

1. Einleitung

Der Energiebedarf der Welt wächst mit der Bevölkerung und der technologischen Entwicklung. Thermische Kraftwerke werden benötigt, um den Energiebedarf zu decken und die Stromsysteme bei zunehmender und schwankender Einspeisung aus erneuerbaren Energiequellen zu stabilisieren. Heutzutage basieren diese Kraftwerke zu einem großen Teil auf fossilen Brennstoffen wie Kohle [1].

Kohle spielt als Primärenergieträger zur Stromerzeugung in Deutschland eine immer kleinere Rolle. Im Jahr 2002 lag der Beitrag der Braunkohle zur Stromerzeugung bei 27,8% und der Beitrag der Steinkohle bei 22%. Der Anteil des Stroms aus erneuerbaren Quellen betrug lediglich 8,8%. Bis zum Jahr 2019 hat sich diese Situation stark geändert. Der Beitrag der Steinkohle zur Stromerzeugung ist auf 9,5% gefallen und der Beitrag der Braunkohle auf 19,7%. Strom aus erneuerbaren Energieträgern machte 2019 46,2% aus [2, 3]. Diese Entwicklung wird sich in Deutschland in den nächsten Jahren fortsetzen. Der Ausstieg aus der Braunkohleverstromung ist gesetzlich festgeschrieben und soll bis zum Jahr 2038 vollzogen sein [4]. Die Verringerung der Kohleverstromung und die starke Ausweitung des Einsatzes von erneuerbaren Energiequellen dient der Reduzierung von Treibhausgasemissionen in Deutschland. Kohlenstoffdioxid, welches bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern entsteht, trägt maßgeblich zur Erwärmung der Atmosphäre bei. Aus diesem Grund werden in Deutschland große Anstrengungen unternommen, die CO₂-Emissionen zu reduzieren. Weltweit wird Kohle nach wie vor in großem Umfang zur Stromerzeugung eingesetzt. Erdöl, Erdgas und Kohle decken derzeit über 80% des weltweiten Energiebedarfs. Mit Blick auf die Stromerzeugung zeigt sich auch weltweit ein stetiger Zuwachs an erneuerbaren Energien. Diese können jedoch nicht den kompletten Bedarf und den stetigen Zuwachs des Energiebedarfs decken. Verschiedene Studien erwarten einen weltweiten Zuwachs der Stromerzeugung ausgehend vom Jahr 2016 bis zum Jahr 2040 von ca. 40 TWh. Es wird vorausgesagt, dass fossile Energieträger 50% oder mehr zu diesem Zuwachs beitragen [5]. Es wird erwartet, dass erneuerbare Energien erst im Jahr 2040 einen größeren Teil zur Energieversorgung beitragen als Kohle. Die beiden Länder mit dem größten Zuwachs des

Energiebedarfs, China und Indien, haben aktuell einen hohen Anteil an Kohle in ihrem Energiemix. Es wird prognostiziert, dass in China der Kohleanteil von 60% im Jahr 2017 auf 35% im Jahr 2040 fällt. Für Indien wird nur ein leichter Rückgang des Kohleanteils im Energiemix erwartet. Für andere aufstrebende Staaten in Asien wird ein ähnliches Szenario vorhergesagt. Dies bedeutet global gesehen keinen zunehmenden Anteil der Kohle an der Energieversorgung, im Gegensatz zu den letzten Jahrzehnten. Der globale Kohleverbrauch wird sich bis zum Jahr 2040 jedoch stabilisieren und nicht abnehmen [6]. Auch in Zukunft wird also ein Großteil der benötigten Energie zur Versorgung der Bevölkerung mit Strom und Wärme aus durch die Verbrennung von Kohle bereitgestellt.

Es bestehen umfangreiche Kohlevorkommen auf allen Kontinenten und die Reserven und Ressourcen können aus heutiger Sicht den Energiebedarf noch über Jahrzehnte decken [7]. Da die Kohleverbrennung für den Ausstoß großer Mengen des Treibhausgases Kohlendioxid (CO_2) verantwortlich ist, wurden verschiedene Technologien zur Abscheidung und Speicherung von Kohlendioxid (CCS) entwickelt, um die Emissionen von CO_2 in die Atmosphäre zu reduzieren. Ein vielversprechender Ansatz ist die Oxyfuel-Verbrennungstechnologie.

1.1. Motivation und Ziele der Arbeit

In thermischen Anlagen zur Strom- und Wärmeerzeugung werden Gase und Partikel freigesetzt, die bei Kontakt mit den Rohrkonstruktionen der Dampferzeuger zur Hochtemperaturkorrosion und somit zur Schädigung der Anlagenteile führen können. Dies führt zu erheblichen Kosten für die Instandhaltung der Anlagen und im schlimmsten Fall zu außerplanmäßigen Stillständen, die wiederum einen großen wirtschaftlichen Schaden für den Betreiber bedeuten.

Zur Vermeidung von Korrosion gibt es eine Reihe verschiedener Möglichkeiten. Es können sog. Sekundärmaßnahmen ergriffen werden, beispielsweise das Eindüsen von sulfathaltigen Lösungen, Zusätze zum Brennstoff oder ein Tausch des Rohrmaterials. Durch eine geeignete Vorbehandlung der Kohle kann ein großer Teil des Schwefels und der Alkalimetalle entfernt werden. Im oberen Bereich des Dampferzeugers kommen Rußbläser zum Einsatz, um Ablagerungen zu entfernen. Solche Maßnahmen gehen jedoch mit hohen Betriebskosten einher und müssen daher gut gegen den vermeintlichen Nutzen abgewogen werden [8]. Günstiger und somit wirtschaftlicher sind Primärmaßnahmen wie das Bilden von Luftschleiern entlang der Verdampferwände durch eine optimierte Brennerkonfiguration. Voraussetzung für die Anwendung von solchen Primärmaßnahmen ist die Identifizierung korrosionsgefährdeter

Bereiche. Auch ausgewählte Sekundärmaßnahmen, wie spezielle Verkleidungen der Brennkammerwände und Heizflächen, können örtlich begrenzt eingesetzt werden. Somit ist eine Reduktion der Kosten für die Verhinderung der Korrosion möglich. Eine weitere Möglichkeit ist die Anhebung der Luftzahl im Brennerbereich des Kessels. Dadurch wird die Erzeugung korrosiver Gase verringert, jedoch entstehen mehr Stickoxide. Es muss also ein Mittelweg zwischen Korrosionsvermeidung und Stickoxidbildung gefunden werden. Im Zweifelsfall müssen die Stickoxide durch nachgeschaltete Prozesse abgeschieden werden. Wenn Wandbereiche alleine durch die Brennersteuerung nicht mit ausreichend Sauerstoff versorgt werden können, können extra angebrachte Luftdüsen an den Seitenwänden Abhilfe schaffen [9]. Ein wichtiger Schritt bei der Vermeidung von Hochtemperaturkorrosion im Feuerraum ist die Identifikation von gefährdeten Bereichen. Die Kenntnis dieser Bereiche ist die Voraussetzung für einen zielgerichteten und wirtschaftlichen Einsatz von Gegenmaßnahmen. Eine Möglichkeit zur Identifikation von gefährdeten Bereichen ist die direkte Messung der Korrosionsraten im Feuerraum durch Korrosionssonden. Es ist jedoch schon eine ungefähre Kenntnis der gefährdeten Bereiche nötig, um die Sonden an den richtigen Stellen platzieren zu können [10]. Eine andere Möglichkeit stellt die numerische Strömungssimulation (Computational Fluid Dynamics, CFD) dar. Anhand der Simulation der Verbrennung in einer Brennkammer können neben der Strömung auch die Konzentrationen korrosiver Gase berechnet und vorhergesagt werden. Somit erhält man die Möglichkeit, schon in der Auslegungsphase von Kraftwerken korrosionsgefährdete Bereiche in der Brennkammer zu bestimmen und entsprechende Gegenmaßnahmen zu planen. Bei bestehenden Anlagen können durch die Identifizierung korrosionsgefährdeter Bereiche die Lebensdauer der Anlagen verlängert und die Instandhaltungskosten verringert werden.

In dieser Arbeit wird ein numerisches Modell zur Identifikation von korrosionsgefährdeten Bereichen mittels numerischer Strömungssimulation vorgestellt. Es stellt eine Erweiterung der aktuellen CFD-Methoden dar und lässt sich auf beliebige Brennkammergeometrien anwenden.

Das zweite Thema dieser Arbeit ist die Modellierung der Wärmestrahlung in Kraftwerksbrennkammern, die als Staubfeuerung ausgeführt sind. Die Simulation des Korrosionsrisikos in einer Brennkammer mit Staubfeuerung ist indirekt eng mit der Simulation der Wärmestrahlung verbunden, da die Konzentrationen der ausschlaggebenden Gasspezies stark von der Temperatur beeinflusst werden. Die Berechnung der Temperatur wiederum ist bei der Simulation von Kraftwerksbrennkammern stark von der Wärmestrahlung abhängig. Bei den hohen Temperaturen in den Brennkammern spielt der Wärmetransport durch Strahlung eine herausragende Rolle.

In der heutigen Zeit, in der der Zusammenhang der globalen Klimaerwärmung mit der Emission von Treibhausgasen außer Frage steht, werden starke Bemühungen unternommen, die Treibhausgasemissionen bei Kraftwerksprozessen zur Bereitstellung von Strom und Wärme zu reduzieren. Um den vom Menschen verursachten Klimawandel zu verlangsamen, ist eine signifikante Reduktion der emittierten Treibhausgase notwendig. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist der Einsatz von Carbon Capture and Storage (CCS). Der Begriff CCS bezeichnet Prozesse zur Abscheidung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) aus den Abgasen von Industrieanlagen (v.a. Kraftwerksanlagen zur Bereitstellung von Strom und Wärme). Das CO_2 wird nach der Abscheidung zu einer Speicherstätte transportiert und dort eingespeichert. Somit wird die Freisetzung in die Atmosphäre und ein Beitrag zur Erderwärmung verhindert. Als Speicherstätten werden in erster Linie saline Aquifere und Erdöl- und Erdgaslagerstätten diskutiert. Durch die Injektion von CO_2 in diese Lagerstätten kann sogar die Fördermenge erhöht werden. Diesen Prozess bezeichnet man als Enhanced Oil Recovery (EOR).

Für die technische Umsetzung von CCS haben sich mehrere Verfahren etabliert, die in drei Gruppen eingeteilt werden. Sogenannte Post-Combustion-Verfahren werden einem Verbrennungsprozess nachgeschaltet und das CO_2 wird nach der Verbrennung aus dem Abgas abgetrennt. Die Verfahren dieser Gruppe haben bis heute die weiteste Verbreitung gefunden. Ein Beispiel ist die MEA-Wäsche, wobei ein chemisches Lösungsmittel (Monoethanolamin - MEA) zur Abscheidung des CO_2 eingesetzt wird. Die zweite Gruppe sind die Pre-Combustion-Verfahren. Dabei wird der Kohlenstoff vor der Verbrennung aus dem Brennstoff entfernt. Dies geschieht, in dem dem Verbrennungsprozess ein weiterer Prozess vorgeschaltet wird. Durch einen Vergasungsprozess wird aus dem Brennstoff ein Synthesegas erzeugt, das hauptsächlich aus Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) besteht. Das CO wird durch die Wassergas-Shift-Reaktion in CO_2 umgewandelt, welches aus der H_2/CO_2 -Mischung abgetrennt wird. Der nun vorliegende Wasserstoff kann dann weiter verwendet werden, ohne dass Treibhausgase emittiert werden [11]. Ein Anwendungsfall ist die Verbrennung in einer Gasturbine, um Elektrizität zu erzeugen. Eine andere Anwendung ist der Einsatz des Wasserstoffs in Syntheseprozessen, um beispielsweise Methan herzustellen.

Die dritte Gruppe der CCS-Verfahren ist das Oxyfuel-Verfahren. Der Oxyfuel-Prozess ist die Verbrennung von fossilen und anderen Brennstoffen mit reinem Sauerstoff. Das Abgas des Oxyfuel-Verbrennungsprozesses besteht zum überwiegenden Teil aus CO_2 und H_2O . Bedingt durch den Wechsel der Atmosphäre, in der die Oxyfuel-Verbrennung stattfindet (vereinfacht gesprochen wird der N_2 -Anteil der Luft durch CO_2 und H_2O ersetzt) ergeben sich zahlreiche Änderungen des Verbrennungsverhaltens von festen Brennstoffen.

Mit dem DFG-Sonderforschungsbereich Transregio 129 Oxyflame [12] sollen diese, durch Oxyfuel-Bedingungen bewirkten, Änderungen der Feststoffverbrennung durch die Kombination von Experimenten, welche Skalen vom Einzelpartikelbereich bis hin zu thermischen Leistungen von 60 kW abbilden, und umfangreichen Modellierungsstudien möglichst umfassend erfasst und schließlich in ein Gesamtmodell für die Oxyfuel-Verbrennung integriert werden.

Oxyfuel kann in feststoff- und gasgefeuerten Kraftwerken eingesetzt werden. Einige Vorteile im Vergleich zu anderen CCS-Technologien ist die sehr hohe CO_2 -Konzentration im Abgas, die die Abscheideeffizienz verbessert. Zur Erzeugung des reinen Sauerstoffs für die Verbrennung stehen ausgereifte Luftzerlegungstechnologien zur Verfügung. Da insgesamt im Vergleich zur Luftverbrennung ein geringeres Gasvolumen vorliegt, können kleinere Kessel und Nebenaggregate eingesetzt werden. Dennoch hat die Oxyfuel-Verbrennung im Vergleich zu anderen Technologien auch Nachteile. Aufgrund der kostspieligen kryogenen O_2 -Produktion ist der Wirkungsgrad deutlich vermindert und die Energiekosten sind hoch. Hohe SO_2 - und SO_3 -Konzentrationen im Rauchgas, die beim Rauchgasrecycling zur Kontrolle der Verbrennungstemperatur entstehen, können Korrosionsprobleme im Kessel verursachen [13]. Trotzdem hat die Oxyfuel-Verbrennung ein Technology Readiness Level (TRL) von 8 von insgesamt 9 Stufen erreicht. Der Prozess wurde im Pilotmaßstab und im semi-industriellen Maßstab demonstriert und ist nun in vollem Umfang bereit für die Kommerzialisierung [14].

Zur Anwendung der Oxyfuel-Technologie können bestehende Kraftwerke nachgerüstet oder neue Blöcke gebaut werden. Bei der Nachrüstung bestehender Kraftwerke müssen die Betriebsbedingungen wie Verbrennungstemperatur und Wärmeübertragungsrate in vergleichbaren Größenordnungen wie bei der Luftverbrennung gehalten werden, um die vorhandenen Anlagen nutzen zu können. Bei der Auslegung neuer Blöcke können die Betriebsbedingungen geändert werden, wobei jedoch wirtschaftliche und sicherheitstechnische Belange sowie Einschränkungen durch Materialeigenschaften zu berücksichtigen sind [15]. In den Feuerungen von Kohlekraftwerken ist ein großer Unterschied zwischen Oxyfuel- und Luftfeuerung die Wärmeübertragung an die Wände in Bereichen mit hohen Temperaturen. Im Allgemeinen ist die Wärmeübertragung in diesen Bereichen sowohl bei luft- als auch bei sauerstoffbefeuchten Anlagen hauptsächlich auf die Wärmestrahlung zurückzuführen. Da die Konzentrationen von CO_2 und H_2O bei der Oxyfuel-Verbrennung im Vergleich zu den Konzentrationen in den konventionell befeuerten Systemen höher sind, ändern sich die Strahlungseigenschaften des Gasgemisches bedeutend.

Wichtige Informationen für den Entwurfsprozess von Kraftwerksanlagen können durch numerische Strömungssimulationen (Computational Fluid Dynamics - CFD) gewonnen wer-

den. CFD ist ein relativ kostengünstiges und unverzichtbares Werkzeug zur Durchführung umfassender Studien über die Strömung, Wärmeübertragung und chemische Reaktionen in Verbrennungssystemen. Es verfügt über weitreichende Fähigkeiten, die zur Lösung von Konstruktionsproblemen, zur Erhöhung der Energieeffizienz und der Brennstoffflexibilität sowie zur Reduzierung von Emissionen benötigt werden. Zur genauen Vorhersage der Strahlungswärmeströme zu den Wänden muss die sehr unregelmäßige spektrale Abhängigkeit der Strahlungseigenschaften der Gase und Partikel effizient berücksichtigt werden. Diese Informationen sind für die Auslegung neuer Oxyfuel-Anlagen oder die Nachrüstung bestehender Kraftwerke entscheidend. Daraus begründet sich das Interesse an der Modellierung von Wärmestrahlung beim Oxyfuel-Prozess. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll, als Teil des SFB/Transregio 129 [12], die effiziente Modellierung der Wärmestrahlung bei der Oxyfuel-Verbrennung untersucht werden. Dabei wird auf die Modellierung der Gasstrahlung und auf die Berücksichtigung der Partikelstrahlung eingegangen.

1.2. Gliederung dieser Arbeit

In Kapitel 2 wird ein Überblick über den Stand des Wissens zu Hochtemperaturkorrosion und der numerischen Modellierung von Wärmestrahlung in Oxyfuel-Kraftwerken gegeben. In Kapitel 3 dieser Arbeit werden zwei Modelle zur Simulation der Kohlestaubfeuerung in technischen Verbrennungen vorgestellt und erläutert. Dabei wird insbesondere auf die Modellierung der chemischen Reaktionen und der Wärmestrahlung eingegangen. In Kapitel 4 wird ein Überblick über das Verhalten von Schwefel und Chlor bei der Verbrennung von Kohle gegeben. Es wird die Freisetzung von Schwefel- und Chlorverbindungen bei der Kohleverbrennung diskutiert. Zur Beschreibung der Reaktionschemie in der Gasphase wird ein Reaktionsmechanismus zur Beschreibung der Reaktionen der schwefel- und chlorhaltigen Gase vorgestellt. Da die ursprüngliche Zusammensetzung der mineralischen Substanz in der Kohle eine wichtige Randbedingung für die Simulationen ist, wird ein Verfahren zur rechnerischen Bestimmung der Zusammensetzung der mineralischen Substanz aufgezeigt. In Kapitel 5 wird das Modell zur Vorhersage korrosiver Atmosphären anhand von Experimenten in einem Flugstromreaktor validiert. Den Simulationsergebnissen werden Messdaten von Verbrennungsversuchen gegenübergestellt. Das Modell wird auch auf eine Versuchsbrennkammer angewandt. Die Diskussion der Ergebnisse zeigt die Funktionalität des Modells bei der Simulation größerer Anlagen. Die Ergebnisse werden mit Messdaten abgeglichen. In Kapitel 6 werden die Simulationen zweier großtechnischen Brennkammern vorgestellt.

Die Ergebnisse der ersten Simulation werden hinsichtlich einer möglichen Korrosionsgefahr ausgewertet. Anhand der Ergebnisse der zweiten Simulation werden verschiedene Modellierungsansätze für Wärmestrahlung in Oxyfuel-Kraftwerken diskutiert.

Eine Zusammenfassung über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Arbeiten sowie ein Ausblick auf mögliche Weiterentwicklungen der Modelle, die im Anschluss an diese Arbeit durchgeführt werden könnten, finden sich in Kapitel 7.

2. Stand des Wissens

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die grundlegenden Mechanismen bei der Hochtemperaturkorrosion gegeben. Danach wird auf Simulationsmethoden in Zusammenhang mit Hochtemperaturkorrosion und der Entstehung von Luftschadstoffen eingegangen. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird der Oxyfuel-Kraftwerksprozess vorgestellt. Es wird insbesondere ein Überblick über die Simulation der Wärmestrahlung beim Oxyfuel-Prozess gegeben.

2.1. Hochtemperaturkorrosion in Kohlekraftwerken

Bei der Verbrennung von Kohle entstehen Luftschadstoffe, wie Schwefeloxide (SO_x), Stickoxide (NO_x) und Feinstaub. Diese Stoffe sind schädlich für Menschen und Natur. Sie führen unter anderem zu Lungenerkrankungen, einem erhöhtem Risiko von Herzinfarkt und Schlaganfall und einem erhöhtem Risiko von Schwangerschaftskomplikationen [16]. In der Natur führen die Luftschadstoffe zu einer Versauerung der Böden und verursachen so beispielsweise eine Schädigung der Wälder. Der Zusammenhang der Emissionen von Luftschadstoffen der Kraftwerke und Industrieanlagen mit den genannten negativen Auswirkungen wurde schon vor längerem erkannt und führte in Deutschland zu immer strengeren Grenzwerten für die Emission von Luftschadstoffen von industriellen Anlagen. Dadurch wurden die Emissionen aus großtechnischen Anlagen rapide gesenkt. Die Stickoxidemissionen der Energiewirtschaft wurden von 1990 bis 2016 um 52% gesenkt, die Schwefeldioxidemissionen im selben Zeitraum um 93% und die gesamten Staubemissionen um 98% [17]. Diese Reduktion wurde einerseits durch die technische Nachrüstung von Anlagen zur Abscheidung der Schadstoffe erreicht. Andererseits wird eine deutliche Reduktion der Stickoxidemissionen durch Primärmaßnahmen in den Kraftwerken erreicht. Diese Primärmaßnahmen bedeuten einen direkten Eingriff in die Feuerung, um so die Bildung der Stickoxide bei der Verbrennung zu verhindern. Bei Braunkohlekraftwerken sind diese feuerungstechnischen Maßnahmen in der Regel ausreichend, um die Grenzwerte einzuhalten. Bei Steinkohlekraftwerken muss

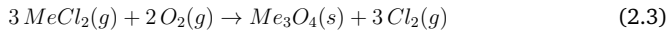
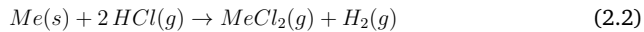
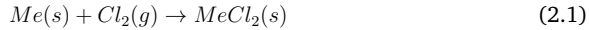
zusätzlich eine Anlage zur Entfernung der Stickoxide aus dem Abgas installiert werden. Bei der Anpassung der Feuerung wird die Verbrennungsluft nicht komplett mit dem Brennstoff dem Feuerraum zugeführt, sondern ein Teil wird erst oberhalb der Brenner in den Feuerraum eingebracht. Dadurch entsteht in der Hauptverbrennungszone ein Sauerstoffmangel. In dieser reduzierenden Atmosphäre werden die Stickoxide während des Verbrennungsprozesses zu reinem Stickstoff reduziert. Durch die Zugabe der restlichen Verbrennungsluft oberhalb der Brenner wird ein vollständiger Ausbrand des Brennstoffs erreicht [18].

Ein großer Nachteil dieser Luftstufung im Feuerraum ist die Entstehung korrosiver Gase wie Schwefelwasserstoff (H_2S) und Wasserstoffchlorid (HCl), die bei Kontakt mit den Heizflächen bzw. bei der Bildung von Ablagerungen zu Hochtemperaturkorrosion führen können. So kommt es bei Kontakt des Werkstoffes der Heizflächen mit bestimmten gasförmigen Schwefelspezies (H_2S , SO_2 , SO_3) zur Sulfidierung des Metalls. Es bildet sich eine Sulfidschicht, ähnlich der Oxidschichten. Die Sulfide bilden jedoch keine Schutzschicht wie die Oxidschicht. Aufgrund der höheren Fehlstellendichte weist die Sulfidierung eine deutlich höhere Reaktionsrate auf als die Oxidation und Gase können deutlich leichter durch die Sulfidschicht diffundieren. Dadurch kommt es zu einem höheren Massenverlust an den Heizflächen durch Korrosion [19, 20]. Insbesondere in reduzierenden Atmosphären treten hohe Korrosionsgeschwindigkeiten durch Sulfidierung auf. Schwefelwasserstoff wurde als ein Hauptverursacher identifiziert.

Die Korrosionsgeschwindigkeit ist sowohl von der H_2S -Konzentration, als auch der Temperatur abhängig [21, 22]. In sauerstoffreichen Atmosphären ist kaum ein korrosiver Angriff durch Schwefelgase zu erwarten. Schwefelwasserstoff wird von Sauerstoff zu Schwefeldioxid oxidiert und kann somit keine Korrosion mehr verursachen. Erst bei hohen SO_2 -Partialdrücken tritt eine nennenswerte Sulfidierung auf [23].

Ein weiterer Korrosionsmechanismus wird durch Chlorgase hervorgerufen. Es sind vor allem Cl_2 , HCl und NaCl ursächlich [24, 25]. Chloride zerstören die schützende Oxidschicht auf den Metalloberflächen und ermöglichen somit einen korrosiven Angriff. Der Auslöser ist molekulares Chlor, das durch die Dissoziation von HCl gebildet wird [26]. Der Korrosionsprozess gleicht einem Kreislauf. Molekulares Chlor diffundiert durch die Oxidschicht zur Metalloberfläche und reagiert mit dem Metall zu Metallchloriden (Gleichung (2.1)). An der Grenzschicht zwischen Metall und Oxidschicht herrschen geringe Sauerstoffpartialdrücke durch die Oxidation des Metalls. Unter diesen Bedingungen sind die Metallchloride thermodynamisch stabil. Sie verdampfen und diffundieren in die Metalloxidschicht hinein. Mit zunehmenden Abstand zum Metall nimmt der Sauerstoffpartialdruck wieder zu und die Metallchloride reagieren zu Metalloxiden und elementarem Chlor (Gleichung (2.3)). Die

Metalle können aber auch direkt mit Wasserstoffchlorid reagieren (Gleichung (2.2)). In den folgenden Gleichungen steht der Platzhalter Me für eines der Elemente Fe, Cr, Ni.



Nach Ablauf der Reaktion in Gleichung (2.3) kann das Chlor nun einerseits in das Rauchgas oder wieder zurück zur Metalloberfläche diffundieren. Wenn dies geschieht, ist der Kreislauf geschlossen und beginnt von neuem. Das Chlor hat in diesem Prozess eine Art Katalysatorfunktion. Voraussetzung für diesen Mechanismus ist das Vorhandensein von Sauerstoff. Falls in reduzierenden Atmosphären keine ausreichende Oxidschicht gebildet wird, können die Reaktionen (2.1) und (2.2) ohne Diffusion direkt ablaufen. Der Kreislaufprozess stellt sich dann jedoch nicht ein und der Vorgang ist stark temperaturabhängig, da die Verdampfung der Metallchloride ausschlaggebend ist [27, 28, 29]. Wasserstoffchlorid kann in reduzierenden Atmosphären durch Beschädigung der Oxidschicht auch andere Korrosionsmechanismen begünstigen und somit die Korrosion insgesamt beschleunigen [28].

Die Berechnung der Entstehung korrosiver Gase in Kraftwerksbrennkammern mittels numerischer Strömungssimulation ist eng mit der Berechnung der Entstehung und der Emission von Luftschadstoffen verknüpft. Die Untersuchung der Entstehung der Luftschadstoffe SO_x und NO_x ist für die Einhaltung von Emissionsvorschriften sehr wichtig. Korrosive Gase sind oft Zwischen- oder Vorprodukte dieser Luftschadstoffe. Für die Simulation der Entstehung dieser Luftschadstoffe ist die Einbeziehung von Zwischen- und Vorprodukten nicht zwingend notwendig. Es wird sogar bewusst darauf verzichtet, um die verwendeten Modelle kompakt zu halten und damit den Rechenaufwand für solche Simulationen zu begrenzen. Die Bildung von Luftschadstoffen ist im Vergleich zur Bildung von korrosiven Gasen ein deutlich öfter behandeltes Thema bei der numerischen Simulation von Kraftwerksbrennkammern. Auf Grund des engen Zusammenhangs beider Zielstellungen wird im Folgenden ein kurzer Überblick über Arbeiten zu Thema numerische Bestimmung von Luftschadstoffen gegeben. Das Verfahren der Kombination von Experimenten in einem Flugstromreaktor und CFD Simulationen werden oft verwendet, um Informationen über Verbrennungsprozesse zu gewinnen. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut, um Reaktionsmodelle zu entwickeln und zu validieren oder die Schadstoffbildung bei der Verbrennung zu untersuchen [30, 31,