird das Leitungssystem bis zur erneuten Beaufschlagung mit Abgas mit Druckluft gespült. Ist kein weiterer Versuch geplant, können die Druckluftzuleitung der Abgasleitung sowie die Drosselklappe gesperrt und der Durchlauferhitzer deaktiviert werden.

#### 4.4.2.6 Erzeugte Daten

Die im Rahmen der Versuche der zweiten Phase erzeugten Daten entsprechen größtenteils jenen der ersten Phase. Die Daten des Messgeräts unterscheiden sich nur durch die Aufzeichnung der Schwefeldioxidwerte, welche in Phase 1 nicht aufgezeichnet werden. Den einzigen Unterschied in der Datenaufzeichnung stellen die Daten der Drosselklappenregelung dar.

#### Drosselklappenregelung

Die in LabView umgesetzte Regelung der Drosselklappe schreibt alle von den Sensoren gemessenen Werte sowie den Öffnungswinkel der Drosselklappe mit einer Aufzeichnungsrate von 1 Hz in eine Excel-Datei.

#### 4.4.2.7 Datenaufbereitung

Die Auswertung der Messdaten zur Zusammenführung und abschließenden Erstellung vereinheitlichter Aussagen erfordert ein umfangreiches, mehrstufiges Vorgehen, welches in Teilen dem für Phase 1 beschriebenen entspricht. Durch die geänderten Rahmenbedingungen ergeben sich allerdings Anpassungen in einigen Bereichen. Der Fokus ändert sich von der Ermittlung des Kohlendioxidmassenstroms zu der Veränderung des Schwefeldioxidgehalts. Darüber hinaus kann der Kaltluftstrom der Aerosolerzeugung durch das Vorhandensein von Abgas einfacher und mit höherer Genauigkeit bestimmt werden. Im Folgenden sind die Bestimmung des Kaltluftmassenstroms und die für die Ermittlung des stöchiometrischen Verhältnisses notwendigen Schritte erläutert.

#### Aufbereitung der LabView-Daten

Die durch LabView aufgezeichneten Werte für  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sind in einem Excel-Sheet gespeichert. Die weitere Auswertung kann, anders als im Fall der SPS-Daten, direkt ohne weiteren Zwischenschritt erfolgen. Zur Ermittlung des Kaltluftstroms des Aerosolgenerators wird die Aufzeichnung bereits vor Aktivierung der Kaltlufteindüsung gestartet. Den letzten Schritt der Auswertung bilden die Identifikation des  $\text{SO}_2$ -Wertes direkt vor Beginn der Eindüsung des Additivs sowie des statischen Endwertes.

#### Bestimmung des Kaltluftstroms des Aerosolgenerators

Die Bestimmung des Kaltluftstroms erfolgt über die Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses auf Basis der  $\text{CO}_2$ -Daten vor und nach Beginn der Kaltlufteindüsung. Zu diesem Zweck werden die bekannten Massenströme der Heißluft und des Abgases sowie die  $\text{CO}_2$ -Werte vor und nach Aktivierung der Kaltlufteindüsung genutzt. Die Reduktion des Wertes muss bei gleichbleibenden Randbedingungen auf den im Verhältnis zum Abgas praktisch  $\text{CO}_2$ -freien Kaltluftstrom zurückzuführen sein.

Tabelle 4.13: Beispielhafte Messwerte für Kaltluft-Mengenberechnung

	Vor Kaltlufteindüsung	Nach Kaltlufteindüsung
$\dot{m}_A \left[\frac{kg}{h}\right]$	40	40
$\dot{m}_H \left[\frac{kg}{h}\right]$	50	50
CO <sub>2</sub> -Konzentration [%]	2,50	1,88

Zur Berechnung ergibt sich die folgende Formel, da die Massenströme von Abgas und Heißluft vor und nach Eindüsebeginn identisch sind.

$$\dot{m}_K = \frac{((\dot{m}_A + \dot{m}_H) * (CO_{2Vorher} - CO_{2Nachher}))}{CO_{2Nachher}} \quad (F.4.1)$$

Für die beispielhaften Daten aus Tabelle 4.13 ergibt sich entsprechend F.4.1 ein Kaltgas-Aerosol-Luftmassenstrom von 29,7 kg/h.

### Ermittlung des erzielten stöchiometrischen Verhältnisses

Den Abschluss der Auswertung bildet die Bestimmung des erzielten stöchiometrischen Verhältnisses. Dazu wird das Verhältnis der maximal mit dem eingedüsten Additiv bindbaren, zur real entfernten SO<sub>2</sub>-Masse ermittelt. Die Bilanz basiert auf der Kenntnis der Einzelmassenströme von Heißluft, Abgas, Kaltluft und Additiv sowie der SO<sub>2</sub>-Werte vor Additiveindüsungsbeginn und nach Erreichen des statischen Zustandes. Im statischen Zustand besteht eine direkte Abhängigkeit zwischen der eingedüsten Additivmenge und der Menge an reduziertem SO<sub>2</sub>. Überlagernde Effekte durch Agglomeration des Additivs oder anderen Einflüssen können in diesem Betriebszustand vernachlässigt werden.

## 4.5 Zusätzliche Untersuchungen

Die bisherigen Ausführungen beschränken sich größtenteils auf die eigentlichen Prüfstandsversuche und die Auswertung der primären Zielgrößen. Darüber hinaus wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt, welche die gefundenen Ergebnisse ergänzen oder komplett neue Erkenntnisse liefern sollten. Neben der mikroskopischen Untersuchung des Additivs in unterschiedlichen Zuständen, wurden CFD-basierte Berechnungen der Strömungsverhältnisse durchgeführt und die Möglichkeit der Additivoberflächenbestimmung beleuchtet.

### 4.5.1 Größenverteilungsbestimmung durch Mikroskopierung

Die Bewertung möglicher Veränderungen des Partikelsystems und die Ermittlung etwaiger Einflussfaktoren bedingt die Implementierung einer Methode zur Bestimmung der Korngrößenverteilung. Wichtig ist dabei, dass die Bestimmungsmethode einen möglichst geringen Einfluss auf das Partikelsystem hat, da das betrachtete Additiv sehr empfindlich gegenüber mechanischer Belastung ist. Die Nutzung mechanischer Sortierungsmethoden könnte zu Zerkleinerungseffekten führen, die nicht von den eigentlich betrachteten Effekten unterschieden werden können. Derartige Methoden sind entsprechend ungeeignet. Die Nutzung einer optischen Untersuchungstechnik auf Basis von Lichtmikroskopie erfüllt die Anforderungen und verändert das Partikelsystem nicht.

Das Material wird dem Filterbehälter entsprechend bekannter Methoden zur Probennahme aus Schüttungen [ZLU86], [PPC07] und [PPA19] entnommen, umgehend in einen dicht schließenden Behälter gefüllt und bis zu Untersuchung vor Wärme geschützt gelagert. Zur Mikroskopierung wird das Additiv vorsichtig auf gläserne Probenräger aufgebracht und unter Nutzung eines definierten Ablaufs mikroskopiert. Dies resultiert in hochaufgelösten Bildern, welche jeweils mehrere hundert Einzelpartikel abbilden. In einem manuellen Prozess können diese Bilder dank eines eingepprägten Maßstabes genutzt werden, um die Größe der einzelnen Partikel zu bestimmen und protokollieren. Die Gesamtheit der bestimmten Partikelgrößen ergibt die Korngrößenverteilung der jeweiligen Probe. Durch Wiederholung dieses Verfahrens mit mehreren Einzelproben kann ein repräsentatives Abbild der Gesamtprobe erzeugt werden. Die gewonnenen Ergebnisse dienen der Identifikation möglicher Phänomene unter Berücksichtigung der zur Probe gehörigen Versuchsparameter. Die Vermessung der Partikel erfolgt entsprechend der in der folgenden Abbildung dargestellten Methodik.



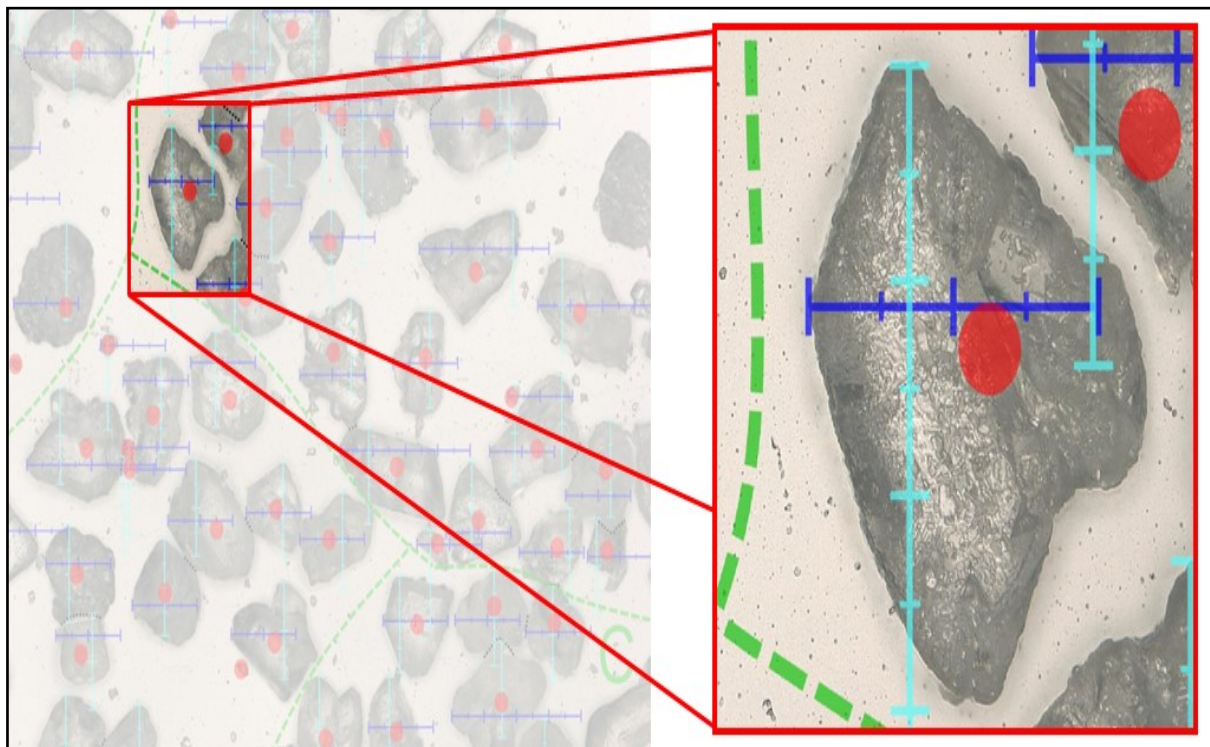


Abb. 4.11: Vermessungsmethodik zur Ermittlung der Partikelabmessungen auf Basis der Lichtmikroskop-aufnahmen. Links ist ein Ausschnitt einer Aufnahme und rechts ein einzelner Partikel dargestellt. Zur Vermessung verfügt der Partikel über einen waagerechten und horizontalen Maßstab. Der rote Punkt dient der Vermeidung von Mehrfachberücksichtigungen nach erfolgter Zählung.

Zur Erhöhung der Aussagekraft bietet sich die Umwandlung der einzelnen Partikelmaße in eine nutzbarere Größe an. Diesen Zweck erfüllt eine abgewandelte Form des Feret-Äquivalenzdurchmessers, welcher aus einem zweitstufigen Prozess resultiert. Die gemessenen Werte für die horizontale und vertikale Ausdehnung der Partikel werden durch Multiplikation miteinander in eine Fläche umgewandelt. Das daraus resultierende Rechteck schließt den betrachteten Partikel komplett ein. Den zweiten Schritt stellt die Berechnung des Äquivalenzdurchmessers dar, welcher einen Kreis mit dem gleichen Flächeninhalt wie das zuvor berechnete Rechteck beschreibt. [MVP09] [MPM85] [PMI11] [PSM09]

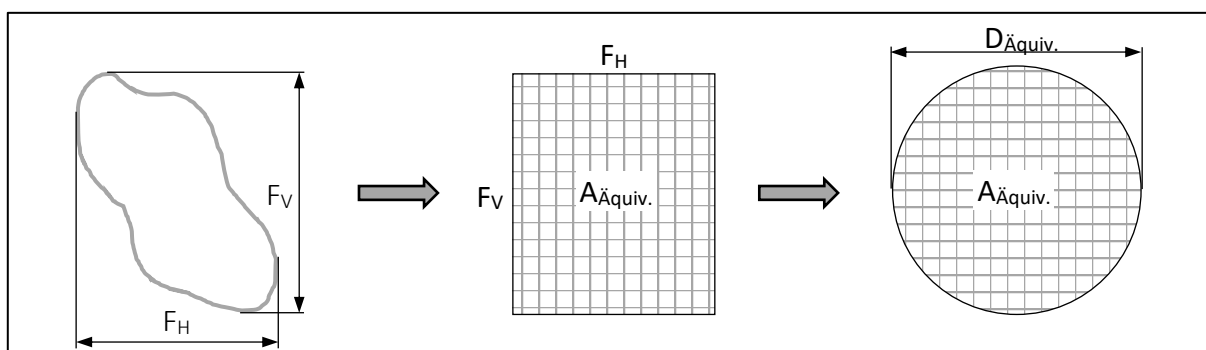


Abb. 4.12: Ablauf der Ermittlung des Äquivalenzdurchmessers (V für vertikal; H für horizontal)

Durch Nutzung dieser Methodik lässt sich jedem Partikel ein Wert zuweisen, der gut visualisierbar ist und auf dessen Basis sich etwaige Veränderungen der Partikelgröße gut beschreiben lassen. Der Gesamtprozess ließe sich auch zu großen Teilen automatisieren, wobei die Generierung zuverlässiger Ergebnisse eines hohen initialen Aufwandes bedarf, da die Ergebnisse zur Parametrisierung durch manuelle Auswertungen validiert werden müssten. Diese Anlernphase steht im vorliegenden Fall in keinem sinnvollen Verhältnis zur rein manuellen Auswertung, was zum Verzicht auf eine Automatisierung geführt hat.

#### **4.5.2 CFD-basierte Untersuchung der Strömungsverhältnisse im Versuchstrakt**

Die Güte der im Rahmen der Untersuchung gewonnenen Ergebnisse basiert auf verschiedenen Annahmen bezüglich der Verhältnisse im Gasprüftrakt, welche nicht oder nur mit erheblichem Aufwand messtechnisch validiert werden können. Neben relativ einfach rechnerisch zu ermittelnden Parametern, wie der Strömungsgeschwindigkeit und der daraus resultierenden Verweildauer im Prüftrakt, handelt es sich dabei insbesondere um die Homogenisierung der verschiedenen Gasströme. Nur in einem möglichst homogenen Gasstrom können die betrachteten Reaktionen optimal ablaufen und eindeutige Zusammenhänge identifiziert werden. Findet in der ersten Versuchsphase beispielsweise keine ausreichende Mischung des mit Additiv beladenen Kaltgasstrom mit dem Heißgasstrom statt, kann die thermische Aktivierung nicht zuverlässig erfolgen und die abgeleiteten Schlüsse verlieren an Aussagekraft. In der zweiten Versuchsphase muss zudem untersucht werden, ob das zudosierte Abgas möglichst schnell mit den anderen Gasströmen vermischt wird, da nur in diesem Fall sichergestellt werden kann, dass das Entschwefelungsadditiv ohne Einschränkungen mit dem gesamten im Abgas enthaltenen Schwefeldioxid reagieren kann. Diese Aspekte können in ausreichender Näherung unter Zuhilfenahme von Computational Fluid Dynamics, kurz CFD, untersucht und darauf aufbauend bewertet werden. Die theoretischen Grundlagen der CFD übersteigen den Rahmen dieser Arbeit und können in [CFD13], [CFD18] und [CMS18] nachgelesen werden. Zum besseren Verständnis der durchgeführten Analysen werden im Folgenden aber die wesentlichen Schritte einer CFD-Simulation beschrieben.

##### **4.5.2.1 Vorbereitungen**

###### **Ableitung des durchströmten Volumens**

Zur Vorbereitung der CFD-Simulation muss zuerst das durchströmte Volumen geometrisch definiert werden. Dabei handelt es sich um ein dreidimensionales Negativ des betrachteten Leitungssystems, wobei in der Regel bestimmte Vereinfachungen zulässig und sogar notwendig sind, um den Rechenaufwand zu begrenzen. Diese Vereinfachungen dürfen allerdings nur insofern stattfinden, als dass dadurch keine relevante Beeinflussung der Simulationsergebnisse zu erwarten ist. Die folgenden Abbildungen zeigen die Außenansichten der betrachteten

Rohrabschnitte der ersten und zweiten Phase und die daraus abgeleiteten vereinfachten, durchströmten Volumen.

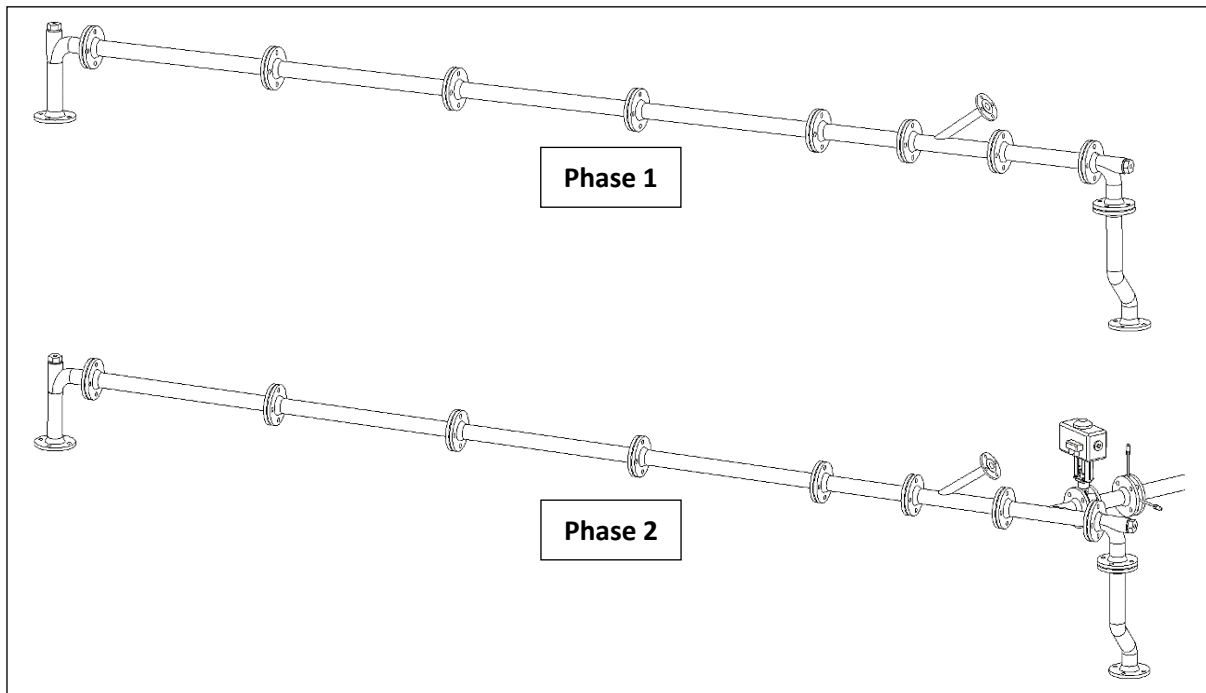


Abb. 4.13: CAD-Modelle der relevanten Leitungsabschnitte in beiden Versuchsphasen



Abb. 4.14: Vereinfachte Strömungsnegative der beiden Versuchsphasen in Seitenansicht (jeweils oben) und Draufsicht (jeweils unten)

In beiden Fällen ist das abgeleitete Strömungsvolumen in Teilen vereinfacht. Alle Flansche wurden vernachlässigt und durch eine kontinuierliche Kontur ersetzt, da der Einfluss auf die Strömungsverhältnisse als gering bewertet wird und die dadurch wegfallenden kleinen Spalte, welche im Meshingprozess fein aufgelöst werden müssten, eine erhebliche Reduktion der Gesamtzellenanzahl zur Folge haben. Die Stellung der Drosselklappe, welche zur Regelung des Abgasmassenstroms in Phase 2 dient, ist repräsentativ gewählt und für alle Berechnungen konstant.

### Meshingprozess

Die eigentliche Strömungssimulation kann nicht ohne weiteres direkt auf Basis des erstellten Strömungsvolumens erfolgen, sondern benötigt die vorherige Erstellung eines Meshs aus Zellen. Dies muss an die Geometrie und die spezifischen Ziele angepasst werden. Das Mesh muss in der Lage sein die wesentlichen Phänomene fein genug aufzulösen, aber sollte möglichst wenige Zellen beinhalten, um den Berechnungsaufwand nicht unnötig zu erhöhen. Engstellen und anderen Bereiche in denen bedeutende Interaktionen zu erwarten sind, müssen feiner aufgelöst werden, also mehr Zellen pro Volumen beinhalten als beispielsweise gerade Rohrabschnitte. Dieser Prozess erfordert manuelle Eingriffe und kann nur unzureichend automatisiert ablaufen. Die folgende Abbildung zeigt die erstellten Meshs für beide Phasen. Zusätzlich kann der Abbildung die Gesamtzellzahl entnommen werden.

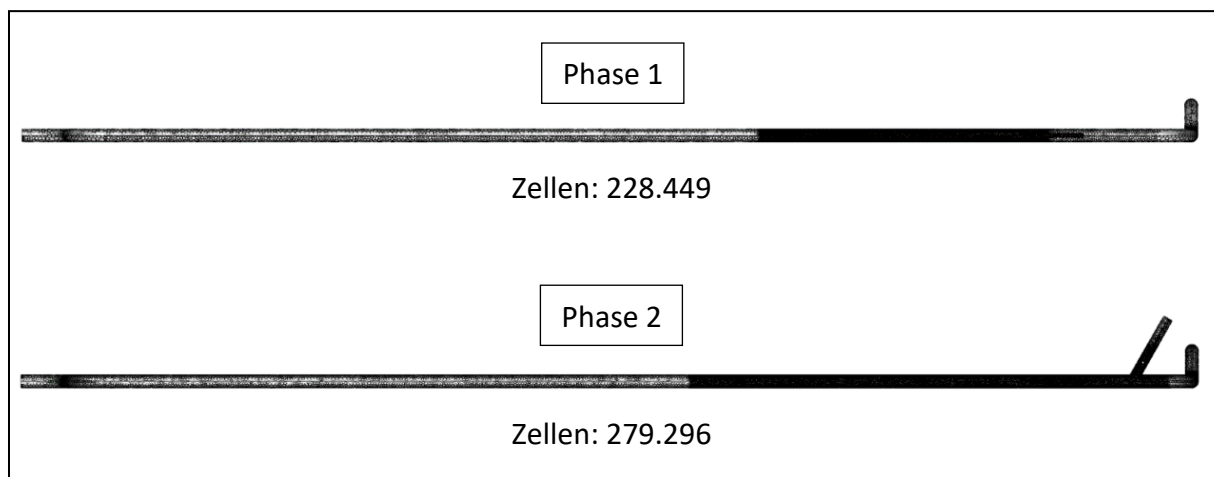


Abb. 4.15: Erstellte Netze der beiden Versuchsphasen in Draufsicht

Das Mesh der zweiten Phase weist nicht nur mehr Zellen auf, weil ein zusätzliches Einlassrohr vernetzt werden muss, sondern weil dieses eine Drosselklappe enthält, durch welche Bereiche entstehen die hoch aufgelöst werden müssen. Das Strömungsnegativ des Drosselklappenbereichs und das zur Berechnung genutzte Netz sind in der folgenden Abbildung 4.16 dargestellt.

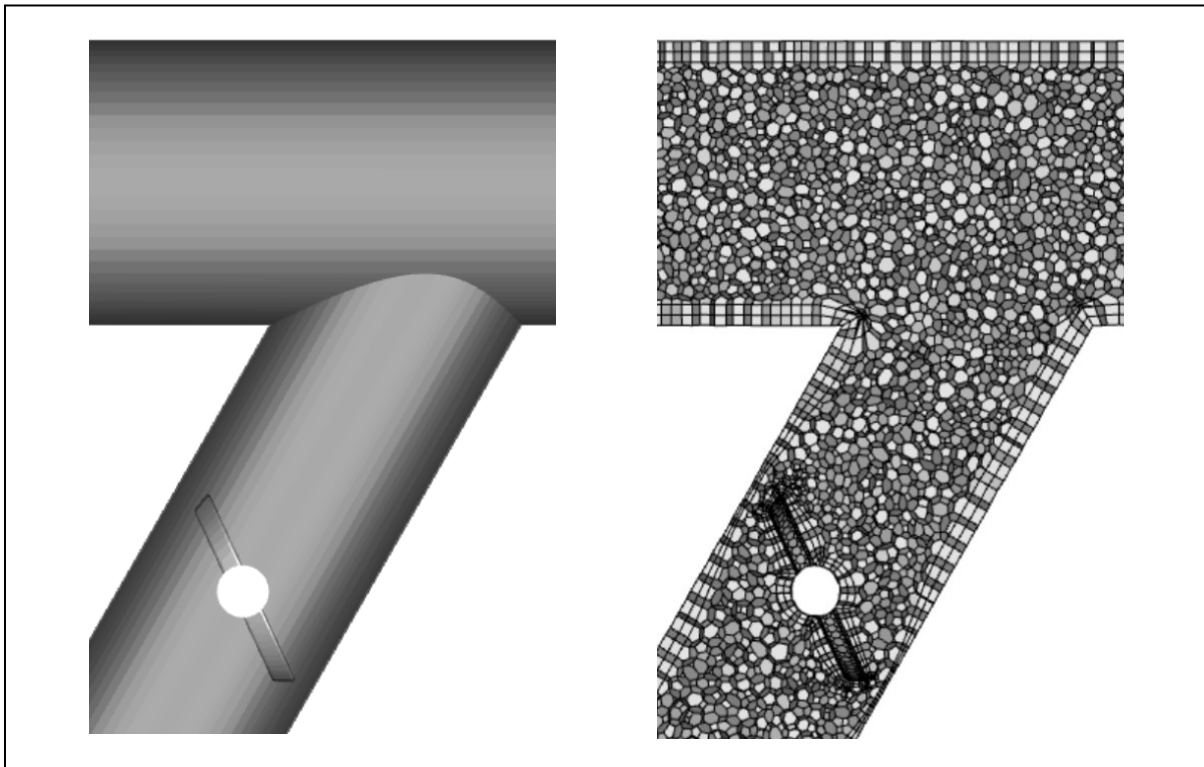


Abb. 4.16: Strömungsnegativ (links) und Netz (rechts) der Drosselklappe des Abgaszuströmungsrohres

#### 4.5.2.2 Definition der Randbedingungen

Im letzten Schritt der Simulationsvorbereitungen muss das erstellte Mesh für die Simulation vorbereitet werden. Zu diesem Zweck werden bestimmten Bereichen des Meshs Rollen wie „Wand“, „Einlass“ oder „Auslass“ zugewiesen. Für all diese zugewiesenen „Boundaries“ müssen diverse Parameter definiert werden. Darüber hinaus müssen die zu nutzenden Modelle, die Anzahl der Iterationen und weitere Parameter festgelegt werden.

Das Ziel der CFD-Simulation sind qualifizierte Aussagen zur Homogenisierung der Gasströme im Versuchstrakt. In der Realität handelt es sich um Gasgemische mit spezifischen Zusammensetzungen. Eine Aussage zur Homogenisierung lässt sich jedoch auch auf Basis eines vereinfachten Modells treffen, welches jedem zudosierten Gasstrom ein Tracergas zuweist. Im vorliegenden Fall wird der Hauptgasstrom als 100 %  $N_2$ , der Additivluftstrom als 90 %  $N_2$  mit 10 %  $CO_2$  und der Abgasstrom als 90 %  $N_2$  mit 10 %  $H_2O$  abstrahiert. Der Grad der Homogenisierung dieser Gemische ist ausreichend gut auf die realen Gasgemische übertragbar, da es sich um eine rein qualitative Untersuchung handelt und spezifische Zahlenwerte irrelevant sind. Die genutzten Parameter sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 4.14: Übersicht der genutzten Simulationsparameter und Randbedingungen

	Phase 1	Phase 2
<b>Simulationseinstellungen</b>		
Stoff	Kompressibles Gas	
Modus	statisch	
Turbulenzmodell	RANS – k-zeta-f	
Module	Species Transport	
<b>Heißgaseinlass</b>		
Massenstrom	120 kg/h	50 kg/h
Temperatur	500 °C	550 °C
Zusammensetzung	100 % N <sub>2</sub>	100 % N <sub>2</sub>
<b>Aerosoleinlass</b>		
Massenstrom	20 kg/h	20 kg/h
Temperatur	20 °C	20 °C
Zusammensetzung	90 % N <sub>2</sub> + 10 % H <sub>2</sub> O	100 % N <sub>2</sub>
<b>Abgaseinlass</b>		
Massenstrom	-	40 kg/h
Temperatur	-	350 °C
Zusammensetzung	-	90 % N <sub>2</sub> + 10 % H <sub>2</sub> O
<b>Auslassbedingungen</b>		
Methode	Druck - statisch	
Druck	1,05 bar	
<b>Wand</b>	adiabat + no slip	
<b>Startbedingungen</b>		
Druck	1,05 bar	
Strömung	0 m/s	
Temperatur	500 °C	
Zusammensetzung	100 % N <sub>2</sub>	

#### 4.5.2.3 Auswertung

##### Zielparameter

Das Ziel der Untersuchung ist eine Aussage über die Mischungsgüte der eingebrachten Gasströme im Versuchstrakt. Für diesen Zweck bietet es sich an die Verteilung der eingebrachten Tracerkomponenten im Leitungsquerschnitt zu analysieren. Je gleichmäßiger die Verteilung im Gastrakt, je besser ist das Gesamtgemisch an dieser Stelle homogenisiert. Die genutzte CFD-Software bietet zu diesem Zweck die Ausgabe von tabellierten Daten

verschiedener Parameter und darauf basierenden Standardabweichungen der Einzelwerte eines bestimmten Querschnitts. Als Parameter für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche werden die Standardabweichungen der Werte des Parameters „Mass\_Fraction\_H2O“ in Relation zum Durchschnittswert dieses Parameters in senkrecht zur Strömungsrichtung platzierten Messflächen festgelegt.

### Betrachtete virtuelle Messebenen

Eine repräsentative Bewertung der Mischungsprozesse im Versuchstrakt bedingt die Festlegung geeigneter virtueller Messstellen, welche im Fall einer Rohrströmung als Messebenen ausgeprägt sind. Die fünf gewählten Messebenen bilden den besonders relevanten Bereich zwischen Additiveindüsung und statischem Mischer ausreichend genau ab und geben zudem Aufschluss über die Entwicklung der Mischungsgüte im Verlauf der Durchströmung. In der folgenden Abbildung sind die gewählten Messebenen markiert.

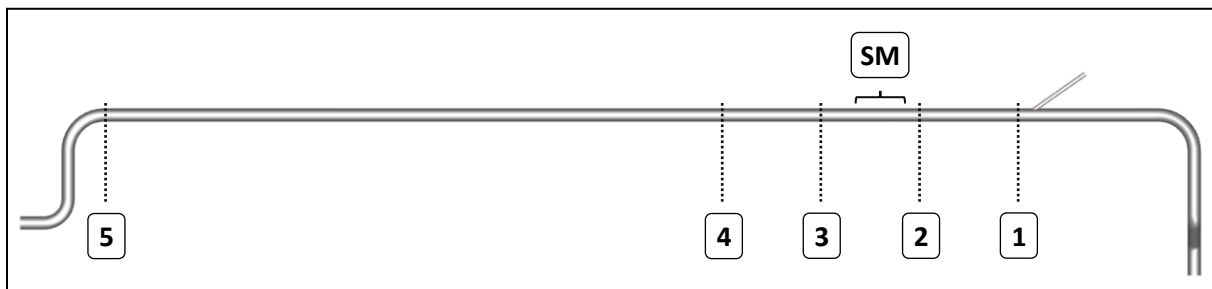


Abb. 4.17: Leitungssystem in der Seitenansicht mit den fünf genutzten Messebenen und der Position des statischen Mixers (SM)

### Definition der Mischungsgüte

Die Interpretation der Ergebnisse setzt die Definition eines Zielparameters voraus. In der Bewertung von Mischungsvorgängen in CFD-Simulation bietet sich dazu der „Coefficient of Variation“, kurz CoV an, welcher als „das Verhältnis der Standardabweichung zum Mittelwert einer beliebigen Variablen“ [E0013] definiert ist. Für den vorliegenden Fall der Mischung von Gasen kann der Massenanteil der Tracergase genutzt werden. Die dafür nötigen Werte können im Rahmen der Auswertung ohne weitere Berechnungen aus der CFD-Software ausgelesen werden. Zur besseren Veranschaulichung wird der CoV wie folgt genutzt, um die Mischungsgüte in einer Ebene „n“ zu bestimmen. Diese Mischungsgüte, folgend MG, steigt anders als der CoV mit der Mischungsqualität.

$$MG_n = 1 - \left( \frac{s_n}{\bar{x}_n} \right) \quad (\text{F.4.2})$$

In [STA21] wird ein CoV-Wert von 0,05 als Signal für ein „praktisch homogenes“ Gemisch angegeben. Dieser Wert entspricht einer Mischungsgüte von 95 %.

### 4.5.3 Bestimmung der spezifischen Partikeloberfläche

Die spezifische Partikeloberfläche ist bei Additiven, welche chemisorptiv reagieren und bei denen die zur Verfügung stehende Oberfläche entsprechend eine entscheidende Rolle spielt, ein sehr guter Indikator für die erzielbare Performance. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wird das BET-Verfahren angewendet, wobei BET für die Erfinder dieser Methode „Brunauer“, „Emmett“ und „Teller“ steht. [BET21]

Die eigentliche Messung findet je nach zu erwartender Porengröße mit verschiedenen Gasen und bei den Gasen zugehörigen Temperaturen statt. In allen Fällen liegen die Temperaturen bei der Versuchsdurchführung bei  $\ll 0^\circ\text{C}$  und stellen somit keinerlei Gefahr hinsichtlich einer möglichen thermischen Aktivierung des Probenmaterials dar. Problematisch ist hingegen die Probenvorbereitung, welche sicherstellen soll, dass die Proben komplett trocken und entgast sind. Im Rahmen dieses Prozesses wird die Probe über einen Zeitraum von  $> 24\text{ h}$  Temperaturen von  $> 50^\circ\text{C}$  ausgesetzt. Dieser Umstand kann beim betrachteten Natriumhydrogencarbonat zu einer thermischen Aktivierung führen und somit das eigentliche Messergebnis verfälschen, da so nicht mehr sichergestellt werden kann, dass die resultierenden spezifischen Oberflächen den Ursprungszustand der Proben abbilden. Vielmehr findet eine undefinierte Überlagerung mit einer möglichen thermischen Aktivierung im Rahmen der Probenvorbereitung statt. [PAR21]

Die praktischen Auswirkungen dieser theoretischen Betrachtungen spiegeln sich in den erzielten Ergebnissen wider. Sowohl für das Ausgangsprodukt Natriumhydrogencarbonat als auch für das thermisch aktivierte Natriumcarbonat, wurden sehr ähnliche Werte (zwischen  $0,3$  und  $1\text{ m}^2/\text{g}$ ) ermittelt, was für eine thermische Aktivierung des Natriumhydrogencarbonats im Rahmen der Probenvorbereitung hindeutet.

## 4.6 Identifizierte Probleme

Die praktische Untersuchung aufgestellter Thesen ist in den meisten Fällen nur möglich, wenn im Gesamtprozess von der Konzeptionierung über die praktische Umsetzung bis hin zur Auswertung, Kompromisse eingegangen werden. Die Gründe dafür liegen in wirtschaftlichen Aspekten, aber auch an Limitierungen verfügbarer technischer Lösungen. Eine zuverlässige Einordnung der Ergebnisse ist nur möglich, wenn diese Probleme aktiv identifiziert, Gegenmaßnahmen beschrieben und die möglichen Probleme hinsichtlich ihrer potenziellen Auswirkungen bewertet werden. Im Folgenden sind die bekannten Probleme aufgeführt und hinsichtlich ihrer möglichen Auswirkung bewertet.



#### **4.6.1 Vergleichbarkeit Strömungsverhältnisse bei verschiedenen Gasparametern oder Vergleichbarkeit der Massenbilanzen**

Die Sicherstellung vergleichbarer Strömungsverhältnisse bei variierenden Gasparametern stellt eine der wesentlichen Ziele jedes Versuchssetups dar, dessen Ergebnisse durch unterschiedliche Strömungsverhältnisse beeinträchtigt werden können. Im vorliegenden Fall musste eine bei allen Temperaturen konstante Strömungsgeschwindigkeit und damit verbundene Vergleichbarkeit der Turbulenzen und Verweilzeiten allerdings zugunsten vergleichbarer Massenbilanzen als weniger wichtig eingeordnet werden. Diese Entscheidung basiert auf dem grundlegenden Unterschied, dass Qualität und Quantität der Einflüsse der Strömungsparameter auch nachträglich bestimmt und die Ergebnisse entsprechend angepasst werden können, was bei eher diffusen Einflussfaktoren wie der Schwefeldioxid-Konzentration kaum möglich ist. Ziel der Versuche war daher eine möglichst konstante Einhaltung des Massenstromverhältnisses von Additiv, Abgas sowie heißer und kalter Druckluft. Zur Quantifizierung des Einflusses verschiedener Schwefelgehalte wurden zudem separate Versuche durchgeführt.

#### **4.6.2 Funktionalität Eindüsung**

Die Einbringung des Additivs in den Gastrakt kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Grundsätzlich wird das Material entweder ohne Trägermedium, beispielsweise mit einer Zellradschleuse, oder mit Trägermedium, beispielsweise in einem Trägergas dispergiert, in den Versuchsaufbau eingebracht. Im Versuchsaufbau der dieser Arbeit zu Grunde liegt wurde eine Variante gewählt, bei der das Additiv erst mit Hilfe eines Aerosolgenerators in Druckluft dispergiert und anschließend in den Gastrakt eingedüst wird. Diese Variante entspricht prinzipiell den Methoden, die in Kraftwerken eingesetzt werden und bildet die realen Vorgänge entsprechend besser ab. Zudem ermöglichen die externe Aufbereitung im Aerosolgenerator und die Eindüsung als Gemisch eine optimale Verteilung des Additivs im Versuchstrakt. Im Gegensatz dazu kann es bei Methoden, welche das Material ohne vorherige Dispergierung in den Gastrakt einbringen, zu undefinierten Mischungs- und Verteilungsvorgängen sowie zu erhöhten und schwer zu bewertenden Ablagerungen innerhalb des Gastraktes im Bereich der Einbringungsstelle kommen.

Die gewählte Variante bringt allerdings nicht nur Vorteile mit sich. Bedingt durch die externe Aerosolerzeugung, welche auf Vermischung des Additivs mit Druckluft, aber auch einer freien Ansaugung aus der Umgebung basiert, gibt es keine physische Barriere zwischen Versuchstrakt und Prüfstandsraum. Der Ausstritt von Gasen aus dem Versuchstrakt in den Prüfstandsraum wird nur durch den Impuls des Aerosols verhindert, welcher nicht unbegrenzt erhöht werden kann. Zum einen liegt dies an einer Drucklimitierung des Aerosolgenerators und zum anderen

an einer zunehmenden Verdünnung des eigentlichen Versuchsgases mit steigendem Druckluftanteil. Dieser Umstand führt dazu, dass die Versuchsbedingungen im Abgastrakt gewissen Limitierungen unterliegen. Der Differenzdruck am Filter sollte zu keiner Zeit Werte von 20 mbar überschreiten, was auf eine erhöhte Filterbeladung hindeutet und eine Verringerung der Gasmassenströme zur Folge hätte. Da die Einhaltung dieser Grenzwerte zum einen nicht von Anfang an bekannt und zum anderen teilweise nicht möglich war, kam es zu einigen Versuchsabbrüchen, weil das Additiv nicht mehr in den Versuchstrakt gefördert werden konnte oder sich der Gasstrom in Richtung des Aerosolgenerators umkehrte.

#### **4.6.3 Berechnung Effektivität**

Die Berechnung der Effektivität, sowohl der thermischen Aktivierung als auch der Entschwefelungsperformance, erfordert eine ausführliche Analyse der Messdaten und die Entwicklung einer aussagekräftigen Auswertungsmethodik. Speziell die Bestimmung der thermischen Aktivierung bedingt Perioden mit extrem stabilen Bedingungen und bietet kaum Spielraum für temporäre Fehlfunktionen der involvierten Geräte und Bauteile. Die Auswahl der für die Bestimmung geeigneten Datensätze sowie die Einschätzung der Nutzbarkeit der Versuche erfordern ein Höchstmaß an Expertise und Übung. Der manuelle Eingriff in die Datenauswahl muss sehr sorgfältig erfolgen, um eine Verfälschung der Messergebnisse zu verhindern.

#### **4.6.4 Unterscheidung Aktivität im Gastrakt und auf Filter**

In den dieser Arbeit zu Grunde liegenden ersten beiden Evolutionsstufen des Prüfstandes sollten auf Grund der nicht vorhandenen Abreinigungstechnik in erster Linie die Aktivierungs- und Entschwefelungsprozesse im Gasstrom auf dem Weg zum Filter untersucht werden. Die Untersuchung der Prozesse im Filterkuchen erfordert die Installation einer Abreinigungstechnik und einer anderen Additivdosierung. Da der Prüfstand dennoch über einen Filter verfügt und die Gasmesstechnik hinter diesem angeordnet ist, muss eine Betrachtung des Einflusses der auf dem Filter stattfindenden Vorgänge stattfinden. Die Versuchs- und Auswertemethodik muss so gewählt werden, dass eine Verfälschung der turbulenten Ergebnisse durch auf dem Filter stattfindende Vorgänge reduziert wird. Besonders bei längeren Versuchen mit geringen Eindüseraten oder langsamen Prozessen konnten diesbezüglich Probleme beobachtet werden, welche sich nur durch genaue Einhaltung der Versuchsmethodik reduzieren lassen.

#### **4.6.5 Schwankende Gasparameter von Druckluft, Außentemperatur und Abgas**

Die einzelnen Versuchsreihen und entsprechend auch Versuche erstrecken sich über einen Zeitraum von mehr als zwei Jahren, was unweigerlich zu erheblichen Unterschieden der Umweltbedingungen zwischen den Versuchen führt. Der Prüfstand wurde in einen

umgebauten 20 Fuß High Cube Container integriert, welcher nicht isoliert ist und zudem durch den installierten Lüfter einem hohen Luftwechsel unterliegt. Eine Übertragung der beschriebenen Schwankungen auf den eigentlichen Versuchstrakt wurde durch physische Maßnahmen (Isolierung, Installation einer zusätzlichen Prüfraumheizung und Drucklufttrocknung), aber auch optimierte Abläufe (Vorheiz- und Trocknungsphasen) weitestgehend minimiert. Durch die freie Ansaugung von Umgebungsluft in den Aerosolgenerator kann eine gewisse Variation der Parameter Temperatur und Feuchtigkeit allerdings nicht komplett verhindert werden.

## 4.7 Messtechnik und sonstige Infrastruktur

### 4.7.1 Gasmesstechnik

Einen wichtigen Aspekt der geplanten Versuche, sowohl in der Grundkonfiguration, als auch in der darauf aufbauenden Version inklusive Abgasbetrieb, stellt die Bestimmung der Gaszusammensetzung dar. Zu diesem Zweck muss geeignete Gasmesstechnik genutzt werden, welche die zu erwartenden Messbereiche mit einer geeigneten Messgenauigkeit abdeckt. Weiterhin muss die Messtechnik eine Datenaufzeichnung ermöglichen und – aufgrund der beengten Platzverhältnisse innerhalb des Containers – möglichst kompakt sein. Die Eigenschaften des gewählten Messsystems sind im Folgenden beschrieben.

#### 4.7.1.1 Beschreibung des Gasmessgeräts

Das Gasmessgerät des Typs MCS 100E HW dient der extraktiven, kontinuierlichen und selektiven Messung von Emissionen (z.B.: HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>). Das MCS 100E HW erfasst simultan bis zu 8 IR-aktive Komponenten (plus optional O<sub>2</sub>) an bis zu 12 Messstellen. Die Spezifikationen des gewählten Geräts sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. [FGA2] [MCS15]

*Tabelle 4.15: Spezifikationen Gasmessgerät [MCS15]*

Spezifikationen - Gasmessgerät		
Typ	Sick MCS 100E HW mobil	
Betriebsmedium	Druckluft bei 6 – 8 bar	
Druckluftbedarf	bis zu 400 l/h während Nullgas / Standby	
Maße	1.600 x 830 x 650 mm	
Messbereiche	SO <sub>2</sub>	0 - 3.000 mg/Nm <sup>3</sup> , trocken
	CO <sub>2</sub>	0 - 3 Vol%, trocken
	H <sub>2</sub> O	0 - 10 Vol%

#### 4.7.1.2 Aufbau

Der Aufbau ist in der folgenden Abbildung veranschaulicht. Die wichtigsten Komponenten sind das Fotometer mit Filterrädern, die Küvette, der Durchflussmesser, der O<sub>2</sub>-Sensor und der Rechner mit der entsprechenden Elektronik.

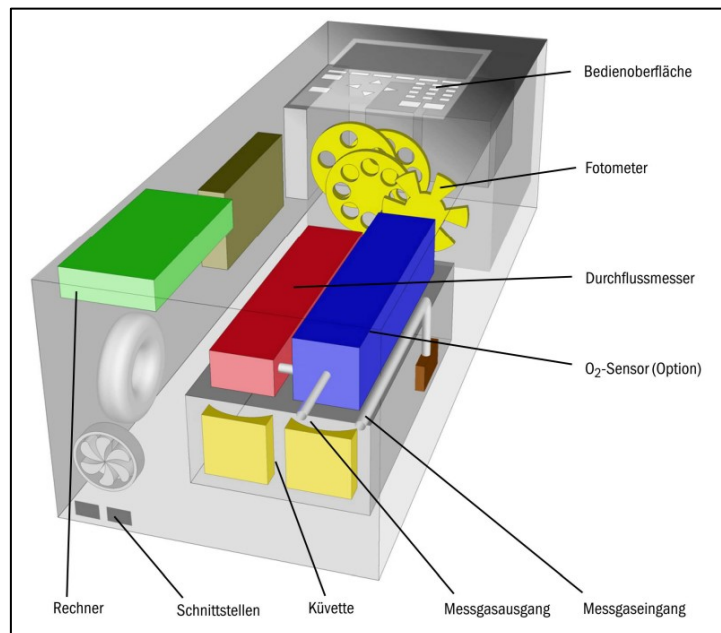


Abb. 4.18: Aufbau SICK MCS 100E HW [MCS15]

#### 4.7.1.3 Messprinzip

Das MCS 100E HW beruht auf dem folgend abgebildeten Prinzip eines Infrarot-Einstrahl-Fotometers mit Bifrequenz- und Gasfilterkorrelationsverfahren. Weitere Details zum Messverfahren können entsprechenden Quellen entnommen werden und sind nicht Teil dieser Arbeit.

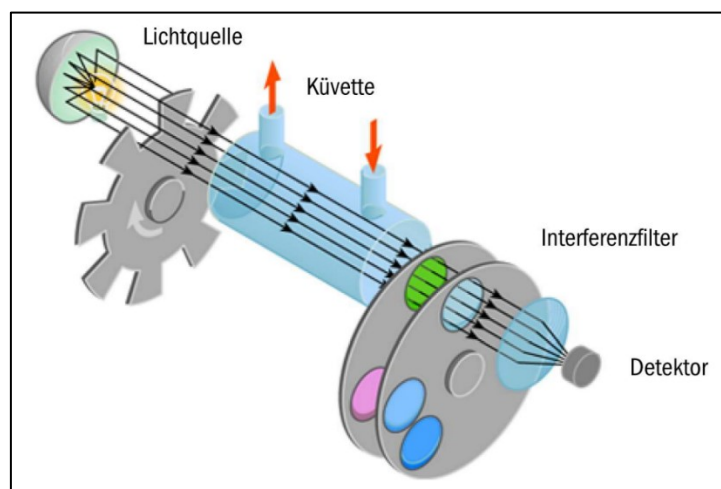


Abb. 4.19: Messprinzip SICK MCS 100E HW [MCS15]

### 4.7.2 Aerosolgenerator

Die Einbringung des Additivs in die Versuchsstrecke stellt einen der sensibelsten Prozesse dar. Das Additiv ist sehr anfällig gegen äußere Einflüsse und neigt sowohl zu Agglomeration kleiner Partikel, als auch dazu, dass größere Partikel durch äußere Krafteinwirkung zerkleinert werden. Beide Vorgänge müssen bestmöglich vermieden werden, da die spezifische Korngrößenverteilung einer der Versuchsparameter ist und zwischen Bestimmung und Einbringung in die Versuchsstrecke nicht verändert werden sollte. Des Weiteren ist auf eine möglichst gute Annäherung an den späteren großtechnischen Ablauf zu achten. Auf diese Weise lassen sich die erzielten Ergebnisse besser auf den realen Einsatz im Kraftwerksbetrieb übertragen. Das Additiv sollte entsprechend nicht nur in den Gasstrom rieseln, sondern vor Einbringung in ein Trägergas dispergiert und als Aerosol eingedüst werden. Grundsätzlich gibt es drei Verfahren, welche für die Einbringung des Additivs in Frage kommen. [PAL14] [NSG02] [KMF97]

- a. Die einfachste Variante stellt eine Zellradschleuse dar, welche den Gastrakt von der Umgebung trennt und das Additiv in den Gastrakt einbringt. Das Additiv fällt in das Zellrad, welches sich kontinuierlich dreht. Die mit Additiv gefüllte Zelle schließt mit dem Gehäuse der Zellradschleuse ab und isoliert die Zelle so erst von der Umgebung, bevor sich die Zelle zum Versuchstrakt öffnet. Das Additiv fällt ab diesem Punkt in den Versuchstrakt und wird durch den Gasstrom mitgerissen. Durch Variation der Drehzahl des Zellrads lässt sich der eingebrachte Massenstrom variieren. Nachteilig ist, dass keine vorherige Dispergierung stattfindet und nicht sichergestellt werden kann, dass sich das Additiv korrekt im Gasstrom verteilt. Weiterhin kann es durch die Zellradschleuse zum Verpressen oder zerkleinern des Additivmaterials kommen. Der Eintrag findet nicht kontinuierlich, sondern intermittierend statt. Vorteilhaft ist, dass nur geringe Mengen an Umgebungsluft in den Versuchstrakt gelangen und so keine nennenswerte Abkühlung oder Verdünnung stattfindet. Diese Methode erfüllt weder die Anforderungen hinsichtlich der minimalen mechanischen Beeinflussung des Additivs, noch jene bezüglich der Vergleichbarkeit mit den späteren großtechnischen Lösungen durch eine externe Aerosolerzeugung. In Abbildung 4.20 ist der Aufbau einer Zellradschleuse abgebildet.
- b. Eine weitere Variante der Einbringung des Additivs stellt eine Kombination aus einer Lochwalze zur Regelung des Additivmassenstroms und einer nachgeschalteten Aerosolerzeugung dar. Das Additiv wird dabei in eine Lochwalzen gedrückt und anschließend durch Stempel aus dieser in Richtung der Aerosolerzeugung befördert. Die Geschwindigkeit der Lochwalze bestimmt die Menge des geförderten Additivs und ermöglicht eine sehr genaue und praktisch konstante Förderung. Die anschließende Dispergierung in einem Trägergas ermöglicht die Einbringung des Additivs als Aerosol,

was eine gleichmäßige Verteilung im Versuchstrakt sicherstellt und zudem dem großtechnischen Vorbild entspricht, allerdings zu Abkühlungs- und Verdünnungseffekten im Versuchstrakt führt. Variante „B“ bietet gegenüber Variante „A“ Vorteile hinsichtlich der Regelgenauigkeit und der Einbringung als Aerosol, setzt das Additiv allerdings durch die Pressvorgänge in der Lochwalze einer erhöhten mechanischen Belastung aus und ist entsprechend nicht optimal geeignet.

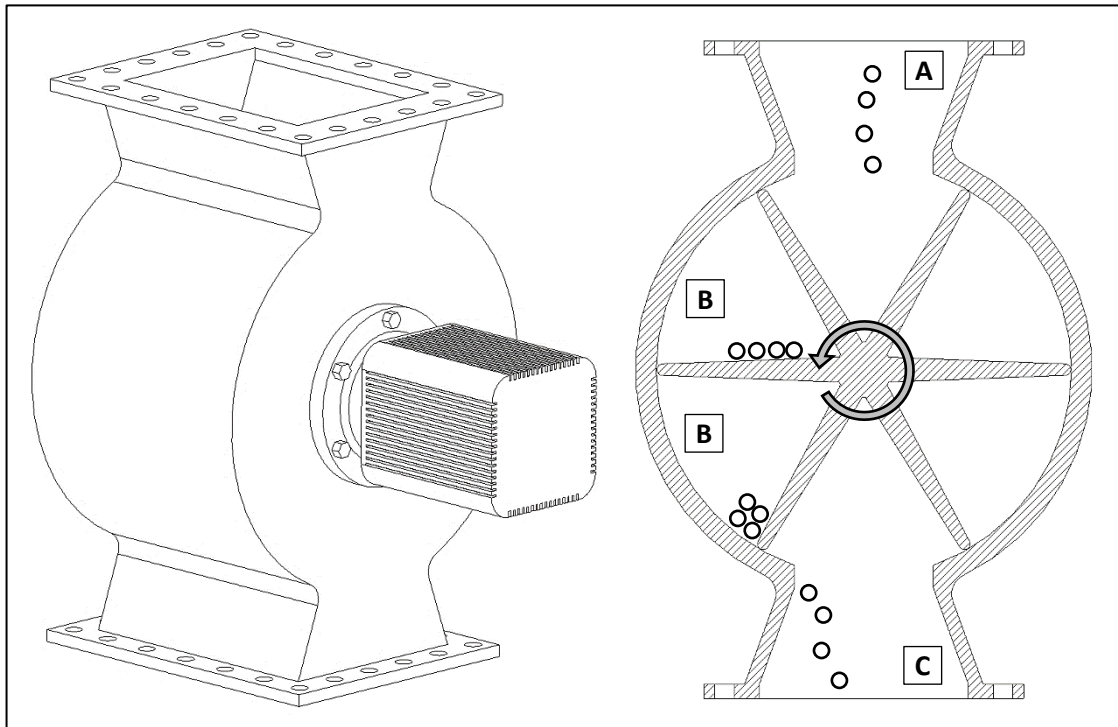


Abb. 4.20: Zellradschleuse (links total, rechts als Schnitt). Das Material fällt aus dem Vorratsbehälter auf der Eingangsseite „A“ in den Bereich des Zellrades, welches rotiert und nur einzelne Zellen gegenüber der Eingangsseite „A“ beziehungsweise der Ausgangsseite „C“ öffnet. Die beiden mit „B“ gekennzeichneten Zellen sind mit Material gefüllt und dichten mit dem Gehäuse ab. Im Bereich „C“ findet die Entleerung der Zelle statt und das Material fällt aus der Zellradschleuse in Richtung der Ausgangsseite. Ein Kurzschluss zwischen „A“ und „C“ kann nur bei mechanischen Fehlern des Systems auftreten.

- c. Die dritte Variante verbindet eine schonende Additivdosierung mit einer anschließenden Dispergierung. Das Additiv wird in einem Vorratsbehälter gelagert, dessen Boden ein Laufband darstellt. Durch Einstellung der Laufbandgeschwindigkeit und einer am Ende des Behälters befindlichen Blende kann der Additivmassenstrom reguliert werden. Das Additiv selbst wird bei diesem Prozess nur minimal mechanisch beeinflusst, was mögliche Änderungen des Partikelsystems weitestgehend verhindert. Am Ende des Laufbands fällt das Additiv in einen Trichter, von wo aus es in eine Dispergiereinheit gelangt in der mit Hilfe eines Trägergases das eigentliche Aerosol

erzeugt wird. Nachteilig ist hier – wie im Fall der Variante „B“ – dass Abkühlungs- und Verdünnungseffekte auftreten. Dieses System bietet alle gewünschten Eigenschaften und reduziert die mechanische Belastung des Additivs auf ein Minimum.

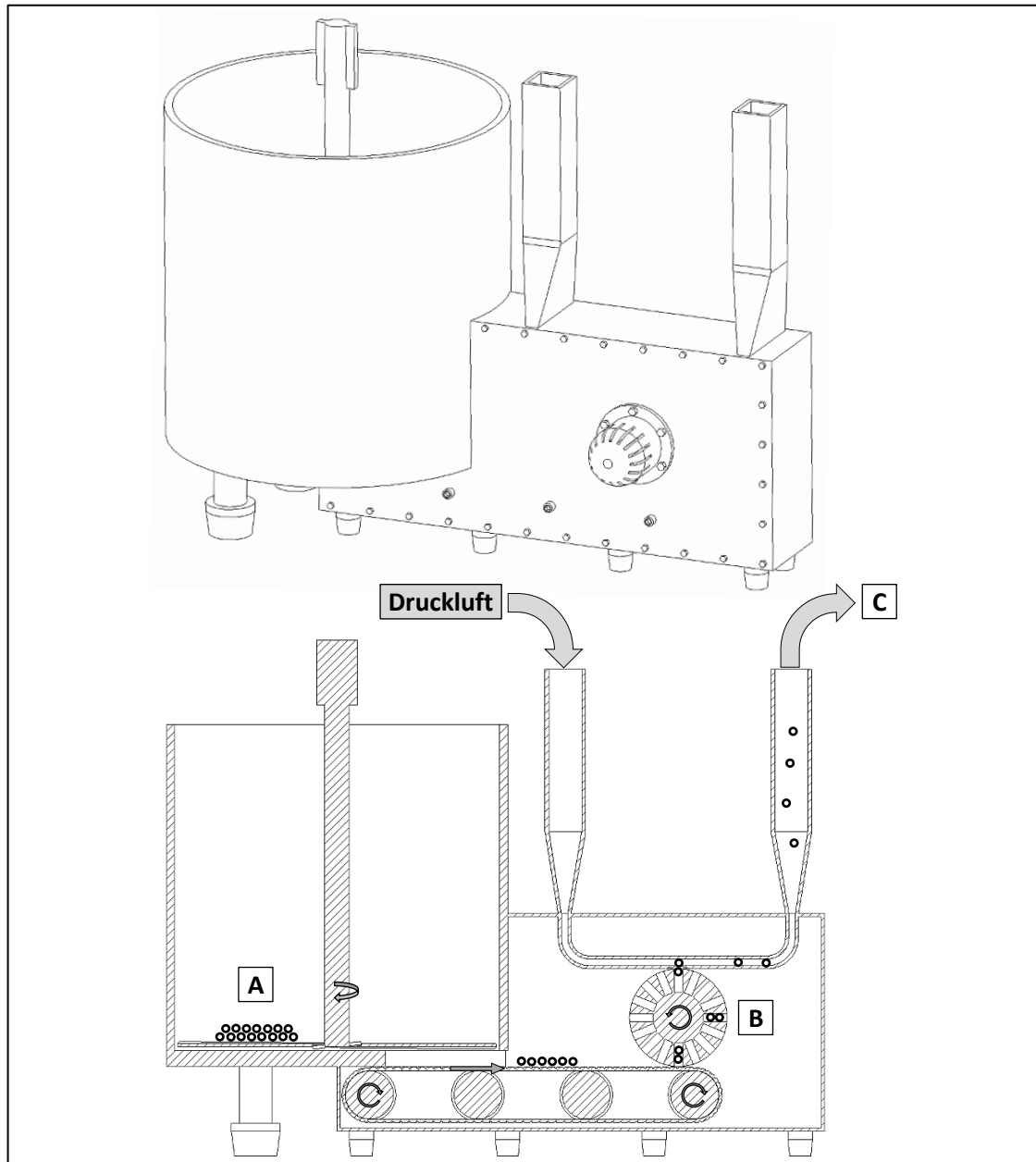


Abb. 4.21: Aerosolgenerator mit Lochwalze (Prinzip nach Palas). Das Additiv wird in den Vorratsbehälter „A“ gefüllt, welcher über ein zentrales Rührwerk verfügt, welches das Additiv in Richtung des Auslasses im Behälterboden führt. Den Boden dieses Auslasses stellt ein Laufband dar, welches in der Höhe durch eine Blende begrenzt. Am Ende des Laufbandes befindet sich eine rotierende Lochwalze „B“, in deren Löcher das Additiv gedrückt wird. Das in die Löcher gepresste Additiv rotiert mit der Walze nach oben und wird am oberen Scheitelpunkt durch einen Druckluftstrom mitgerissen und verlässt das System bei „C“ als Aerosol.

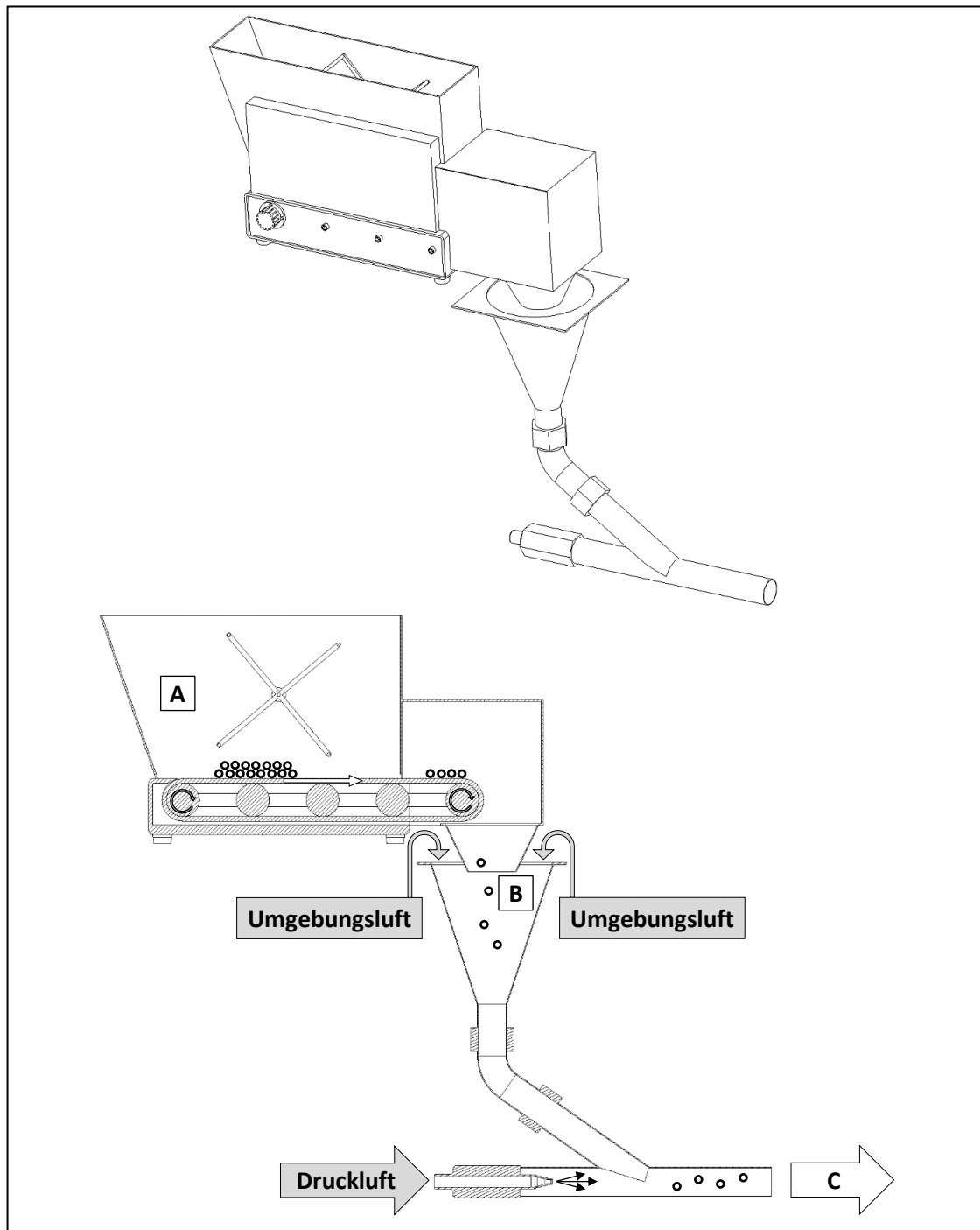


Abb. 4.22: Aerosolgenerator mit Förderband (Prinzip nach TOPAS). Das Additiv wird in den Vorratsbehälter „A“ gefüllt, welcher über ein schonendes Horizontalrührwerk verfügt, um Verklumpungen zu verhindern. Der Boden dieses Behälters ist als Förderband ausgeführt, welches sich mit einer einstellbaren Geschwindigkeit in Richtung einer Blende bewegt, deren Position die Schichtdicke des Materials auf dem Laufband definiert. Das Additiv fällt vom Ende des Laufbands in einen Trichter „B“ und von dort in den Bereich der Aerosolerzeugung. In der Aerosoldüse wird das Additiv mit Hilfe von Druckluft und im Bereich des Trichters frei angesaugter Umgebungsluft zu einem Aerosol „C“ dispergiert, welches den Aerosolgenerator in Richtung des Bestimmungsortes verlässt.



Variante „C“ eignet sich durch die Nähe zur realen, im Großmaßstab angewendeten Dosiertechnologie und die schonende Handhabung des Additivs am besten für die geplante Anwendung. Die negativen Auswirkungen des Trägergases müssen in Kauf genommen und bei der Auslegung der restlichen Komponenten und der Planung des Versuchsablaufs berücksichtigt werden. Die Spezifikationen der gewählten Lösung können der folgenden Tabelle entnommen werden.

*Tabelle 4.16: Spezifikationen Aerosolgenerator*

<b>Spezifikationen - Aerosolgenerator</b>	
Typ	TOPAS SAG 420
Druckluftdruck	max. 8 bar <sub>abs</sub>
Dosierbereich	0,1 g/min – 200 g/min für eine Schüttdichte von 1 g/cm <sup>3</sup>
Feststoffspezifikationen	max. Partikelgröße 200 µm,
Anschluss Datenausgang	RS-232
Trägergas	Druckluft

### 4.7.3 Weitere Komponenten:

Die bis zu diesem Punkt durchgeführten Planungen, beziehen sich rein auf das zur Versuchsdurchführung nötige Leitungssystem und die darin enthaltenen Komponenten. Darüber hinaus muss der Prüfstand über weitere Systeme und Komponenten verfügen, die eine Bedienung überhaupt erst ermöglichen oder andere notwendige Aufgaben übernehmen.

#### 4.7.3.1 Schalttechnik und Steuerung

Das Zusammenspiel aller verbauten Komponenten und Sensoren erfordert die Installation einer übergeordneten Schaltzentrale (im weiteren Verlauf Schaltschrank genannt) inklusive spezifischer Steuerungsmöglichkeiten. In dieser laufen die Signale der einzelnen Sensoren zusammen, werden verarbeitet und für den Bediener ausgegeben. Neben diesen Aufgaben muss der Schaltschrank ebenfalls die Aufgabe der Verteilung und gegebenenfalls Umwandlung der elektrischen Energie an alle darauf angewiesenen Bauteile und Systeme übernehmen. Die Unterbringung aller notwendigen elektrischen Komponenten und der Steuerungstechnik kann – bei gleichzeitiger Gewährleistung der Zugänglichkeit aller Bedienelemente – nur bei Aufteilung in zwei Schaltschränke an den Stirnseiten des Bedienraums gewährleistet werden.

#### 4.7.3.2 Kran

Zur Einhaltung der Arbeitssicherheitsvorlagen hinsichtlich des Hebens von Lasten und zur allgemeinen Arbeitserleichterung, ist der Einbau eines Krans in den Container vorgesehen.

Dieser muss in der Lage sein einen möglichst großen Bereich der Gasstrecke abzudecken und leistungsfähig genug sein, um alle relevanten Bauteile sicher heben zu können.

#### **4.7.3.3 Kamin**

Das den Filter durchströmende Gas kann Temperaturen von  $> 500\text{ °C}$  aufweisen und zudem erhöhte Mengen an Schadgasen enthalten. Eine direkte Einleitung in die Umgebung des Aufstellortes ist entsprechend nicht empfehlenswert. Zur Abkühlung des Gases und Ausbringung mit ausreichend räumlichem Abstand zu möglichen Passanten wird ein Kamin vorgesehen, welcher durch Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit, eine große Durchströmungslänge und Auslass in deutlich über 3 m Höhe beide Probleme sicher lösen kann.

#### **4.7.3.4 Isolierung**

Die geplanten Versuchstemperaturen sind nur durch eine ausreichende Isolation der Gasleitungen und des Filters zu erzielen. Diese senkt die aufzubringende Heizleistung und schützt umliegende Systeme und den Bediener vor den extremen Temperaturen. Die Isolierung muss im Falle der regelmäßig für Wartungs- und Anpassungsarbeiten zu demontierenden Komponenten, einfach abzunehmen und wieder anzubringen sein. Bei stationären Bauteilen ist eine dauerhafte und beständige Variante vorzuziehen, welche optimale Isolierung mit einer höheren Beständigkeit gegen äußere Einwirkungen aufweist.

#### **4.7.3.5 Rolltor**

Die räumliche Trennung des Prüfraums vom Bedienraum erfolgt wie bereits dargelegt durch eine bewegliche Barriere, welche sich je nach Bedarf öffnen und schließen lässt. Diese Aufgabe kann optimal durch ein Rolltor erfüllt werden, welches im Deckenbereich montiert wird und den Container entlang der Längsachse mittig teilt. Durch die Wahl einer stabilen Variante aus Metall kann durch das Rolltor im Bedarfsfall ein effektiver Schutz bei plötzlichem Austritt von Heißgas gewährleistet werden bis der Störfall beendet werden kann.

#### **4.7.3.6 Siebmaschine**

Für die geplanten Versuche zum Einfluss verschiedener Additivkorngrößen sind Batches mit möglichst homogener Korngrößenverteilung (monodispers) im gewünschten Korngrößenbereich notwendig. Das Material muss durch Zerkleinerung groben Materials oder Siebung polydispersen Materials gewonnen werden. Eine Nutzung von Mühlensystemen, wie sie in Kraftwerken eingesetzt werden, ist für die benötigten Kleinmengen nicht zuverlässig und wirtschaftlich realisierbar. Stattdessen soll das benötigte Material durch einen Siebprozess aus polydispersem Rohmaterial gewonnen werden. Das Ausgangsmaterial des Siebprozesses stellt das unbehandelte Endprodukt der Natriumhydrogencarbonatherstellung dar. Dieses weist alle

Korngrößen von 0 bis 200  $\mu\text{m}$  auf, wobei Peaks bei 100  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$  zu erkennen sind. Die entsprechende Verteilung wurde im Rahmen der Auswahl der Siebmaschine bestimmt und ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

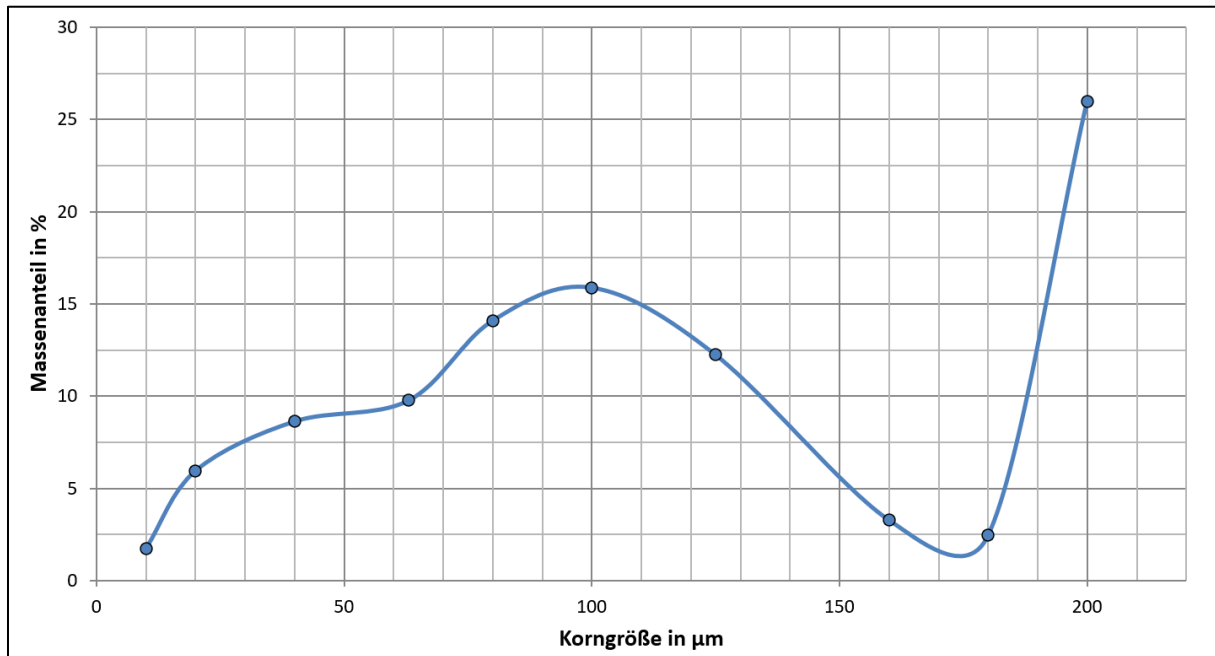


Abb. 4.23: Korngrößenverteilung des genutzten Rohmaterials „BicarTec 0/50“

Die gewählte Siebmaschine weist verschiedene Siebe von 20 bis 200  $\mu\text{m}$  auf und ermöglicht so die Herstellung des gewünschten Versuchsmaterials aus dem verfügbaren Rohmaterial.

#### 4.7.3.7 DL Trockner

Bei der thermischen Zersetzung von Natriumhydrogencarbonat wird neben  $\text{CO}_2$  auch  $\text{H}_2\text{O}$  freigesetzt. Weiterhin ist aus anderen Entschwefelungsverfahren bekannt, dass sich der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Gasphase auf die Entschwefelungseigenschaften der jeweiligen Additive auswirkt. Zur sicheren Erkennung des Aktivierungsindikators und um undefinierte Störwirkungen schwankender  $\text{H}_2\text{O}$  Anteile der in den Prüfstand eingespeisten Druckluft zu vermeiden, ist die Integration eines Drucklufttrockners nötig. Dieser wird auf Grund seiner Ausmaße direkt in das Spender-Druckluftsystem vor Ort integriert und garantiert einen definierten, sehr niedrigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteil der in den Prüfstand einströmenden Druckluft. Das gewählte und installierte System ermöglicht eine zuverlässige Trocknung der Druckluft auf einen Wert  $\ll 1\%_{\text{abs}}$ .

#### 4.7.3.8 Mikroskop

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Mikroskop der Firma Keyence vom Typ VHX-5000 genutzt. Dieses Mikroskop ermöglicht die Erstellung automatisierter, großflächiger Aufnahmen mit bis zu 1000-facher Vergrößerung unter definierten Lichtbedingungen. Weiterhin ist das Mikroskop

nicht nur in der Lage den Probenträger in der X- und Y-Achse abzufahren, sondern auch die Höhe in einem vorher definierten Bereich zu variieren, was eine tiefenscharfe Abbildung aller Partikelgrößenklassen ermöglicht. Das genutzte Mikroskopiersystem ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



*Abb. 4.24: Mikroskop vom Typ VHX-5000 der Firma Keyence*

# Kapitel 5

## Ergebnisse

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gliedern sich grundsätzlich in jene der beiden Versuchsphasen. In der ersten Phase wurde die reine thermische Aktivierung unter Nutzung erwärmter Druckluft und anschließend, in der zweiten Phase, das Entschwefelungsverhalten von Natriumhydrogencarbonat untersucht. Daran schließen sich Ergebnisse diverser Zusatzbetrachtungen an, welche zur Klärung von im Laufe der Bearbeitung entstandenen Zusatzfragestellungen durchgeführt wurden.

### 5.1 Phase 1 – Aktivierungsgrad in Abhängigkeit der Versuchstemperatur und der Korngröße

Der Aktivierungsgrad beschreibt das relative Maß der Aktivierung des Natriumhydrogencarbonats. Die thermische Aktivierung bildet dabei die Grundlage für die eigentliche Entschwefelung, welche nur maximal den gleichen Grad wie die Aktivierung erreichen kann. Die eigentliche Entschwefelung des Abgases erfolgt durch Chemisorption der Schwefeloxide mit Natriumcarbonat – dem Produkt der Aktivierung – und nicht direkt mit dem als Rohstoff genutzten Natriumhydrogencarbonat. Nicht aktiviertes Additiv kann daher nicht zur Entschwefelung beitragen. Eine Aktivierungsrate von 50 % resultiert in einem maximal erzielbaren stöchiometrischen Verhältnis von 2, was bedeutet, dass die doppelte Menge des eigentlich nötigen Additivs eingebracht werden muss und nur die Hälfte zur Entschwefelung beiträgt, während der Rest ungenutzt aus dem System ausgetragen wird. Eine einfache Übertragung der Ergebnisse auf das Entschwefelungsverhalten ist allerdings nicht zulässig, da auch komplett aktiviertes Material nicht unbedingt auch vollständig an der Entschwefelungsreaktion teilnimmt. Dies ist beispielsweise der Fall wenn aktiviertes Additiv durch Sinterungseffekte oder ähnliche Phänomene gar nicht mit den Schwefeloxiden in Kontakt kommt. Die Untersuchung der thermischen Aktivierung dient in erster Linie der Identifikation und Bewertung grundlegender und bisher nicht erforschter Zusammenhänge.

### 5.1.1 Einfluss der Korngröße

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Aktivierung des Additivs werden Testreihen mit drei verschiedenen Korngrößenklassen durchgeführt, welche den größten Teil des nutzbaren Partikelspektrums des Additivs abbilden. Das untere Ende des genutzten Spektrums bildet die Korngrößenklasse „40  $\mu\text{m}$ “, welche Additivpartikel mit einer Korngröße zwischen 20  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$  beinhaltet. Die Mitte des Spektrums wird durch Additivpartikel mit einer Korngröße zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 125  $\mu\text{m}$  dargestellt, im Folgenden als „100  $\mu\text{m}$ “ bezeichnet. Die größte betrachtete Partikelklasse weist Korngrößen zwischen 180  $\mu\text{m}$  und 200  $\mu\text{m}$  auf und wird verkürzt „200  $\mu\text{m}$ “ genannt. Partikel unterhalb 20  $\mu\text{m}$  können im genutzten Aufbau nicht zuverlässig eingesetzt werden, da diese extrem anfällig gegenüber statischen Effekten sind und zu Verklumpung und somit Blockaden führen würden. Gleiches gilt für Partikel größer 200  $\mu\text{m}$ , wobei hier eher Probleme bei der Erzeugung des in den Prüftrakt eingedüsten Aerosols zum Tragen kommen, da größere Partikel nicht zuverlässig dispergiert werden können und sich im Aerosolgenerator oder dem Leitungssystem agglomerieren würden. Die gewählten Klassen repräsentieren das gesamte relevante Partikelspektrum und eignen sich zur Ableitung entsprechender Gesetzmäßigkeiten. Abbildung 5.1 zeigt eine Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse bezogen auf den Einfluss der Korngröße.

Die Auswertung der Versuchsdaten lässt keinen klaren Trend hinsichtlich der Bedeutung der Korngröße auf die thermische Aktivierung unter turbulenten Bedingungen erkennen. Alle betrachteten Korngrößenklassen verhalten sich bei Temperaturen  $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Wesentlichen identisch. Bei den Versuchen mit  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist allerdings eine Tendenz zu einer besseren Aktivierung der kleinsten betrachteten Korngrößenklasse festzustellen. Dieser Umstand deckt sich mit praktischen Empfehlungen der Additivhersteller nur möglichst feines Additiv zur Entschwefelung einzusetzen, da aktuelle Entschwefelungsanlagen in einem vergleichbaren Temperaturfenster arbeiten. Die Aktivierung liegt selbst bei den kleinsten Additiv-Korngrößenklassen bei 80 bis 90 %. Der genaue Wert von 87,65 % bei  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  entspricht einem maximal erzielbaren stöchiometrischen Verhältnis von 1,14, was sich mit den Idealwertangaben der Hersteller deckt. Zum Vergleich sind bei Werten  $> 95\text{ }%$  stöchiometrische Verhältnisse von 1,05 möglich, was einer weiteren Ersparnis von 9 % Additivmenge entspricht. Bei 99 % Aktivierungsgrad kann ein stöchiometrisches Verhältnis von 1,01 erzielt werden, was im Vergleich zu den für  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  gemessenen Werten 13 % Additivversparnis ermöglichen würde.

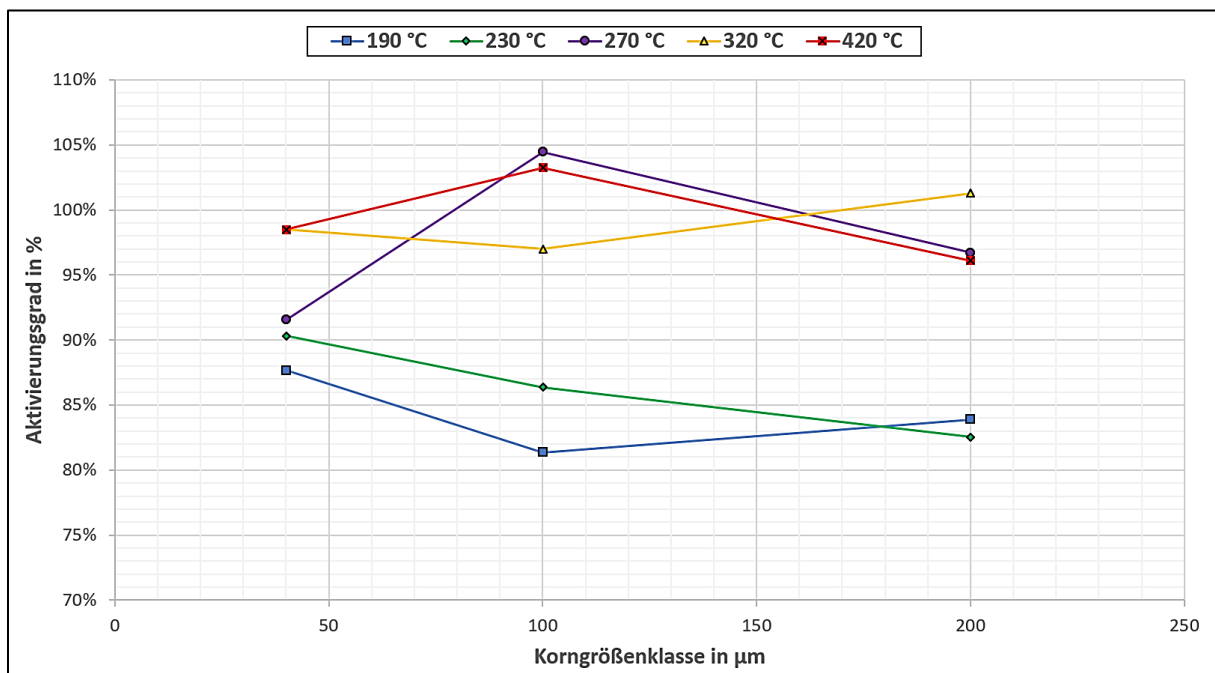


Abb. 5.1: Aktivierungsgrad in Abhängigkeit der Korngröße bei verschiedenen Versuchstemperaturen

### 5.1.2 Einfluss der Versuchstemperatur

Neben der Korngröße wurde die Versuchstemperatur als wesentlicher Einflussfaktor der thermischen Aktivierung untersucht. Der Vorgang der thermischen Zersetzung von Natriumhydrogencarbonat zu Natriumcarbonat sollte theoretisch mit steigender Temperatur immer schneller ablaufen, was einen positiven Effekt steigender Temperaturen zur Folge hätte. Demgegenüber stehen allerdings diverse Untersuchungen in denen die thermische Aktivierung nur bis zu einer Temperatur im Bereich  $< 300\text{ °C}$  effektiver verlief und bei höheren Temperaturen wieder einem erheblichen Abfall unterlag, weil die Oberfläche der Partikel versinterte und sich entsprechend verschloss. Eine vollständige Aktivierung ist ab dem Punkt der Versinterung nicht mehr möglich. Die verschlossene Oberfläche verhindert zudem in der eigentlich relevanten Entschwefelungsreaktion das Eindringen der Schwefelverbindungen in das Innere der Partikel und somit eine effektive Entschwefelung.

Die folgende Abbildung 5.2 veranschaulicht die gewonnenen Ergebnisse in Abhängigkeit des Parameters Versuchstemperatur.

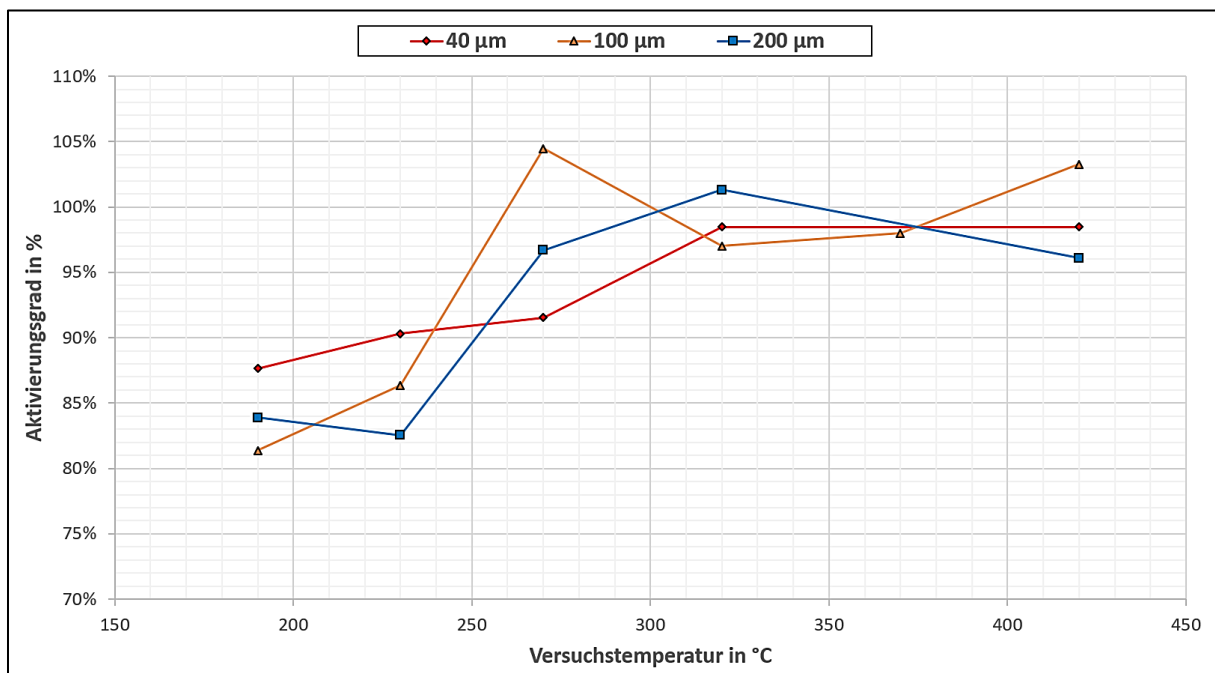


Abb. 5.2: Aktivierungsgrad in Abhängigkeit der Versuchstemperatur für die betrachteten Korngrößenklassen „40 µm“, „100 µm“ und „200 µm“

Die Ergebnisse lassen deutliche Einflüsse der Versuchstemperatur auf den Aktivierungsgrad erkennen. Nicht abgebildet ist ein zusätzlicher Messpunkt bei 120 °C, welcher sich außerhalb des eigentlich betrachteten Temperaturbereichs befindet. Nach Mittelung der Einzelversuche kann bei dieser Temperatur nur ein Aktivierungsgrad von 32,05 % beobachtet werden. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit und da dieser Messpunkt nur mit Material der Korngrößenklasse 100 µm durchgeführt wurde, sind die Ergebnisse nicht im Diagramm abgebildet, verdeutlichen aber dennoch den erheblichen Einfluss der Temperatur unterhalb des definierten Versuchstemperaturbereichs. Bei der Betrachtung der Ergebnisse ist ein klarer Trend zu einer Steigerung der Aktivierung mit steigender Temperatur zu erkennen, wobei die Werte der Messreihen bei 420 °C gegenüber denen bei 320 °C stagnieren oder leicht abfallen. Es ist allerdings anzumerken, dass die in heutigen Anlagen genutzte Temperatur von ~ 190 °C den Benchmark für die Bewertung der anderen Versuchstemperaturen bilden sollte. Ausgehend davon sind die Ergebnisse der weiteren untersuchten Temperaturen bis einschließlich 420 °C als absolut positiv zu bewerten, da alle Messwerte – teilweise sogar deutlich – oberhalb jener der Messpunkte mit einer Versuchstemperatur von 190 °C liegen. Ab 270 °C weisen alle Versuche Aktivierungsgrade über 95 % auf und ab einer Temperatur von 320 °C scheinen die Einflüsse der Additivpartikelgröße praktisch nicht mehr relevant zu sein. Mögliche Versinterungseffekte sind nicht zu erkennen und scheinen entsprechend einer nahezu vollständigen Aktivierung nicht im Wege zu stehen, wenn die thermische Aktivierung unter turbulenten Bedingungen abläuft.



### 5.1.3 Veränderung der Partikelcharakteristik

Einer der wesentlichen Gründe aus denen eine erneute Untersuchung der Aktivierungseigenschaften von Natriumhydrogencarbonat angestrebt wurde, ist der Umstand, dass bisherige Laboruntersuchungen statische Systeme betrachtet haben. Das Additiv wurde in einen Prüfkörper – in der Regel eine gaspermeable Konstruktion in Scheibenform – eingebracht und von einem Gasgemisch durchströmt. Diese Konfiguration ist so weit von der späteren Anwendung entfernt, dass eine Übertragbarkeit der Aussagen nur bedingt sichergestellt werden kann. Das Additiv wird in der realen Anwendung in einer Aufbereitungsanlage größenklassiert beziehungsweise gemahlen und dann in einen höchst turbulenten Abgastrakt eingeblasen. Das Additiv wird in diesem Prozess im Moment der Einblasung schlagartig erhitzt und ist im Abgastrakt durch die vorherrschenden Strömungsverhältnisse extremen mechanischen Belastungen durch Kollisionen – sowohl mit Bauteilen als auch anderen Additivpartikeln – ausgesetzt. Diese erheblichen Einflüsse müssen zu einer Veränderung des Partikelsystems führen, was bisher weder untersucht noch berücksichtigt wurde. Im Rahmen der Versuchsreihen werden Proben des klassierten Rohadditivs mit solchen verglichen, die den Prüfstand bei einer Versuchstemperatur von 320 °C passiert haben. Als weitere Referenz wird eine Teilmenge des für den Versuch mit der Partikelgrößenklasse 100 µm genutzten Additivs zudem bei 320 °C statisch im Ofen erhitzt. Die Untersuchung erfolgt durch Erstellung von Bildern mit 1.000-facher Vergrößerung unter Nutzung eines Lichtmikroskops. Die so erstellten Bilder werden manuell ausgewertet, in dem die Einzelpartikel nach Feret (vgl. Kapitel 4.5.1) vermessen werden. Dabei werden die größte horizontale und vertikale Ausdehnung eines Partikels genutzt, um eine rechteckige Referenzfläche zu berechnen, welche dann in einen dieser Referenzfläche entsprechenden Feret-Durchmesser eines Kreises gleichen Flächeninhalts überführt wird. Auf diese Weise können vereinheitlichte Durchmesser erzeugt werden, was nach Mittelung aller für eine Probe berechneter Einzelpartikeldurchmesser zu einem für diese Probe repräsentativen Durchmesser führt. Zur Sicherstellung einer möglichst hohen Aussagekraft ist eine große Anzahl an ausgezählten Einzelpartikeln notwendig. In der folgenden Abbildung 5.3 sind die Anzahlverteilungen der ermittelten Feret-Äquivalenzdurchmesser der Additivproben vor und nach Passage des Prüfstands aufbaus bei einer Temperatur von 320 °C für die drei betrachteten Korngrößenklassen 40, 100 und 200 µm zusammengetragen. Zusätzlich beinhaltet jedes Diagramm den durchschnittlichen Feret-Äquivalenzdurchmesser vor und nach dem Versuch.

Die Partikelsysteme verschieben sich in allen Proben in Richtung kleinerer Durchmesser. Während sich bei der kleinsten Korngrößenklasse keine Änderung des Durchschnittswertes einstellt, ist dennoch eine Abflachung des Peaks bei 25 µm und eine Steigerung des Anteils der

kleinsten betrachteten Fraktion erkennbar. Der Zerkleinerungseffekt muss in dieser Korngrößenklassen allerdings allgemein als schwach ausgeprägt bezeichnet werden.

Die Ergebnisse der mittleren Korngrößenklassen fallen wesentlich deutlicher aus. Sowohl die deutlich erkennbare Verschiebung des Partikelsystems zu kleineren Partikeln, als auch die Verringerung des durchschnittlichen Feret-Äquivalenzdurchmessers von 70,6 auf 49,7  $\mu\text{m}$ , deuten auf thermische und/oder mechanische Zerkleinerungseffekte hin.

Der deutlichste Effekt stellt sich bei der größten betrachteten Partikelklasse ein. Die Untersuchung der Probe der Korngrößenklasse 200  $\mu\text{m}$  weist nach Passage des Prüftrakts praktisch keine Partikel mit Feret-Äquivalenzdurchmessern größer 250  $\mu\text{m}$  auf, welche in der Ausgangsprobe mehr als 44 % der Gesamtpartikel ausmachen. Der Anteil der Partikel zwischen 40  $\mu\text{m}$  und 150  $\mu\text{m}$  erhöht sich hingegen von 35 % auf über 89 %. Entsprechend sinkt der durchschnittliche Feret-Äquivalenzdurchmesser von 190,1  $\mu\text{m}$  auf 100,9  $\mu\text{m}$ . Der beobachtete Zerkleinerungseffekt ist in dieser Probe am stärksten ausgeprägt.

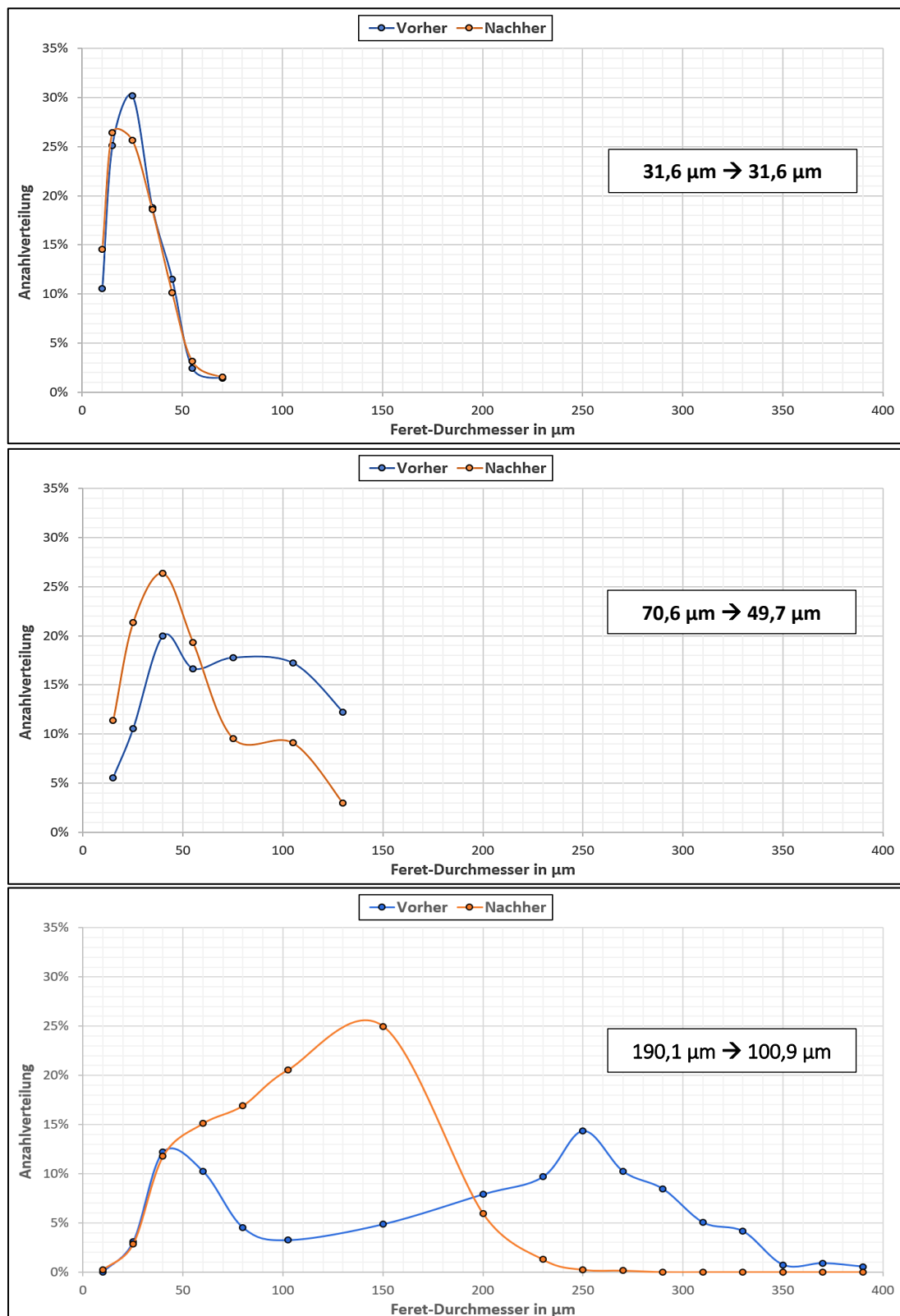


Abb. 5.3: Anzahlverteilungsänderung durch Passage des Prüftrakts bei 320 °C für die Partikelklassen „40 µm“ (Oben), „100 µm“ (Mitte) und „200 µm“ (Unten) inklusive der jeweiligen Feret-Äquivalenzdurchmesser vor und nach Versuchsdurchführung.

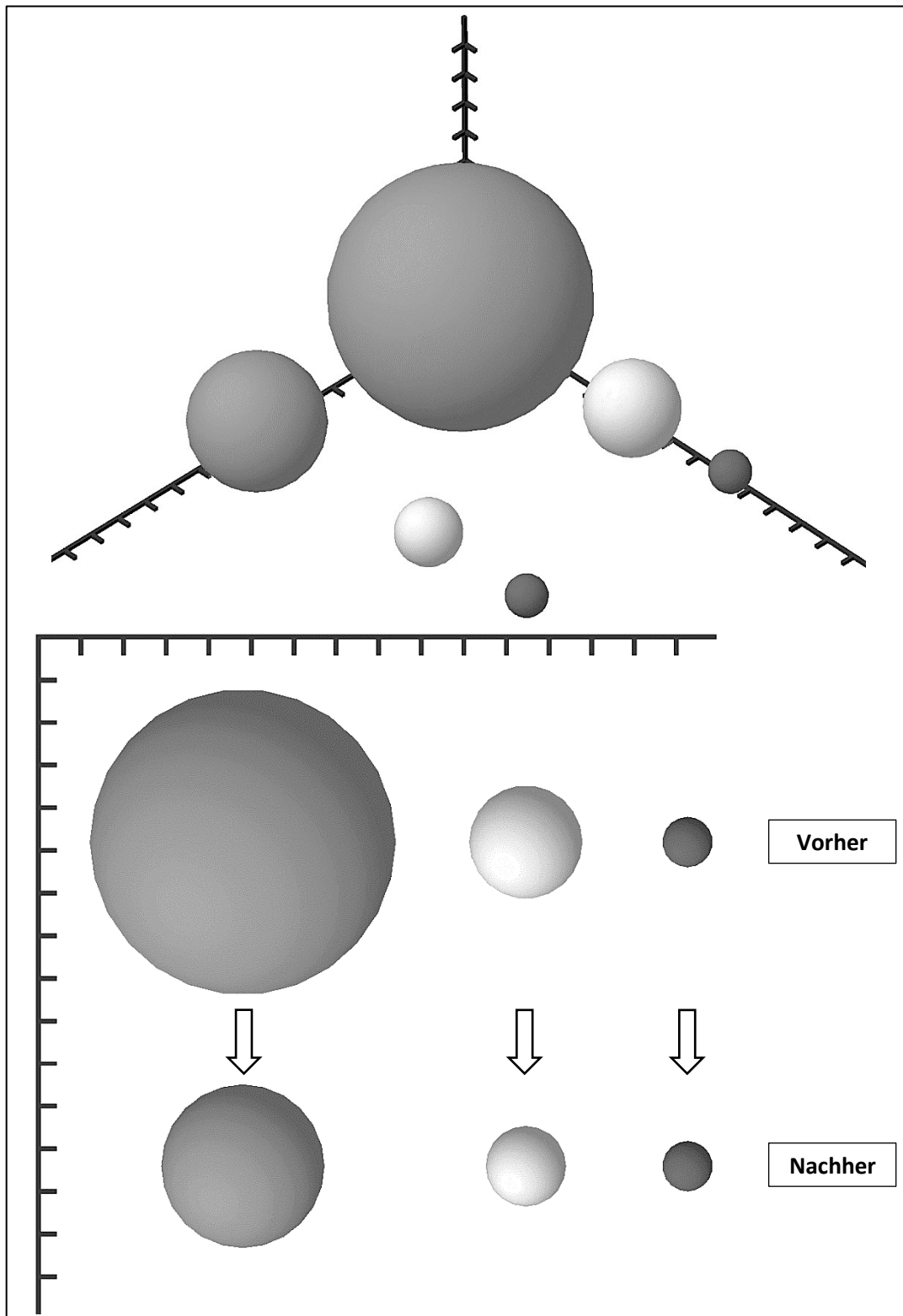


Abb. 5.4: Veranschaulichung der dreidimensionalen Änderungen der als Kugel abstrahierten Partikel, auf Basis der durchschnittlichen Feret-Äquivalenzdurchmesser, vor und nach Passage des Additivmaterials durch den Prüftrakt bei einer Temperatur von 320 °C.

Abbildung 5.4 dient der Veranschaulichung der Partikelzerkleinerung bezogen auf die Partikelvolumina. Die Änderung des Äquivalenzdurchmesser der größten Partikelklasse von 190,1 µm auf 100,9 µm entspricht einer Reduktion des Durchmessers um 47 % aber einer volumetrischen Verkleinerung der durchschnittlichen Äquivalenzpartikel um 85 %. Die mittlere Korngrößenklasse „100 µm“ unterläuft einer Verringerung von 30 % in Bezug auf den Durchmesser und 65 % in Bezug auf das äquivalente Kugelvolumen. Bei der kleinsten Partikelklasse „40 µm“ kann keine relevante Zerkleinerung beobachtet werden.

Eine mögliche Erklärung für die wesentlich stärkere Zerkleinerung der größten Partikelklasse liefert die Betrachtung der auftretenden Kräfte im Falle von Kollisionen miteinander oder mit Einbauten im Strömungspfad. Bei Annahme identischer Rahmenbedingungen lässt sich die kinetische Energie der Partikel und damit die bei Kollisionen auftretende maximale Kraft direkt proportional auf die Masse der Partikel beziehen. Bei gleicher Dichte lässt sich die Massebeziehung wiederum auf das Verhältnis der dritten Potenz der Durchmesser vereinfachen. Es ergibt sich für den Vergleich der Partikel der Klassen „200 µm“ und „40 µm“:

$$E_{kin} = \frac{m \cdot v^2}{2} = \frac{(\rho \cdot V) \cdot v^2}{2} \quad (F.5.1)$$

$$E_{kin} = \frac{(\rho \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3) \cdot v^2}{2} \quad (F.5.2)$$

Für  $\rho$  und  $v$  konstant ergibt sich das Verhältnis:

$$\frac{E_{kin\_200}}{E_{kin\_40}} = \frac{d_{200}^3}{d_{40}^3} = \frac{(190,1 \mu m)^3}{(31,6 \mu m)^3} \approx \frac{217}{1} \quad (F.5.3)$$

Die kinetische Energie der größten betrachteten Partikelklasse liegt bei dem 217-fachen jener der kleinsten betrachteten Partikelklasse. Die dadurch im Falle von Kollisionen auftretenden Kräfte sind entsprechend wesentlich größer und können den Unterschied in der Ausprägung des beobachteten Zerkleinerungseffektes zumindest in Teilen erklären. Einen weiteren Einfluss können thermische Effekte haben, welche bei der schnellen Erwärmung der kristallinen Additivpartikel auftreten und im Zusammenspiel mit der dadurch induzierten Freisetzung von Kohlendioxid und Wasser, zu Rissen und Brüchen führen könnten. Die Untersuchung dieses Effekts erfordert die Durchführung weiterer Versuche, bei denen eine isolierte Betrachtung stattfinden kann. Die reine Betrachtung der thermischen Effekte ist im vorhandenen Setup allerdings nicht möglich, da eine Erwärmung nicht ohne eine Gasströmung und die damit einhergehende mechanische Belastung durchgeführt werden kann. Als alternative Herangehensweise kann eine Eliminierung der thermischen Einflüsse stattfinden, welche dann indirekte Rückschlüsse auf mögliche thermische Effekte zulässt.

### 5.1.3.1 Isolierte Untersuchung möglicher thermischer Effekte

Die Untersuchung des thermischen Einflusses liefert die in der folgenden Abbildung aufgetragenen Anzahlverteilungen der gemessenen Feret-Durchmesser. Das genutzte Additiv entspricht keiner der definierten Korngrößenklassen. Der durchschnittliche Feret-Äquivalenzdurchmesser liegt zwischen denen der Klassen „100  $\mu\text{m}$ “ und „200  $\mu\text{m}$ “. Die Probe enthält allerdings zudem auch Partikel der kleinsten Partikelgrößenklassen. Die genutzte Probe entspricht bewusst nicht den in anderen Versuchen genutzten Größenklassen, um die bisher identifizierten Trends auf ihre Übertragbarkeit auf andere Partikelsysteme zu untersuchen. Zur Verstärkung des thermischen Einflusses wird die Temperatur zudem von 320 °C auf 400 °C erhöht. Der Massenstrom des genutzten Trägergases – wie in Phase 1 Druckluft – wird im Fall des Versuchs mit 20 °C so angepasst, dass die Strömungsgeschwindigkeit im Versuchstrakt mit der bei 400 °C vergleichbar ist.

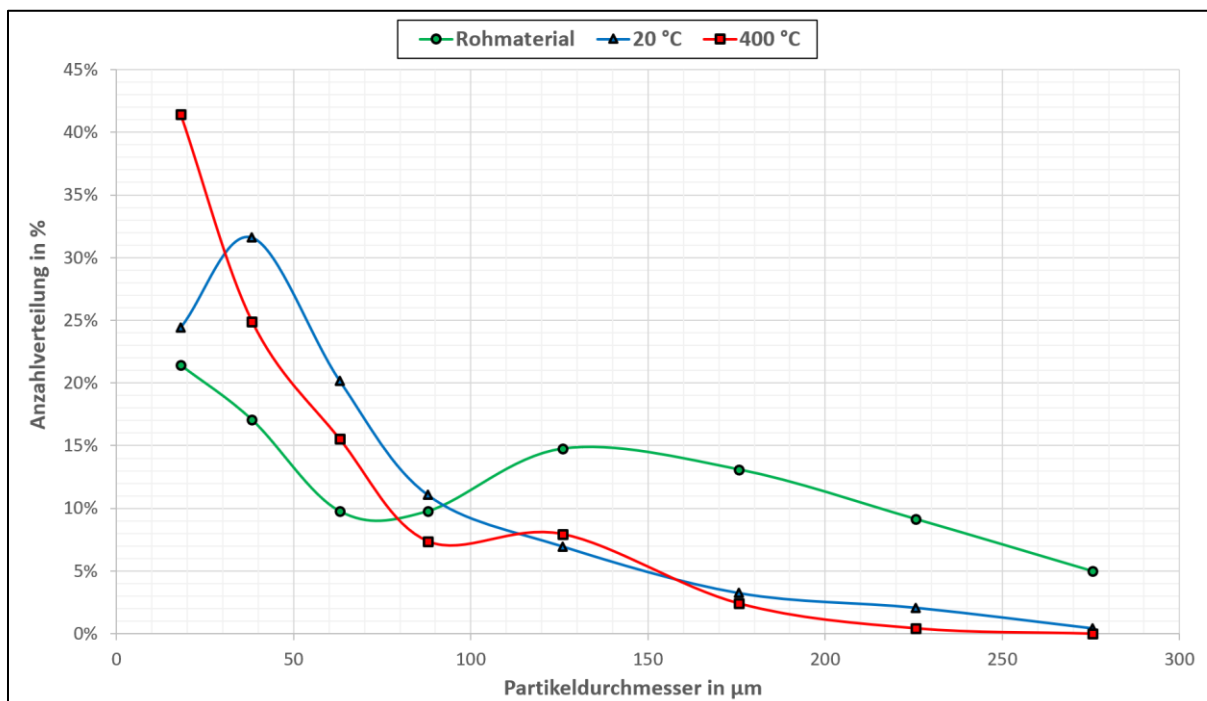


Abb. 5.5: Anzahlverteilung des klassierten Rohmaterials (grün) sowie nach Passage des Prüftrakts bei 20 °C (blau) und 400 °C (rot)

Das grün dargestellte Rohmaterial weist eine Anzahlverteilung auf, die sich relativ gleichmäßig über den gesamten betrachteten Korngrößenbereich erstreckt. Den größten Anteil hat die kleinste betrachtete Partikelklasse mit einem Feret-Äquivalenzdurchmesser von 18  $\mu\text{m}$ , welche zu 21,4 % vertreten ist. Die größte betrachtete Partikelklasse mit einem Durchmesser von 275  $\mu\text{m}$  hat nur einen Anteil von 5 % am Partikelsystem. Wird dieses Material ohne Aktivierung der Heiztechnik durch den Versuchstrakt geleitet, so verändert sich das Partikelsystem bereits

erheblich. Alle Partikelklassen über 90 µm liegen nach der Passage nur noch in geringen Anteilen vor. Es findet eine klare Verschiebung zu kleineren Partikeln statt, was sich in Steigerungen des Anteils aller Korngrößenklassen kleiner 90 µm zeigt. Der durchschnittliche Feret-Äquivalenzdurchmesser des Additivs verringert sich von 127,6 µm auf 75,4 µm und somit um 40,9 %. Die volumetrische Zerkleinerung beträgt 79,4 %. Bei Erhitzung des Trägergases auf eine Versuchstemperatur von 400 °C verstärken sich die beobachteten Effekte noch einmal deutlich. Partikel mit Durchmessern größer 200 µm werden praktisch vollständig zerkleinert. Im Bereich der kleinsten betrachteten Größenklassen findet gegenüber dem Rohmaterial fast eine Verdoppelung des Anteils von 21,4 % auf 41,4 % statt. Der beobachtete Effekt ist noch stärker ausgeprägt als bei der bereits erheblichen Zerkleinerung ohne thermische Einwirkung. Der durchschnittliche Feret-Äquivalenzdurchmesser des Additivs verringert sich von 127,6 µm auf 62,5 µm und somit um 51,0 %. Die volumetrische Verkleinerung des Durchschnittspartikels beträgt 88,2 %.

Die durchgeführten Versuche und die daraus resultierenden Ergebnisse lassen auf einen zusätzlichen Zerkleinerungseffekt durch thermische Einflüsse schließen. Im vorliegenden Fall beträgt die Verringerung des durchschnittlichen Feret-Äquivalenzdurchmessers ohne thermische Einwirkung 40,9 %, während bei einer Versuchstemperatur von 400 °C ein Wert von 51,0 % erzielt wird. Der Zerkleinerungseffekt liegt bei dem Versuch mit thermischer Einwirkung somit 19,8 % über dem bei Umgebungstemperatur erzielten Wert. Welche Vorgänge dafür im Detail verantwortlich sind kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden. Es wird allerdings vermutet, dass die Rissbildung in Folge thermischer Spannungen und austretendem Gas, welches durch die thermische Aktivierung freigesetzt wird, oder eine Kombination dieser Effekte ausgelöst wird.

#### **5.1.4 Teilfazit Phase 1**

Im Rahmen der durchgeführten Testreihen konnten wichtige Erkenntnisse zu den Einflüssen von Temperatur und Additivkorngröße gewonnen werden.

##### **5.1.4.1 Versuchstemperatur**

Wie in den Ausführungen in 5.1.2 erkenntlich wird, wirken sich steigende Temperaturen jenseits des Benchmarkwerts von 190 °C nicht negativ auf die thermische Aktivierung aus. Im Gegenteil können sogar positive Tendenzen beobachtet werden. Der Aktivierungsgrad liegt bis zur maximalen Versuchstemperatur von 420 °C deutlich über den bei 190 °C erzielten Werten. Ein Abfall des Trends zu einem positiven Zusammenhang von steigendem Aktivierungsgrad bei steigender Temperatur lässt sich im Bereich zwischen 320 °C und 420 °C vermuten, kann aber zum jetzigen Zeitpunkt nicht näher quantifiziert werden. Zur genaueren Bestimmung ist die Durchführung von Versuchen bei weiteren Stützpunkten innerhalb des betrachteten Bereichs

und bei Temperaturen  $> 420\text{ °C}$  zu empfehlen, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

#### 5.1.4.2 Additivkorngröße

Die Auswertung der Daten hinsichtlich des Einflusses der Additivkorngröße liefert mehrere wichtige Erkenntnisse. Es ist festzuhalten, dass der Einfluss der Korngröße auf die thermische Aktivierung bei praktisch allen betrachteten Temperaturen wesentlich geringer ist, als auf Basis der bekannten Versuchsdaten aus statischen Versuchsaufbauten angenommen wurde und zudem mit steigender Versuchstemperatur abnimmt. Während bei  $190\text{ °C}$  noch ein deutlicher Trend zu besseren Aktivierungsgraden der kleinsten untersuchten Partikelklasse „ $40\text{ }\mu\text{m}$ “ erkennbar ist, so ist dieser Effekt ab einer Versuchstemperatur von  $270\text{ °C}$  praktisch nicht mehr festzustellen. Der Aktivierungsgrad scheint unter turbulenten Verhältnissen bei Temperaturen  $>> 200\text{ °C}$  nicht mehr von der Korngröße abzuhängen. Die beobachtete dynamische Zerkleinerung der Partikel kann eine Erklärung für dieses Phänomen liefern. Die erst im Leitungstrakt stattfindende Zerkleinerung generiert frische Bruchkanten, was einer möglichen Versinterung der Oberfläche entgegenwirken kann. Da der Zerkleinerungseffekt bei den kleinsten Partikelklassen wesentlich weniger stark zum Tragen kommt, kann überwiegend nur die bereits bei Zudosierung vorhandene Partikeloberfläche genutzt werden, welche entsprechend länger der Gefahr des Versinterns ausgesetzt ist. Eine genaue Betrachtung des Kollisionsverhaltens und den daraus resultierenden Effekten auf die Partikeloberfläche bietet Potential für zukünftige Untersuchungen. In erster Näherung ist eine optische Untersuchung des Einflusses verschiedener Faktoren auf die Partikel in Kapitel 5.2.5 zu finden.

#### 5.1.4.3 Partikelcharakteristik

Die im Rahmen der ersten Phase durchgeführten Versuche zur Veränderung der Partikelcharakteristik bestätigen, dass im turbulenten Versuchstrakt zum Teil erhebliche Zerkleinerungsprozesse ablaufen. Diese Effekte kommen bei der größten betrachteten Partikelgrößenklasse „ $200\text{ }\mu\text{m}$ “ am stärksten zum Tragen und führen zu einer volumetrischen Zerkleinerung des klassierten Ausgangsmaterial um den Faktor 6,7.

Der gemessene Effekt hat weitreichenden Einfluss auf den praktischen Einsatz von Natriumhydrogencarbonat in der Abgasentschwefelung. Wenn die turbulente/dynamische Zerkleinerung im Großmaßstab genutzt werden kann, ist eine Erhöhung der Zielkorngröße der Additivkonditionierung möglich, was in einer Kostenreduktion im Bereich der Vermahlung resultieren würde. Weiterhin sinkt mit steigender Korngröße des Additivs die Gefahr ungewollter Anhaftungen und Agglomerationen, da die dafür verantwortlichen statischen Elektrizitätseinflüsse für größere Partikeldurchmesser an Relevanz verlieren. Zusätzlich zur



Veränderung des durchschnittlichen Feret-Durchmessers ist zu beobachten, dass sich ebenfalls eine Änderung im Partikelsystem beziehungsweise der Korngrößenverteilung einstellt.

## 5.2 Phase 2 – Entschwefelungsleistung in Abhängigkeit der Versuchstemperatur und der Korngröße

Die Ergebnisse der zweiten Phase lassen sich ebenfalls grundlegend nach den Einflussgrößen Temperatur und Korngröße gruppieren. Als Parameter der Entschwefelungsleistung wird das erzielte stöchiometrische Verhältnis genutzt, welches auf Grund des Versuchsaufbaus allerdings nicht mit in späteren Anwendungen erzielbaren Werten verwechselt werden darf. Die hier berechneten Werte geben auf Grund des sich nicht aufbauenden Filterkuchens im Wesentlichen eine Aussage über die turbulente Entschwefelung im Gasstrom. In realen Anwendungen findet der größte Teil der Entschwefelung hingegen im Filterkuchen statt, was durch die wesentlich längere Expositionsdauer in erheblich besseren Werten resultiert. Eine Quantifizierung dieses Effekts ist nicht möglich. Es wird angenommen, dass sich äquivalente Tendenzen auch im realen Einsatz und somit bei Aufbau eines Filterkuchens erkennen lassen. Die Versuche sind alle in sich konsistent und entsprechen den Erwartungshaltungen auf Basis der Ergebnisse der ersten Phase. Im Gegensatz zur reinen thermischen Aktivierung sind jedoch je nach Versuchstemperatur teilweise deutliche Einflüsse der Korngröße erkennbar.

### 5.2.1 Einfluss der Korngröße

Der Einfluss der Korngröße ist in den durchgeführten Versuchsreihen deutlich zu erkennen. Bei allen getesteten Temperaturen lassen sich klare Vorteile kleinerer Korngrößen identifizieren, wobei eine Abnahme des Nachteils mit steigender Temperatur erkennbar ist. Die Unterschiede der Ergebnisse für 320 °C und 370 °C liegen dabei im Bereich der Fehlertoleranz. Grund für den deutlicheren Performancenachteil des größeren Additivmaterials im Vergleich zu den Versuchen der ersten Phase, kann die im Vergleich wesentlich geringere Eindüsemenge sein, welche sich negativ auf den turbulenten Zerkleinerungseffekt auswirkt. Diese Zerkleinerung hat in den thermischen Aktivierungsversuchen maßgeblich zur sehr guten Performance der größeren Partikelklassen beigetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der negative Einfluss der Versuchstemperatur mit steigender Korngröße zunimmt. Während sich die stöchiometrischen Verhältnisse aller Temperaturen bei der kleinsten betrachteten Partikelklasse „40 µm“ auf ein maximales Delta kleiner 5 annähern (10,15 bei 370 °C; 14,34 bei 190 °C), spreizen sich die Werte mit steigender Korngröße bis auf einen Bereich größer 30 (33,08 bei 370 °C; 67,75 bei 190 °C) auf. Die beobachteten Zusammenhänge stellen sich alle praktisch linear dar und laufen bei Reduktion der Korngrößenklassen zusammen. Es ist auf Basis der gewonnenen Ergebnisse zu erwarten, dass sich eine weitere Reduktion der Additivkorngröße

positiv auf die Entschwefelungsleistung im gesamten Temperaturspektrum auswirkt, wobei die erzielbaren stöchiometrischen Verhältnisse bei einer Additivkorngroße von rund  $10\text{ }\mu\text{m}$  vermutlich im Bereich von 4 bis 6 liegen und sich nicht in Fortführung der erkennbaren Trends dem Idealwert von 1 annähern.

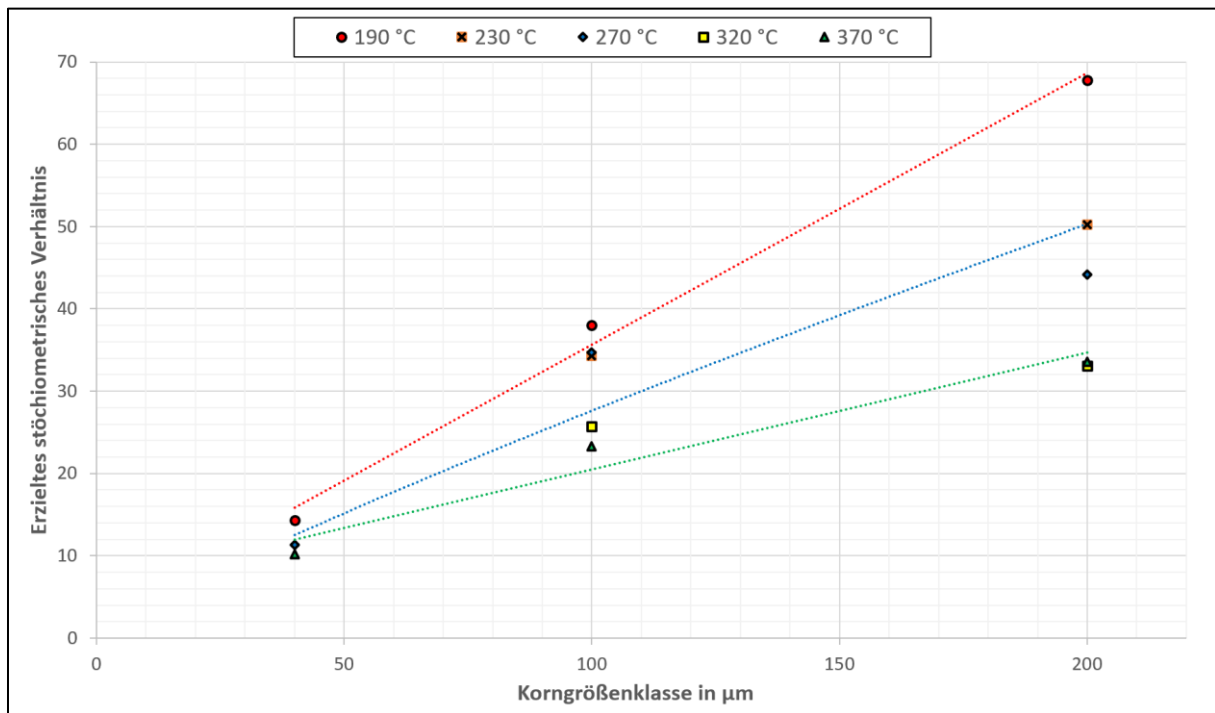


Abb. 5.6: Einfluss der Korngröße auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis

### 5.2.2 Einfluss der Versuchstemperatur

Die Ergebnisse zeigen einen Trend zur Erhöhung der Entschwefelungsperformance bei Steigerung der Versuchstemperatur. Insbesondere im Bereich unter  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  können Temperaturerhöhungen zu Verbesserungen im erzielbaren stöchiometrischen Verhältnis und somit in der Realanwendung dem nötigen Additiveinsatz führen. Im Bereich darüber nimmt das Potential zu Verbesserungen der Entschwefelungsleistung ab. Die höchste getestete Temperatur von  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit „ $100\text{ }\mu\text{m}$ “ Material unter Nutzung des Schweröls mit erhöhtem Schwefelgehalt, weist ein schlechteres Ergebnis auf, als dies mit identischem Material bei  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  der Fall ist. Da der Test nur einmal durchgeführt werden konnte ist eine Abbildung in der gemittelten Messwertübersicht nicht zielführend. Das Ergebnis des Tests liegt bei 12,5 und ist somit doppelt so hoch, wie der bei  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  ermittelte Wert. Der genaue Grenzbereich bis zu welchem die Leistung zunimmt konnte im Rahmen des Projekts nicht ermittelt werden. Weiterhin ist es möglich, dass das Performancemaximum bereits zwischen  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt.

Der positive Effekt steigender Versuchstemperaturen liegt für alle getesteten Additivkorngrößen im deutlichen zweistelligen Prozentbereich. Für die Versuche mit „200  $\mu\text{m}$ “ kann durch Erhöhung der Temperatur von 190  $^{\circ}\text{C}$  auf 370  $^{\circ}\text{C}$  eine Reduktion des erzielbaren stöchiometrischen Verhältnisses von 50 %, für „100  $\mu\text{m}$ “ Material von 35 % und für „40  $\mu\text{m}$ “ Material von 31 % erreicht werden. Diese qualitativen Trends konnten sowohl mit Schweröl (Probennummer 9783), welches 1,2 Massenprozent Schwefel enthält, als auch mit einem anderen Schweröl (Probennummer 9313), welches 2,27 Massenprozent Schwefel enthält, beobachtet werden. Bei dem höheren getesteten Schwefelgehalt erreichen die Ergebnisse des „100  $\mu\text{m}$ “ Materials Werte, welche im Bereich des feinsten Materials der Tests mit Kraftstoffschwefelgehalt von 1,2 % liegen. Daraus lässt sich eine Korrelation des Schwefelgehalts und dem erzielbaren stöchiometrischen Verhältnis ableiten.

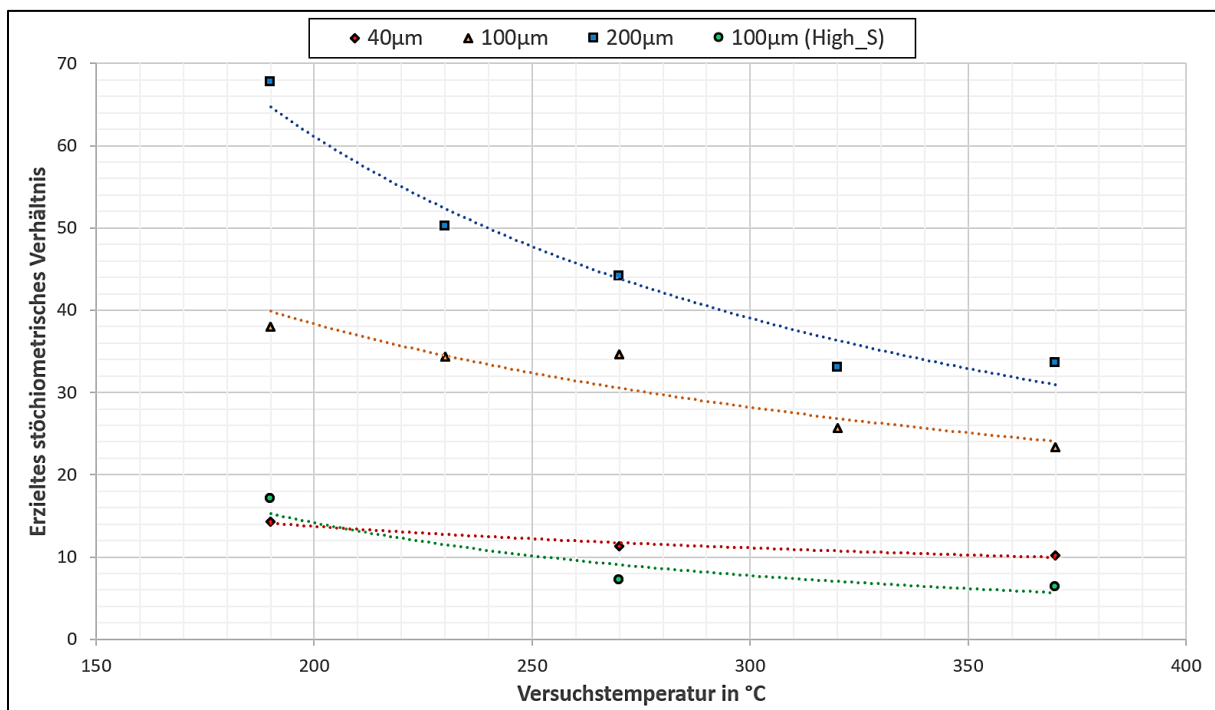


Abb. 5.7: Einfluss der Versuchstemperatur auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis

### 5.2.3 Einfluss der Dosiermenge und des $\text{SO}_2$ -Gehaltes auf die Stöchiometrie

Aus der Literatur <sup>[ETC16] [EK18]</sup> ist bekannt, dass sich das Mengenverhältnis zwischen Reduktionsmittel und zu reduzierendem Stoff auf die Reaktion dieser beiden Stoffe auswirkt. Ein Überschuss an Reduktionsmittel führt dabei zwar absolut zu einer Verbesserung der Abscheidung des zu reduzierenden Stoffes und Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, was allerdings zu Lasten eines insgesamt schlechteren Ausnutzungsgrad geht. Gleiches gilt umgekehrt für einen Überschuss an zu reduzierendem Stoff, welcher zu einer Erhöhung des relativen Ausnutzungsgrades führt.

Im vorliegenden Fall lassen sich diese Beziehungen unter Nutzung des stöchiometrischen Verhältnisses wie folgt beschreiben:

- S - Stöchiometrisches Verhältnis (höher → schlechter)
- X - Menge  $\text{NaHCO}_3$
- Y - Menge  $\text{SO}_2$

$\text{SO}_2$ erhöht	Referenz	$\text{NaHCO}_3$ erhöht
$S_S = \frac{X}{5 Y}$	$S_R = \frac{X}{Y}$	$S_N = \frac{5 X}{Y}$

**Beziehung:**  $S_S < S_R < S_N$

Entsprechend dieser vereinfachten Beziehung ist zu erwarten, dass sich eine Erhöhung des Additivmassenstroms bei konstantem Schwefeldioxidgehalt negativ auf das resultierende, erzielbare stöchiometrische Verhältnis auswirkt, während eine Erhöhung des Schwefeldioxidgehalts bei konstantem Additivmassenstrom einen positiven Effekt haben und zur Reduktion des erzielbaren stöchiometrischen Verhältnisses führen sollte.

#### 5.2.3.1 Einfluss der Änderung der Additivmenge

Die Untersuchung des Einflusses der Additivmenge kann im bestehenden Prüfstand durch Anpassung der Laufbandgeschwindigkeit am Aerosolgenerator erfolgen. Verschiedene Geschwindigkeiten korrelieren mit verschiedenen Dosiermengen. Der Additivmassenstrom wurde für die Versuche bei konstantem  $\text{SO}_2$ -Gehalt in der Korngrößenklasse „200  $\mu\text{m}$ “ von 3,8 bis 60 g/min und in der Korngrößenklasse „100  $\mu\text{m}$ “ von 8,3 bis 26,3 g/min variiert, wobei die Versuche über einen Zeitraum von mehreren Tagen verteilt wurden, um mögliche überlagernde Effekte anderer Einflussfaktoren zu vermeiden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Abbildung 5.8 veranschaulicht.

Für beide untersuchten Korngrößenklassen ist ein lineares Verhältnis der eingedüsten Additivmenge zum erzielten stöchiometrischen Verhältnis zu erkennen. Mit steigendem Additivmassenstrom steigt das stöchiometrische Verhältnis. Im Fall der Korngrößenklasse „100  $\mu\text{m}$ “ steigt der Wert von 11,41 bei 8,9 g/min bis 19,5 bei 26,3 g/min. Für die Korngrößenklasse „200  $\mu\text{m}$ “ steigt der Wert von 16,68 bei 3,8 g/min bis 43,52 bei 60,0 g/min. Die Steigung der aus den Ergebnissen abgeleiteten Trendlinien ist für beide getesteten Korngrößenklassen nahezu identisch. Die absoluten Werte unterscheiden sich zwischen den Korngrößenklassen in einem vergleichbaren Maß wie bei den bereits zuvor durchgeführten Entschwefelungsversuchen, was diese somit erneut validiert.

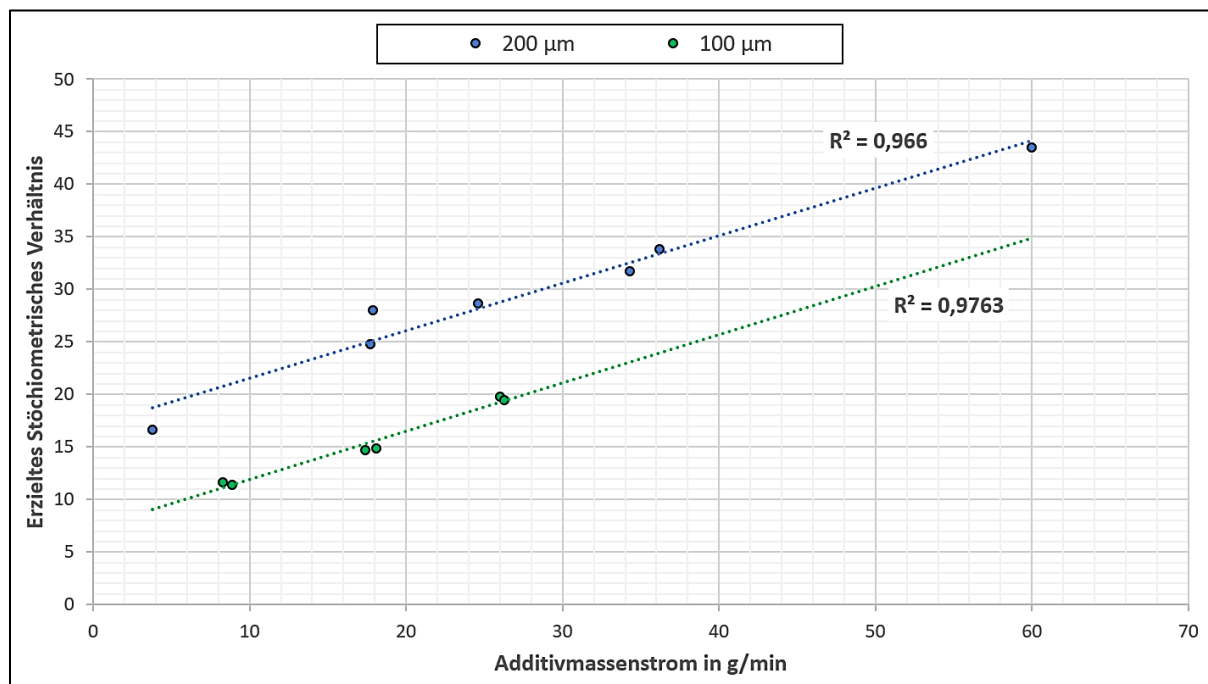


Abb. 5.8: Einfluss des Additivmassenstroms auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis

### 5.2.3.2 Einfluss eines erhöhten SO<sub>2</sub>-Gehalts

Der Einfluss erhöhter SO<sub>2</sub>-Werte kann durch die Anpassung des Kraftstoffs des Abgasspenders erfolgen. Kraftstoffe mit höheren Schwefelgehalten erhöhen den SO<sub>2</sub>-Anteil im Abgas im selben Maße wie sicher der Schwefelgehalt im Kraftstoff erhöht. Im Rahmen der Untersuchungen wurde ein Kraftstoff (9313) mit einem Schwefelgehalt von 2,27 Massenprozent genutzt, welcher gegenüber dem für die sonstigen Versuche genutzten Kraftstoff (9783) 90 % mehr Schwefel enthält und somit auch einen um 90 % erhöhten SO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas aufweist. Ein erhöhter SO<sub>2</sub>-Anteil ließe sich theoretisch auch durch die Eindüsung von reinem SO<sub>2</sub> in den Abgastrakt simulieren, was allerdings aus Sicherheitsbedenken nicht realisiert werden konnte.

Wie in Abbildung 5.9 deutlich zu erkennen ist, hat der SO<sub>2</sub>-Gehalt einen erheblichen Einfluss auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis. Dabei ist allerdings zu beachten, dass im vorliegenden Fall ein Teil der Differenz aus einer Überlagerung mit dem Einfluss der Additiv-Eindüsemenge resultiert. Die Versuche mit erhöhtem Schwefelgehalt wurden im Vergleich mit den betrachteten Versuchen unter Nutzung des regulären Kraftstoffs, mit rund 20 % weniger Additivmassenstrom durchgeführt. Der darauf zurückzuführende Unterschied liegt allerdings nur im Bereich zwischen 10 und 20 %. Die Ergebnisse weisen allerdings weitaus größere Unterschiede auf und zeigen entsprechend deutlich, welche Auswirkungen der Schwefelgehalt auf die Entschwefelungsperformance hat. Bei einer Versuchstemperatur von 370 °C liegt das stöchiometrische Verhältnis für den Versuch mit dem Referenzschweröl bei 23,3, während mit 2,27-prozentigem Schweröl ein Wert von nur 6,4 erzielt werden konnte.

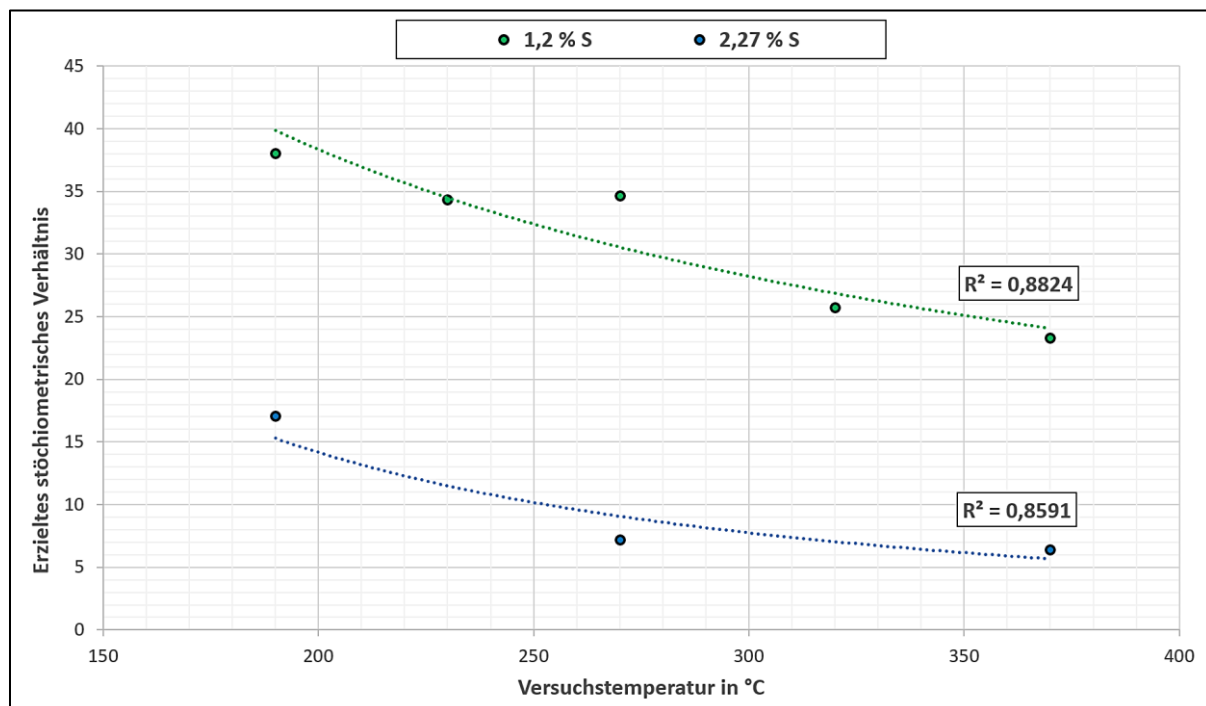


Abb. 5.9: Einfluss des  $\text{SO}_2$ -Gehalts auf das erzielte stöchiometrische Verhältnis

## 5.2.4 Teilfazit Phase 2

Im Rahmen der durchgeführten Testreihen konnte die Übertragbarkeit der Ergebnisse der ersten Phase auf den Anwendungsfall der Abgasentschwefelung überprüft und weitere Ergebnisse zum Einfluss anderer Prozessparametern gewonnen werden. Durch Betrachtung der Haupteinflussfaktoren Versuchstemperatur und Additivkorngröße, aber auch zusätzlicher Faktoren bezüglich des Verhältnisses des Additivmassen- und Schwefeldioxidmassenstroms, konnten die Ergebnisse der thermischen Aktivierung hinsichtlich ihrer Übertragbarkeit auf die Entschwefelung überprüft und besser eingeordnet werden.

### 5.2.4.1 Versuchstemperatur

Die Versuche der zweiten Phase fügen sich hinsichtlich des Einflusses der Versuchstemperatur qualitativ gut in die Ergebnisse der reinen thermischen Aktivierung ein. Steigende Versuchstemperaturen wirken sich positiv auf die Entschwefelungsperformance aus, was sich in geringeren erzielten stöchiometrischen Verhältnissen zeigt. Im Gegensatz zu der reinen thermischen Aktivierung liegen die Ergebnisse bei hohen Versuchstemperaturen  $>> 300\text{ °C}$  nicht für alle Korngrößenklassen im selben quantitativen Bereich. Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die relative Verbesserung mit steigender Temperatur nur bei der größten betrachteten Korngrößenklasse deutlich ausgeprägt ist. Sowohl bei den Versuchen mit „40  $\mu\text{m}$ “ als auch „100  $\mu\text{m}$ “ Additiv kann bei steigender Temperatur nur eine geringe Verbesserung des

erzielten stöchiometrischen Verhältnisses beobachtet werden. Es ist allgemein festzuhalten, dass die untersuchte dynamische Entschwefelung im Gastrakt für alle betrachteten Versuchstemperaturen nachgewiesen werden konnte. Weiterhin ist zu erkennen, dass eine Temperaturerhöhung bis zur höchsten untersuchten Versuchstemperatur von 370 °C positive Auswirkungen auf die Entschwefelungsleistung hat. Mögliche Versinterungseffekte scheinen im turbulenten Bereich des Leitungssystems keine relevanten Auswirkungen zu haben. Dies deckt sich mit den im Rahmen der thermischen Aktivierung gewonnenen Erkenntnisse. Klar erkennbar ist jedoch, dass die eigentliche Entschwefelungsreaktion von hohen Temperaturen profitiert.

#### **5.2.4.2 Additivkorngroße**

Der Einfluss der Additivkorngroße auf die Entschwefelungsperformance ist im Rahmen der Versuche der zweiten Phase deutlicher erkennbar, als dies bei der thermischen Aktivierung der Fall ist. Kleinere Partikel haben gegenüber größeren deutliche Performancevorteile in allen Temperaturbereichen, wobei der Unterschied mit steigender Versuchstemperatur sowohl relativ als auch absolut abnimmt. Die Gründe für den erkennbaren Unterschied besonders im niedrigen Temperaturbereich sind im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend zu klären, es ist aber davon auszugehen, dass die eigentliche Chemisorption des Schwefeldioxids und des Natriumcarbonats den limitierenden Faktor darstellt. Je größer die Partikel, je länger die innerhalb der Partikel entstehenden Kanäle beziehungsweise Poren und je größer die Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei niedrigen Temperaturen läuft dieser Prozess wesentlich langsamer ab, was sich mit den längeren Wegen überlagert und so zu erheblichen Nachteilen führt. Dieser Nachteil kann bei höheren Temperaturen wieder teilweise egalisiert werden, da sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Durch diese Kausalität nähert sich die Performance der größeren und kleineren Korngrößenklassen mit steigender Temperatur an. Der Unterschied der Transportwege aus der Gasphase bis ins Innere der Poren korreliert mit den beobachteten Unterschieden der stöchiometrischen Verhältnisse. Der Feret-Äquivalenzdurchmesser des größten getesteten Materials beträgt nach turbulenter Zerkleinerung 100,9 µm, was dem 3,2-fachen des Feret-Äquivalenzdurchmessers des kleinsten getesteten Materials entspricht. Das erreichte stöchiometrische Verhältnis weist bei dieser Gegenüberstellung ein Verhältnis von 3,3 auf, was auf eine direkte Korrelation hindeutet.

#### **5.2.4.3 Verhältnis von Additiv und Schwefeldioxid**

##### **Additivdosiermenge**

Der Einfluss der Additivdosiermenge wurde in einer umfangreichen Testreihe ermittelt, um zum einen die Validität des allgemeinen Versuchsaufbaus erneut zu bestätigen und zum anderen die Ergebnisse zur Erklärung möglicher Querbeeinflussung in anderen Versuchsreihen

zu nutzen. Ersteres wird dadurch ermöglicht, dass sowohl der allgemeine Zusammenhang zwischen der Menge des Reduktionsmittels und des zu reduzierenden Stoffes bereits grundsätzlich bekannt ist, als auch in einer weiteren Testreihe der gleiche Einfluss bei Änderung des anderen Reaktionsteilnehmers untersucht wurde. Die Untersuchung des Einflusses der Additiv-Dosiermenge erfolgt durch Variation des in den Aerosolgenerator eingebrachten Massenstroms für zwei Korngrößenklassen. Für beide untersuchten Korngrößenklassen „100 µm“ und „200 µm“ lassen sich praktisch lineare Zusammenhänge zwischen einer Steigerung der Dosiermenge und Erhöhung des erzielbaren stöchiometrischen Verhältnisses nachweisen. Im Fall der Korngrößenklasse „100 µm“ steigt der Wert von 11,41 bei 8,9 g/min bis 19,5 bei 26,3 g/min. Für die Korngrößenklasse „200 µm“ steigt der Wert von 16,68 bei 3,8 g/min bis 43,52 bei 60,0 g/min. Die Ergebnisse decken sich mit den Erwartungen und bestätigen somit erneut die Validität der Mess- und Auswertungsmethodik.

### **SO<sub>2</sub>-Gehalt im Abgas**

Als Gegenstück zur Variation der Additivdosiermenge stellt die Variation des Abgas-SO<sub>2</sub>-Gehaltes die zweite Untersuchungsmöglichkeit des zuvor geschilderten Sachverhalts dar. Unter Beibehaltung identischer Additivdosierungsparameter kann die Entschwefelungsperformance durch Nutzung eines Abgases aus der Verbrennung von 1,2 und 2,27 Massenprozent Schwefel enthaltendem Schweröl untersucht werden. Es zeigt sich, dass auch in diesem Fall die Voraussagen bestätigt werden können. Das erzielbare stöchiometrische Verhältnis ist im Falle des Abgases, welches mehr Schwefeldioxid enthält, im gesamten Temperaturspektrum deutlich geringer und somit optimaler. Dieses Verhalten deckt sich nicht nur mit dem bereits beschriebenen grundlegenden Verhalten bei Variation des Reduktionsmittels oder des zu reduzierenden Stoffes, sondern auch mit den Ergebnissen der Additivdosierungsvariation.

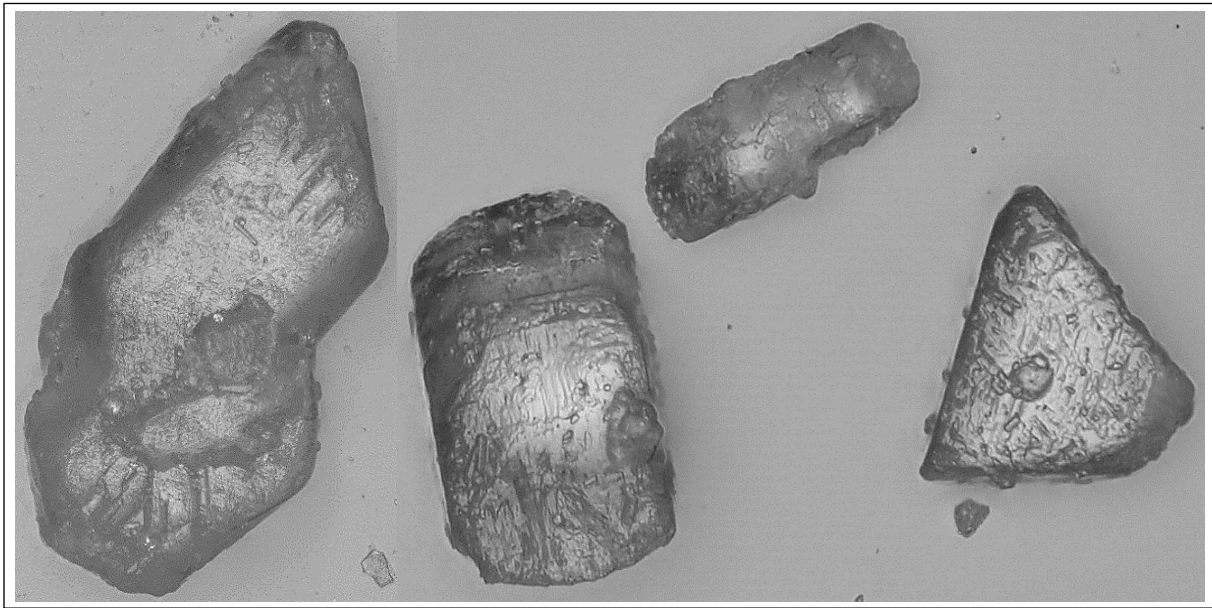
## **5.2.5 Optische Analyse der Additivpartikel**

Zur weiteren Erhöhung des Verständnisses der im Versuchstrakt ablaufenden Vorgänge bietet sich im vorliegenden Fall die optische Analyse der Additivpartikel mit Hilfe eines Hochleistungs-Lichtmikroskops an. Auf diese Weise kann neben der Form der Additivpartikel auch das allgemeine Erscheinungsbild inklusive möglicher Veränderungen durch verschiedene Versuchsparameter untersucht werden.

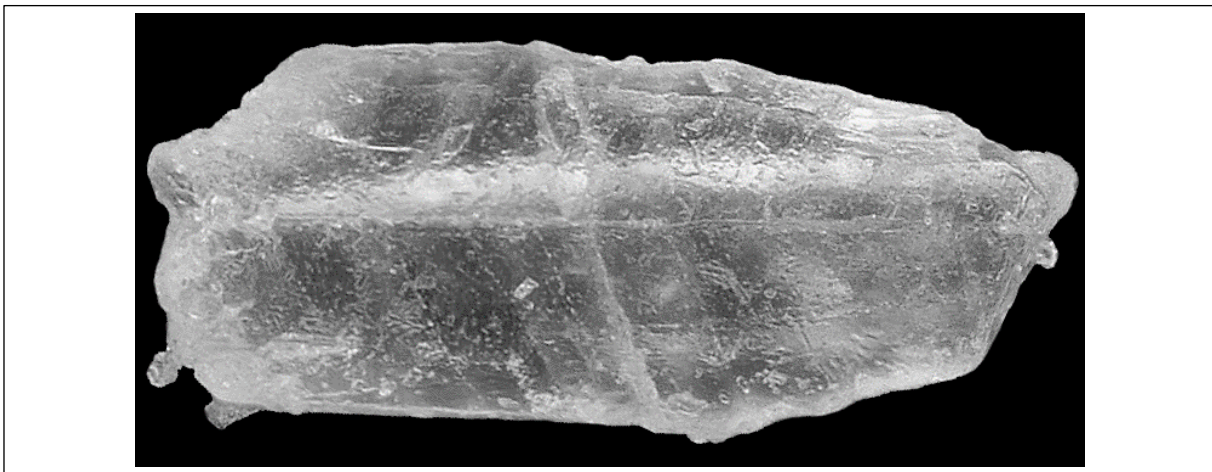
### **5.2.5.1 Rohpartikel**

Die folgende Abbildung 5.10 zeigt die charakteristischen Formen der im Rohadditiv vorhandenen Partikel und veranschaulicht die Oberflächencharakteristik.





*Abb. 5.10: Charakteristische Partikelformen im Rohadditiv*

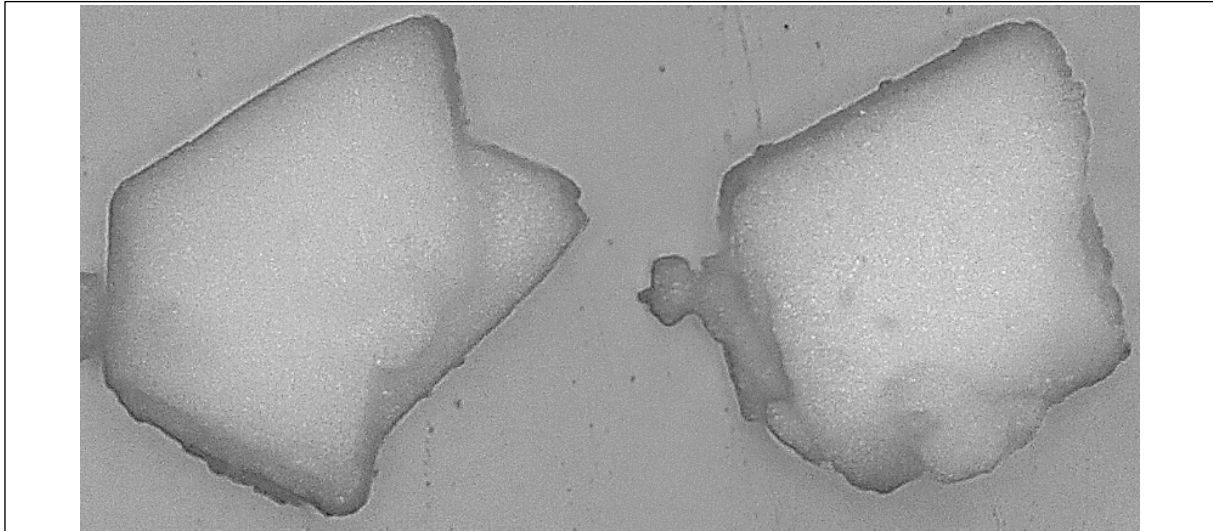


*Abb. 5.11: Detailaufnahme eines Rohadditiv-Partikels vor dunklem Hintergrund*

Die in Abbildung 5.10 abgebildete Aufnahme zeigt, dass die Additivpartikel im Ausgangszustand typische Formen aufweisen, wie sie in Kristallisationsprozessen entstehen. Durch das anschließende mechanische Handling im Rahmen von Sortierung und Verpackung sind die Partikel teilweise leicht abgerundet und weisen kaum scharfe Kanten auf. In beiden Abbildungen ist die überwiegend glatte Partikeloberfläche gut erkennbar. Abbildung 5.11 eignet sich dank des dunklen Hintergrundes besonders gut zur Veranschaulichung der weitgehenden Transparenz des Rohadditivs. Die Natriumhydrogencarbonat-Partikel weisen im Ausgangszustand offensichtlich keinerlei innere Strukturen – wie beispielsweise Poren – auf. Einige Partikel – wie der in Abbildung 5.11 abgebildete – sind von vereinzelt Rissen durchzogen, erscheinen aber dennoch optisch insgesamt sehr homogen.

### 5.2.5.2 Statisch erhitzte Additiv-Partikel

Die statische Erhitzung von Natriumhydrogencarbonat in einem Ofen führt zur thermischen Aktivierung und einer damit verbundenen Ausgasung von Kohlendioxid und Wasser. Das resultierende Natriumcarbonat ist in der folgenden Abbildung zu sehen.



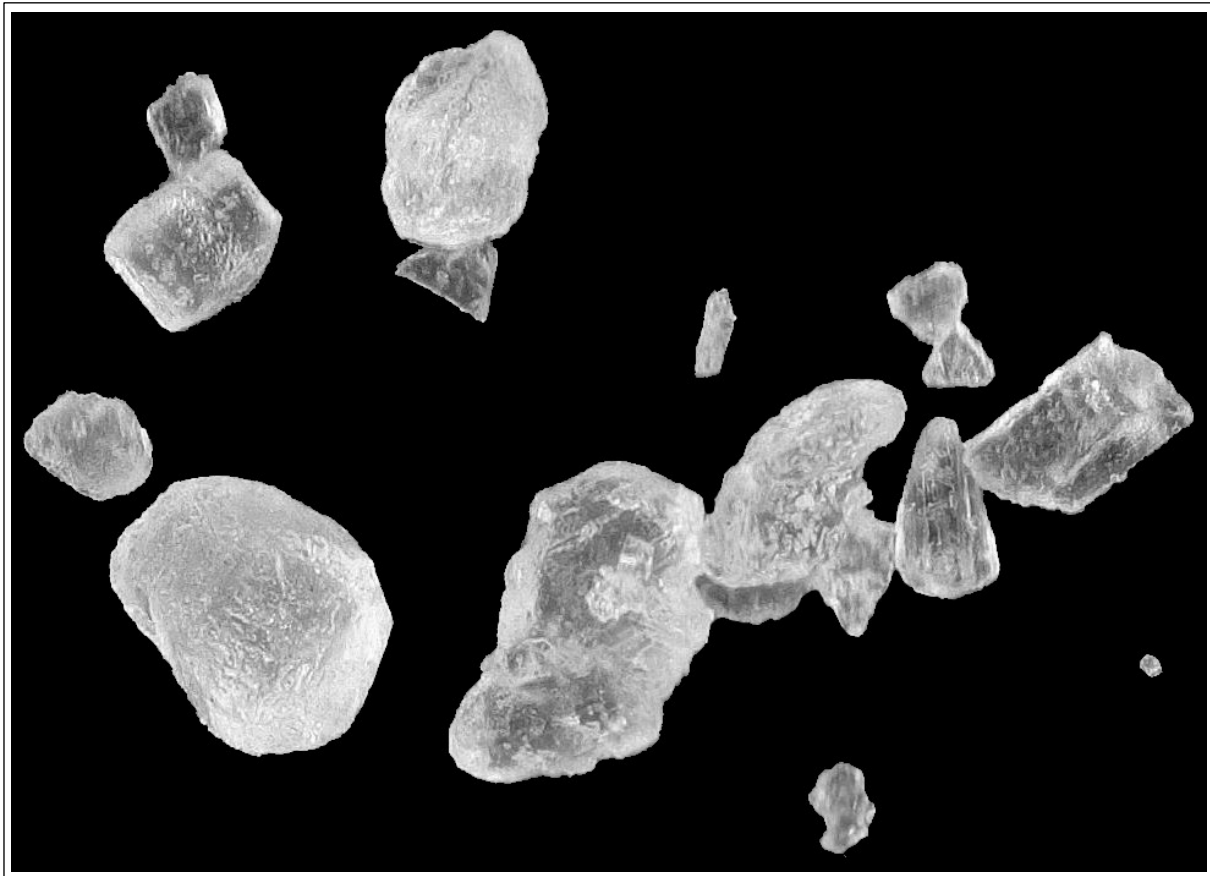
*Abb. 5.12: Detailaufnahme von statisch erhitztem Natriumhydrogencarbonat*

Aus der für die Gesamtprobe repräsentativen Abbildung 5.12 können die wesentlichen Effekte der statischen Erhitzung im Ofen abgeleitet werden. Die Freisetzung der gasförmigen Komponenten führt zu einer Änderung der ursprünglichen, monolithischen Struktur hin zu einer Struktur, die von Poren beziehungsweise Rissen durchzogen ist. In der Folge sind die thermisch aktivierten Additivpartikel nicht mehr transparent, sondern weißlich-opak. Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass sich die Partikelform nicht grundlegend ändert. Nicht direkt an einem solchen Ausschnitt erkennbar, aber durch die bereits beschriebene Größenverteilungsanalyse bestätigt, ist der Umstand, dass keine nennenswerte Verkleinerung der durchschnittlichen Partikelgröße oder Verschiebung des Partikelsystems stattfinden.

### 5.2.5.3 Additiv-Partikel nach Einbringung in den kalten Gastrakt

Die Bewertung des Zerkleinerungseffekts unter dynamischen Bedingungen und Einwirkung hoher Temperaturen kann nur erfolgen, wenn die Einflussfaktoren möglichst genau gewichtet werden können. Zu diesem Zweck ist eine Untersuchung der Partikelbeeinflussung ohne thermische Einflüsse notwendig. In diesem Fall sind alle Veränderungen auf die reine mechanische Belastung zurückzuführen, was die Quantifizierung eines möglichen Temperatureinflusses erst ermöglicht. Die folgende Abbildung zeigt einen repräsentativen Ausschnitt einer Additivprobe, die ohne Wärmezufuhr und entsprechend im Temperaturbereich zwischen 10 und 20 °C, in den Gastrakt eingebracht und am Filter

abgeschieden wurde. Der Luftmassenstrom wurde zur Angleichung der Strömungsgeschwindigkeit an die Bedingungen bei 400 °C erhöht.



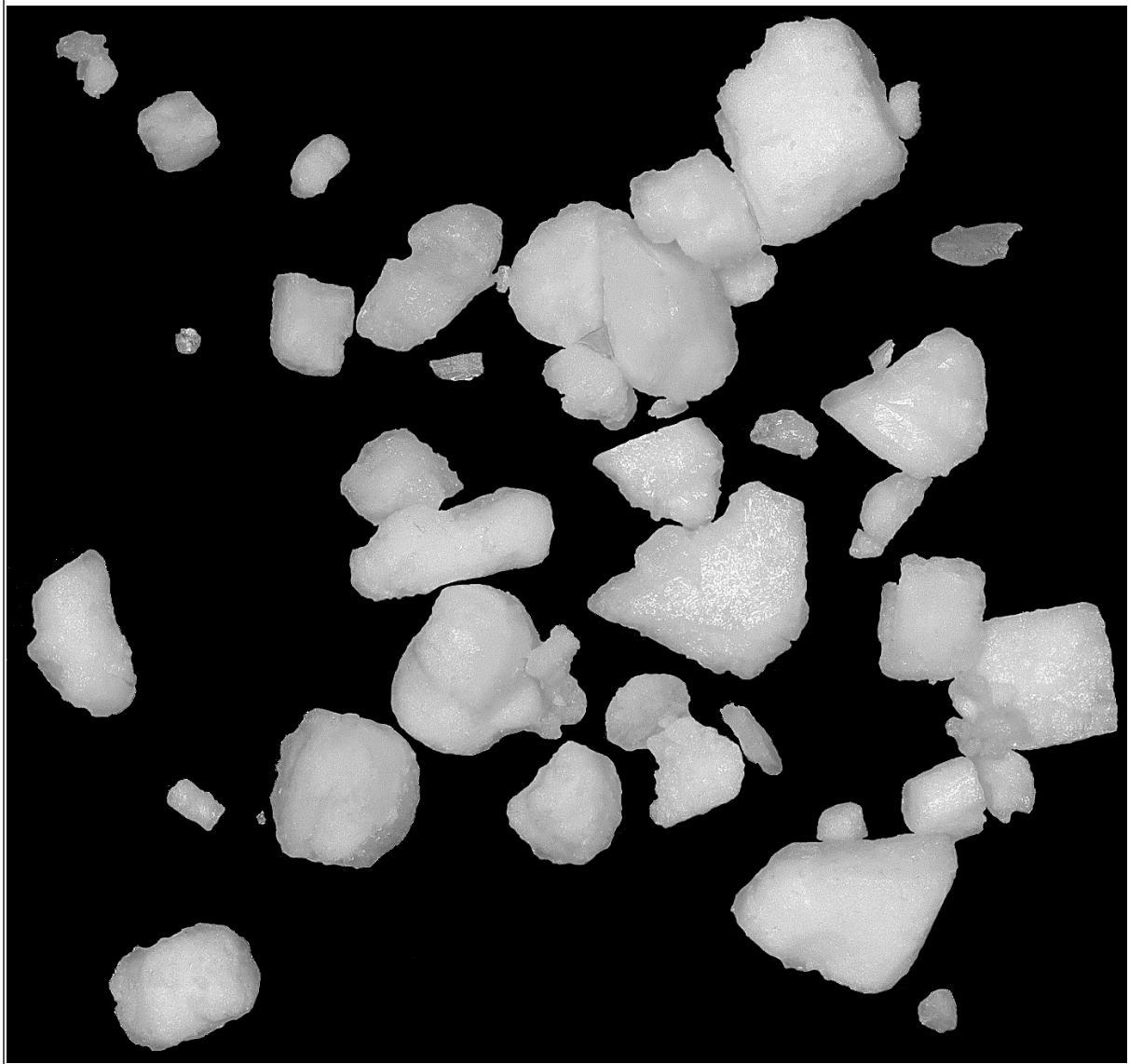
*Abb. 5.13: Detailaufnahme von Additivpartikeln nach einem kalten Prüfstandsdurchlauf*

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel weiterhin eine transparente, kristalline Struktur aufweisen. Eine thermische Aktivierung und somit Umwandlung zu Natriumcarbonat hat wegen der geringen Temperaturen nicht stattgefunden. Gegenüber dem gesiebten Rohadditiv und dem statisch im Ofen erhitzten Material ist eine deutliche Änderung des Partikelsystems hin zu kleineren Korngrößen erkennbar. Dies lässt auf eine stattfindende mechanische Zerkleinerung durch Kollisionen untereinander, aber auch mit Bauteilen des Gastrakts schließen. Die zerkleinerten Partikel weisen überwiegend deutlich erkennbare, scharfe Bruchkanten auf.

#### **5.2.5.4 Additiv-Partikel nach Einbringung in den heißen Gastrakt**

Die Auswirkungen einer turbulenten Strömung in Kombination mit hohen Temperaturen  $>> 300\text{ °C}$ , werden in der folgenden Abbildung 5.14 ersichtlich. Der dort abgebildete Ausschnitt, veranschaulicht die beiden wesentlichen Unterschiede gegenüber den Auswirkungen einer Kaltgasströmung. Die Partikel sind zum einen nicht mehr transparent/kristallin, sondern

weißlich/opak, was auf eine thermische Aktivierung und somit Umwandlung zu Natriumcarbonat schließen lässt. Zum anderen findet bei hohen Temperaturen offensichtlich eine wesentlich ausgeprägtere Zerkleinerung statt.



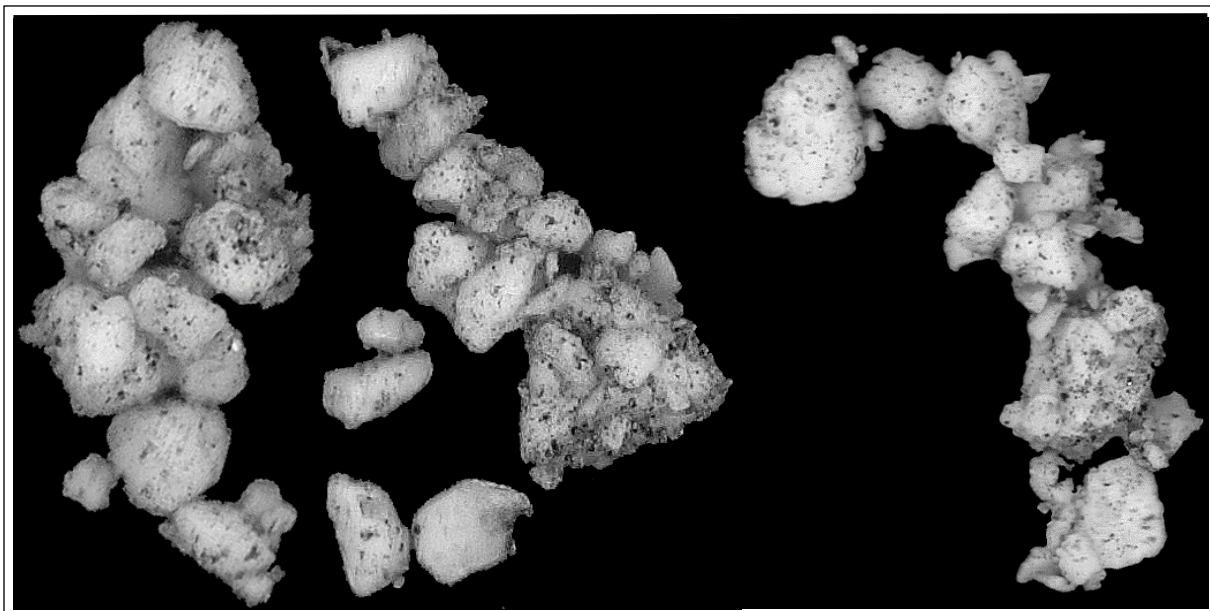
*Abb. 5.14: Thermisch aktivierte und zerkleinerte Additivpartikel nach Prüfstandspassage bei 400 °C*

Abbildung 5.13 der Partikel des kalten Versuches ist im selben Maßstab dargestellt wie Abbildung 5.14. Die Partikel weisen deutliche Bruchkanten auf und wurden durch die Kombination aus thermischen und mechanischen Einflüssen erheblich zerkleinert. Dieser Eindruck wird durch die im Abschnitt 5.1.3 aufgeführten Ergebnisse der Korngrößenverteilungsanalyse bestätigt.



#### 5.2.5.5 Additiv-Partikel nach Einbringung in den heißen Gastrakt in Kombination mit Motorenabgas

Alle bisher beschriebenen Szenarien stellen optimale Rahmenbedingungen für die betrachteten Phänomene der thermischen Aktivierung und der Partikelzerkleinerung dar. Der reale Einsatzfall eines Entschwefelungsadditivs kennzeichnet sich allerdings durch das Vorhandensein eines entsprechenden Abgases mit den darin enthaltenen Verschmutzungen. Zur Veranschaulichung der optisch ermittelbaren Auswirkungen dieser geänderten Rahmenbedingungen auf das Additiv, zeigt die folgende Abbildung 5.15 eine Additivprobe nach Passage des Prüfstandes, bei der Abgas aus Motorbetrieb mit Schweröl genutzt wurde. Es handelt sich dabei um das Referenzschweröl 9783 mit 1,2 Massenprozent Schwefel.



*Abb. 5.15: Agglomerierte Additivpartikel mit deutlich erkennbaren Anhaftungen*

Abbildung 5.15 veranschaulicht die Auswirkungen von Abgasverschmutzungen auf die Additivpartikel. Zum einen lagern sich klebrige Feststoffe auf der Partikeloberfläche ab und verringern so – in Abhängigkeit der Expositionszeit und der diesbezüglichen Konzentration im Abgas – die freie Partikeloberfläche. Die in der Abbildung erkennbare Verschmutzung entspricht einer Expositionsdauer von 3 bis 4 Minuten bei Nutzung eines Gemisches aus 50 % Heißluft und 50 % Abgas. Zum anderen können klebrige Abgasbestandteile zur verstärkten Verklumpung der Additivpartikel führen, was die Porosität und somit den Gas-Additiv-Kontakt zusätzlich behindern kann. Im Falle der Verklumpung kann nicht ausgeschlossen werden, dass dieser Effekt im Betriebspunkt und bei der damit einhergehenden Temperatur nicht oder nur in geringem Maße auftritt und erst bei der zur Probennahme nötigen Abkühlung zum Tragen kommt. Die vermuteten Effekte können nicht hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die

Entschwefelung quantifiziert werden. Es ist allerdings deutlich zu erkennen, dass die im Abgas enthaltenen Verschmutzungen einen qualitativen Einfluss auf die Additivpartikel und in der Folge die Entschwefelungsreaktion haben.

### 5.2.6 Untersuchung des thermischen Einflusses auf die Zerkleinerung im Versuchstrakt

Die bereits im Rahmen der ersten Phase untersuchte und beschriebene Änderung des Partikelsystems während der thermischen Aktivierung liefert den phänomenologischen Beweis, dass im Rahmen der Heißgasversuche Zerkleinerungserscheinungen der Partikel auftreten. Da es sich allerdings nur um Versuche mit Heißgas handelt, kann nicht klar beschrieben werden, ob es sich um rein mechanische, rein thermische oder kombinierte Effekte handelt. Zur Klärung dieser Frage ist die Durchführung von Zusatzversuchen notwendig, bei der die Zerkleinerung ohne thermische Einwirkung bestimmt wird. Zur Sicherstellung einer optimalen Vergleichbarkeit wird als Referenz kein bereits durchgeführter Versuch genutzt, sondern ein neuer Versuch unter Nutzung derselben Additivcharge durchgeführt.

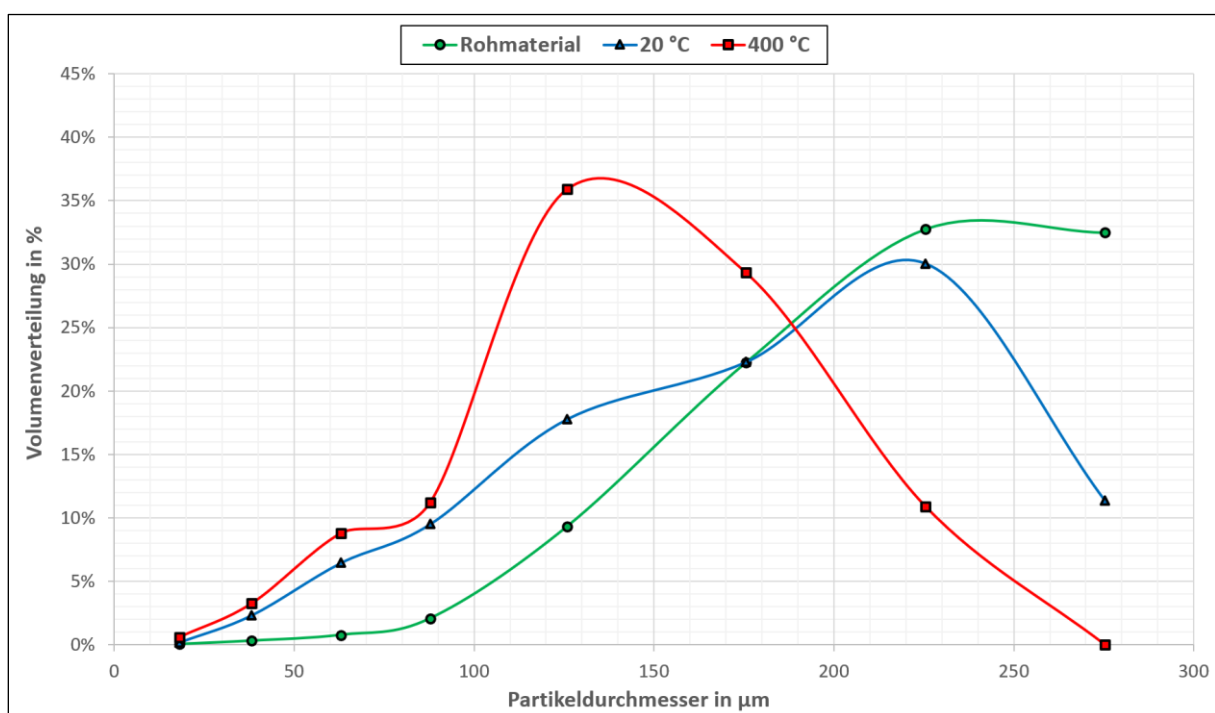


Abb. 5.16: Volumenverteilung der ermittelten Feret-Partikelvolumenverteilung des Rohmaterials sowie nach Passage des Versuchstraktes bei 20 °C und bei 400 °C.

Durch Darstellung der Volumenverteilung lassen sich die bereits beschriebenen Phänomene detaillierter einordnen. Wie in Abbildung 5.16 zu erkennen ist, weist das Rohmaterial ein Partikelsystem auf, dessen Volumenschwerpunkt eindeutig im Bereich der größten Partikel

liegt. Partikel mit einem Durchmesser kleiner 100 µm stellen nur einen Bruchteil des Gesamtvolumens dar. Im Falle des Versuchs mit kaltem Trägergas findet eine Reduktion des Anteils der größten Partikelklasse statt. Zudem erhöht sich der Volumenanteil der Partikel kleiner 150 µm deutlich, wobei sich der allgemeine Charakter der Verteilung nur in einem geringen Maße ändert. Dieser Umstand trifft im Falle der Erhitzung des Trägergases auf 400 °C nicht mehr zu. Neben der vollständigen Zerkleinerung der größten betrachteten Partikelklasse findet auch eine erhebliche Reduktion des Anteils der nächst kleineren Korngrößenklasse statt. Am relevantesten ist allerdings die Ausbildung eines deutlichen Peaks im Bereich zwischen 100 µm und 150 µm, welche den Gesamtcharakter der Verteilung entscheidend ändert.

Die Untersuchungen zeigen einen deutlich erkennbaren Einfluss der Versuchstemperatur auf den Zerkleinerungseffekt im Gastrakt. Die Veränderung des Partikelsystems im Kaltgasversuch ist ebenfalls deutlich erkennbar, fällt allerdings wesentlich geringer aus als jene des Versuches mit einer Trägergastemperatur von 400 °C. Speziell die kleinste Korngrößenklasse erfährt eine erhebliche Steigerung der Partikelanzahl. Partikel über 200 µm werden im Heißgasversuch praktisch vollständig zerkleinert und sind in den genommenen Proben kaum noch nachweisbar.

### 5.2.7 Biot-Zahl

Die dimensionslose Biot-Zahl [WÄR00] [ETS14] [EDP11] wird genutzt, um das Verhältnis der Wärmeleitung innerhalb eines Festkörpers zum Wärmeübergang aus dem umgebenden Fluid in den Festkörper zu beschreiben. Im betrachteten Fall des Additivpartikels im Abgastrakt kann bei Kenntnis der Biot-Zahl ( $Bi$ ) besser beurteilt werden, was den begrenzenden Faktor der thermischen Aktivierung beziehungsweise der Entschwefelungsreaktion darstellt. Die Bestimmung erfolgt auf Basis der folgenden Formel:

$$Bi = \frac{\alpha \cdot L}{\lambda_s} \quad (F.5.4)$$

Mit:

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient Fluid-Festkörper
$L$	Charakteristische Länge (hier Partikelradius)
$\lambda_s$	Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers (inklusive Poren)

Der spezifische Zahlenwert ist dabei für die vorliegende Anwendung nicht abschließend bestimmbar, aber auch nicht unbedingt relevant. Die Biot-Zahl dient vielmehr der Abschätzung des Aufheizungsverhaltens der Additivpartikel. Das Produkt der Werte im Zähler sollte dabei im Verhältnis zum Nenner möglichst klein sein, da nur in diesem Fall eine zuverlässige Erwärmung der betrachteten Partikel stattfinden kann und kein Bottleneck durch einen unzureichenden

Wärmetransport zur Partikeloberfläche vorliegt. Bei einem Wert von  $Bi < 0,1$  kann davon ausgegangen werden, dass die Verweildauer oder ähnliche Parameter keinen nennenswerten Einfluss haben und die Partikel zuverlässig und schnell die Temperatur des umgebenden Fluids annehmen. In Anbetracht der verschiedenen Additivpartikelkorngrößen unterscheidet sich die Biot-Zahl der Versuche mit unterschiedlichen Korngrößen und muss separat berechnet werden. Die eigentliche Berechnung der Biot-Zahl stellt keine mathematische Herausforderung dar, wird allerdings durch fehlende Werte für  $\alpha$  und  $\lambda_s$  sowie die Änderung der Partikelcharakteristik durch die thermische Aktivierung erschwert. Das Ausgangsmaterial Natriumhydrogencarbonat liegt kristallin und ohne Einschlüsse vor, während das Endprodukt der thermischen Aktivierung Natriumcarbonat ist, welches zudem von Poren beziehungsweise gasgefüllten Kanälen durchzogen ist. Im Sinne einer Worst-Case Betrachtung wird für die Berechnung ein komplett thermisch aktivierter und somit poröser Natriumcarbonatpartikel angenommen. Da für den betrachteten Fall keine zuverlässigen Werte für die Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers ( $\lambda_s$ ) und den Wärmeübergangskoeffizient Fluid-Festkörper ( $\alpha$ ) ermittelt werden können, bleibt nur das Mittel der Extremwertbetrachtung ausgehend vom Biot-Grenzwert von 0,1.

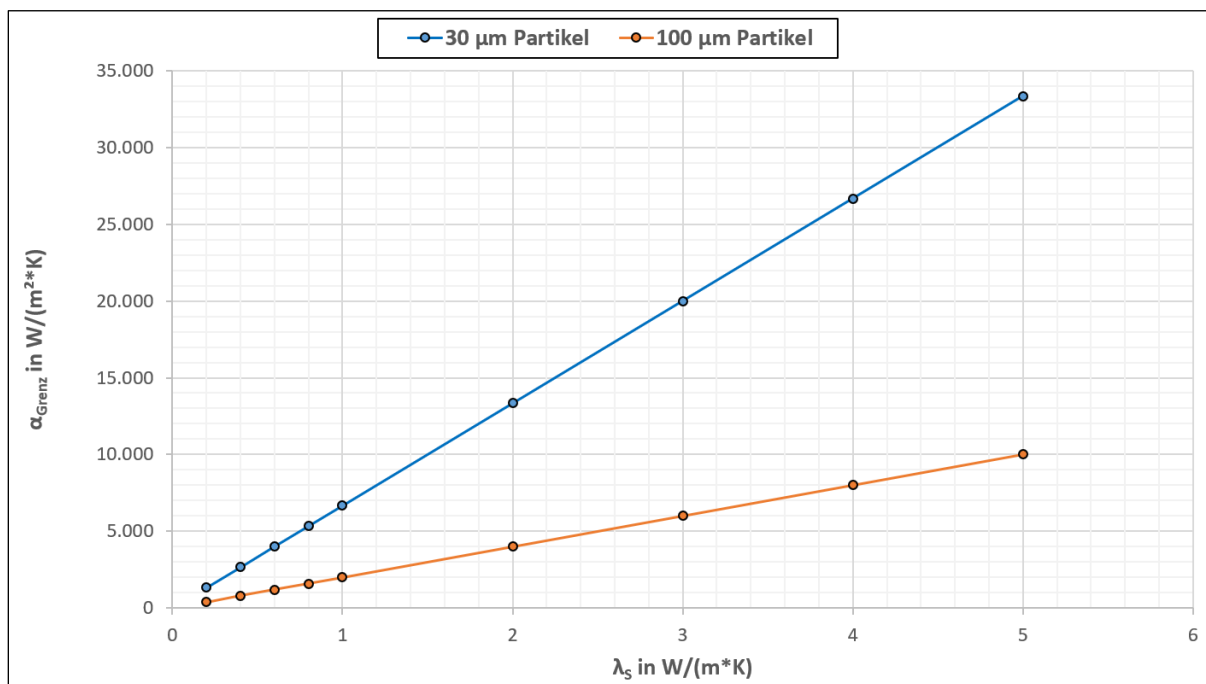


Abb. 5.17: Zusammenhang des Wärmeübergangskoeffizienten Fluid-Festkörper ( $\alpha$ ) und der Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers ( $\lambda_s$ ) für 30 µm und 100 µm bei einer Biot-Zahl von 0,1

Das in Abbildung 5.17 zu erkennende Diagramm veranschaulicht den Zusammenhang von  $\alpha$  und  $\lambda_s$  für Partikel mit 30 µm und 100 µm Durchmesser unter der Annahme, dass eine Biot-Zahl von 0,1 vorliegt. Der Ansatz beruht dabei darauf, dass  $\lambda_s$  auf Basis vergleichbarer Stoffe



angenähert wird und sich somit ein Grenzwert für  $\alpha$  ergibt. Für alle Werte von  $\alpha$  unterhalb des im Diagramm aufgetragenen  $\alpha_{\text{Grenz}}$  ergibt sich eine Biot-Zahl unter 0,1.

In Datenbanken sind keine  $\lambda_S$ -Werte für  $\text{NaCO}_3$  (oder  $\text{NaHCO}_3$ ) zu finden. Zur Abschätzung der Größenordnung können ähnliche Stoffe betrachtet werden. Die folgende Tabelle beinhaltet neben den gefundenen  $\lambda_S$ -Werten zudem die entsprechende Dichte.

Tabelle 5.1: Wärmeleitfähigkeit des Festkörpers ( $\lambda_S$ ) für 2 vergleichbare Stoffe sowie Dichte von  $\text{NaCO}_3$

	$\lambda_S$ in W/(mK)	Dichte in kg/m <sup>3</sup>
$\text{CaCO}_3$ [THE20]	3,85 – 4,39	2.960 – 3.160
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)$ [THE20]	2,93	2.700
$\text{NaCO}_3$ [SIN21]	-	2.530

Der Tabelle kann entnommen werden, dass die Vergleichsstoffe in einem ähnlichen Dichtebereich liegen und Wärmeleitfähigkeiten zwischen 2,93 und 4,39 W/mK aufweisen. Davon ausgehend wird für  $\text{NaCO}_3$  eine Wärmeleitfähigkeit von mindestens 2,0 W/mK angenommen. Da es sich dabei nur um eine grobe Schätzung handelt, wird das untere Limit für die folgende Betrachtung zusätzlich reduziert und von einem Wert von 1,0 W/mK ausgegangen. Daraus ergibt sich für die Partikel mit einem Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$  ein  $\alpha_{\text{Grenz}}$  von 6.666 W/m<sup>2</sup>K und für Partikel mit einem Durchmesser von 100  $\mu\text{m}$  ein Wert von 2.000 W/m<sup>2</sup>K.

Heinlein hat in seiner Dissertation „Strömungsmechanik und Wärmeübergang in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht zur thermischen Behandlung feinsten Partikel“ [HEI03] das Verhalten des Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit der Versuchstemperatur und Korngröße untersucht und gibt für den betrachteten Partikelgrößenbereich Werte zwischen 500 und 1.000 W/m<sup>2</sup>K für Versuchstemperaturen von 20 °C bis 620 °C an. Die Biot-Zahl liegt bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen entsprechend wahrscheinlich unter 0,1 und ist damit als unkritisch zu betrachten. Daraus lässt sich ableiten, dass der genutzte Prüfstands Aufbau in Kombination mit dem genutzten Additiv valide Ergebnisse erzeugen kann und keine Verfälschung durch eine unzureichende Erwärmung der Partikel stattfindet.

## 5.2.8 Simulation der Gashomogenisierung im Rohrleitungssystem

Die Ergebnisse der Strömungssimulation teilen sich wegen der in Teilen unterschiedlichen Leitungsgeometrie in Ergebnisse für Phase 1 und Phase 2.

### 5.2.8.1 Mischungsverhalten Phase 1

Die folgende Tabelle beinhaltet die maximalen, minimalen und durchschnittlichen Massenanteile des als Tracergas genutzten Wasserdampfes sowie die dazugehörige Standardabweichung und den daraus abgeleiteten Mischungsfaktor. Betrachtet werden die in Kapitel 4.5.2.3 festgelegten Messebenen für die Prüfstrecke der ersten Versuchsphase.

*Tabelle 5.2: Relevante Messdaten und daraus abgeleitete Mischungsgüte in den fünf betrachteten Messebenen für das Leitungssystem der ersten Phase*

Messebene (Strecke ab Additivdosierung)		Mass_Fraction_H <sub>2</sub> O				MG
		Max	Min	$\bar{x}$	s	
1	(0,1 m)	0,0301	0,0004	0,0141	0,0087	38,3 %
2	(0,5 m)	0,0157	0,0104	0,0141	0,0013	90,8 %
3	(0,9 m)	0,0143	0,0142	0,0143	0,000042	99,7 %
4	(1,3 m)	0,0143	0,0143	0,0143	0,000006	99,9 %
5	(3,8 m)	0,0143	0,0143	0,0143	0	100 %

Es wird ersichtlich, dass an der ersten Messstelle, welche sich nur 0,1 m nach der Dosierstelle befindet, eine Mischungsgüte von 38,3 % erzielt wird. Im weiteren Verlauf verbessert sich dieser Wert rapide, wobei bereits nach 0,5 m eine Mischungsgüte > 90 % vorliegt. Alle Messebenen nach dem statischen Mischer weisen einen Wert deutlich über 95 % auf und können somit als vollständig homogenisiert angesehen werden. Die Strömungsgeschwindigkeit um Leitungstrakt liegt im betrachteten Betriebspunkt bei ca. 35 m/s, was in Kombination mit den Gas- und Geometriedaten zu einer Reynoldszahl von rund 30.000 führt. Der Wert übersteigt den [VDI13] entnehmbaren Wert von  $Re = 10.000$  als Grenzwert für eine sicher turbulente Strömung. Der statische Mischer ist entsprechend unter Umständen nicht unbedingt nötig, da sich die Strömung durch die erhebliche Turbulenz wahrscheinlich eigenständig homogenisieren könnte. In Kombination mit dem Mischungseffekt, welcher durch die Einströmung des Kaltgases erzeugt wird, lassen sich so die sehr hohen Werte der Mischungsgüte, welche schon nach einer relativ kurzen Strecke vor dem statischen Mischer bei mehr als 90 % liegen, erklären.

### 5.2.8.2 Mischungsverhalten Phase 2

Die folgende Tabelle beinhaltet die bereits dargelegten Werte für die Prüfstrecke der zweiten Phase.

*Tabelle 5.3: Relevante Messdaten und daraus abgeleitete Mischungsgüte in den fünf betrachteten Messebenen für den Versuchsaufbau der zweiten Phase*

Messebene (Strecke ab Additivdosierung)		Mass_Fraction_H <sub>2</sub> O				MG
		Max	Min	$\bar{x}$	s	
1	(0,1 m)	0,0547	0,0282	0,0141	0,0087	81,6 %
2	(0,5 m)	0,0414	0,0338	0,0141	0,0013	95,1 %
3	(0,9 m)	0,0369	0,0358	0,0143	0,000042	99,5 %
4	(1,3 m)	0,0365	0,0363	0,0143	0,000006	99,9 %
5	(3,8 m)	0,0364	0,0364	0,0143	0	100 %

Die Mischungsgüte der Konfiguration der zweiten Phase ist in Tabelle 5.3 aufgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit werden die gleichen Ebenen wie in der ersten Phase betrachtet, da erst ab der Additivdosierung eine möglichst hohe Mischungsgüte relevant ist. Das Tracergas, welches wie in Phase 1 ebenfalls Wasserdampf ist, passiert bis zur ersten Messebene bereits einen Rohrabchnitt und ist entsprechend vorgemischt. Dies führt in Kombination mit der Mischungswirkung des einströmenden Kaltluftstroms zu einem MG-Wert von über 80 % in der ersten Messebene. Bereits in der zweiten Messebene – also vor dem statischen Mischer – wird ein Wert von über 95 % erzielt. Die Strömungsgeschwindigkeit im Leitungstrakt liegt im betrachteten Betriebspunkt bei ca. 26 m/s, was in Kombination mit den Gas- und Geometriedaten zu einer Reynoldszahl von rund 24.000 führt. Der Wert übersteigt den [VDI13] entnehmbaren Wert von  $Re = 10.000$  als Grenzwert für eine sicher turbulente Strömung. Der statische Mischer ist entsprechend unter Umständen nicht unbedingt nötig, da sich die Strömung durch die erhebliche Turbulenz wahrscheinlich eigenständig homogenisieren könnte. Heißgas, Abgas und Additivluft beziehungsweise Aerosol, sind im Prüftrakt sehr gut gemischt.

# Kapitel 6

## Fazit

Die vorliegende Arbeit hat die Untersuchung der thermischen Aktivierung und der Entschwefelungsperformance von Natriumhydrogencarbonat beim Einsatz im Abgassystem mit Schweröl betriebener Großmotoren zum Ziel. Im Folgenden werden die genutzten Methoden und gewonnenen Ergebnisse bewertet sowie die neuen Erkenntnisse zusammengefasst und eingeordnet. Darüber hinaus findet eine Auseinandersetzung bezüglich der Bedeutung der Analyse bestehender Datengrundlagen und des Umgangs mit dem Stand der Technik statt. Abschließend werden offene Fragestellungen aufgeführt und der diesbezügliche Forschungsbedarf definiert.

### 6.1 Bewertung der Methoden

Eines der wesentlichen Ziele der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens von Natriumhydrogencarbonat im Abgastrakt mit Schweröl betriebener Großdieselmotorenkraftwerke unter möglichst realitätsnahen Bedingungen. Ziel war dabei die Überprüfung der These, dass dynamische Vorgänge im turbulenten Abgastrakt zu Phänomenen führen, die in früheren Versuchen nicht abgebildet werden konnten und entsprechend zu einem unvollständigen Bild der ablaufenden Prozesse sowie darauf basierenden fehlerhaften Schlussfolgerungen geführt haben.

Partikel in turbulenten Strömungen kollidieren sowohl mit Einbauteilen als auch mit den Wänden des Rohrleitungssystems, aber vor allem miteinander. Dieser Umstand wirkt einer auftretenden Oberflächenversinterung entgegen, da sich eventuell bildende, versinterte Schichten, durch kinetische Effekte aufgebrochen werden. Den ersten und wichtigsten Schritt stellt die qualitative Nachbildung dieser turbulenten Verhältnisse dar. Zu diesem Zweck besteht die Versuchsstrecke aus einem Rohrleitungssystem inklusive Rohrbögen und einem statischen Mischer und wird mit Parametern betrieben, die zur Ausbildung einer turbulenten Strömung führen und die Bedingungen im Abgastrakt diesbezüglich möglichst gut nachbilden.

Die Dosierung des Additivs erfolgt im Kraftwerkseinsatz – im Falle des betrachteten Natriumhydrogencarbonats – durch einen mehrstufigen Prozess, bei dem das Material in einer

Sichtermühle gemahlen und von dort – in einem Trägergas dispergiert – als Aerosol in den Abgastrakt eingeblasen wird. Anders als in den meisten vorangegangenen Versuchen, welche die Grundlage des Standes der Technik bilden, wird dieser Prozess im entwickelten Prüfstand nachgeahmt, wobei die Mahlung durch eine Siebung ersetzt wird, da keine geeignete Sichtermühle in der benötigten Leistungsklasse existiert. Die Dosierung als Aerosol hat zudem den Vorteil, dass eine optimale Verteilung des Additivs im Versuchsgastrakt erfolgt und die real auftretenden Vorgänge bezüglich des Durchmischungsgrades, aber auch des auftretenden thermischen Schocks durch schlagartige Erhitzung des Additivs, nachgestellt werden können. Bei einer Pressung in einen Versuchsträger und einer langen Exposition mit geringen Temperaturgradienten ist dies nicht der Fall. Der genutzte Prüfstand ist zusammenfassend in der Lage, die realen Bedingungen bezüglich der Eindüsung überwiegend abzubilden.

Der bei Nutzung von Natriumhydrogencarbonat ablaufende Entschwefelungsprozess teilt sich in zwei Schritte. Zuerst wird das Ausgangsmaterial thermisch aktiviert, was in einer Freisetzung von Kohlenstoffdioxid und Wasser resultiert und ein poröses, von Poren durchzogenes Material hervorbringt. Das aus diesem Prozess hervorgehende Natriumcarbonat reagiert anschließend mit den im Abgas enthaltenen Schwefeloxiden zu Natriumsulfit und -sulfat. Nur bei optimalem Verständnis beider Teilschritte kann der Gesamtprozess sinnvoll optimiert werden. Zu diesem Zweck ist es nötig die beiden Teilprozesse separat beobachten zu können. Die entwickelte Methodik sieht eine Untersuchung in zwei Phasen vor. In der ersten Phase wird die reine thermische Aktivierung des Natriumhydrogencarbonats mit getrockneter und erhitzter Druckluft – und somit ohne mögliche Quereinflüsse sonstiger Gaskomponenten – untersucht. Die thermische Aktivierung kann bei Kenntnis der Massenströme von Druck- und Aerosolluft sowie dem Additivmassenstrom, durch Messung der freigesetzten Menge an Kohlenstoffdioxid quantifiziert werden. In der zweiten Phase wird Schwerölmotorenabgas zur Überprüfung der Entschwefelungsperformance genutzt, wobei diese bei Kenntnis aller Massenströme durch Messung der entfernten Schwefeldioxidmenge bewertet werden kann. Die Aufteilung in zwei Phasen und die Trennung der Aktivierung von der Entschwefelung ermöglichen die Entwicklung eines soliden Verständnisses der ablaufenden Teilprozesse.

Der Prüfstand wurde für die Überprüfung des Einflusses verschiedener Parameter, sowohl auf die thermische Aktivierung als auch die Entschwefelungsperformance des untersuchten Natriumhydrogencarbonats, konzipiert. Durch Installation eines leistungsstarken elektrischen Gaserhitzers konnte ein großer Temperaturbereich bis über 400 °C Versuchstemperatur realisiert und der Einfluss der vorherrschenden Temperatur auf die thermische Aktivierung und die Entschwefelungsperformance unter turbulenten Bedingungen eingehend untersucht werden. Das genutzte Additiv konnte zudem durch Siebung in definierte Korngrößenklassen klassiert werden, was die Untersuchung des Einflusses der Additivkorngröße in beiden Versuchsphasen ermöglichte.

Das genutzte Additiv wurde ausgiebig beprobt und unter Nutzung bildgebender Verfahren hinsichtlich optischer Veränderungen und möglicher Effekte auf das Partikelsystem untersucht. Sowohl das Rohmaterial als auch das thermisch aktivierte und mit Schwefeloxiden reagierte Material konnte nach definierten Verfahren entnommen und untersucht werden. Zu diesem Zweck verfügte der verbaute Abscheider über eine große Wartungsklappe, die vollen Zugang zu dem abgeschiedenen Additivmaterial und den Filterkerzen gestattete.

Die genutzte Methodik ist in der Lage die bereits bekannten Daten bezüglich der Entschwefelungsperformance von Natriumhydrogencarbonat, welche größtenteils aus statischen Versuchen mit langen Expositionsdauern stammen, um detaillierte Erkenntnisse bezüglich des Einflusses der Temperatur und Additivkorngröße auf die thermische Aktivierung und Entschwefelungsperformance unter turbulenten Bedingungen zu erweitern. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckt sich dabei von der aktuell genutzten Einsatztemperatur von unter 200 °C bis zu bisher kaum betrachteten Temperaturen über 400 °C. Durch Addition optischer Verfahren zur Untersuchung der Änderung der Partikelcharakteristik und der Korngrößenverteilung konnten umfassende, neue Erkenntnisse gewonnen werden. Der gesamte Prozess von der Aufstellung der These, über den Aufbau des Prüfstands, bis hin zur Versuchsdurchführung und -auswertung, kann als Erfolg gewertet werden. Die geschaffenen Experimentalkapazitäten stellen in ihrer Kombination und Funktionalität einen wichtigen Schritt zur Verbesserung des Verständnisses des Verhaltens von Natriumhydrogencarbonat im Abgastrakt mit Schweröl betriebener Großdieselmotoren dar.

## 6.2 Ergebnisse

Im Rahmen der Bearbeitung des Themenkomplexes konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, die in einigen Bereichen nicht dem aktuellen Konsens bezüglich der maximalen Einsatztemperatur von Natriumhydrogencarbonat entsprechen und in anderen Bereichen neue Teilaspekte des Verhaltens der Additivpartikel im Abgastrakt beleuchten. Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die Entschwefelung mit Natriumhydrogencarbonat grundsätzlich auch bei Temperaturen deutlich über 300 °C durchgeführt werden kann und die in statischen Versuchen beobachtete Oberflächenversinterung im betrachteten turbulenten Leitungstrakt nicht auftritt oder durch auftretende Phänomene deutlich abgemindert oder ausgeglichen wird.

Die Ergebnisse der ersten Phase lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Grad der thermischen Aktivierung ist im turbulenten Leitungstrakt fast unabhängig von der Additivpartikelgröße, da es im Abgastrakt zu Zerkleinerungsprozessen kommt deren Intensität mit der Partikelgröße steigt. Diese Prozesse sind in der Lage die zu erwartenden Nachteile größerer Partikel weitgehend auszugleichen.

- Der Grad der thermischen Aktivierung lag in allen betrachteten Kombinationen von Korngröße und Versuchstemperatur über 80 %. Bei Temperaturen über 270 °C konnten für alle Kombinationen Werte über 90 % und ab 320 °C sogar über 95 % beobachtet werden. Steigende Temperaturen wirken sich entsprechend allgemein positiv auf den Grad der thermischen Aktivierung im turbulenten Leitungstrakt aus.
- Das Partikelsystem ändert sich bei Passage des Prüfstandstraktes teilweise erheblich. Während bei der kleinsten betrachteten Korngrößenklassen „40 µm“ nur eine leichte Verschiebung des Partikelsystems, aber keine Änderung des durchschnittlichen Feret-Durchmessers nachgewiesen werden konnte, kommt es bei der mittleren Korngrößenklassen „100 µm“ bereits zu einer Reduktion des durchschnittlichen Feret-Durchmessers von 70,6 auf 49,7 µm und bei der größten Korngrößenklassen „200 µm“ sogar von 190,1 µm auf 100,9 µm. In zusätzlichen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass das Phänomen auch im kalten Gasstrom auftritt und der Anteil thermischer Einflüsse zwar gering, aber nachweisbar ist.

Die Ergebnisse der zweiten Phase lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Entschwefelungsreaktion zeigt eine wesentlich deutlichere Abhängigkeit von der Additivkorngröße, als dies bei der thermischen Aktivierung der Fall ist. Für alle getesteten Versuchstemperaturen lassen sich deutliche Vorteile kleinerer Korngrößen erkennen. Die Ergebnisse des erzielten stöchiometrischen Verhältnisses der größten betrachteten Korngrößenklassen „200 µm“ erstrecken sich in Abhängigkeit der Versuchstemperatur von 33,08 bis 67,75, während in der kleinsten Partikelklasse „40 µm“ Ergebnisse zwischen 10,15 und 14,34 erzielt wurden.
- Der Einfluss der Versuchstemperatur auf das erzielte stöchiometrische Verhältnisse stellt sich qualitativ ähnlich dar, wie dies bei der thermischen Aktivierung in Phase 1 der Fall ist. Steigende Versuchstemperaturen haben einen positiven Einfluss auf das erzielbare stöchiometrische Verhältnis. Der Effekt steigt mit steigender Additivkorngröße. Das Material der Korngrößenklasse „40 µm“ erzielt bei 190 °C einen Wert von 14,34, welcher sich bei Erhöhung der Versuchstemperatur auf 370 °C auf 10,15 verbessert. Das größte Material wird durch eine steigende Versuchstemperatur stärker beeinflusst, was sich im gleichen Temperaturbereich durch eine Reduktion von 67,75 auf 33,08 ausdrückt.
- In weiteren Versuchsreihen konnten der Versuchsaufbau und die genutzte Methodik unter Nutzung bekannter Zusammenhänge durch Variation der Reduktionsmittelmenge (Natriumhydrogencarbonat) beziehungsweise des zu reduzierenden Stoffs (Schwefeldioxid) validiert werden. Die erzielten Ergebnisse verstärken die Aussagekraft der bisherigen Ergebnisse und erweitern das Verständnis des Gesamtprozesses.

Neben den Ergebnissen der beiden Versuchsphasen wurden zudem bildgebende Methoden genutzt, um Erkenntnisse zur allgemeinen Erscheinung der Partikel und eventuell erkennbaren Auswirkungen der gefundenen turbulenten Zerkleinerungseffekte zu gewinnen. Dabei konnten deutliche Veränderungen im Erscheinungsbild der Partikel – inklusive scharfer Bruchkanten – beobachtet werden.

### 6.3 Neue Erkenntnisse

Die Ergebnisse der Arbeit erweitern den Wissensstand sowohl im Bereich der thermischen Aktivierung als auch der eigentlichen Abgasentschwefelung. Darüber hinaus konnten die dabei relevanten Teilprozesse durch die Anwendung einer neuen Methodik und zusätzlichen bildgebende Analysemethoden untersucht und besser verstanden werden.

Die wichtigste neue Erkenntnis stellt die grundlegende Einsatzeignung von Natriumhydrogencarbonat für die Entschwefelung von Abgasen unter turbulenten Bedingungen bei Temperaturen deutlich über 300 °C dar. In Versuchen konnten nicht nur keine Nachteile von Temperaturen deutlich über den – nach aktuellem Stand der Technik – optimalen Werten um 200 °C festgestellt, sondern sogar deutliche positive Trends beobachtet werden. Diese setzen sich weit über die bisher als kritisch betrachteten Temperaturen fort, bei denen die Partikeloberfläche in statischen Versuchen versintert und den Prozess der thermischen Aktivierung und die darauffolgende Entschwefelungsreaktion erheblich behindert.

Die Erklärung für die erheblich höheren, maximalen Nutzungstemperaturen liegt in der zweiten bedeutenden Erkenntnis, welche im Rahmen der Bearbeitung des Themas gewonnen werden konnte. Das Entschwefelungsadditiv wird bei Nutzung in einem Prüfstand, der die realen Bedingungen im Abgastrakt nachstellt, erheblichen kinetischen und thermischen Belastungen ausgesetzt. Dies bedingt sich zum einen durch die turbulenten Verhältnisse, welche zu Kollisionen von Partikeln untereinander sowie mit Rohrleitungsbauteilen führen, und zum anderen durch den hohen Temperaturgradient bei der schlagartigen Erhitzung im Eindüsungsprozess. Durch gezielte Untersuchung der beiden Teileffekte konnten die Phänomene separat nachgewiesen werden. Die thermischen Effekte haben dabei gegenüber den mechanischen Effekten einen deutlich geringeren, aber dennoch nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Veränderung des Partikelsystems. Der beobachtete Zerkleinerungseffekt fiel in den Versuchen mit den größten untersuchten Partikeln der Klasse „200 µm“ am stärksten aus und war in den Versuchen mit der kleinsten betrachteten Partikelklasse „40 µm“ nur noch in geringem Maße nachweisbar, was auf die Abnahme der kinetischen Energie der Partikel mit sinkender Korngröße zurückzuführen ist. Die im turbulenten Versuchstrakt ablaufenden Prozesse verhindern die Ausbildung einer geschlossenen, versinterten Schicht, welche die Partikel wie eine Hülle umschließt und die



weitere thermische Aktivierung sowie die anschließende Entschwefelung behindert oder sogar komplett unterbindet. Durch Kollisionsprozesse im turbulenten Gastrakt und Rissbildung in Folge der schlagartigen Erhitzung kommt es zu Abplatzungen an der Oberfläche, welche mögliche versinterte Schichten von der Oberfläche entfernen und das darunterliegende Additiv freilegen. Ist die bei der Kollision auftretende Kraft groß genug, kann es sogar zur kompletten Zerstörung der kollidierenden Partikel und Aufteilung in viele kleinere Partikel kommen. In beiden Fällen bilden sich frische Bruchkanten, welche für die thermische Aktivierung und Entschwefelung von Vorteil sind. Die beobachteten Zerkleinerungsphänomene liefern eine Erklärung dafür, dass der beobachtete negative Einfluss steigender Additivkorngrößen wesentlich geringer ausfällt als im Vorfeld erwartet wurde. Bei früheren Untersuchungen konnten die Zerkleinerungseffekte wegen der statischen Versuchsdurchführung oder sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten nicht nachgebildet werden, was in einem wesentlich stärker ausgeprägten negativen Effekt steigender Additivkorngrößen resultierte.

Die beobachteten – als sehr positiv zu bewertenden – Phänomene treten nur im turbulenten Bereich auf und können nicht genutzt werden, wenn sich das Additiv auf den Filterkerzen ablagert und dort als Filterkuchen ansammelt. Das ist insofern für den Gesamtprozess der Hochtemperaturentschwefelung nachteilig, als das durch die erheblichen Strömungsgeschwindigkeiten im Abgastrakt nur sehr kurze Aktivierungs- und Reaktionszeiten von wenigen Sekunden unter ebendiesen turbulenten Bedingungen zur Verfügung stehen. Eine vollständige Entschwefelung ist in diesen Zeitskalen nicht umsetzbar. Gleichzeitig kann es im sich bildenden Filterkuchen und ohne kinetische Einwirkung zu den in früheren Versuchen beobachteten Versinterungsprozessen kommen.

## 6.4 Bedeutung der Methodik für die Aussagekraft

Teile der erarbeiteten Ergebnisse widerlegen scheinbar Erkenntnisse, die Bestandteil des aktuellen Standes der Technik sind. Bei genauerer Betrachtung wird aber klar, dass es keinen wirklichen Widerspruch gibt, da die als Stand der Technik akzeptierten Erkenntnisse bezüglich der maximalen Einsatztemperatur von Natriumhydrogencarbonat, zum größten Teil auf einer geringen Anzahl von Laborversuchen unter sehr spezifischen Versuchsbedingungen beruhen. Im vorliegenden Fall wurde die Einsatzeignung eines Abgasadditives, welches im realen Einsatz in Form eines Aerosols in einen turbulenten Gasstrom eingedüst wird, überwiegend durch statische Versuche mit gepresstem Probenmaterial in Versuchsträgern untersucht. Ein hochdynamischer Prozess – inklusiver kinetischer Phänomene und schlagartiger Additivpartikelerhitzung – wurde in diesen Versuchsaufbauten durch einen statischen Prozess mit verhältnismäßig geringen Temperaturgradienten und ohne jede Möglichkeit der Partikelbewegung abstrahiert. Der dem aktuellen Stand der Technik zugrundeliegende Versuchsaufbau kann nur Teilaspekte des Gesamtprozesses abbilden und führt so dazu, dass auf Basis unvoll-

ständiger Informationen Aussagen abgeleitet und auf die Realanwendung übertragen wurden, die in dieser Form nicht das reale Verhalten beschreiben.

Aus diesem Umstand ergibt sich die Frage, wie stark ein Versuchsaufbau von den realen Einsatzgegebenheiten abweichen kann, ohne dass ein unzulässiges Maß an Teilaspekten oder Wechselwirkungen unberücksichtigt bleibt. Diese Frage ist im Rahmen eines Absatzes dieser Arbeit nicht vollumfänglich und allgemeingültig zu beantworten. Auf Basis der als problematisch identifizierten Abstraktionen der in Teilen widersprüchlichen Versuchsreihen können aber einige spezifische Aussagen getroffen werden:

- i. Kinetische Einflüsse auf Partikel können im Falle dynamischer Prozesse mit turbulenten Strömungen, hohen Strömungsgeschwindigkeiten und Betrachtung fragiler Partikel nicht vernachlässigt werden.
- ii. Zeitskalen und Temperaturgradienten können im Verhältnis zur Realanwendung nicht beliebig abgeändert werden, da diese speziell im Falle kristalliner und somit spröder Partikel einen erheblichen Einfluss haben können.
- iii. Der Versuchsaufbau sollte möglichst viele der in der Realanwendung vorkommenden Teilaspekte beziehungsweise -systeme abbilden. Im betrachteten Fall stellt die Dispergierung des Additivs in ein Aerosol und die Einbringung als solches in den Abgastrakt, einen wesentlich Prozessschritt in der Realanwendung dar und sollte entsprechend auch im Versuchsmaßstab nachgebildet werden.

Die abgeleiteten spezifischen Anforderungen lassen sich zu den folgenden Aussagen verallgemeinern:

- I. Das untersuchte Material muss im Versuchsaufbau allen Belastungen ausgesetzt sein, die im realen Einsatz auftreten. Kann dies nicht umgesetzt werden ist eine Bewertung des Einflusses der nicht nachgebildeten Belastungen notwendig.
- II. Zeitskalen und Temperaturgradienten müssen den realen Bedingungen so weit entsprechen, dass dadurch eventuell auftretende Phänomene nachgebildet und identifiziert werden können.
- III. Alle in der Realanwendung vorkommenden Teilsysteme müssen hinsichtlich einer möglichen Bedeutung für den untersuchten Sachverhalt untersucht und bewertet sowie möglichst umfassend in den Versuchsaufbau integriert werden.

Die spezifischen Anforderungen müssen für jeden Anwendungsfall definiert und die genutzten Methodiken entsprechend ihrer Eignung bewertet werden. Auf Basis dieser Bewertung muss dann entschieden werden wie zuverlässig die betrachteten Versuchsaufbauten Daten für bestimmte Teilaspekte einer Problemstellung liefern können.

## 6.5 Stand der Technik – oft nicht der Stand der Wissenschaft

Die Frage wann und wie Wissen in den Stand der Technik übergeht und welche Voraussetzungen dafür erfüllt sein müssen ist nicht abschließend zu beantworten.

[HDR08] beschreibt den Stand der Technik als:

*„Entwicklungsstand fortschrittlicher Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen, der nach herrschender Auffassung führender Fachleute das Erreichen des gesetzlich vorgegebenen Zieles gesichert erscheinen lässt. Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen oder vergleichbare Verfahren, Einrichtungen und Betriebsweisen müssen sich in der Praxis bewährt haben oder sollten – wenn dies noch nicht der Fall ist – möglichst im Betrieb mit Erfolg erprobt worden sein.“*

In Bereichen mit hoher Forschungsaktivität und entsprechend mehrfach bestätigten und gut verstandenen Zusammenhängen kann der so definierte Stand der Technik als sicheres Fundament für Entscheidungen und etwaige weiterführende Untersuchungen genutzt werden. Bei Anwendung dieses Vorgehens in Bereichen mit wesentlich weniger Forschungsaktivität ist es aber durchaus möglich, dass auf Basis spezifischer Untersuchungen allgemeine Aussagen getroffen und unvollständige Schlüsse gezogen wurden, welche sich mangels gegenteiliger Erkenntnisse über einen gewissen Zeitraum als Stand der Technik etabliert haben. Eine weitgehende Übernahme der Ergebnisse einzelner Studien oder wissenschaftlicher Arbeiten birgt direkte Risiken und kann langfristig sogar Fortschritte verhindern, da sich Anwender, Entwickler und Fördermittelgeber auf eine eventuell unvollständige Wissensbasis berufen.

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Entschwefelungsadditiv Natriumhydrogencarbonat und der diesbezügliche Stand der Technik veranschaulichen die beschriebenen Probleme der Belastbarkeit in Nischenbereichen. Nach umfangreichen Recherchen konnte die Quelle der Grundannahme, dass das genannte Additiv nur bei verhältnismäßig geringen Abgastemperaturen  $\ll 300\text{ °C}$  genutzt werden kann, zu einer Masterarbeit aus dem Jahr 1978 zurückverfolgt werden. Der zur Generierung der erzielten Ergebnisse genutzte Versuchsaufbau eignet sich nur bedingt zur Untersuchung des Verhaltens des Additivs im realen Abgastrakt und beschreibt stattdessen nur einen Teilaspekt unter Ausschluss wichtiger Einflüsse, wie beispielsweise der Partikelbewegung und -kollision, aber auch thermischer Gradienten. Die Ergebnisse wurden aus Mangel an alternativen Forschungsaktivitäten dennoch im Laufe der Zeit als Stand der Technik akzeptiert und in der entsprechenden Literatur aufgegriffen. Weitere Untersuchungen konnten zwar das nutzbare Temperaturspektrum durch Anpassung des Versuchsaufbaus vergrößern, waren allerdings dennoch nicht in der Lage die realen Bedingungen im Abgastrakt hinreichend abzubilden. Neben diesem Mangel im Bereich der Forschungsaktivitäten kommt im betrachteten Themengebiet zudem zum Tragen, dass ein Großteil der kommerziellen Entschwefelungsanlagen in denen Natriumhydrogencarbonat genutzt werden kann, mit

Filteranlagen arbeiten, die nur bei Temperaturen bis maximal 200 °C betrieben werden können. Die Maximaltemperatur wird dabei durch das Material der Filterkerzen beziehungsweise -taschen vorgegeben. Dabei handelt es sich in der Regel um Kunststoffe wie PTFE (Trivialname: Teflon) und nur sehr selten um hochtemperaturgeeignete metallische oder keramische Filtermaterialien. Auf Basis dieser Einschränkungen ist eine Untersuchung höherer Temperaturen in bestehenden Anlagen praktisch nicht möglich und dank zufriedenstellender Entschwefelungsleistung sowie der Bewährtheit der Entschwefelung mit Natriumhydrogencarbonat, aber auch Entschwefelungsadditiven auf Kalziumbasis bei Temperaturen im Bereich von 200 °C, weder für Anlagenbetreiber oder -lieferanten noch Additivhersteller zwingend notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten nun Ergebnisse erzielt und Effekte beobachtet werden, die sich in weiten Teilen nicht mit dem Stand der Technik decken. Der Grund dafür liegt allerdings nicht in vermeintlichen Messfehlern in den Untersuchungen, die die Grundlage des Standes der Technik bilden, sondern in der mangelnden Fähigkeit der genutzten Versuchsaufbauten zur Abbildung aller ablaufenden Vorgänge und den daraus resultierenden Wechselwirkungen.

Basierend auf den beschriebenen Zusammenhängen stellen sich die Fragen:

- Wie verlässlich ist der Stand der Technik?
- Wie ist mit Quellen umzugehen?
- In welchen Zeitskalen sollten Ergebnisse und Methoden erneut validiert werden?

### **Wie verlässlich ist der Stand der Technik?**

Der Stand der Technik sollte und darf nicht als unumstößliche Faktenbasis betrachtet werden und repräsentiert eher, welche Methoden und Systeme aktuell genutzt werden oder bereits umfassend untersucht wurden. Die wissenschaftliche Basis spielt teilweise nur eine untergeordnete Rolle und kann sogar so sehr verschwimmen, dass sich in Form des Standes der Technik unvollständige und in Teilen inkorrekte Zusammenhänge als Fakten manifestieren. Die kommerzielle Anwendung spielt oft eine entscheidende Rolle bei der Definition als Stand der Technik, was insofern teilweise kritisch sein kann, als das diese diversen Einflussfaktoren und unterschiedlichen Motivationen unterliegt. Es ist entsprechend wichtig, dass man sich in der wissenschaftlichen Arbeit nicht zu sehr durch den als Stand der Technik definierten Rahmen einschränken lässt und Zusammenhänge und Beweggründe bei der Bewertung der Aussagekraft einbezieht. Neuartige Messmethoden – aber auch innovative Herangehensweisen – bieten unter Umständen die Chance den Stand der Technik zu erweitern und in Teilen sogar neu zu definieren.

### **Wie ist mit Quellen umzugehen?**

Eine große Zahl technischer Bereiche nutzt einen über lange Zeitskalen erlangten Wissensschatz als Grundlage des Betriebs und der Auslegung technischer Anlagen. Beispielhaft für einen solchen Bereich ist die auch im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Abgasfiltration thermischer Anlagen zu nennen. Viele Aspekte – von der Filterfläche und der damit verbundenen Strömungsgeschwindigkeit über Abreinigungszyklen bis zum Dauerverhalten von Filterelementen – basieren auf Überschlagsrechnungen, trivial auch als Faustformeln bezeichnet, welche wiederum Faktoren nutzen, die auf Erfahrungswerten basieren. In solchen Fällen ist eine objektive Überprüfung der Validität der Annahmen kaum möglich, da die genutzten Grundlagen einen wertvollen Teil der Marktposition der Unternehmen ausmachen und entsprechend nicht geteilt werden. Die direkte Übernahme derartiger Informationen und der daraus abgeleiteten Zusammenhänge in den Bereich der Forschung ist kaum mit dem allgemeinen wissenschaftlichen Anspruch zu vereinen. Quellen aus diesem Umfeld sollten entsprechend nur nach eingehender Überprüfung als Faktenbasis und eher zur Abbildung wirtschaftlicher Aspekte bestimmter Technologien genutzt werden.

Wissenschaftliche Arbeiten stellen die wichtigste Art möglicher Quellen dar. Diese erfüllen in der Regel grundlegende Standards, werden jedoch zum Teil in verhältnismäßig kurzen Zeitskalen und entsprechend geringer Tiefe erstellt. Problematisch an zu kurzen Bearbeitungszeiträumen kann der daraus resultierende zeitliche Druck sein, der die Anzahl der Validierungsversuche limitiert und die Ergebnisqualität unter Umständen beeinträchtigt. Resultate und Schlussfolgerungen aus Bachelor-, Diplom- und Masterarbeiten können nach Bewertung der Methodik und des Versuchsaufbaus als Basis für tiefergehende Untersuchungen dienen und wichtige Denkanstöße liefern, sollten aber nicht ohne weiteres als Fakten in Betrachtungen einbezogen werden. Dissertationen und geprüfte Paper stellen nach eingehendem Abgleich der genutzten Methodik in der Regel eine zuverlässige Basis für die wissenschaftliche Arbeit dar.

Generell ist im Rahmen von Forschungsvorhaben bei jeder Quelle eine möglichst tiefgehende Bewertung notwendig bevor Daten und Aussagen übernommen werden können. Aufgrund der aufgeführten Probleme ist allerdings zudem eine Einordnung des Kontextes der Ergebnisse sinnvoll und im Zweifel von der Nutzung von Ergebnissen abzusehen, wenn die Qualität nicht gewährleistet werden kann oder überlagernde Interessen vorhanden sind. Insbesondere sind diesbezüglich Informationen aus dem industriellen Umfeld zu nennen.

### **In welchen Zeitskalen sollten wissenschaftliche Erkenntnisse erneut validiert werden?**

Die technische Entwicklung hat in fast allen Bereichen enorme Veränderungen mit sich gebracht. Mit heutigen Messsystemen können Daten erfasst und mit der entsprechenden Rechentechnik ausgewertet werden, die Forschern noch vor wenigen Jahrzehnten nicht zur Verfügung standen. Temperaturen, Drücke, Gaszusammensetzungen und sonstige Parameter

können wesentlich genauer, mit einer deutlich höheren Abtastrate und dank geringerer Kosten, an mehr Messpunkten erfasst werden. Dazu kommen simulative Möglichkeiten, die die Bewertung von Versuchsaufbauten und -parametern ermöglichen bevor Ressourcen investiert werden müssen. So sind innovativere Ansätze ohne die damit verbundenen Risiken umsetzbar und entsprechend auch gegenüber Fördermittelgebern zu argumentieren.

Vor diesem Hintergrund ist abzuwägen inwiefern zur Verfügung stehende Daten die beschriebenen Prozesse ausreichend genau abbilden können. Besonders stark kommt dieser Aspekt beispielsweise bei der Untersuchung der Abläufe im inneren von Verbrennungsmotoren zum Tragen. Die dort ablaufenden Vorgänge vom Gaswechsel, über die Kraftstoffeinbringung und -verdampfung, bis zur Zündung und Schadstoffbildung, können mit aktuellen Mitteln in einem Maß verstanden werden, welches vor 30 Jahren absolut undenkbar war. Durch die verbesserten Methoden konnten Teilprozesse entdeckt sowie verstanden und darauf aufbauend komplett neue Strategien für diverse Themen entwickelt werden.

Gerade in Nischenbereichen werden Ergebnisse nicht durch einen stätigen Forschungsprozess in regelmäßigen Abständen gezielt oder als Nebenprodukt anderer Untersuchungen validiert und erweitert, sondern mangels Alternativen über lange Zeiträume als Fakten akzeptiert. Das Alter der Ergebnisse muss entsprechend ebenfalls in die Bewertung der Nutzbarkeit und allgemeinen Beständigkeit von Ergebnissen und daraus abgeleiteten Theorien einfließen.

## 6.6 Forschungsbedarf

Die Nutzung von Natriumhydrogencarbonat zur Entschwefelung Abgasen bei Temperaturen über 300 °C ist im Rahmen einer Arbeit nicht in Gänze zu bearbeiten. Auf Basis der neuen Erkenntnisse zum Verhalten des Additivs im turbulenten Abgastrakt und den positiven Ergebnissen bei Versuchstemperaturen bis deutlich über 300 °C müssen weitere Teilgebiete des Gesamtkomplexes untersucht werden. Dabei handelt es sich neben weiteren Grundlagenthemen, wie beispielsweise zum Verhalten der dynamisch zerkleinerten und aktivierten Partikel im Filterkuchen, auch um den Bereich der nutzbaren Filterelemente sowie die Untersuchung möglicher Kreuzeinflüsse anderer Gaskomponenten. Nach der Beantwortung aller wissenschaftlichen Fragen müssen auch technische Aspekte und die Nutzung alternativer Ansätze, wie beispielsweise die mögliche Integration einer Wirbelschichtentschwefelung, untersucht werden. Im Folgenden sind die relevanten Aufgabenstellungen kurz beschrieben.

### 6.6.1 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf das Verhalten im Filterkuchen

Frühere Studien zur Entschwefelungseignung von Natriumhydrogencarbonat wurden im Wesentlichen rein statisch durchgeführt und konnten deshalb die im Rahmen dieser Arbeit identifizierten Effekte im turbulenten Abgastrakt nicht nachbilden. Es kann entsprechend nicht

abschließend ausgeschlossen werden, dass sich das Additiv nach der dynamischen Aktivierung und der Änderung des Partikelsystems auch nach Ablagerung auf den Filterelementen und Bildung des Filterkuchens anders verhält. Die Versinterungsprozesse, die als Grund für die massive Verschlechterung der Entschwefelungsleistung und des Ausnutzungsgrades bei Temperaturen über 300 °C vermutet wurden, finden unter Umständen nicht oder nur in abgeschwächter Form statt, wenn der Entschwefelungsprozess bei Übergang der Partikel in den statischen Zustand bereits begonnen hat. Grund dafür ist, dass sich in diesem Fall bereits eine Schicht von reagiertem Material auf den Partikeln befindet, welche sich auf mögliche Versinterungsprozesse auswirken könnte. Auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse ist keine abschließende Aussage möglich, was eine weitere Untersuchung dieses Unterproblems notwendig macht.

### 6.6.2 Filterelemente

Die trockene Entschwefelung unter Nutzung eines pulverigen Entschwefelungsadditivs bedarf immer auch der Möglichkeit ebendieses eingebrachte Additiv – beziehungsweise die daraus reagierten Produkte – nach erfolgter Entschwefelung wieder aus dem Gastrakt zu entfernen. Im Falle der aktuell weit verbreiteten Entschwefelungsanlagen geschieht das überwiegend durch filternde Abscheider, welche mit Gewebefiltern ausgestattet sind. Das genutzte Gewebe aus PTFE kann dabei nur Temperaturen um 200 °C standhalten und ist nicht für den im Rahmen dieser Arbeit geplanten Temperaturbereich deutlich über 300 °C geeignet. Der für die Bearbeitung des Themas erbaute Prüfstand nutzt zur Abscheidung des Additivs Filterelemente aus metallischem Gewebe, welche ohne Konflikte bezüglich der Temperaturfestigkeit genutzt werden können. Neben derartigen metallischen Filterelementen kommen zudem solche aus keramischen Materialien in Frage. Eine Untersuchung der spezifischen Eignung verschiedener Filtermaterialien und -elemente bezüglich möglicher Vor- und Nachteile ist nicht Gegenstand dieser Arbeit und bedarf einer separaten, eingehenden Untersuchung. Neben der allgemeinen Eignung und der erzielbaren Abscheideleistung sind insbesondere das Dauerverhalten und Aspekte der Abreinigung bei der Filtration von Schwerölmotorenabgas ungewiss und müssen detailliert betrachtet werden.

### 6.6.3 Abscheidung anderer Abgaskomponenten

Schwefeloxide, welche den Fokus der Untersuchungen dieser Arbeit darstellen, sind nur eine der Schadkomponenten, welche aus dem Abgas schwerölbetriebener Großdieselmotoren entfernt werden müssen. Die Entfernung beziehungsweise Reduktion von NO<sub>x</sub>, HCl und anderen Schadkomponenten als Nebenreaktion des Entschwefelungsadditivs kann vorteilhaft sein, sich aber auch negativ auf die eigentliche Aufgabe auswirken, da dabei Entschwefelungspotentiale gebunden werden. Weiterhin ist zu untersuchen, wie sich eine Anlagerung von

Schadkomponenten und eventuellen Reaktionsprodukten auf die Nutzbarkeit der Reaktionsprodukte Natriumsulfit beziehungsweise -sulfat auswirkt. Eine Bewertung ist nur möglich, wenn das Verhalten diesbezüglich detailliert verstanden ist. Zu diesem Themenkomplex sind aus diesem Grund weitere Untersuchungen notwendig.

#### 6.6.4 Neuartige Entschwefelungsmethoden – Wirbelschichtentschwefelung

Die trockene Entschwefelung unter Nutzung eines pulverförmigen Entschwefelungsadditiv läuft unabhängig vom eingesetzten Stoff und der Betriebsparameter grundsätzlich immer ähnlich ab. Das System teilt sich in Einbringung, Mischstrecke und Abscheidung auf. Zur Nutzung von Natriumhydrogencarbonat im Hochtemperaturbereich muss dieser Aufbau unter Umständen um ein Zusatzsystem erweitert werden.

Dieses System muss in der Lage sein die Kontaktzeit zwischen Abgas und Additiv zu verlängern und das Additiv dabei kontinuierlich in Bewegung zu halten, um so eine Versinterung der Oberfläche durch kontinuierliche Kollisionen zu verhindern.

Eine mögliche Lösung für dieses Problem stellt die erhebliche Ausdehnung der Aufenthaltszeit des Additivs unter dynamischen Bedingungen dar. Dies könnte durch Verlängerung der Strecke zwischen Eindüsung und filterndem Abscheider realisiert werden, was allerdings zu erheblichen Rohrleitungslängen und entsprechend großen Strukturen führen würde. Der dazu nötige Platz- und Materialbedarf schließt diese Lösung aus, wenn damit der Anteil der dynamischen Entschwefelung an der Gesamtabscheidung auf ein relevantes Maß erhöht werden soll. Alternativ müssen dynamische Bedingungen in einem möglichst kompakten, räumlich festen System erzeugt werden. Diese Anforderung kann unter Umständen durch Integration einer Wirbelschicht umgesetzt werden. In einer solchen Wirbelschicht befänden sich die Additivpartikel dauerhaft in Bewegung, was die Oberflächenversinterung bei Gewährleistung einer ausreichenden Kollisionsintensität dauerhaft verhindern und somit eine komplette Ausnutzung des Entschwefelungsadditivs, auch bei hohen Temperaturen deutlich über 300 °C und mit einem verhältnismäßig geringen Platzbedarf, ermöglichen könnte. [FBR09]



# Literaturverzeichnis

ADT05	<i>Chang: Adsorption Technologies, Arsenic Training Sessions, 2005</i>
AEO12	„ <a href="http://www.eia.gov/outlooks/aeo/production/sub-topic-01.php">www.eia.gov/outlooks/aeo/production/sub-topic-01.php</a> “, Abgerufen 08/2020
AIS70	<i>Attig et al.: Additive Injection for Sulfur Dioxide Control a Pilot Plant Study, Ohio, Babcock &amp; Wilcox, 1970</i>
ANO05	<i>Winnacker et al.: Chemische Technik: Prozesse und Produkte - Band 3: Anorganische Grundstoffe, Zwischenprodukte Schwefel und anorganische Schwefelverbindungen, Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2005</i>
AUT68	<i>Sulfur Oxide Removal From Power Plant Stack Gas - Sorption by Limestone or Lime Dry Process, Port Authority, USA, 1968</i>
BER08	<i>Seiler: Betriebsmittel in der Rauchgasreinigung - Die Abgasreinigung als Wertstoffproduzent der Zukunft?, VDI Wissensforum 431203, 2008</i>
BET21	„ <a href="http://www.chemie.de/lexikon/BET-Messung.html">www.chemie.de/lexikon/BET-Messung.html</a> “, Abgerufen 03/2021
BFP18	<i>Sommerfeld: Bewegung fester Partikel in Gasen und Flüssigkeiten, VDI-Wärmeatlas, Berlin, Springer Vieweg, 2018</i>
BPS20	<i>BP Statistical Review of World Energy 2020   69th edition, „<a href="http://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf">www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf</a>“, Abgerufen 12/2020</i>
BRE89	<i>Groth: Brennstoffe für Dieselmotoren heute und morgen, Ehningen, Expert Verlag, 1989</i>
BUM00	<i>Bank: Basiswissen Umwelttechnik, Vogel Verlag, 2000</i>
CFD13	<i>Schwarze: CFD-Modellierung, Berlin, Springer, 2013</i>
CFD18	<i>Driss et al.: CFD Techniques and Thermo-Mechanics Applications, Berlin, Springer, 2018</i>
CHE18	„ <a href="http://www.chemie.de/lexikon/Chemisorption.html">www.chemie.de/lexikon/Chemisorption.html</a> “, Abgerufen 04/2018
CHE20	„ <a href="http://www.chemie.de/lexikon/Additiv.html">www.chemie.de/lexikon/Additiv.html</a> “, Abgerufen 12/2020
CHE21	„ <a href="http://www.chemie.de/lexikon/Sintern.html">www.chemie.de/lexikon/Sintern.html</a> “, Abgerufen 01/2021
CLE21	„ <a href="http://www.chemie.de/lexikon/Schweroel.html">www.chemie.de/lexikon/Schweroel.html</a> “, Abgerufen 12/2020
CMS18	<i>Nastac et al.: CFD Modeling and Simulation in Materials Processing 2018, Cham, Springer, 2018</i>
CRD80	<i>Capsule Report – Disposal of Flue Gas Desulfurization Wastes, EPA-625/2-80-028, 1980</i>
CSC79	<i>Calcium sulfite crystal sizing studies - Interagency Energy/Environment R&amp;D Program Report, EPA-600/7-79-192, 1979</i>
DAO10	<i>Ramsay: Developing Alternative On-Site Energy Generation, CHPA Conference, 2010</i>

- DBP77 *Disposal of By-Products from Non regenerable Flue Gas Desulfurization Systems: Second Progress Report, EPA-600/7-77-052, 1977*
- DEA20 „[www.deacademic.com/dic.nsf/dewiki/1342909](http://www.deacademic.com/dic.nsf/dewiki/1342909)“, Abgerufen 11/2020
- DGO79 *Design Guidelines for an Optimum Scrubber System, EPA-600/7-79-016, 1979*
- DPP88 *Jozewicz et al.: Development and Pilot Plant Evaluation of Silica-Enhanced Lime Sorbents for Dry Flue Gas Desulfurization, Journal of the Air Pollution Control Association, USA, 1988*
- DSI10 *Kong et al.: Dry sorbent injection of sodium sorbents for SO<sub>2</sub>, HCl and Mercury Mitigation, NAWTEC18-3560, 2010*
- DSI13 *Sahu: Dry Sorbent Injection (DSI) and Its Application to TVA's Shawnee Fossil Plant (SHF), 2013*
- DUD21 „[www.duden.de/rechtschreibung/Schweroel](http://www.duden.de/rechtschreibung/Schweroel)“, Abgerufen 12/2020
- EDP11 *Gooch: Encyclopedic Dictionary of Polymers, New York, Springer, 2011*
- EDS79 *Evaluation of Dry Sorbents and Fabric Filtration for FGD, EPA-600/7-79-005, 1979*
- EKI18 *Lechner: Einführung in die Kinetik, Chemische Reaktionskinetik und Transporteigenschaften, Springer Spektrum, 2018*
- ELI21 „[www.energie-lexikon.info/schweroel.html](http://www.energie-lexikon.info/schweroel.html)“, Abgerufen 12/2020
- EMV93 *Zogg: Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik, Stuttgart, 1993*
- ENBW1 „[www.enbw.com/media/schulmedien/images/energieerzeugung/konventionelle-erzeugung/rauchgasentschwefelung.pdf](http://www.enbw.com/media/schulmedien/images/energieerzeugung/konventionelle-erzeugung/rauchgasentschwefelung.pdf)“, Abgerufen 06/2018
- EOO13 *Gass et al.: Coefficient of Variation, Encyclopedia of Operations Research and Management Science, Boston, USA, Springer, 2013*
- ERB92 *Engineering Reference Book on Energy and Heat, Berlin, VDI-Gesellschaft Energietechnik, 1992*
- ETC16 *Behr et al.: Einführung in die technische Chemie, 2. Auflage, Springer Spektrum, 2016*
- ETS14 *Hetnarski: Encyclopedia of Thermal Stresses, Dordrecht, Springer, 2014*
- FBR09 *Jakobsen: Fluidized Bed Reactors, Berlin, Springer, 2009*
- FGA2 *Flue Gas Analysis in Industry - Practical guide for Emission and Process Measurements, Testo 2. Edition*
- FGM14 *Jakobsen: Flows of Granular Materials, Cham, Springer, 2014*
- FLU12 *Ramsaroop: Flue Gas Desulphurization using Natural Calcium Based Sorbents, 2012*
- FLX21 „[www.flexikon.doccheck.com/de/Partikel](http://www.flexikon.doccheck.com/de/Partikel)“, Abgerufen 01/2021
- FPD13 *Tu et al.: Fundamentals of Particle Dynamics, Dordrecht, Springer, 2013*
- GAR21 „[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen\\_der\\_adsorption.vlu.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu.html)“, Abgerufen 01/2021
- GWT99 *Fox: Glossary for the Worldwide Transportation of Dangerous Goods and Hazardous Materials, Berlin, Springer, 1999*

- HAD07 *Mollenhauer et al.: Handbuch Dieselmotoren, Berlin, Springer, 2007*
- HAV17 *Schäfer et al.: Handbuch Verbrennungsmotoren, Wiesbaden, Springer Vieweg, 2017*
- HDR08 *Bekanntmachung des Handbuchs der Rechtsförmlichkeit, Teil B, Allgemeine Empfehlungen für das Formulieren von Rechtsvorschriften, 4.5 Bezugnahmen auf technische Regeln, Bundesministerium der Justiz, 2008*
- HEI03 *Heinlein: Strömungsmechanik und Wärmeübergang in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht zur thermischen Behandlung feinsten Partikel, Dissertation, Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg, 2003*
- HGP02 *Sasatsu et al.: Hot Gas Particulate Cleaning Technology Applied for PFBC/IGFC - The Ceramic tube filter (CFT) and metal filter, 5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature, Morgantown, USA, 2002*
- IMM99 *Czajka et al.: Immissionsschutzrecht in der der Bewährung - 25 Jahre Bundes-Immissionsschutzgesetz, Heidelberg, C.F. Müller Verlag, 1999*
- ISF01 *Peukert et al.: Industrial separation of fine particles with difficult dust properties, Powder Technology 118, 2001*
- KAL08 *Nethe: Kalkhydrat vs. Natriumbicarbonat, Essen, 2008*
- KCP08 *Kansas City PM Characterization Study - Final Report, EPA-420-R-08-009, 2008*
- KLU76 *Mauer: Klima und Luftverschmutzung, Sozial- und Präventivmedizin 21, 1976*
- KMF97 *Eichstädt: Kontinuierliches Mischen feiner Feststoffe in fluiddynamischen Fallrohrmischern, Dissertation, ETH Zürich, 1997*
- KOG03 *Wang: Kombinierte Gasreinigung in Gas-Partikel-Oberflächenfiltern – Modelluntersuchungen zur Sorption und katalytischen Umsetzung in Rauchgasen, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe (Technische Hochschule), 2003*
- KRA16 *Strauss: Kraftwerkstechnik, 7. Auflage, Wiesbaden, Springer Vieweg, 2016*
- KSB93 *Keener et al.: Kinetics of the Sodium Bicarbonate-Sulfur Dioxide Reaction, 1993*
- LIM79 *Lime FGD Systems Data Book, EPA-600/8-79-009, 1979*
- LOL69 *Schäfer: How to hide an easter egg in your thesis, Rostock, 2021*
- MAB21 *"www.marquard-bahls.com/de/news-info/glossar/detail/term/schweroel-heavy-fuel-oil-hfo.html"; Abgerufen 12/2020*
- MAN17 *Materialdatenblatt Natriumhydrogencarbonat, GESTIS-Stoffdatenbank, 2017*
- MCS15 *MCS 100 EHW - Productinformation, SICK, 2015*
- MDS04 *Wu et al.: A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization, 2004*
- MED82 *Apple et al.: Mechanism of Dry SO<sub>2</sub> Control Process, 1982*
- MFD11 *Kolev: Multiphase Flow Dynamics 2, Berlin, Springer, 2011*
- MGL86 *Leuten: Maßnahmen gegen die Luftverschmutzung, Sozial- und Präventivmedizin 31, 1986*

- MIN14 „[www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Nahcolith](http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Nahcolith)“, Abgerufen am 13.11.2014
- MIT14 „[www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Trona](http://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Trona)“, Abgerufen 11/2014
- MPM95 Stieß: *Meßverfahren der Partikelgrößenanalyse - Mechanische Verfahrenstechnik 1*, Springer, Berlin, 1995
- MVP09 Stieß: *Mechanische Verfahrenstechnik Partikeltechnologie 1*, Springer, Berlin, 2009
- NSG02 Lotfey: *Numerische Simulation von Gas-Gas- und Gas-Feststoffinjektoren*, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH), 2002
- PAL14 "Becker: *Pulver- & Aerosolverhaltens in einer Luftströmung*, Dissertation, Fachbereich Maschinenbau an der Technischen Universität Darmstadt, 2014
- PAR21 „[www.particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/](http://www.particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/)“, Abgerufen 01/2021
- PMI11 Carlton: *Pharmaceutical Microscopy - Image Analysis*, New York, Springer, 2011
- PPA19 Ritgen: *Probennahme und Probenvorbereitung – Analytische Chemie*, Berlin, Springer Spektrum, 2019
- PPC07 Schatt et al.: *Pulvermetallurgie - Prüfung und Charakterisierung der Pulver*, Berlin, Springer, 2007
- PSM09 Merkus: *Particle Size Measurements - Particle Size, Size Distributions and Shape*, Dordrecht, Springer, 2009
- PUA14 "Becker: *Experimentelle & numerische Untersuchung des Pulver- & Aerosolverhaltens in einer Luftströmung*, Dissertation, Fachbereich Maschinenbau an der Technischen Universität Darmstadt, 2014
- RAM08 Bell et al.: *A Retrospective Assessment of Mortality from the London Smog Episode of 1952: The Role of Influenza and Pollution*, Boston, Springer, 2008
- RBI13 Irvanian: *Reaping the Benefits of Industrial Innovation*, Brunner Mond, 2013
- REA89 Maule et al.: *Reaction of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Fume Particles with SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>*, Appleton, USA, 1989
- SCR14 Nova et al.: *Urea-SCR Technology for deNOX After Treatment of Diesel Exhausts*, New York, Springer, 2014
- SCR96 Schmidt: *Abscheidung gasförmiger Schadstoffe durch katalytische Reaktionen*, Berlin, Springer, 1996
- SFP81 Balfour et al.: *Secondary formation products in power plant plumes - project summary*, EPA-600/S7-81-092, 1981
- SHS15 Stoner et al.: *Smog, Haze, Sulfur: The Elusive Clarity of the Anthropocene*, New York, Palgrave Pivot, 2015
- SIN09 Sicherheitsdatenblatt Natriumhydrogencarbonat, Caelo, 2009
- SIN10 Sicherheitsdatenblatt Natriumhydrogencarbonat, Biochrom, 2010
- SIN21 Sicherheitsdatenblatt Natriumcarbonat, Carl Roth, 2021

- SMA06     *Sekundäre Maßnahmen der Abgasreinigung – Technische Verbrennung, Berlin, Springer Verlag, 2006*
- SOA78     *SO<sub>2</sub> Abatement for Stationary Sources in Japan, EPA-600/7-78-210, 1978*
- SOB13     *Sodium Bicarbonate for Flue Gas Treatment, TATA Chemicals Europe, 2013*
- SOS12     *Keener: Study of the reaction of SO<sub>2</sub> with NaHCO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Journal of the Air & Waste Management Association, 2012*
- SRO12     *Keener et al.: Study of the Reaction of SO<sub>2</sub> with NaHCO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Journal of the Air Pollution Control Association Volume 62, 2012*
- STA21     *„www.statiflo.com/about-static-mixing/mixture-quality/mixer-efficiency-versus-mixture-quality/#:~:text=Mixture%20quality%20(Coefficient%20of%20Variatio and%20not%20the%20objective%20itself“, Abgerufen 01/2021*
- STE78     *Stern: Bench-scale study of sulfur and nitrogen oxides adsorption by nahcolite and trona, Bachelor Thesis, University of North Dakota, 1978*
- STU84     *Keener et al.: Study of the Reaction of SO<sub>2</sub> with NaHCO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1984*
- TAU10     *Schwister: Taschenbuch Umwelttechnik – 2. Auflage, München, Carl Hanser Verlag, 2010*
- TDS85     *Keener et al.: Thermal decomposition of sodium bicarbonate, Chern. Eng. Cornrnun. Vol. 33 pp. 93-105, Gordon and Breach Science Publishers, 1985*
- THE20     *„www.thermtest.com/materials-database#“, Suchbegriff „CaCO<sub>3</sub>“, Abgerufen 10/2020*
- TSD81     *Kelly et al.: Third Survey of Dry SO<sub>2</sub> Control Systems, EPA, USA, 1981*
- TUN75     *Genco et al.: The Use of Nahcolite Ore and Bag Filters For Sulfur Dioxide Emission Control, 1975*
- UGE81     *van Eimeren et al.: Umwelt und Gesundheit, Berlin, Springer, 1981*
- UÖF98     *Zierhofer: Umweltforschung und Öffentlichkeit, Wiesbaden, VS Verlag für Sozialwissenschaften, 1998*
- UWS12     *Förstner: Umweltschutztechnik – 8. Auflage, Heidelberg, Springer Verlag, 2012*
- VDI13     *VDI-Wärmeatlas, 11. Auflage, Berechnungsmethoden für Wärmeleitung, konvektiven Wärmeübergang und Wärmestrahlung, B2, S. 28, Berlin, Springer, 2013*
- VNN13     *Bauer: Energie aus Abfall Band 10 - Verwendung von Natriumbicarbonat zur Neutralisation saurer Bestandteile in Abgasen, 2013*
- VRD07     *Grünwald: Verbesserung der Reduktionsmitteldispersion und -verdunstung in SCR-Abgasanlagen, Dissertation, Lehrstuhl für Thermodynamik Technische Universität München, 2007*
- WÄR00     *Herwig: Wärmeübertragung A-Z, Berlin, Springer, 2000*
- WET21     *„www.wetter.de/cms/tote-baeume-rund-um-den-brocken-waldsterben-im-harz-4531322.html“, Abgerufen 01/2021*
- WGK16     *Pischinger: Wie Gesetzgebungen und Kundenanforderungen Innovationen beeinflussen, Tagungsband der 4. Rostocker Großmotorentagung, 2016*

WHT78	<i>Keairns et al.: What's new in high temperature sulfur removal systems for fluidized-bed coal gasification, 1978</i>
WOB07	<i>World Bank Richtlinien Stand 2007/2008</i>
WOB98	<i>World Bank Richtlinien Stand 1998</i>
ZLU86	<i>Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung Ausgabe 182, Dresden, 1986</i>

---

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Stefan Schäfer, die vorliegende Dissertation eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt zu haben. Alle öffentlichen Quellen sind als solche kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit ist in dieser oder anderer Form zuvor nicht als Prüfungsarbeit zur Begutachtung vorgelegt worden.

Rostock, 08.11.2021

Stefan Schäfer