

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

A 338 Brikettierung — Technische Brennstoffverwertung

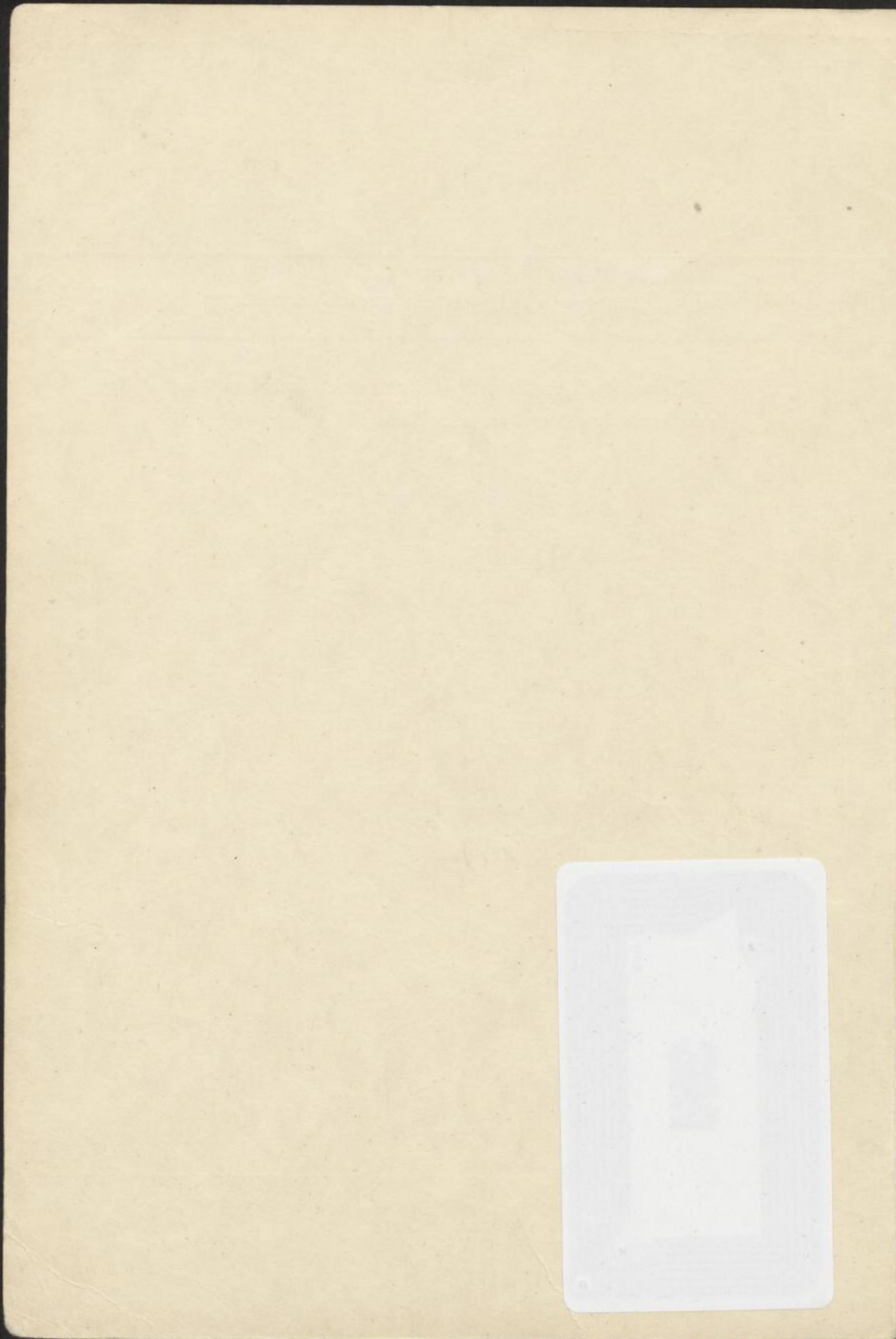
1965

Arbeitsausschuß „Vergasung“ der Brennstofftechnischen Gesellschaft
in der Deutschen Demokratischen Republik

Ascheverhalten bei Druckvergasung



VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE



D

FREIBERGER FORSCHUNG SHEFTE A 338

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

[Faint, illegible text]

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK FREIBERG

1871

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Herausgegeben vom Rektor der Bergakademie Freiberg

A 338

BRIKETTIERUNG – KOHLEVEREDLUNG

Arbeitsausschuß „Vergasung“ der Brennstofftechnischen Gesellschaft
in der Deutschen Demokratischen Republik

Ascheverhalten bei Druckvergasung

Mit 51 Bildern und 24 Tabellen

Institut für techn.
Brennstoffverwertung
der Bergakademie Freiberg/Sa.

Jnv.-Nr. 2202/65



VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie · Leipzig 1965

Manuskriptannahme: Bergakademie Freiberg
Arbeitsgruppe Publikationen
92 Freiberg, August-Bebel-Str. 5

Eingang des Manuskripts beim Verlag: 6. 1. 1965



XVI 1142, A 338 D

ZW 413

A 338

20/1985/03

„Freiberger Forschungshefte“, Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften. Herausgeber: Der Rektor der Bergakademie Freiberg, Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Wrana. — Verlag: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 7031 Leipzig, Karl-Heine-Straße 27 (Fernruf 44441). — Die Freiberger Forschungshefte erscheinen in zwangloser Folge in den Reihen A, B, C und D. Ausführliches Verzeichnis aller lieferbaren Hefte von der Bergakademie Freiberg oder vom VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. — Vertrieb: In der Deutschen Demokratischen Republik durch den Buchhandel; in der Deutschen Bundesrepublik und in Westberlin durch den Buchhandel (Auslieferung KUNST UND WISSEN, Erich Bieber, Stuttgart S, Wilhelmstr. 3—6); in Österreich durch den Globus-Buchvertrieb, Wien I, Salzgries 16; im übrigen Ausland durch eine Importbuchhandlung, den Deutschen Buch-Export und -Import, GmbH, 701 Leipzig, Postschließfach 160, oder den Verlag.

Gesamtherstellung: B. G. Teubner, Leipzig (III/18/154). — VLN 152-915/174/65. — Printed in Germany.
Alle Rechte vorbehalten. — ES 20 M 4 — EVP 19,70 MDN

INHALT

| | | |
|---|-----|---|
| <p><i>Erich Rammler, Anton Lissner, Reinhardt Schmidt und Richard Birthler</i> Ascheprobleme bei der Vergasung unter besonderer Berücksichtigung der Druckvergasung</p> | 7 | X |
| <p><i>Oskar Oelsner † und Rainer Starke</i> Röntgenographische und mikroskopische Befunde an Aschen und Ascheverfestigungen von Druckgasgeneratoren</p> | 17 | X |
| <p><i>Reinhardt Schmidt, Gottfried Klepel und Erich Rammler</i> Befunde beim Leerfahren eines durch Ascheverfestigung zum Erliegen gekommenen Druckgasgenerators</p> | 29 | X |
| <p>X <i>Wolfgang Roth und Peter Modde</i> Über das Ascheverhalten bei Druckvergasungsversuchen mit Böhlener Briketts im PKM-Versuchsgenerator Hirschfelde mit 1,6 m Schachtdurchmesser</p> | 47 | X |
| <p><i>Dieter Hager, Hans-Jürgen Jäkel, Rolf Vetter und Rolf Russow</i> Herstellung Na-24-markierter Briketts und ihr Einsatz im Druckgaswerk Böhlen zur Klärung verfahrenstechnischer Fragen</p> | 65 | |
| <p><i>Rudolf Tannenberger, Anton Lissner, Erich Rammler, Sigrid Leischner, Richard Birthler und Günter Herbst</i> Variation der Aschezusammensetzung der Braunkohlenflöze des Tagebaues Böhlen und Aussagekraft der Analysen im Hinblick auf das Ascheverhalten bei der Druckvergasung</p> | 83 | X |
| <p><i>Erich Rammler, Anton Lissner, Reinhardt Schmidt und Richard Birthler</i> Ursachen von Ascheverfestigungen in Druckvergasern und ihre Bekämpfung im Betrieb</p> | 105 | X |

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Ascheprobleme bei der Vergasung unter besonderer Berücksichtigung der Druckvergasung

Von *Erich Rammler* und *Anton Lissner*, Freiberg,
Reinhardt Schmidt und *Richard Birthler*, Böhlen

Mit dem Verhalten und der Wandlung der Mineralstoffe bei der Verfeuerung der Kohle, der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Ansinterungen an Heizflächen sowie der Verkettung der Ursachen bei ihrer Bildung beschäftigt sich ein fast täglich anwachsendes Schrifttum. In der Tat ist nach *Rosin* [1] die Entwicklung der Kohlenstaubfeuerung ein dauernder Kampf um die Herrschaft über die Kohleasche gewesen.

Auffällig sticht dagegen der verhältnismäßig geringe Bestand von Arbeiten über das Verhalten der Mineralbestandteile der Kohle bei der Vergasung ab. Wenn man Überlegungen über die Gründe dieser Diskrepanz anstellt, stößt man zunächst darauf, daß die Vergasungstechnik neben der stark aufstrebenden Feuerungstechnik lange Zeit ein verhältnismäßig bescheidenes Dasein führte. Als mit der Entwicklung der Kohlenstaubfeuerung und der dadurch hervorgerufenen Leistungssteigerung der Rostfeuerungen das „Ascheproblem in der Feuerung“ — das ist der Titel eines von *Rosin* [2] im Jahre 1930 gehaltenen Vortrages — sich abzuzeichnen begann, war die Vergasungstechnik im wesentlichen noch auf die Schwachgaserzeugung in Fest- und Drehrostgeneratoren beschränkt, und der Winkler-Generator hatte erst seine erste Phase hinter sich. Die spezifische Schachtbelastung der Schwachgasgeneratoren war traditionsgemäß ausgesprochen niedrig. Nachdem man in der Frühzeit der Entwicklung bei der Vergasung mit trockener oder nahezu trockener Luft Schwierigkeiten durch ungewollte Verflüssigung der Mineralbestandteile bekommen hatte, fand man im Zusatz von Wasserdampf zur Vergasungsluft bald ein Mittel, das nicht nur den Heizwert des Gases und den Vergasungswirkungsgrad erhöhte, sondern auch die Vergasungstemperatur senkte und es damit ermöglichte, die Neigung der Vergasungsrückstände zur Verschlackung zu bändigen. Es gelang damit, auch für Vergasungsstoffe mit ungünstigem Ascheschmelzverhalten die Verschlackung der Vergasungsrückstände in solchen Grenzen zu halten, daß mit Hilfe einer tragbaren Stocharbeit und mit Hilfe brechend wirkender Rostkonstruktionen bei den niedrigen spezifischen Schachtbelastungen ein störungsfreier Vergasungsbetrieb erzielt wurde. Als man in dem Bestreben, die Stocharbeit bei Aschen mit niedrigem Schmelzpunkt noch einzuschränken, den Dampfzusatz zur Ver-

gasungsluft weiter steigerte, stieß man allerdings im Falle von Braunkohlenaschen auf eine neue Erscheinung, nämlich auf die „Zementation“, d. h. die Bildung von den Generatorquerschnitt überdeckenden verfestigten Aschepfropfen, die den Gas-erzeugerbetrieb zum Erliegen brachten. Sie waren bedingt durch die hydraulischen Eigenschaften der viel CaO neben Al_2O_3 und SiO_2 führenden Braunkohlenaschen. Durch zweckmäßige Wahl des Dampfzusatzes lernte man aber zwischen Verschlackung und Zementation sicher durchzusteuern. In kritischen Fällen half auch ein kleiner Zusatz von Steinkohle zu den Braunkohlenbriketts.

Mit Beginn der 30er Jahre setzte die Entwicklung der Großgaserzeugungsanlagen in der chemischen Großindustrie und in der Kohleveredlung ein. Der Winkler-Generator hatte, wie erwähnt, bereits den Vorreiter gebildet, aber auch sein großzügiger Einsatz fiel erst in die 40er Jahre. Neuartige Ascheprobleme traten damit im Vergasungsbereich auf. Obwohl vom Winkler-Generator nur ein bescheidener Teil der Asche des Schwelkokes nach unten ausgetragen wird, erwies es sich doch als notwendig, bei der Steuerung des Generators (Sauerstoff-Dampf-Verhältnis) auf das Verhalten dieser Asche Rücksicht zu nehmen. Ansinterungen traten gelegentlich in den Kuppeln und Gasaustrittsrohren der Winkler-Generatoren auf. Das für die Verhütung von örtlichen Übertemperaturen günstige Wirbelschichtprinzip des Winkler-Generators und die Lage der Reaktionstemperatur überhaupt (900 bis 1000 °C) ließen aber die Verschlackungsfrage beim Winkler-Generator nicht zu einem so ernsten Problem werden wie bei der Verfeuerung des aschereichen Schwelkoksstaubes in Kohlenstaub-Kesseln. Das eigentliche Ascheproblem des Winkler-Generators bestand und besteht zum Teil auch heute noch in der starken Flugkoks- und Flugasche-Bildung, in den dadurch bedingten Erosionen an den Heizflächen der Abhitzeessel, in den beträchtlichen C-Verlusten und in der Kalziumkarbonatbildung aus dem CaO der Flugasche und dem beträchtlichen CO_2 -Gehalt des Gases in der Gasreinigungsanlage.

Als man für das Synthesewerk Schwarzheide Wassergas-Großgaserzeuger mit Spülgasen als Wärmeträger entwickelte, hoffte man, daß man das Verschlackungsproblem durch den aus anderen Motiven gewählten Restkoksabzug, d. h. durch bewußt unvollständige Vergasung, zugleich lösen oder besser umgehen könne. Man fußte dabei auf dem alten von *Rosin* zitirten Erfahrungssatz der Hüttenleute, daß Koksüberschuß ein Gegenmittel gegen Verschlackung sei. Trotzdem zeigte sich für die Wassergasherstellung aus Niederlausitzer Briketts mit verhältnismäßig leicht schmelzbarer Asche, daß die zulässige Wälzgaseintrittstemperatur niedriger lag, als man erwartet hatte.

Traten gleichwohl infolge der Anwendung des Prinzips des Restkoksabzuges ernsthafte Schwierigkeiten durch Asche weder bei dem Koppers-Wälzgasverfahren noch bei dem nur beschränkte Zeit in Betrieb gewesenem Bubiag-Didier-Verfahren auf, so war dies stärker der Fall bei dem mit Staubvergasung arbeitenden Wälzgasverfahren von *Schmalfeldt*. Ein im Synthesewerk Schwarzheide aufgestellter Versuchsgenerator versagte bei der Vergasung von Braunkohlenstaub aus Niederlausitzer Kohle wegen totaler Verschlackung. Bei der in Lützkendorf erstellten Betriebsanlage, die mit Sauerstoffzusatz arbeitete, mußte man trotz der unvoll-

ständigen Vergasung das Ascheschmelzverhalten der Kohleasche recht wohl beobachten, obwohl die Geiseltal-Kohle bei der Verfeuerung auf Rosten sich als harmlos erwiesen hat im Einklang mit ihrer Bunte-Baum-Ascheschmelzkurve.

Dies ist ein Beleg dafür, daß man Erfahrungen über das Ascheschmelzverhalten in Rostfeuerungen nicht ohne weiteres auf Vergasungsanlagen mit ihrer ganz anderen Atmosphäre übertragen kann. In der Tat erklärt sich aus der Blickrichtung der wissenschaftlichen Beschäftigung mit den Ascheproblemen der Feuerungstechnik, daß die heute vorhandenen Methoden zur Ermittlung des Aschegehaltes, der Aschezusammensetzung und des Ascheschmelzverhaltens letzten Endes bislang nur auf die Verfeuerung der Kohle ausgerichtet sind.

Mindestens dem Außenstehenden mochte es bis vor kurzem scheinen, als ob bei der Druckgaserzeugung, deren Anfänge ebenfalls in die 30er Jahre zurückreichen, Aschenprobleme nicht bestünden, vielmehr mittels Variation des Dampf-Sauerstoff-Verhältnisses die Asche leicht beherrscht werden könne. In den Veröffentlichungen über die Druckvergasung las man immer nur, daß die Druckvergasung ein gegen hohe Aschegehalte unempfindliches Verfahren sei, und die Liste der Kohlenanalysen der heute in Betrieb befindlichen Druckgaserzeugungsanlagen belegt die Richtigkeit dieser Behauptung [3].

Trotzdem wurde uns in den letzten Jahren vor Augen geführt, daß auch die Druckvergasung ihre Ascheprobleme hat. Im Druckgaswerk Böhlen kam es in den letzten Januartagen des Jahres 1962 zu einem starken Einbruch in der Gaslieferung um 30 bis 50% der Normalleistung, bedingt durch Bildung von Ascheverfestigungen in den Gaserzeugern oberhalb des Rostes, so daß der Ascheaustrag leer lief oder, soweit die Ansätze in Klumpen auseinanderbrachen, der Antrieb der Ascheräumeinrichtung überlastet wurde. Diese Erscheinungen traten bei allen in Betrieb befindlichen Generatoren auf, mit Ausnahme des Generators 4, der nicht mit Briketts, sondern mit Brikettabrieb bei entsprechend herabgesetzter Belastung betrieben wurde. Am stärksten wirkten sich diese Ascheschwierigkeiten bei den Hochleistungsgeneratoren 6 bis 9 aus. Im Gefolge dieser Erscheinungen stieg die Kopftemperatur (Gasaustrittstemperatur), und es fiel die Gasleistung um so mehr, je größer die Differenz zwischen der eingefahrenen und der ausgefahrenen Asche wurde, da die Vergasungszone immer mehr nach oben gedrängt wurde. Obwohl man das Dampf-Sauerstoff-Verhältnis, das ursprünglich 8:1 betrug, allmählich bis auf 9,7:1 erhöhte, also die Temperaturen im Gaserzeuger senkte, konnte der Betrieb der Generatoren damit nicht normalisiert werden. Vielmehr mußten schließlich die Generatoren 6, 7 und 9 stillgesetzt und ausgeräumt werden.

Kennzeichnend war, daß die Ascheverfestigungen keine makroskopisch auffindbaren Merkmale eines Schmelzverbandes erkennen ließen. Die Brocken dieser Verfestigungen erwiesen sich als spezifisch leicht, als porös und verhältnismäßig wenig fest, sie waren von hellgrauer bis schwärzlicher Farbe. Ihr Habitus war von denen eigentlicher, dichter, schwerer, eisenreicher Schmelzschlacken, zu deren Bildung schon im Jahre 1961 Oberflözkohle mit örtlich hohem Eisengehalt Anlaß gegeben hatte, durchaus verschieden. Bei solchen schweren Schmelzschlacken bringt die Erhöhung des Verhältnisses Dampf : Sauerstoff Erfolg. Bei den leichten, porösen

Ascheverfestigungen kann diese Maßnahme offensichtlich keine entscheidende Abhilfe bringen.

Man hatte einige Zeit vor dem Leistungseinbruch die Brikettfabrik, die die Vergasungsbriketts erzeugt, von einem Gemisch aus Hauptflöz- und Oberflözkohle im Verhältnis von etwa 50 : 50 auf ausschließliche Verarbeitung von Hauptflözkohle umgestellt, weil die Hauptflözkohle eine größere Gasausbeute als die Oberflözkohle liefert, in der Hoffnung, somit für den Winterbetrieb die Gaswerksleistung hoch halten zu können. Es lag nahe, den Leistungseinbruch allein auf diesen Kohlewechsel zurückzuführen. Jedoch war auch bei Einsatz von ausschließlich aus Hauptflözkohle hergestellten Briketts die Gaserzeugung längere Zeit normal gewesen. Wäre die Entstehung der Ascheverfestigungen auf den Übergang zur ausschließlichen Verarbeitung von Hauptflözkohlen zurückzuführen, so konnte es nur ein Teil der Strosse des Hauptflözes sein, dessen Kohle solche Erscheinungen hervorrief. Der Bagger hatte in der Zeit des stärksten Auftretens der Ascheverfestigungen im Bereich 300 bis 600 m der Strossenlänge gestanden. Man stellte nach dem Leistungseinbruch die Bekohlung der die Vergasungsbriketts liefernden Brikettfabrik wieder auf das ursprüngliche Gemisch von Ober- und Hauptflözkohle um. Wenn, von einigen kleinen Ausfällen abgesehen, die Gaswerksleistung in der Folgezeit frei von Einbrüchen durch Ascheverfestigungen blieb, so war damit noch nicht geklärt, inwieweit hieran die Änderung der Kohlebeschaffenheit und sonstige Maßnahmen, insbesondere schärfere Betriebsüberwachung, beteiligt waren.

Da die Ascheverfestigungen von besonderem Typ waren, die Ursachen und der Ansatzort ihrer Bildung völlig unklar waren, andererseits der durch sie bedingte Leistungseinbruch eines Gaswerks, das eine wesentliche Stütze der Gaserzeugung der DDR ist, gerade während des Winters für die Deckung des ohnehin schwer zu befriedigenden Gasbedarfs sehr schmerzlich war, so berief der Volkswirtschaftsrat eine sozialistische Arbeitsgemeinschaft zur Klärung dieser Fragen auf breiter Basis. Sie nahm eine Arbeitsgruppe, die ihre Tätigkeit sogleich nach dem Leistungseinbruch begonnen hatte, in sich auf.

Die Kernfragen, die sich der sozialistischen Arbeitsgemeinschaft stellten, waren folgende:

1. Sind die Ascheverfestigungen durch Zementation infolge der hydraulischen Eigenschaften der Asche, durch Verkitten von feinen Teilchen mittels eines Bindemittels bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen oder durch Versintern bei erhöhten Temperaturen entstanden?
2. Welche besonderen Eigenschaften im Mineralbestand der Kohle und welche Einflüsse der Betriebsweise der Generatoren müssen vorliegen, um solche Ascheverfestigungen zu erzeugen?
3. Gibt es Betriebslagen oder eine Koppelung von Fehlern in der Fahrweise der Generatoren, die die Entstehung der Ascheverfestigung besonders begünstigen oder überhaupt hervorrufen?

Es war klar, daß man auf dem neuen Gebiet der Ascheschwierigkeiten in Druckvergasern Einblicke nur erringen würde, wenn man von verschiedenen Seiten an

den Problemkomplex herangehen würde. Die sozialistische Arbeitsgemeinschaft nahm daher in ihren Arbeitsplan folgende Punkte auf:

- a) Chemische Analyse der beim Ausräumen der ausgefallenen Generatoren gewonnenen Brocken der Ascheverfestigungen.
- b) Mineralogisch-röntgenologische Untersuchungen dieser Brocken (Phasenanalyse).
- c) Schichtweises Ausräumen eines der ausgefallenen Hochleistungsgeneratoren, um Ort, Umfang, Morphologie und Chemismus der Ansatzbildung zu studieren.
- d) Untersuchung der Variation der Aschezusammensetzung und des Ascheschmelzverhaltens längs der Strosse des Hauptflözes an Hand von in gleichmäßigen Abständen entnommenen Schlitzproben. Schlitzproben sind oft für die Klärung von Fragen der Variation der Brikettierbarkeit, des Verkokungsverhaltens, der Schwelwürdigkeit untersucht worden, selten für die Beurteilung des Ascheverhaltens in Feuerungen, noch seltener für die Beurteilung des Ascheverhaltens bei der Vergasung.
- e) Untersuchung der hierbei gewonnenen Aschen auf ihr Sinterverhalten und ihre Sinterfestigkeit nach der Methode von *Barnhart*.
- f) Vergasungsversuche im Versuchsdruckgaserzeuger in Hirschfelde, einerseits mit Briketts, die aus der Periode des Auftretens der Ascheverfestigungen noch vorhanden waren, andererseits mit Briketts, die in der Versuchsbrikettfabrik Bitterfeld aus Kohle des verdächtigen Strossenteiles von 300 bis 600 m hergestellt worden waren.
- g) Untersuchung möglicher Einflüsse der Betriebsführung im Gaswerk auf das Entstehen von Ascheverfestigungen.

In das Versuchsprogramm paßte auch eine Versuchsreihe mit durch radioaktive Isotopen markierten Briketts, die über die Wanderungsgeschwindigkeit der Briketts im Generator und damit über den Vergasungsverlauf Aufschluß gaben.

Aus dem gewonnenen Überblick über den Stand der Erkenntnis werden sich Anregungen für eine weitere Etappe des Eindringens in die Ascheprobleme der Druckvergasung ergeben.

Denn — dies sei vorweggenommen — es ist noch nicht gelungen, die Problematik der Bildung von Ascheverfestigungen im Druckgaserzeuger allseitig befriedigend zu klären. Schon bei den ersten chemischen Untersuchungen wurde klar, daß die chemischen Methoden zur Feststellung des Aschegehaltes, der Aschezusammensetzung und des Ascheschmelzverhaltens, die auf die Verbrennung bzw. Verfeuerung abgestellt sind, gänzlich unadäquat für die Bedingungen der Druckvergasung sind. Gemäß den Bedingungen der aufsteigenden Vergasung folgen im Druckvergaser Trocken-, Schwel-, Hochtemperaturentgasungs-, Reduktions- und Oxydationszone aufeinander. Schwelung und Hochtemperaturentgasung sowie die Reduktionsprozesse gehen in einer Atmosphäre von Spülgasen vor sich, die keinen freien Sauerstoff enthält und in der Kohlendioxid und Wasserdampf mit einem

hohen absoluten Partialdruck vertreten sind, bedingt durch ihren hohen Volumenanteil am Gas einerseits und durch den hohen Gesamtdruck des Systems von über 20 at andererseits. Der Schwefel der Kohle — ein wichtiger Partner bei den Wandlungsreaktionen der Mineralbestandteile — wird in den genannten Zonen des Druckgaserzeugers zum Teil als Schwefelwasserstoff und organisch gebundener Schwefel (in COS, CS₂, Merkaptanen usw.) abgespalten. In die Oxydationszone treten ein verhältnismäßig schwefelarmer Koksrest über sowie anorganische Bestandteile, die ihr Gepräge durch Reduktionsvorgänge erfahren haben. Erst in der Oxydationszone herrschen oxydierende Bedingungen, aber auch hier ist die Atmosphäre anders als bei der normalen Verbrennung, insofern, als die Atmosphäre aus O₂, H₂O und CO₂ mit hohem Partialdruck von H₂O und CO₂ besteht und nicht aus O₂, N₂, CO₂ und H₂O mit dem überwiegenden Partialdruck von N₂ und dem dagegen geringen Partialdruck von H₂O und selbst CO₂. Die Komponenten CO₂ und H₂O sind in der Oxydationszone des Druckgaserzeugers für Vorgänge im anorganischen Bereich zweifellos von besonderer Bedeutung.

Demgegenüber wird bei der Veraschung der Kohle im Laboratorium der als Asche bezeichnete Glührückstand unter oxydierenden Bedingungen erhalten. Die anorganischen Spaltstücke der Humate, wie CaCO₃ und CaO, können sich mit SO₂, das aus organischem und pyritischem Schwefel entsteht, zu Sulfaten verbinden. Die so hergestellte Asche — von vornherein ganz anders zusammengesetzt, als sie im Druckvergaser auftritt — wird nun im Bunte-Baum-Apparat oder im Leitz-Erhitzungsmikroskop unter wiederum ganz anderen Bedingungen als im Druckgaserzeuger hinsichtlich der Zusammensetzung der Atmosphäre und des Partialdruckes der reaktionswirksamen Gase der Untersuchung auf das Schmelzverhalten unterworfen. Es leuchtet ein, daß das Ergebnis nicht nur nicht auf die praktischen Bedingungen des Betriebes übertragbar sein wird, sondern unter Umständen zu falschen Schlußfolgerungen führen kann.

Die Fragen der Untersuchungsmethodik sind um so wichtiger, als das, was wir „Asche“ nennen, bei unseren Braunkohlen — in ungleich größerem Ausmaß als bei der Steinkohle — erst ein Produkt der Umwandlung von Mineralbestandteilen und von metallorganischen Verbindungen ist, — eine Umwandlung, die sich während der Verfeuerung oder Vergasung vollzieht. Was schließlich als Rückstand verbleibt, hängt von den Wandlungsbedingungen ab: Atmosphäre, Zeit, Korngröße, Temperaturverlauf, aerodynamische Bedingungen — alles Faktoren, die bei Verfeuerung und Vergasung verschieden sind und sich auch im Verlaufe des Vorganges unterschiedlich ändern. Eine besondere Eigentümlichkeit unserer Braunkohlen ist, daß der hervorstechendste anorganische Bestandteil, nämlich der Kalk, — von kleinen als Karbonat oder Silikat gebundenen Anteilen abgesehen — in der Hauptsache als Humat gebunden ist. *Lissner* [4] führt mit Recht aus, daß diese metallorganischen Verbindungen eigentlich der organischen Substanz der Braunkohle zuzurechnen seien. Erste Bemühungen, die Untersuchungsmethodik den Bedingungen der Vergasungstechnik anzupassen, gehen auf *Jäppelt* [5] zurück, der die Veraschung der Kohle in Wasserdampf-atmosphäre vornahm. Dies ist aber nur als ein erster Anfang zu werten, da die Einflüsse des Kohlendioxides und anderer Gasbestandteile, wie

H₂, da ferner der Einfluß des Druckes nicht berücksichtigt sind und da schließlich nicht nur die Aschegehaltsbestimmung, sondern auch die Methodik der Ascheanalyse und der Aufnahme des Ascheschmelzverhaltens den Bedingungen der Druckvergasung angepaßt werden muß.

Da wir zur Zeit noch auf die sozusagen „klassische Methodik“ der Untersuchung angewiesen waren, war von vornherein klar, daß wir dessen stets eingedenk sein und wohl berücksichtigen mußten, daß beobachtete Unterschiede zwischen der Zusammensetzung der Asche des Vergasungsstoffes und der Zusammensetzung der Verfestigungen zum Teil nicht auf die Vorgänge im Generator zurückzuführen waren, sondern durch die Art der Herstellung der Asche des Ausgangsstoffes im Laboratorium mitbedingt sein konnten.

Tabelle 1. Analysen von Briketts und von Ascheverfestigungen

| Bezeichnung in Masse-% | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|------|------|------|------|---------------------|
| SiO ₂ | 24,4 | 9,4 | 7,6 | 7,5 | 6,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 11,6 | 16,0 | 11,6 | 9,7 | 11,9 |
| Al ₂ O ₃ | 11,9 | 10,4 | 14,3 | 13,6 | 8,8 |
| CaO | 23,5 | 42,8 | 45,6 | 49,0 | 49,4 |
| SO ₃ | 27,0 | 2,1 | 2,4 | 1,3 | 0,7 |
| MgO | 1,6 | 5,5 | 5,4 | 6,7 | 3,1 |
| CO ₂ | — | 13,8 | 14,0 | 10,1 | } nicht bestimmt |
| Na ₂ O | — | — | — | 0,13 | |
| K ₂ O | — | — | — | 0,08 | |

Analyse 1: Brikettasche vom 29./30. 1. 1962,

Analyse 2: Generatorasche Gen. 3 vom 25. 1. 1962,

Analyse 3: Generatorasche Gen. 5 vom 25. 1. 1962,

Analyse 4: verfestigte Generatorasche vom 29./30. 1. 1962,

Analyse 5: verfestigte Generatorasche Gen. 9, untersucht in Leuna.

In Tabelle 1 sind die Ascheanalyse der Briketts und die Analysen von aus dem Generator ausgetragenen Brocken von Ascheverfestigungen einander gegenübergestellt. Es geht daraus klar eine starke Anreicherung an CaO und eine Abnahme an SiO₂, schließlich auch eine Konzentration von MgO in den Verfestigungen hervor. Die Umrechnung zeigt allerdings, daß diese Anreicherung nur zum geringen Teile echt ist, in der Hauptsache aber formaler Natur ist. Hingegen kann man daraus, daß der Glührückstand der Briketts 27% SO₃ aufweist, die Verfestigungen aber nur 0,7 bis 2,4% SO₃ enthalten, nicht schließen, daß im Gaserzeuger SO₃ abgespalten wurde. Die Kalziumsulfatbildung, die sich in der Endphase der Veraschung im Laboratorium durch Umsetzung der Spaltstücke CaO und CaCO₃ der Humate mit SO₂ und O₂ und — nach den Untersuchungen von *Jakisch* [6] — auch durch Oxydation von primär gebildetem CaS zu CaSO₄ vollzieht, ist in der vollkommen reduzierenden Atmosphäre der Entgasungs- und Reduktionszone nicht möglich.

Bei den hohen Partialdrücken von CO_2 , H_2O und H_2 im Gas und der Anwesenheit von H_2S dürfte sich ein Gleichgewicht von CaO , CaCO_3 und CaS einstellen, wobei sich nur geringe Mengen von CaS bis zur Oxydationszone noch halten können, die dann zu CaSO_4 oxydiert werden. In der Tat enthalten die Verfestigungen 10 bis 14 % CO_2 , während im Glührückstand der Briketts kein CO_2 nachweisbar war. Die Tatsache dieser Anwesenheit von CO_2 in den Verfestigungen ließ die Vermutung entstehen, daß diese Komponente vielleicht durch Karbonatbildung am Entstehen der Verfestigungen beteiligt sei und regte zu mineralogischen und röntgenologischen Untersuchungen an.

Die Anreicherung von CaO und MgO , die Verarmung an SiO_2 in den Verfestigungen lenkte die Aufmerksamkeit auf die Beteiligung von Korngrößen- und Strömungseinflüssen an den Ansinterungen. Aus Kalzium- und Magnesiumhumaten abgespaltenes CaO und MgO bzw. CaCO_3 und MgCO_3 wird in äußerst feiner Verteilung und in sehr geringen Korngrößen anfallen. Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß es bei ungleichmäßiger Verteilung der Vergasungsmittel, also Bildung von Strähnen stärkerer Strömung, örtlich zusammengeweht wird, während größere Quarzkörner dem Strömungsdruck nicht folgen. Je nach der Temperaturlage könnten solche Anwehungen dann durch Sintern oder durch Verkitten mit irgend einem Bindemittel verfestigt werden. Die Möglichkeit, daß Sintervorgänge an der Verfestigung der Vergasungsrückstände beteiligt sein könnten, bewog uns, den Sintertest von *Barnhart* [7] zur Beurteilung des physikalischen Verhaltens der Aschen aus den verschiedenen Strossenteilen des Böhlener Hauptflözes mit heranzuziehen.

Erklärte sich aber vielleicht die Bildung der Ascheverfestigungen nicht einfach durch den gleichen Vorgang, wie er bei der Schwachgaserzeugung aus Braunkohlenbriketts bekannt ist, nämlich aus der Zementation feucht gewordener Braunkohlenasche? Die Aschenschleusen werden mit Dampf bespannt, könnte es nicht zur Kondensation von Dampf gekommen sein? Es ist verständlich, daß man dieser Frage vordringlich Aufmerksamkeit widmete. Die hydraulischen Eigenschaften von Braunkohlenaschen sind seit langem bekannt. *Ottemann* [8, 9] hat über die hydraulische Erhärtung von Braunkohlenaschen im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit in der Baustoffindustrie ausgedehnte Untersuchungen angestellt. Das Institut für Zement, Dessau, wurde zur Beratung herangezogen. Seine Abteilung für Chemie und Mineralogie kam in dem von Dr. *Bergt* und Dipl.-Ing. *Greulich* erstatteten Bericht zu der Schlußfolgerung, daß hydraulische Erhärtung nicht in Betracht kommen könne, da kein Hydratwasser in den Verfestigungen nachzuweisen war und das durch Mahlung auf Zementfeinheit erhaltene Pulver nicht hydraulisch erhärtete. Das Institut für Zement stellte gleichzeitig erstmalig die Verkittungstheorie auf, wonach eine Karbonisation von CaO mit CO_2 zu CaCO_3 — entsprechend der bekannten Erhärtung von Kalkmörtel an der Luft — zur Verkittung führe, wobei allerdings für die Existenz der Zwischenstufe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Kalkhydrat) keine Anzeichen gefunden wurden. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zur theoretischen Klärung der Vorgänge mußte nun der Frage nach Versinterung oder Verkittung Aufmerksamkeit geschenkt werden. Wenn die hydraulische Erhärtung als Ursache der Verfestigungen ausgeschlossen wurde, so ist damit nicht gesagt, daß in manchen

Fällen Zementationserscheinungen, etwa beim Anfahren eines Generators aus dem kalten Zustand, nicht doch den Ansatzpunkt für den Aufbau solcher Verfestigungen abgeben könnten.

Im Laufe unserer Arbeiten wurden wir von Dipl.-Ing. *Reinhardt*, Inst. f. Energetik, darauf aufmerksam gemacht, daß auf der internationalen Gaskonferenz in Stockholm *Benett* [10] in einem Vortrage über die Druckvergasungsanlage für Braunkohlenbriketts in *Morwell* (Australien) ähnliche Verfestigungserscheinungen, wie sie in Böhlen beobachtet worden waren, erwähnt habe. Die Duplizität der Ereignisse spielte wieder einmal eine Rolle. Schließlich stießen wir auf eine im August 1962 veröffentlichte Arbeit von *Grant* und *Weymouth* [11] über die in *Morwell* beobachteten Erscheinungen. Sie bestätigte weitgehend die Ansichten, die unsere sozialistische Arbeitsgemeinschaft sich gebildet hatte.

Literatur

- [1] *Rosin, P. O.*: Geschichte der Kohlenstaubfeuerung im Spiegel ihrer wirtschaftlichen und technischen Probleme. Brennstoff-Wärme-Kraft 2 (1950), S. 33, 68, 104, 128.
- [2] *Rosin, P. O.*: Das Ascheproblem in der Feuerung. Braunkohle 30 (1931), S. 628—645.
- [3] *Rammler, E.*, und *Peetz, G.*: Stand und Entwicklung der Druckvergasung fester Brennstoffe in Festbettgeneratoren. Freib. Forsch.-H. A 169 (Juli 1960) S. 9—37.
- [4] *Lissner, A.*: Die Elementarzusammensetzung der reinen Kohlensubstanz. Forschungen und Fortschritte 38 (1964) S. 225—229.
- [5] *Jäppelt, A.*: Zur Frage der Aschenbestimmung von Vergasungsrohstoffen. Braunkohle 35 (1936), S. 783—786.
- [6] *Jakisch, H.*: Verschlackung der Feuerräume unterhalb des Erweichungspunktes der Asche. Archiv für Wärmewirtschaft 23 (1942), S. 211—214.
- [7] *Barnhart, D. H.*, und *Williams, P. C.*: The Sintering Test, an Index to Ash Fouling Tendency. Transactions of the ASME (August 1956) p. 1229—1236 bzw. Am. Soc. Mech. Engrs. Reprint 1955 (Nr. 55-A 193), The Sintering Test.
- [8] *Ottmann, J.*: Über die Mineralbestandteile von Braunkohlenaschen und ihre Bedeutung für die Beurteilung von Aschebindern. Mitteilungen aus dem Laboratorium des Geologischen Dienstes Berlin, Neue Folge, Heft 1, S. 5—18.
- [9] *Ottmann, J.*: Untersuchungen zur Kenntnis der hydraulischen Erörterung von Braunkohlenaschen. Neue Folge, Heft 3, S. 7—17.
- [10] *Bennett, R. B.*: Aspects of the operation and development of the Lurgi high pressure gasification plant at Morwell, Australia, Sonderdruck 8th International Gas Conference, Stockholm 1961.
- [11] *Grant, K.*, und *Weymouth, J. E.*: The Nature of Inorganic Residues formed by Victorian Brown coal in Lurgi-Gas-Generators at Morwell. Journal of the Institute of Fuel 35 (1962), S. 356—360.

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Röntgenographische und mikroskopische Befunde an Aschen und Ascheverfestigungen von Druckgasgeneratoren

Von *Oskar Oelsner* † und *Rainer Starke*, Freiberg

Mitteilung Nr. 144 aus dem Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg/Sa.

1. Aufgabenstellung

Zur Klärung der Bildungsursachen der Ascheverfestigungen in den Druckgasgeneratoren des Gaswerkes des VEB Kombinat „Otto Grotewohl“, Böhlen, wurden im Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg röntgenographische und mikroskopische Untersuchungen an Ascheverfestigungen sowie an verfestigungsfreien Aschen durchgeführt. Dabei sollte vor allem geprüft werden, ob in den Verfestigungen gegenüber dem normalen Ascheaustrag der Druckgasgeneratoren neue Verbindungen auftreten und durch welche Bindungstexturen die Ascheverfestigungen charakterisiert sind.

2. Die anorganischen Bestandteile der Braunkohle

Die mineralogische Zusammensetzung der im Gaswerk Böhlen zur Gasherstellung verwendeten Braunkohlen ist im einzelnen noch nicht bekannt.

Die Minerale in der Kohle können bestimmt werden, wenn die von der Kohle mit Schwerelösungen abgetrennten mineralreichen Fraktionen röntgenographisch untersucht werden. Durch Röntgenanalysen wurden zum Beispiel in verschiedenen Braunkohlen des mitteldeutschen Reviers und der Lausitz Quarz (SiO_2), Kaolinit ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$), Hydromuskovit, Serizit ($\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$), Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$) und Pyrit (FeS_2) nachgewiesen [1]. Neben diesen Mineralen enthalten die Braunkohlen vereinzelt auch Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Karbonate sowie andere Tonminerale. Kalzium, Magnesium und Eisen liegen in der Braunkohle vor allem als Humate vor. Neben dem Sulfidschwefel tritt in erster Linie organisch gebundener Schwefel auf.

Die Verbindungen in den Aschen, den Verbrennungsrückständen der Braunkohle, unterscheiden sich wesentlich von den Braunkohlenmineralen. Ein Teil des Schwefels

bildet bei der Veraschung in oxydierender Atmosphäre bei einer Temperatur von 775°C mit dem Kalzium des Kalziumhumates Kalziumsulfat (CaSO_4). In Röntgenaufnahmen dieser Glührückstände einzelner Braunkohlenproben aus dem Tagebau Böhlen wurden Quarz (SiO_2), Eisen(III)oxid ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Dikalziumsilikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), Magnesiumoxid (MgO) und Kalziumoxid (CaO) neben dem Hauptbestandteil Kalziumsulfat nachgewiesen. Aus den Umrechnungen von zwei Ascheanalysen auf die röntgenographisch bestimmten Verbindungen ergeben sich die Zusammensetzungen der Glührückstände nach Tabelle 1.

Tabelle 1. Bestandteile der Glührückstände von zwei Braunkohlenschlitzproben aus dem Unterflöz des Tagebaues Böhlen

| | Probe 8 | Probe 17 | |
|--|---------|------------------|--|
| CaSO_4 | 63% | 71% ¹ | |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 3% | 13% | |
| Quarz | 2% | 2% | |
| MgO | 4% | 3% | |
| $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ | 3% | 2% | |
| CaO | 2% | — | |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ² | 6% | 2% | } röntgeno- graphisch nicht nach- weisbar |
| „ Al_2O_3 “ | 7% | 5% | |
| „ CaO “ | 9% | — | |

¹ Neben dem CaSO_4 treten etwa 1% Bariumsulfat (BaSO_4) auf.

² Glührückstand des Kaolinitis.

3. Qualitative und quantitative Zusammensetzung der Druckgasgeneratoraschen

Bei der Vergasung der Braunkohle in den Druckgasgeneratoren bilden sich aus den meisten anorganischen Bestandteilen des Brennstoffes entsprechend den vorliegenden physikalischen und chemischen Bedingungen neue Verbindungen. Die Endprodukte der in dem Generator verlaufenden Reaktionen liegen in den Druckgasgeneratoraschen vor.

Zur Bestimmung der Verbindungen in diesen Aschen wurden von dem verfestigungsfreien Austrag der Druckgasgeneratoren einzelne Proben vom Generator 8 des Gaswerkes Böhlen (Probenahme am 27. 4. 1962) sowie vom Grusgenerator 5 (Probenahme am 22. 2. 1962 und am 1. 3. 1962) röntgenographisch mit dem Bertold-Diffraktometer untersucht.

Aus den Röntgendiagrammen ist zunächst das Vorliegen von Kalziumkarbonat (CaCO_3) und Quarz (SiO_2) eindeutig zu erkennen (Bild 1).

Die anderen Komponenten der Aschenproben sind durch Überlagerungen der Interferenzen verschiedener Verbindungen vor allem im Bereich von 19,5 und 28 °C nicht sofort zu identifizieren. Deshalb wurden unter dem Lupenmikroskop einzelne verschieden gefärbte Ascheteilchen ausgelesen und röntgenographisch untersucht. Mit 20%iger Monochloressigsäure konnte das Kalziumkarbonat aus den Aschenproben herausgelöst werden.

In grauschwarzen Körnchen wurden Tetrakalziumaluminatferrit ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), Dikalziumferrit ($2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) und Kalziumferrit ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) nachgewiesen. Die Röntgendaten dieser Verbindungen sind sehr ähnlich, außerdem sind die Angaben für die gleichen Verbindungen in der Literatur zum Teil recht unterschiedlich. Rot- bis rotbraune Teilchen werden von Eisen(III)oxid ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) gebildet. Kohlenstoffkörnchen enthalten meist Fe_3O_4 . Die Netzebenenabstände von braunen Ascheteilchen stimmen mit dem 12/7-Kalziumaluminat ($12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ bzw. $5 \text{ CaO} \cdot 3 \text{ Al}_2\text{O}_3$) überein. Auch Trikalziumaluminat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) tritt auf.

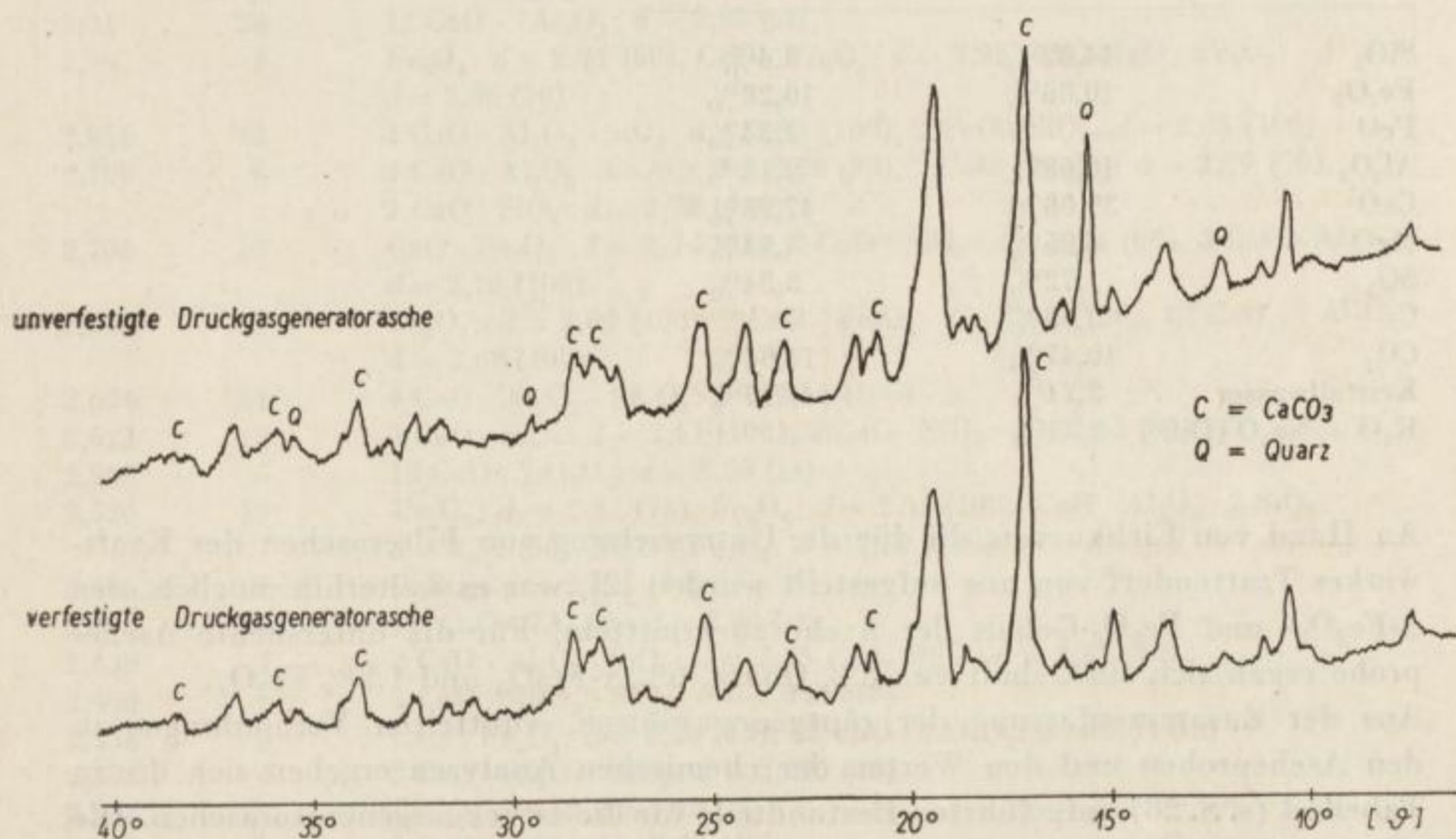


Bild 1. Röntgendiagramme von unverfestigter und verfestigter Druckgasgeneratorasche

Weiterhin konnten in den Präparaten der ausgelesenen Ascheteilchen Kalziumaluminiumsilikate ($2 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 = \text{Gehlenit}$ und $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 = \text{Anorthit}$), Kalziumsilikate ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{Trikalziumsilikat}$ und $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{Dikalziumsilikat}$) und Eisenmagnesiumsilikate ($2(\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, meist Fayalit) sowie Magnesiumferrit ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) und Magnesiumoxid (MgO) nachgewiesen werden. Bei einem Teil dieser Verbindungen handelt es sich um wesentliche Bestandteile der Zemente. Nach den chemischen Analysen können die Aschen auch geringe Mengen Kalziumsulfat (CaSO_4) enthalten (Tabelle 2).

In der Tabelle 3 sind die d -Werte einer untersuchten Generatorasche und die Hauptnetzebenenabstände der in den Ascheproben gefundenen Verbindungen zusammengestellt.

Im HCl-Löserückstand der Aschen sind neben Quarz nur α -Fe₂O₃ und Fe₃O₄ nachweisbar. Vereinzelt tritt Baryt (BaSO₄) auf. Der Quarzgehalt wurde röntgenographisch quantitativ — bezogen auf Anatas (TiO₂) als innerer Standard — bestimmt.

Tabelle 2. Aschenanalysen von Verfestigungen (Mittelwert von vier Proben, Probenahme am 26. 2. 1962) und einer verfestigungsfreien Asche (Generator 8, Probenahme am 27. 4. 1962) —

DBI, Abt. Therm. Braunkohlenveredlung

| | nicht verfestigte Asche | verfestigte Asche |
|--|----------------------------|----------------------|
| SiO ₂ | 14,82% | 8,4% |
| Fe ₂ O ₃ | 10,88% | 10,28% |
| FeO | — | 1,34% |
| Al ₂ O ₃ | 10,68% | 9,18% |
| CaO | 39,08% | 47,23% |
| MgO | 4,05% | 4,94% |
| SO ₃ | 1,72% | 3,34% |
| C | 3,68% | — |
| CO ₂ | 10,47% | 14,04% |
| Kristallwasser | 2,21% | 1,17% |
| K ₂ O + Na ₂ O (Diff.) | 2,41% | — |

An Hand von Eichkurven, die für die Untersuchung von Filteraschen des Kraftwerkes Trattendorf von uns aufgestellt wurden [2], war es weiterhin möglich, den α -Fe₂O₃- und Fe₃O₄-Gehalt der Asche zu ermitteln. Für die untersuchte Ascheprobe ergab sich ein Gehalt von 6% Quarz, 6% α -Fe₂O₃ und 1,5% Fe₃O₄.

Aus der Zusammenfassung der röntgenographisch ermittelten Verbindungen in den Ascheproben und den Werten der chemischen Analysen ergeben sich die in Tabelle 4 (s. S. 28) aufgeführten Bestandteile für die Druckgasgeneratoraschen. Die gleichen Verbindungen wurden in den nicht verfestigten Aschen des Grusgenerators 5 nachgewiesen.

4. Qualitative Zusammensetzung der Ascheverfestigungen der Druckgasgeneratoren

Von den zeitweilig angefallenen Ascheverfestigungen der Druckgasgeneratoren wurden vier Einzelproben (Probenahme am 26. 2. 1962), drei Proben aus dem Versuchsgenerator sowie verschiedene Proben des Generators 7 untersucht, der auf Grund der weitgehenden Verfestigung der Asche stillgelegt und ausgetragen worden war [5].

Tabelle 3. Netzebenenabstände der Komponenten der Druckgeneratorasche und d -Werte der entsprechenden Verbindungen

| d [Å] | I | nachgewiesene Verbindungen ¹ [3] |
|---------|-----|--|
| 4,94 | 29 | 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ bzw. 5 CaO · 3 Al ₂ O ₃ : $d = 4,95$ (67) |
| 4,26 | 11 | SiO ₂ : $d = 4,26$ (35) |
| 3,83 | 17 | CaCO ₃ : $d = 3,86$ (12), 2 CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 3,87$ (30), CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 3,92$ (37) |
| 3,78 | 7 | 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 3,77$ (m) [4] |
| 3,69 | 10 | Fe ₂ O ₃ : $d = 3,68$ (18), 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 3,71$ (60), 2 FeO · SiO ₂ : $d = 3,71$ (30) |
| 3,48 | 7 | CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 3,49$ (5) |
| 3,34 | 70 | SiO ₂ : $d = 3,34$ (100), CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 3,31$ (5) |
| 3,20 | 10 | 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 3,18$ (m), CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ : $d = 3,18$ (100) |
| 3,04 | 100 | CaCO ₃ : $d = 3,035$ (100), CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 3,05$ (15), 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 3,06$ (60), 2 FeO · SiO ₂ : $d = 3,07$ (30) |
| 3,01 | 28 | 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 2,98$ (st) |
| 2,967 | 9 | Fe ₃ O ₄ : $d = 2,97$ (60), CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,95$ (31), MgO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,96$ (50) |
| 2,856 | 12 | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 2,85$ (100), 2 FeO · SiO ₂ : $d = 2,85$ (100) |
| 2,790 | 6 | 4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,78$ (33), 2 CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,79$ (70), 2 CaO · SiO ₂ : $d = 2,78$ (100) |
| 2,706 | 52 | CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,74$ (17), 2 CaO · SiO ₂ : $d = 2,74$ (90), 3 CaO · Al ₂ O ₃ : $d = 2,70$ (100) |
| 2,687 | 52 | Fe ₂ O ₃ : $d = 2,69$ (100), 2 CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,67$ (100), 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 2,68$ (100) |
| 2,654 | 21 | 4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,66$ (100) |
| 2,624 | 13 | 3 CaO · SiO ₂ : $d = 2,61$ (100), 2 CaO · SiO ₂ : $d = 2,62$ (60) |
| 2,563 | 5 | 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 2,55$ (m) |
| 2,520 | 19 | Fe ₂ O ₃ : $d = 2,51$ (75), Fe ₃ O ₄ : $d = 2,53$ (100), CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ : $d = 2,51$ (50), MgO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,52$ (100) |
| 2,495 | 9 | CaCO ₃ : $d = 2,495$ (14) |
| 2,454 | 17 | 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 2,44$ (st) |
| 2,430 | 7 | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 2,43$ (70), MgO: $d = 2,43$ (10) |
| 2,408 | 6 | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 2,045$ (70) |
| 2,358 | 3 | CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,36$ (43), 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 2,34$ (m) |
| 2,304 | 4 | 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 2,295$ (70) |
| 2,284 | 19 | CaCO ₃ : $d = 2,285$ (18) |
| 2,262 | 5 | 2 CaO · SiO ₂ : $d = 2,27$ (40) |
| 2,208 | 8 | Fe ₂ O ₃ : $d = 2,20$ (18) |
| 2,193 | 20 | |
| 2,180 | 8 | 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 2,18$ (st), 3 CaO · SiO ₂ : $d = 2,18$ (80), 2 CaO · SiO ₂ : $d = 2,18$ (80) |
| 2,125 | 4 | CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,13$ (10) |
| 2,106 | 23 | MgO: $d = 2,106$ (100) |
| 2,093 | 16 | CaCO ₃ : $d = 2,095$ (18), MgO · Fe ₂ O ₃ (50) |
| 2,060 | 4 | 4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,05$ (27), CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 2,04$ (5), 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 2,04$ (60) |
| 1,946 | 13 | 2 CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,94$ (80), 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 1,943$ (st) |

¹ Zum Teil erst bei der Untersuchung einzelner ausgelesener Aschefraktionen nachweisbar.

Fortsetzung von Tabelle 3

| d [Å] | I | nachgewiesene Verbindungen ¹ [3] |
|---------|----|--|
| 1,926 | 4 | CaCO ₃ : $d = 1,927$ (5), 4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,93$ (47), 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 1,92$ (60) |
| 1,912 | 7 | CaCO ₃ : $d = 1,913$ (17), 3 CaO · Al ₂ O ₃ : $d = 1,91$ (36) |
| 1,876 | 12 | CaCO ₃ : $d = 1,875$ (17) |
| 1,841 | 7 | Fe ₂ O ₃ : $d = 1,84$ (63) |
| 1,823 | 5 | SiO ₂ : $d = 1,82$ (17), 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 1,81$ (60) |
| 1,749 | 3 | CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,78$ (5), 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 1,755$ (100), 3CaO · SiO ₂ : $d = 1,77$ (70), 2 FeO · SiO ₂ : $d = 1,76$ (40) |
| 1,707 | 4 | CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,71$ (17), 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 1,728$ (m), MgO · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,71$ (30) |
| 1,694 | 6 | Fe ₂ O ₃ : $d = 1,69$ (63) |
| 1,667 | 10 | CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,66$ (12), 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 1,660$ (st) |
| 1,605 | 15 | CaCO ₃ : $d = 1,604$ (8), 12 CaO · 7 Al ₂ O ₃ : $d = 1,599$ (st), MgO · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,61$ (70) |
| 1,590 | 3 | 4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,58$ (13) |
| 1,524 | 5 | CaCO ₃ : $d = 1,525$ (5), 4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,53$ (7), 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 1,52$ (70) |
| 1,485 | 12 | Fe ₂ O ₃ : $d = 1,49$ (50), Fe ₃ O ₄ : $d = 1,48$ (70), MgO · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,48$ (90), MgO: $d = 1,489$ (52) |
| 1,452 | 5 | Fe ₂ O ₃ : $d = 1,45$ (50) |
| 1,437 | 5 | CaCO ₃ : $d = 1,440$ (5) |
| 1,373 | 4 | 4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,33$ (7), 2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ : $d = 1,37$ (70) |
| 1,310 | 5 | Fe ₂ O ₃ : $d = 1,31$ (18) |
| 1,181 | 3 | 2 CaO · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,17$ (60), 4 CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ : $d = 1,21$ (7) |

¹ Zum Teil erst bei der Untersuchung einzelner ausgelesener Aschefractionen nachweisbar.

Zwischen der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der verfestigten und unverfestigten Aschen ergaben sich röntgenographisch keine wesentlichen Unterschiede (Bild 1). Die Röntgendiagramme sind durch die CaCO₃-Interferenzen und die Interferenzgruppen der Aluminate und Ferrite charakterisiert. Neben dem Kalziumkarbonat konnten in den Verfestigungen Kalziumaluminate, Tetrakalziumaluminatferrit, Kalziumferrit, Magnesiumferrit, Kalzium- und Kalziumaluminiumsilikate, Eisen(II, III)oxid, Eisenmagnesiumorthosilikate, Quarz, Eisen(III)oxid und Magnesiumoxid nachgewiesen werden.

Der Quarz-, Fe₃O₄- und α -Fe₂O₃-Gehalt der Verfestigungen ist durch die Bildung säurelöslicher Verbindungen meist wesentlich kleiner als bei den verfestigungsfreien Aschen.

Einen weitgehenden Überblick über die Aschenzusammensetzung und -ausbildung ergab die Untersuchung der Proben aus dem ausgetragenen Druckgenerator. Beim Leerfahren des Generators wurden u. a. aus jeder jeweils 50 cm umfassenden Schicht größere verfestigte Aschebrocken gesammelt und zu einer bzw. drei Durchschnittsproben vereinigt. Weiterhin lagen uns einige „Sonderproben“ zur Untersuchung vor.

Röntgenographisch wurden in den Verfestigungen wiederum Kalziumkarbonat, 12/7-Kalziumaluminat, Eisenmagnesiumsilikate, verschiedene Kalziumferrite, Kalziumaluminiumsilikate, Kalziumsilikate sowie untergeordnet Magnesiumoxid, Eisen(III)oxid, Eisen(II, III)oxid und Quarz nachgewiesen.

In den Durchschnittsproben der Verfestigungen der einzelnen Lagen im Generator ergaben sich für alle Proben nahezu die gleichen Mengenverhältnisse zwischen den einzelnen Verbindungen. Untersuchungen der Aschenzusammensetzung im Zentimeterbereich zeigen dagegen größere Unterschiede in den relativen Gehalten der einzelnen Verbindungen.

Die beim Austragen des Generators gesammelten Sonderproben setzen sich aus vier unterschiedlich gefärbten Ascheverfestigungen, drei nicht verfestigten ebenfalls verschiedenfarbigen Aschen, zwei „Schlackenproben“ und einer Probe eines weißen krustenförmigen Belages auf den Ascheverfestigungen zusammen.

Der Belag erwies sich röntgenographisch als Kalziumsulfat; es handelt sich hier um eine sekundäre Bildung, die offensichtlich nach der Stilllegung des Generators entstand und mit der Verfestigungsbildung nicht im Zusammenhang steht.

Die anderen Sonderproben — Aschen, Verfestigungen und „Schlacken“ — unterscheiden sich nicht in ihrer qualitativen Zusammensetzung.

Die weiße Asche wird vor allem von Kalziumkarbonat gebildet, während in der grauschwarzen und graubraunen Asche das Kalziumkarbonat stark zurücktritt und dafür 12/7-Kalziumaluminat, Tetrakalziumaluminatferrit und Magnesiumoxid in größeren Mengen auftreten.

Bei den verfestigten Aschen ist die graubraun gefärbte Asche besonders CaCO_3 -reich. Von den braunen und grauweißen zu den gelben Verfestigungen ergab sich eine Abnahme des CaCO_3 -Gehaltes bei einer Zunahme der Kalziumaluminat- und -ferrite. Der Quarzgehalt dieser Proben ist wiederum sehr gering.

Auch in den beiden „Schlackenproben“ liegen die Verbindungen vor, die in den verfestigten Aschen auftreten.

5. Optische Untersuchungen der Aschen und Ascheverfestigungen

Die unverfestigten sowie die verfestigten Aschenproben und die davon hergestellten Dünn- und Anschliffe sind mit dem Lupen- und dem Polarisationsmikroskop untersucht worden.

Die Asche besteht aus maximal wenige Millimeter großen Teilchen. Von diesen selten dichten, meist porösen, aus noch kleineren Aggregaten zusammengesetzten Aschekörnern waren unter dem Lupenmikroskop Quarz, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und in den Kohlenstoffteilchen Fe_3O_4 bestimmbar. Durch 20%ige Monochloressigsäure konnte nachgewiesen werden, daß viele Körner von CaCO_3 -Krusten umgeben werden. Größere selbständige CaCO_3 -Teilchen wurden nicht gefunden.

Die gleichen Ausbildungen zeigen die Bestandteile der Ascheverfestigungen. Die etwa 1 mm großen Aschekörner sind hier jedoch aneinandergelagert. In 20%iger Monochloressigsäure zerfallen die Verfestigungen beim Auflösen des Kalziumkarbonates in einzelne Körnchen, die in ihrem Aussehen den unverfestigten Aschen ent-

sprechen. Die Röntgenaufnahmen von den Verfestigungen vor und nach der kurzzeitigen Behandlung mit Monochloressigsäure unterscheiden sich nur durch das Fehlen der CaCO_3 -Interferenzen bei den letzteren. Das Kalziumkarbonat verursacht somit die Verkettung der Ascheteilchen.

In Dünn- und Anschliffen erkennt man in den Aschen bis zu 2 mm große Quarzkörner, Kohlenstoffteilchen, die mit Fe_3O_4 und ganz vereinzelt mit gediegenem Eisen verwachsen sind, sowie aus vielen kleinen Kristalliten bestehende Fe_2O_3 -Aggregate. Die Hauptmasse der Aschenschliffe bilden eng miteinander verwachsene, optisch nicht näher bestimmte Aluminate, Ferrite und Silikate. Die einzelnen Kristallite sind fast stets $<10 \mu\text{m}$. Sie bilden zusammen mit den später entstandenen, ebenso großen CaCO_3 -Kristallen einzelne Körnchen, die in den Verfestigungen, ein äußerst lockeres Gefüge bildend, miteinander durch Kalziumkarbonat verkettet sind (Bild 2).

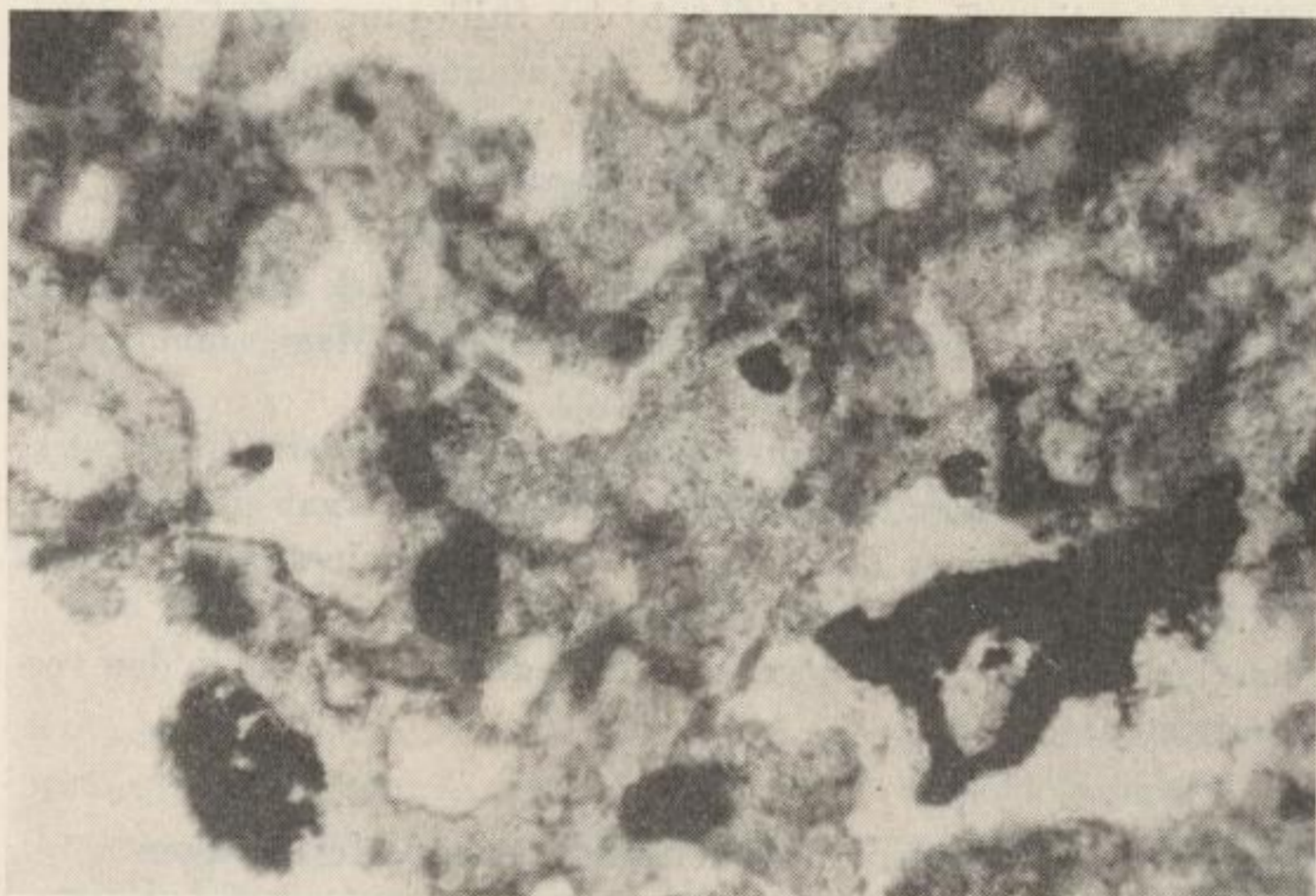


Bild 2. Mit Kalziumkarbonat (grauweiß) verwachsene und durch Kalziumkarbonat verkettete Aluminate, Ferrite, Silikate und Kohlenstoffteilchen der verfestigten Druckgasgeneratorasche (Vergrößerung 80 : 1)

In den unverfestigten Aschen sind vereinzelt Quarz-, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - und Kohlenstoffteilchen von Kalziumkarbonat allseitig umkrustet (Bild 3). Diese allseitige Umkrustung der Ascheteilchen erfordert eine ständige Bewegung dieser Körner während der CaCO_3 -Bildung. In den verfestigten Aschen führt diese CaCO_3 -Abscheidung von der anfänglichen Umkrustung zu einer Verkettung mit anderen Ascheteilchen (Bild 4 und 5).

In ihrem Gefüge unterscheiden sich diese CaCO_3 -Verkettungen deutlich von den vereinzelt in den Aschen auftretenden Schlacken (Bild 6).



Bild 3. Quarzkorn (Bildmitte) mit Reaktionssaum und Kalziumkarbonatumkrustungen aus einer unverfestigten Druckgasgeneratorasche (Vergrößerung 230 : 1)

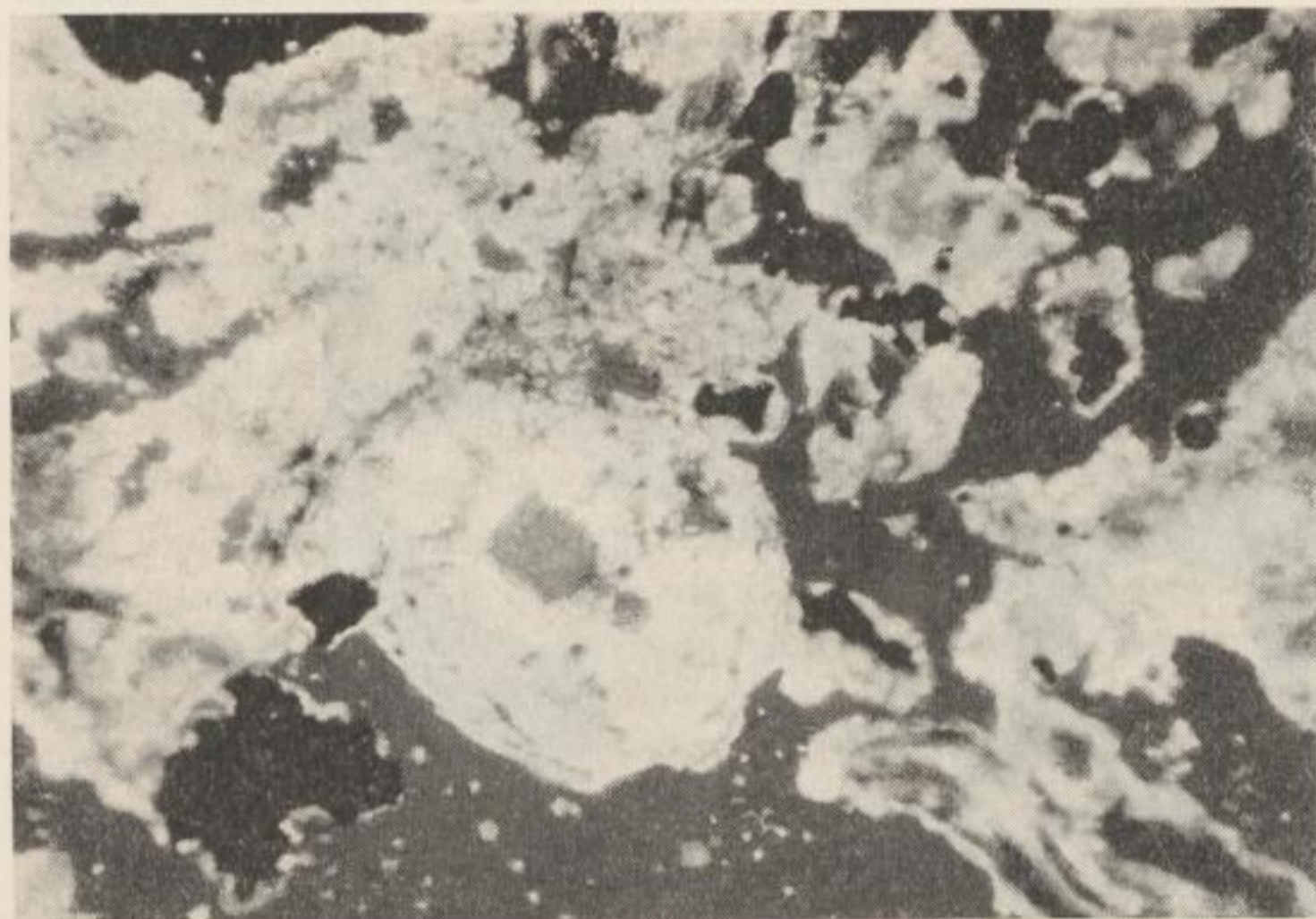


Bild 4. Von einem Reaktionssaum umgebenes und mit Kalziumkarbonat umkrustetes Quarzkorn (Mitte der unteren Bildhälfte), durch Kalziumkarbonat mit anderen Ascheteilchen verkettet — Ascheverfestigung aus dem Druckgasgenerator (Vergrößerung 80 : 1)

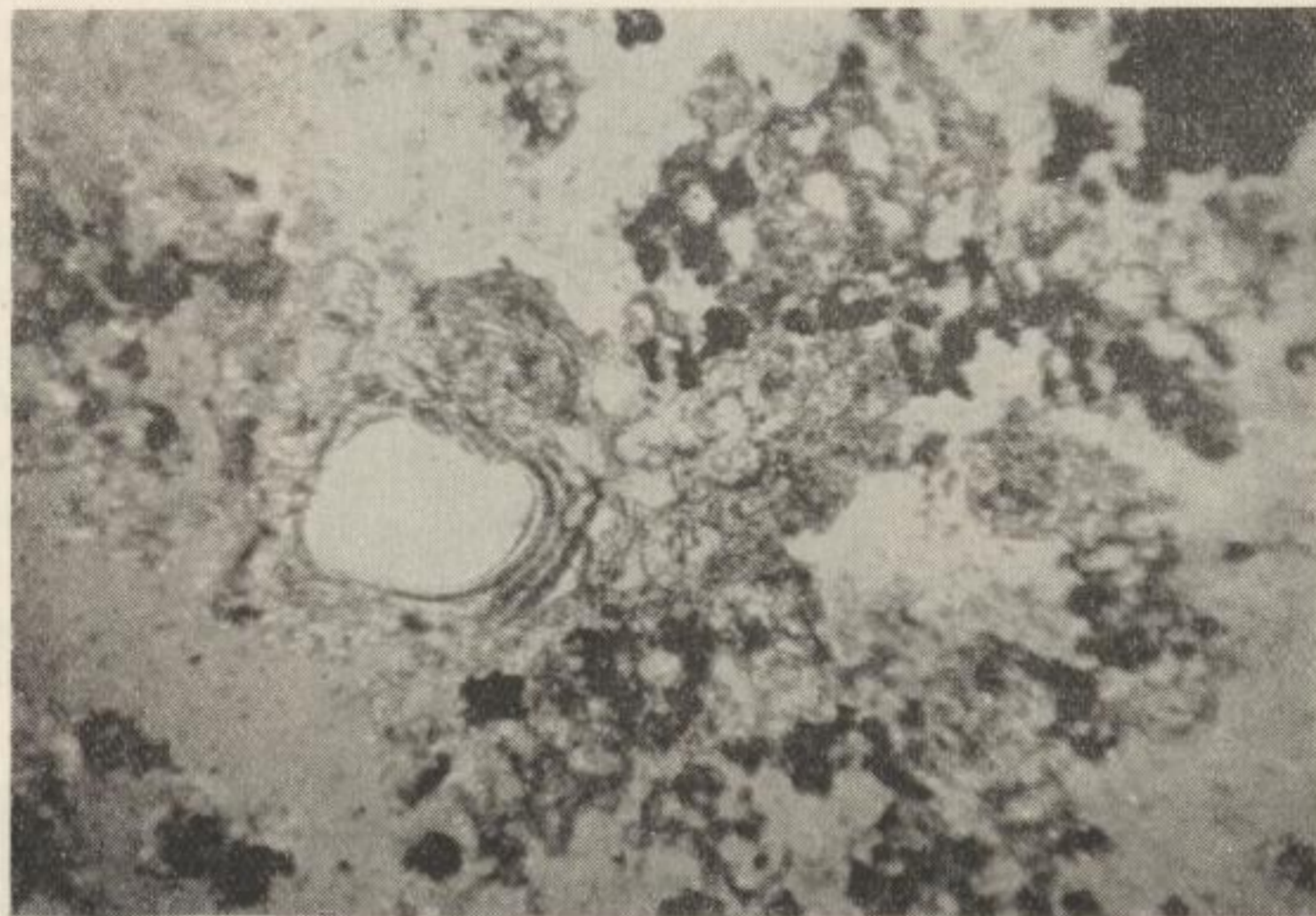


Bild 5. Großes umkrustetes Quarzkorn (weiß), das durch Kalziumkarbonat mit Ferriten, Aluminaten und Silikaten verkettet ist — Ascheverfestigung aus dem Druckgasgenerator (Vergrößerung 40 : 1)

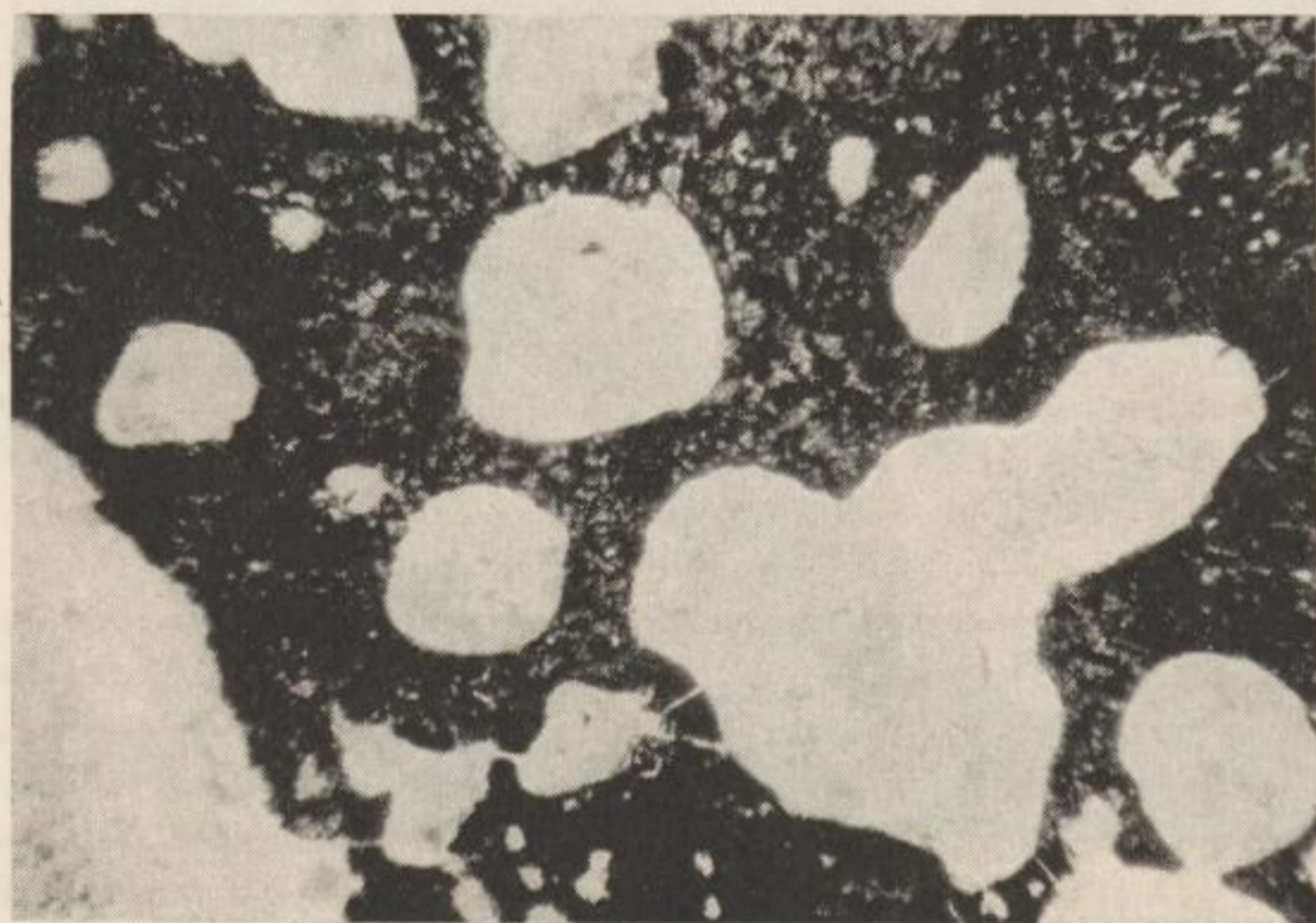


Bild 6. Schlacke aus dem Druckgasgenerator (Löcher weiß) (Vergrößerung 40 : 1)

Die Schlackenbildung ist das Ergebnis der Erweichung und Aufschmelzung der Asche, hier liegen keine Verkettungen durch zum Teil in festem Zustand erfolgende Reaktionen vor. Gegenüber den nicht verfestigten und den verfestigten Aschen treten in diesen Schlacken die Kalzium- und Kalziumaluminiumsilikate stärker hervor.

6. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Nach der röntgenographischen, mikroskopischen und naßchemischen Untersuchung unterscheiden sich die verfestigten und die unverfestigten Aschen in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich. Die Druckgasgeneratoraschen werden durch einen Gehalt von etwa 25 bis 30% CaCO_3 charakterisiert. Neben dem Kalziumkarbonat treten als weitere Neubildungen Aluminate, Ferrite und Silikate des Kalziums sowie Eisen(III)oxid und Magnesiumoxid auf. Die Quarzkörner der Braunkohle bleiben im Generator teilweise erhalten. Die CaCO_3 -Bildung erfolgt zeitlich nach der Bildung der Silikate, Aluminate und Ferrite.

In den verfestigungsfreien Aschen umkrustet das Kalziumkarbonat diese Ascheteilchen. Auch auf Kohlenstoffbröckchen bildet sich Kalziumkarbonat. Die allseitige regelmäßige Umkrustung weist darauf hin, daß die einzelnen Körnchen sich in der CaCO_3 -Bildungszone bewegten. Die Quarz- und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte sind in den untersuchten verfestigungsfreien Aschen größer als in den Ascheverfestigungen, in denen die einzelnen Oxide chemisch weitgehender verbunden sind.

Bei den Ascheverfestigungen geht die anfängliche Umkrustung der Ascheteilchen in eine Verkettung über. Die zunächst vorhandene Bewegung der einzelnen Teilchen muß bei der Verfestigungsbildung stark zurücktreten. Braunkohlen mit niedrigem Aschegehalt bedingen eine geringere Durchflußgeschwindigkeit — eine Verringerung der Bewegung der Asche im Generator — und fördern dadurch die Bildung von Ascheverfestigungen. Bei einer Abnahme des Aschegehaltes der Kohlen nimmt oft der CaO-Anteil in den Aschen zu. Für aschearme Kohlen ergibt sich somit gegenüber den aschereichen Kohlen in der CaCO_3 -Bildungszone ein größeres CaO-Angebot pro „Ascheteilchen“.

Der größere Ferrit- und Silikatanteil in der verfestigten Asche weist auf längere Reaktionszeiten oder höhere Reaktionstemperaturen oder beide Faktoren gemeinsam hin. Die geringeren Quarzgehalte dieser Aschen können sowohl durch eine primäre Quarzarmut in der Kohle als auch durch eine stärkere Reaktion des Quarzes mit dem Kalzium, Magnesium und Aluminium verursacht werden. Die ein lockeres Gerüst bildenden Ferrite, Aluminate und Silikate scheinen die Verkettungsbildung und somit die Entstehung der Ascheverfestigungen zu begünstigen. Die Quarzkörner werden meist erst nach der Bildung eines Reaktionssaumes umkrustet und bei fehlender Turbulenz verkettet.

Durch unsere Untersuchungen sind keine Hinweise für eine direkte Beteiligung der Kalziumsilikate bei der Bildung der Ascheverfestigungen gefunden worden. Versuche des Institutes für Zement in Dessau zeigten, daß hier keine Zementerhärtung vorliegt [6].

7. Zusammenfassung

Die Verfestigungsbildung in den Druckgasgeneratoren wird in erster Linie durch eine Verkettung der Ascheteilchen mit Kalziumkarbonat verursacht. Das sich im Generator bildende Kalziumkarbonat umkrustet die einzelnen Ascheteilchen. Nur bei einer starken Einschränkung der Bewegung dieser Teilchen geht die Umkrustung zu einer Verkettung über und führt zur Bildung der Ascheverfestigungen. Die im Generator aus den anorganischen Bestandteilen der Braunkohle entstehenden Verbindungen bilden Ausgangspunkte für diese Verkettungen.

Die Druckgasgeneratoraschen enthalten die in Tabelle 4 aufgeführten Bestandteile.

Tabelle 4. Bestandteile der Druckgasgeneratoraschen

| | |
|------------|---|
| etwa 30% | Kalziumkarbonat (CaCO_3), |
| etwa 10% | $12/7$ Kalziumaluminat ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), |
| etwa 5% | Kalziumsilikate ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), |
| etwa 5% | Quarz (SiO_2), |
| etwa 5% | Eisen(III)oxid ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), |
| etwa 5% | Tetrakalziumaluminatferrit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), |
| etwa 3% | Kalziumaluminiumsilikate ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), |
| etwa 3% | Trikalziumaluminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), |
| etwa 3% | entgaste Kohle (C), |
| $\leq 3\%$ | Eisen(II, III)oxid, Magnesiumferrit (Fe_3O_4 , $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), |
| $\leq 3\%$ | Kalziumferrite ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), |
| $\leq 3\%$ | Eisenmagnesiumsilikate ($2(\text{Fe,Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), |
| $\leq 3\%$ | Magnesiumoxid (MgO), |
| $\leq 3\%$ | Kalziumsulfat (CaSO_4). |

In den verfestigten Aschen sind bei gleichbleibenden SiO_2 - und Fe_2O_3 -Gehalten die Quarz- und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Anteile wesentlich geringer.

Aschearme Braunkohlen neigen auf Grund der Verringerung der Bewegung der Ascheteilchen im Generator und auf Grund der relativen Zunahme des CaO-Anteiles besonders zur Bildung von Ascheverfestigungen.

Für wertvolle Hinweise und Unterstützung sind die Autoren Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. eh. E. Rammler sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Milde, K.: Kohlengeologische Komplexuntersuchungen des Berzdorfer und Zittauer Flözes unter besonderer Berücksichtigung flözgenetischer Probleme. Dissertation Bergakademie Freiberg (1961), unveröffentlicht.
- [2] Institut für Mineralogie und Lagerstättenlehre der Bergakademie Freiberg: Bericht über die Untersuchung der Filteraschen vom Kraftwerk Trattendorf (1961), unveröffentlicht.
- [3] Index to the X-ray powder data file. (1958) ASTM special technical publication 48-G. American society for testing materials.
- [4] Kühl, H.: Zement-Chemie, VEB Verlag Technik, Berlin (1958).
- [5] Schmidt, R., Klepel, G., und Rammler, E.: Befunde beim Leerfahren eines durch Ascheverfestigung zum Erliegen gekommenen Druckgasgenerators (1963).
- [6] Institut für Zement: Bericht über die Untersuchungen an den verfestigten Druckgeneratoraschen vom Gaswerk Böhlen (1962).

Befunde beim Leerfahren eines durch Ascheverfestigung zum Erliegen gekommenen Druckgasgenerators

Von *Reinhardt Schmidt* und *Gottfried Klepel*, Böhlen
und *Erich Rammler*, Freiberg

1. Betriebszustand des Generators vor der Außerbetriebnahme

Da Ursachen und Ansatzort der im Druckgaswerk Böhlen im Februar 1962 aufgetretenen Ascheverfestigungen völlig unklar waren, lag es nahe, einen der ausgefallenen Hochleistungsgaserzeuger schichtweise zu entleeren, um über Ort und Umfang, Morphologie und Chemismus der Ansatzbildung Aufklärung zu finden. Hierzu wurde der Generator 7 ausgewählt. Es wurde beschlossen, diesen Generator in dem Zustand, in dem er zum Erliegen gekommen war, zu erhalten, ihn abzukühlen und auszutragen.

In Bild 1 ist die letzte Betriebsperiode des Generators 7 vor der Austragung aufgezeichnet. Der Generator war nur vom 15. 2. bis zum 22. 2. 1962 in Betrieb. In dem Diagramm sind für den Sauerstoff- und Dampfbedarf, den CO_2 -Gehalt im Rohgas und die Temperatur am Rohgasaustritt jeweils die Werte für 6⁰⁰, 14⁰⁰ und 22⁰⁰ Uhr eingetragen. Der Generator wurde am 15. 2. gegen 22⁰⁰ mit einer Sauerstoffbelastung von 400 m³ i.N./h, das entspricht einer Rohgasmenge von 2880 m³ i.N./h, an das Netz genommen. Nach einem geringfügigen Anstieg des CO_2 -Gehalts im Rohgas und der Rohgasaustrittstemperatur im Verlauf des 16. 2. konnte bei normalem Temperaturverlauf die Leistung bis zum 19. 2. auf 700 m³ i.N./h Sauerstoff, das sind etwa 5000 m³ i.N. Rohgas/h, erhöht werden. Der Ascheausstrag des Generators wurde bis zum 17. 2. mit 2 Zähnen und anschließend mit 4 Zähnen betrieben.

Am 20. 2. wurde ein Anstieg der Rohgasaustrittstemperatur auf 400°C beobachtet. Gleichzeitig traten Schwierigkeiten im Ascheausstrag auf. Es gelang nur noch mittels sogenannten „Aschedurchreißen“ geringe Mengen Asche auszutragen. Daraufhin wurde die Belastung des Generators auf 480 m³ i.N./h Sauerstoff zurückgenommen, das entspricht 3500 m³ i.N. Rohgas/h. In der Nacht vom 20. zum 21. 2. konnte trotz des Durchreißen keine Asche mehr ausgetragen werden. Die Temperatur am Rohgasaustritt stieg auf über 420 °C an. Der CO_2 -Gehalt erreichte den Wert von 36%, ein Wert, dessen Höhe bereits andeutete, daß die Vergasung nicht mehr ordnungsgemäß ablief. Da es auch im Laufe des 21. 2. nicht gelang, den Ascheausstrag wieder

in Gang zu bringen, wurde der Generator am 22. 2., 12⁰⁰ Uhr, unter Druck abgestellt und nach einem erneuten erfolglosen Versuch, den Aschefluß in Gang zu bringen, am gleichen Tag um 21⁰⁰ entspannt.

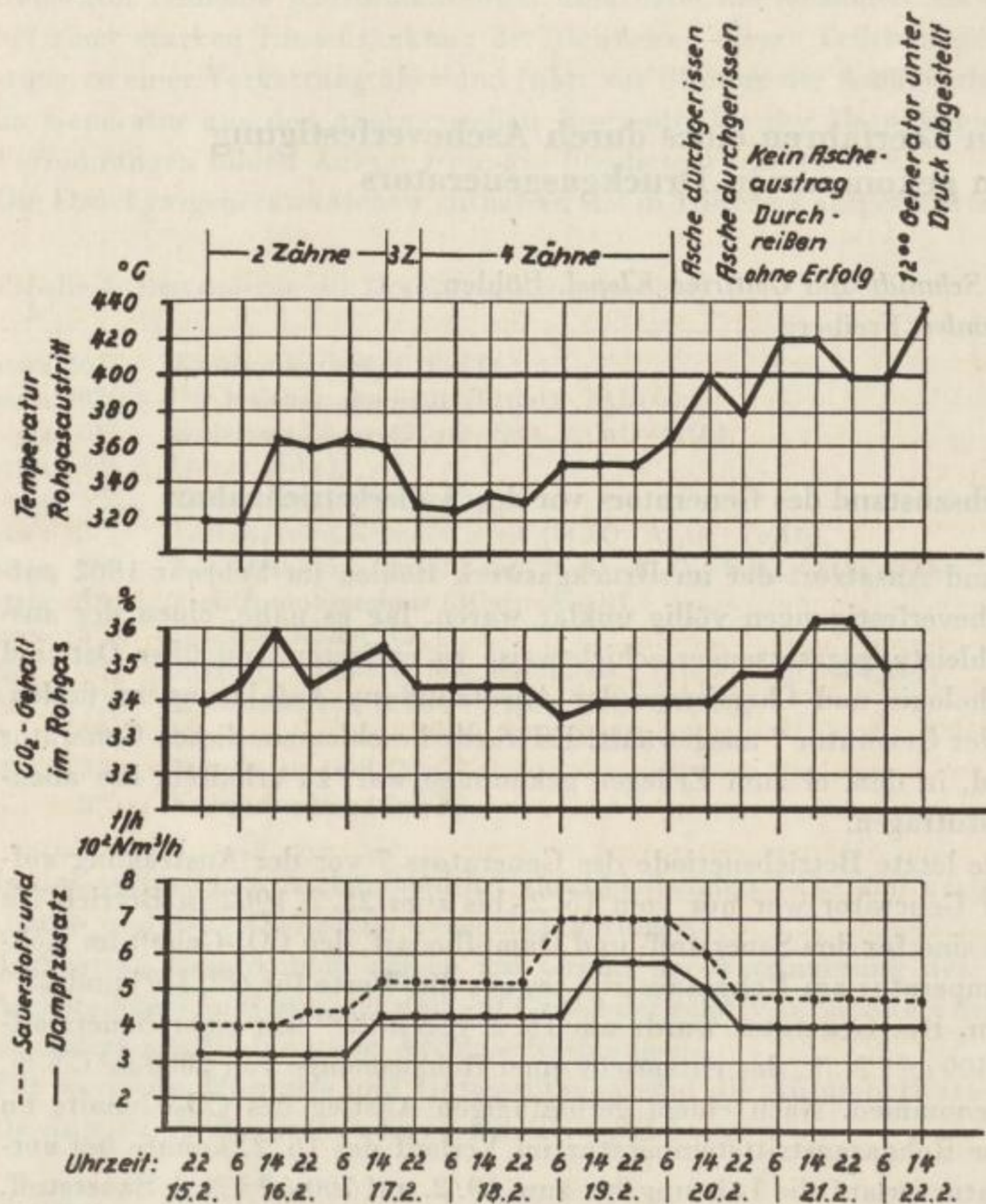


Bild 1. Kennziffern Generator 7

2. Das Abkühlen des Generators

Im Gaswerk Böhlen werden normalerweise die zum Erliegen gekommenen Generatoren mit Wasser leergespült. Dabei ist es möglich, je nach dem Umfang der Verschlackung oder Verfestigung im Generator diesen in 4 bis 6 Schichten zu reinigen. Im vorliegenden Fall sollte der Generatorinhalt in möglichst unveränderter Form ausgetragen werden. Es wurde angenommen, daß eine indirekte Kühlung des Generatorinhalts durch den Wassermantel bei einer gleichzeitigen Stickstoffspülung im

Inneren des Generators die Temperatur in etwa 2 bis 3 Wochen genügend absenken würde. Die Gasaustrittstemperatur zeigte auch tatsächlich nach etwa 2 Wochen nur noch 50°C. Daraufhin wurde am 8. 3. 1962 mit der Austragung begonnen. Schon nach dem Austragen des ersten halben Meters zeigte sich, daß die Schüttung noch nicht durchgehend abgekühlt war. Eine Temperaturmessung mit Tauchhülsthermometer ergab in einer Höhe von 3800 mm eine Temperatur von 150 °C. Die Austragung mußte unterbrochen werden.

Die vorher ermittelten niedrigen Temperaturen am Gasaustritt waren durch den zum Kühlen eingesetzten Stickstoff, der wahrscheinlich infolge Gassenbildung im Generator beim Durchströmen kaum erwärmt wurde, vorgetäuscht worden. Nachdem am 13. 3. 1962 die Temperatur in Höhe von 3800 mm auf etwa 100 °C abgesunken war, stieg sie bis zum 19. 3. wieder auf 150 °C an. Gasanalysen bestätigten, daß die Briketts nachschwelten. Um zu vermeiden, daß der Restsauerstoffgehalt des Stickstoffes, der etwa 3 bis 5% betrug, die Nachverbrennung bzw. Nachschwelung weiter begünstigt, wurde eine chargenweise Stickstoffspülung eingeführt, d. h., der Generator wurde mit Stickstoff gefüllt und so lange unter Druck stehen gelassen, bis dieser entsprechend erwärmt war. Trotzdem wurden am 27. 3. wieder Temperaturen von 160 °C gemessen.

Da also auch diese Maßnahme keinen Erfolg brachte und andere Möglichkeiten der Abkühlung (z. B. durch Zugabe von flüssigem Stickstoff oder durch Erstickung der Brandherde mittels Trichloräthylens) technisch nicht möglich waren, mußte der anfangs beschrittene Weg, d. h. die indirekte Kühlung durch den Wassermantel, bis zur endgültigen Abkühlung eingehalten werden. Die Nachverbrennungen mußten in Kauf genommen werden, wobei angenommen werden kann, daß die hauptsächlich interessierenden Ascheverfestigungen im unteren Teil des Generators davon nicht verändert wurden. Am 2. 5., also nach reichlich 3 Monaten, konnte mit der endgültigen Austragung des Generators 7 begonnen werden.

3. Die Austragung des Generators

Die Austragung des Generators wurde so vorgenommen, daß die in Bild 2 gezeigten Proben vom Generatorinhalt anfielen.

Der Generator wurde in Halbmeterschichten von oben nach unten ausgetragen, wobei jeweils der innere Teil der ausgetragenen Schicht und der Außenring zu je einer Durchschnittprobe verarbeitet wurden. Die Einteilung der inneren bzw. äußeren Probe je Schicht erfolgte so, daß etwa gleiche Mengen Haufwerk anfielen. Wie dem Bild 2 zu entnehmen ist, wurden auf diese Weise 13 Proben entnommen. Bis zur Schichthöhe 4800 wurde nur eine Durchschnittprobe genommen, da der Generator bis zu dieser Höhe mit teilweise zerfallenen Briketts gefüllt war. Die Proben 13 und 14 stellen das Haufwerk von der Höhe 2300 bis zum Rest dar. Das Haufwerk wurde mittels Spaten in Kübel verladen, welche mechanisch aus dem Generator ausgefahren wurden. Bei der Austragung wurde mit Luftspülung und Staubmasken gearbeitet. Da es nicht möglich war, das gesamte Haufwerk an Ort und Stelle zu Durchschnittproben aufzuarbeiten, wurde von jedem der etwa 10 kg

fassenden Kübel eine bestimmte Probe für eine Sammelprobe abgezweigt. Dort, wo Verfestigungen auftraten, wurde auch von den Verfestigungen ein entsprechender Anteil Material für die Durchschnittprobe entnommen. Außerdem wurden jeweils Proben solcher Verfestigungen in Brockenform zur analytischen Untersuchung bereitgestellt. Es handelt sich dabei um die in Bild 2 eingetragenen Proben 4a bis 14a. Schließlich wurden Funde, die sich durch besondere Verfärbung oder besondere Struktur von ihrer Umgebung unterschieden, als Einzelproben genommen. Die Lage dieser Proben wird in den folgenden Bildern erläutert.

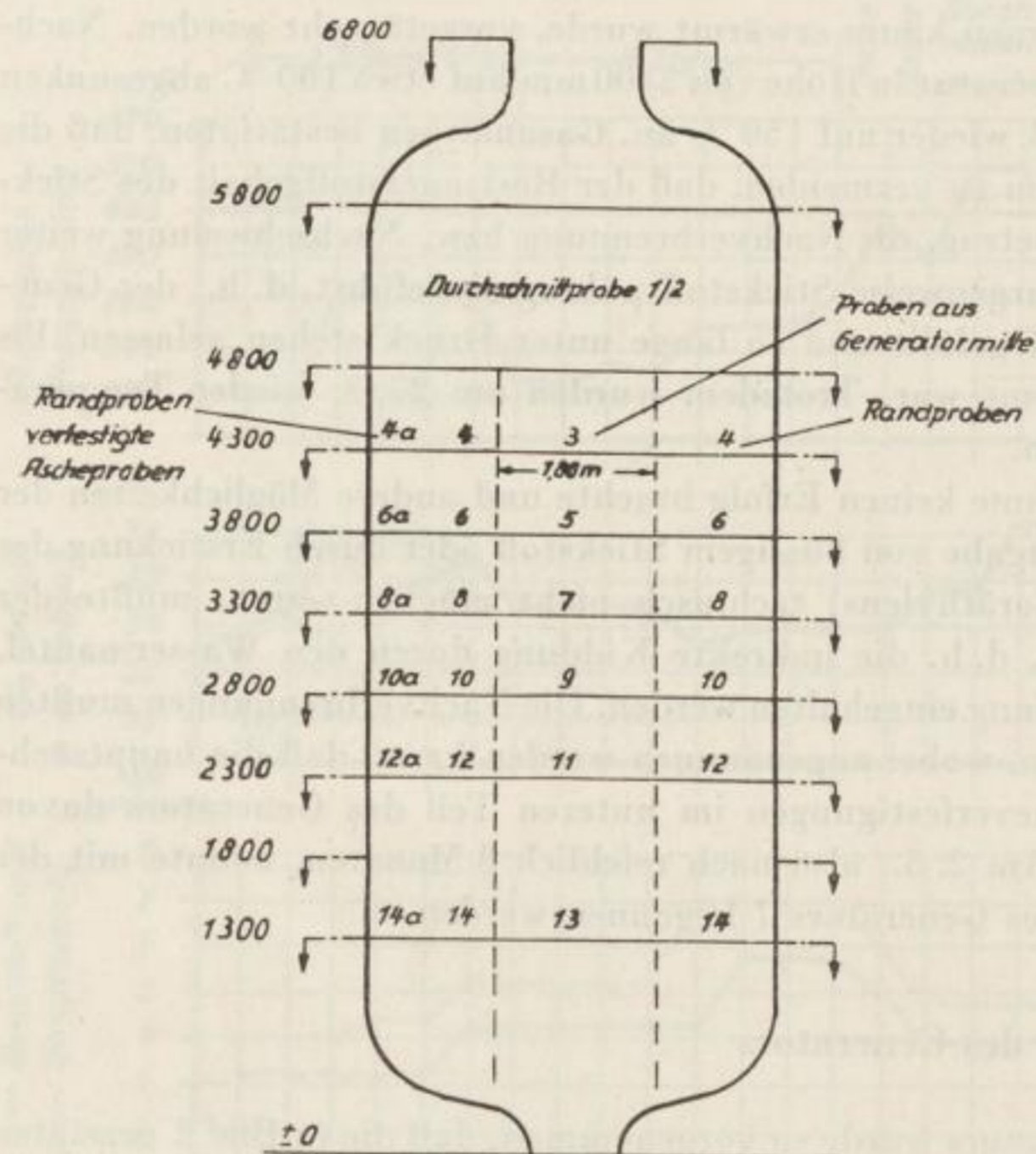


Bild 2
Austragung Generator 7,
Generatorschema mit
Probennummern

4. Einschätzung des Zustandes des Generators beim Austragen

Die dargestellten Schwierigkeiten bei der Abkühlung des Generators führten zu der Frage, ob die bei der Austragung vorgefundenen Zustände auch wirklich den Zustand des Generators zum Zeitpunkt des Abstellens widerspiegeln. Es steht außer Frage, daß gewisse Nachverbrennungen und Nachschwelungen stattgefunden haben, denn es wurde ja noch auf Wochen eine Wärmeentwicklung festgestellt. Man kann aber unseres Erachtens annehmen, daß solche langsam vonstatten gehenden Nachverbrennungen auf Grund des geringen Sauerstoffangebotes (wie schon dargelegt, hatte der zum Spülen benutzte Stickstoff einen Sauerstoffgehalt von etwa 3 bis 5%) den Zustand des Generators nur unwesentlich verändert haben. Es wird zur

Ausbildung von lockeren Aschenestern gekommen sein, aber auf keinen Fall werden die hier vor allem interessierenden Ascheverfestigungen wesentliche Veränderungen erfahren haben. Bild 3 zeigt einen Längsschnitt durch den Generator, in dem die Befunde nach den Aufzeichnungen während des Austragens dargestellt sind. Die von links unten nach rechts oben schraffierten Partien stellen die verfestigte Asche dar, bei

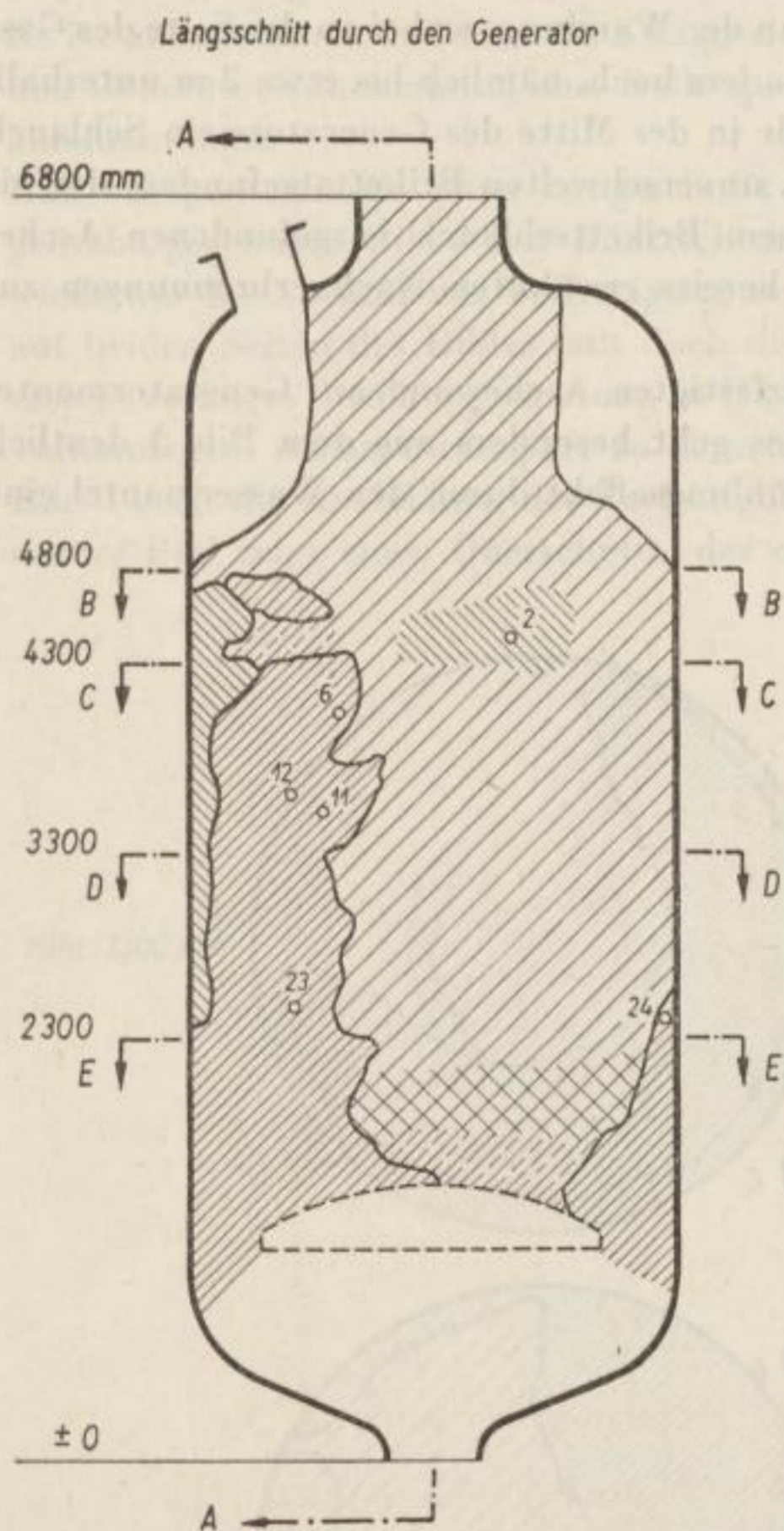


Bild 3. Befund beim Austragen des Generators 7 (Längsschnitt durch den Generator)

den breit schraffierten Teilen handelt es sich vorwiegend um die noch eindeutig stark kohlenstoffhaltigen Partien, wogegen die Zonen mit loser Asche von rechts unten nach links oben schraffiert wurden. Außerdem kennzeichnen die eingetragenen Zahlen Sonderproben, die sich von ihrer Umgebung durch unterschiedliches Aussehen bzw. Struktur unterscheiden. Es ist zunächst festzustellen, daß im ganzen Generator zum Zeitpunkt des Abstellens keine klar voneinander zu trennende Schichten ausgebildet

waren. Wenn auch bekannt ist, daß die theoretische Einteilung des Vergasungsprozesses in Trockenzone, Schwelzone, Reduktionszone, Oxydationszone und Aschenzone im praktischen Betrieb nicht so exakt auftritt, so muß doch der hier vorgefundene Zustand als völlig anormal bezeichnet werden. Der Generator war zu einem erheblichen Teil mit Ascheverfestigungen gefüllt, was dadurch zu erklären ist, daß bereits 2 Tage vor dem Abstellen des Generators der regelmäßige Ascheaustrag unterbrochen war. Diese Ascheverfestigungen sind nicht gleichmäßig im Generator verteilt, sondern ringförmig an der Wandung, wobei an der Seite des Gasaustrittes die Verfestigungsschicht besonders hoch, nämlich bis etwa 2 m unterhalb des Gasaustrittes reicht. Dagegen wurde in der Mitte des Generators ein Schlauch von noch weitgehend unvergasten bzw. unverschmelten Briketts gefunden, der bis zum Rost herunterreichte. Die in diesem Brikettschlauch vorgefundene Aschenester dürften in erster Linie auf die bereits erwähnten Nachverbrennungen zurückzuführen sein.

An vielen Stellen wurde hinter der verfestigten Aschewand am Generatormantel eine Schicht loser Asche gefunden. Dies geht besonders aus dem Bild 3 deutlich hervor. Vermutlich spielt hier der Abkühlungseffekt durch den Wassermantel eine

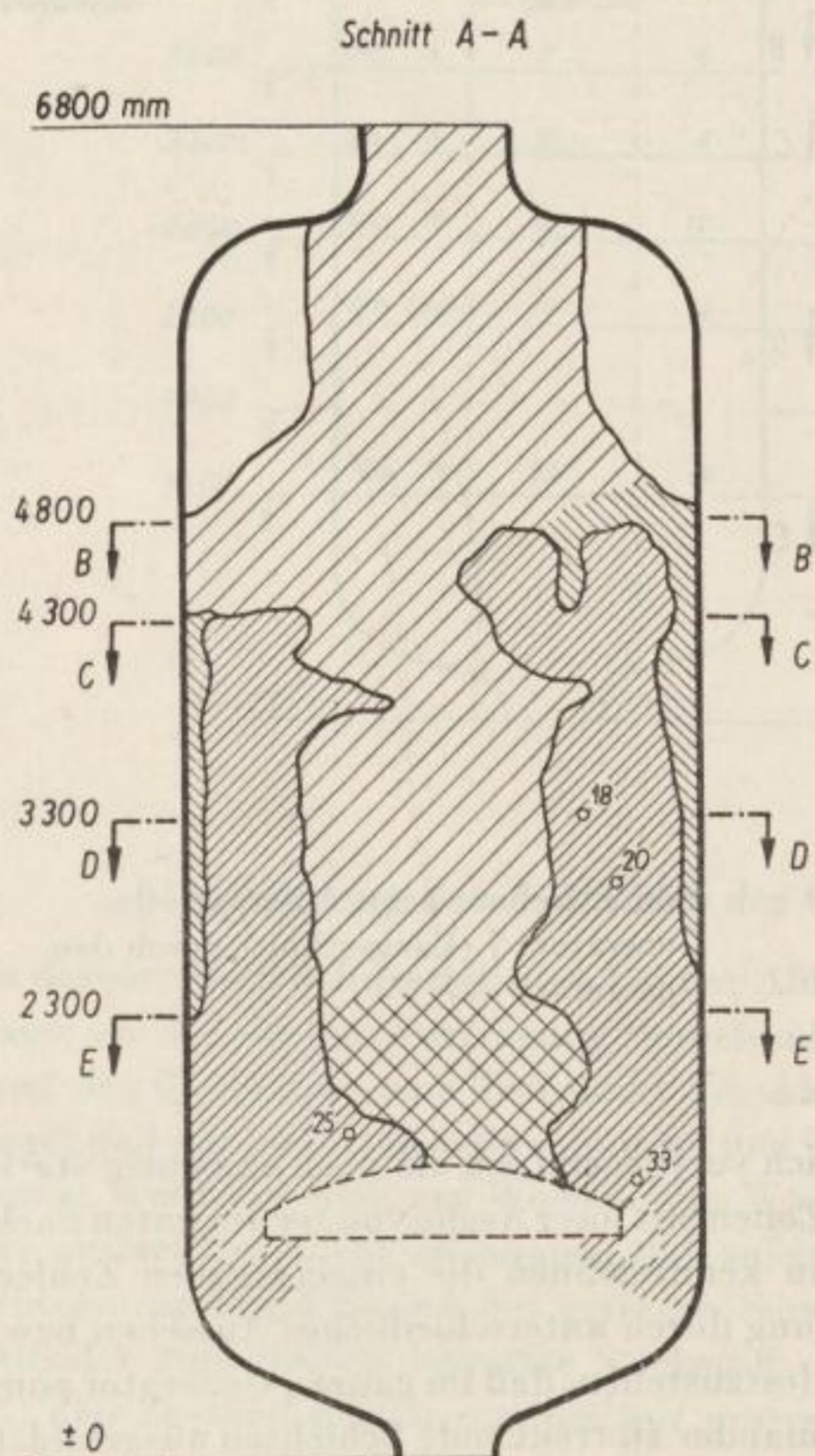


Bild 4. Befund beim Austragen des Generators 7 (Schnitt A-A)

Rolle. Dadurch konnte es an der Generatorwand nicht zu der Verfestigung der Aschebestandteile kommen. An der Grenzschicht zwischen der Aschewand und der Brikettfüllung wurden verschiedene Verschlackungen festgestellt. Anscheinend war die Verteilung des Sauerstoffes im Generator auf Grund der immer weiter fortschreitenden Verfestigung der Asche so schlecht, daß es zu örtlichen Überhitzungen gekommen ist. Interessant ist noch die Feststellung, daß sich über dem Rost eine Aschewand aufgebaut hatte, obwohl dieser noch bis zur Abstellung gelaufen ist. Es ist anzunehmen, daß hier die Knaggen an den Verschleißblechen zwischen Rost und Generator-Innenmantel eine Rolle spielen, da sich darauf die verfestigte Asche anbauen kann.

Bild 4 zeigt nochmals einen Längsschnitt durch den Generator, und zwar um 90° gedreht gegenüber Bild 3 mit Blickrichtung zum Gasaustritt. Auch hierin kommt wiederum das Ausmaß der Verfestigung zum Ausdruck. Der Aufbau der Aschewand auf beiden Seiten des Bildes läßt doch die Vermutung zu, daß sich im Generator eine bevorzugte Strömungsrichtung in Richtung Gasaustritt vollzieht, die bei nicht vorhandenem Ascheabtransport zu derartigen Verfestigungen führt.

Bild 5 zeigt die Ausbildung der Verfestigungen im Querschnitt des Generators. Das untere Bild zeigt einen Querschnitt, der etwa 1 m oberhalb des Rostes liegt. Die

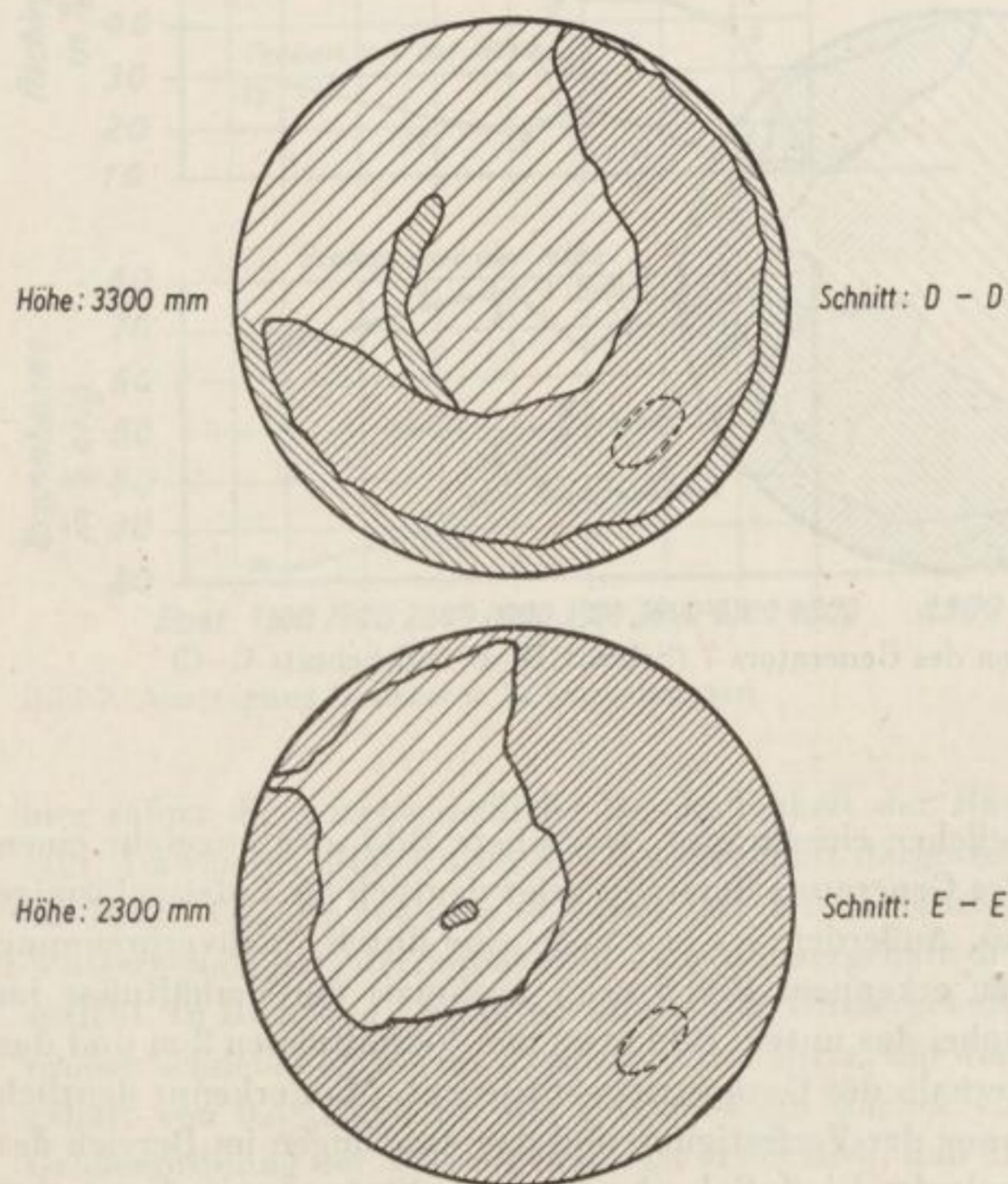


Bild 5. Befund beim Austragen des Generators 7 (Schnitt D—D und Schnitt E—E)

Verfestigungen haben fast den ganzen Querschnitt bedeckt. Es ist nur noch ein kleiner „Kohleschlauch“ vorhanden. Kennzeichnend für die ungleichmäßigen Transportvorgänge im Generator ist die Ausbildung des „Kohleschlauches“, denn dieser endet auf der Seite des Ascheaustrittskrümmers, der gegenüber dem Gasaustritt liegt. An dieser Stelle tritt ein bevorzugter Ascheabtransport auf, der sicherlich die

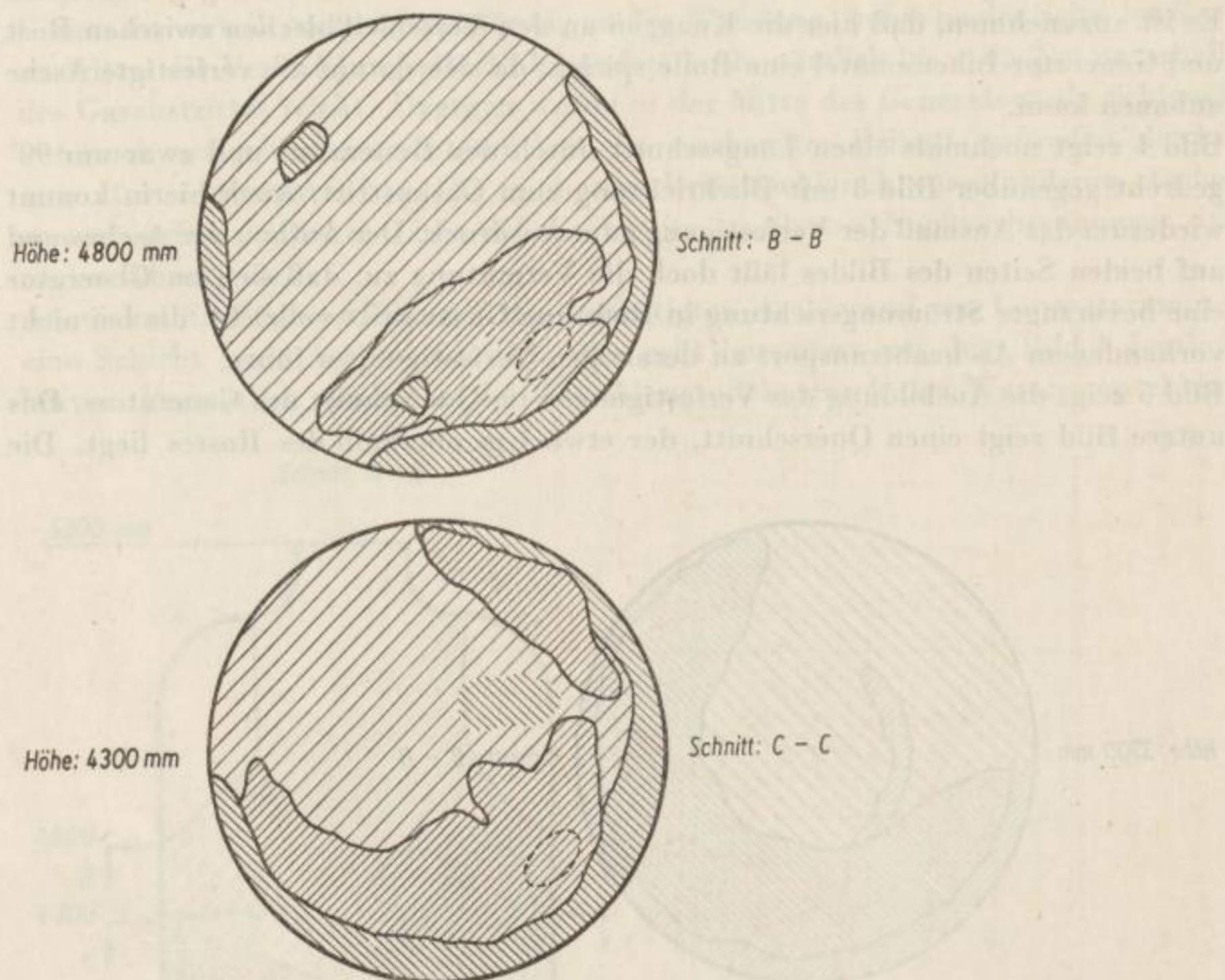


Bild 6. Befund beim Austragen des Generators 7 (Schnitt B—B und Schnitt C—C)

Ansatzbildung der Ascheteilchen einschränkt. Das obere Bild, das ungefähr einen Querschnitt in der Mitte des Generators darstellt, zeigt deutlich die hufeisenförmige Ausbildung der Aschewand. Außerdem ist hier noch eine durch Nachverbrennung entstandene Aschepartie zu erkennen. Bild 6 zeigt nochmals die Verhältnisse im Oberteil des Generators, wobei das untere Bild etwa den Verhältnissen 2 m und das obere Bild etwa 1,5 m unterhalb des Gasaustritts entspricht. Man erkennt deutlich die Abnahme der Ausdehnung der Verfestigung und das Ausklingen im Bereich des Gasaustritts, wobei nochmals der Einfluß der bevorzugten Strömung im Generator auf die Ausbildung der Verfestigungen zum Ausdruck kommt.

5. Analysenergebnisse

Die entnommenen Proben wurden einem umfangreichen Analysenprogramm unterworfen.

Bild 7 zeigt die Kurzanalysen der Durchschnittsproben, wobei die Ergebnisse getrennt nach Randproben und Proben aus der Mitte aufgetragen wurden. Auf der Abszisse wurde zur Festlegung der Höhenlage die Höhe über dem unteren Flansch des Druckbehälters gewählt. Ganz allgemein kann festgestellt werden, daß auch

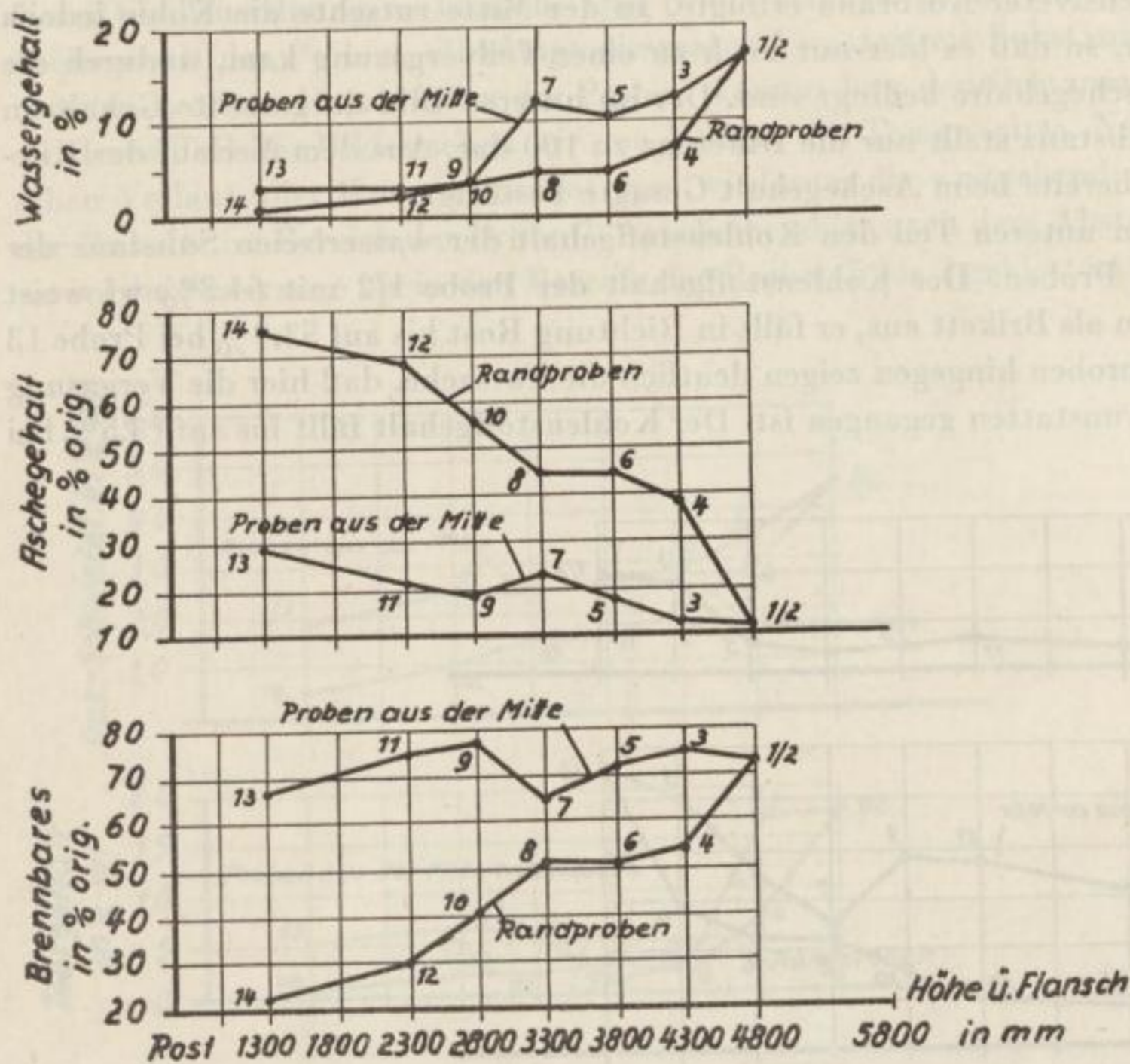


Bild 7. Austragung Generator 7, Kurzanalysen

hier sofort die unterschiedliche Beschaffenheit der Rand- bzw. Mittelproben auffällt. Im oberen Bild wurde der Wassergehalt dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Probe 1/2, die aus dem obersten Teil des Generators stammt, mit 17,2% einen Wassergehalt hat, der annähernd dem Wassergehalt der eingesetzten Briketts entspricht. In Richtung des Rostes nimmt der Wassergehalt ab, und zwar für die Randproben schneller als für die Proben aus der Mitte. Für die Probe 14 wurde ein Wassergehalt von 0,4% und für die Probe 13 ein solcher von 2,8% ermittelt. Aus der Größenordnung der Wassergehalte ist ersichtlich, daß die Proben nachträglich beim Entleeren des Generators bzw. bei der Probenaufbereitung aus der Atmosphäre

Wasser aufgenommen haben, und zwar die kohlenstoffreicheren Partien aus der Mitte mehr als die aschereicheren Randproben. Im mittleren Bild ist die Veränderung der Aschegehalte aufgetragen worden. Die Durchschnittsprobe 1/2 liegt mit einem Aschegehalt von 10,2% wiederum in der Größenordnung für Einsatzbriketts. Der Aschegehalt steigt dann schnell auf 38,2% bei Probe 4, bis auf 77,2% bei Probe 14 an. Die Proben aus der Mitte haben dagegen einen wesentlich niedrigeren Aschegehalt. Er steigt annähernd linear von 10,2% auf 29,3% an. Daraus ist ersichtlich, daß anscheinend schon kurz nach der Inbetriebnahme des Generators keine Asche mehr aus den Randpartien nachgerutscht ist, so daß dadurch in diesen Zonen ein intensiverer Ausbrand erfolgte. In der Mitte rutschte die Kohle jedoch schneller nach, so daß es hier nur noch zu einer Teilvergasung kam, wodurch die niedrigeren Aschegehalte bedingt sind. Der im unteren Bild dargestellte Gehalt an brennbarer Substanz stellt nur die Differenz zu 100 dar. Aus dem Verlauf der Kurven wird das bereits beim Aschegehalt Gesagte bestätigt.

Bild 8 zeigt im unteren Teil den Kohlenstoffgehalt der wasserfreien Substanz der verschiedenen Proben. Der Kohlenstoffgehalt der Probe 1/2 mit 64,3% wf weist diese wiederum als Brikett aus, er fällt in Richtung Rost bis auf 53,9% bei Probe 13 ab. Die Randproben hingegen zeigen deutlich die Tatsache, daß hier die Vergasung vollständiger vonstatten gegangen ist. Der Kohlenstoffgehalt fällt bis auf 13,5% bei

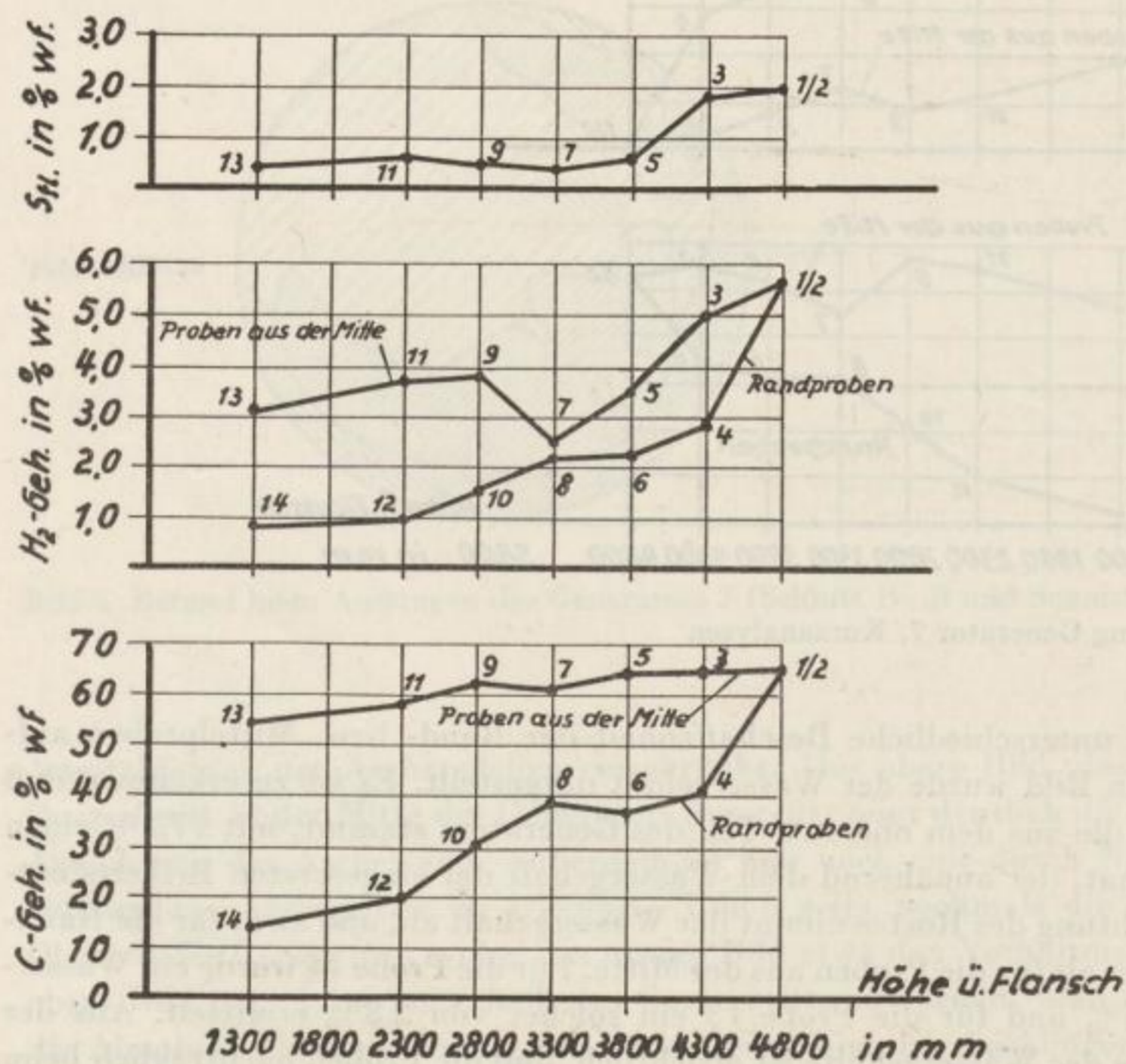


Bild 8. Austragung Generator 7, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalte

Probe 14 ab. Im darüber liegenden Bild ist die Änderung des Wasserstoffgehaltes aufgetragen worden. Auch dieser zeigt für beide Probengruppen unterschiedliche Werte. Auffallend ist die Probe 7 mit einem relativ niedrigen Wasserstoffgehalt von 2,6% wf. An dieser Stelle handelt es sich offenbar um eine Zone stärkerer Nachverbrennung, da auch der Aschegehalt mit 26% wf an diesem Punkt aus dem stetigen Gang der Ascheanreicherung herausfällt. Weiterhin wurde im oberen Teil des Bildes 8 noch der flüchtige Schwefel dargestellt, der nur für die Proben aus der Mitte festgestellt wurde. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß der flüchtige Schwefel von 2,0% wf bei Probe 1/2 schnell auf 0,5% bei Probe 5 abnimmt, um dann annähernd konstant in dieser Größenordnung zu bleiben. Das Bild 9 zeigt nochmals im unteren Teil den Aschegehalt der Proben, allerdings diesmal auf wasserfreie Substanz bezogen. Das bereits erwähnte Herausfallen der Probe 7 kommt hier deutlich zum Ausdruck. Im mittleren Teil des Bildes sehen wir den Verlauf des Teergehaltes. Neben dem typischen Verlauf aller Kurven erkennt man wiederum die weitgehende Ausschwelung der Briketts im Bereich der Probe 7. Anscheinend ist nach dem Abstellen des Generators die Feuerzone bis in den Bereich der Proben 5 bis 7 geklettert und ist hier im

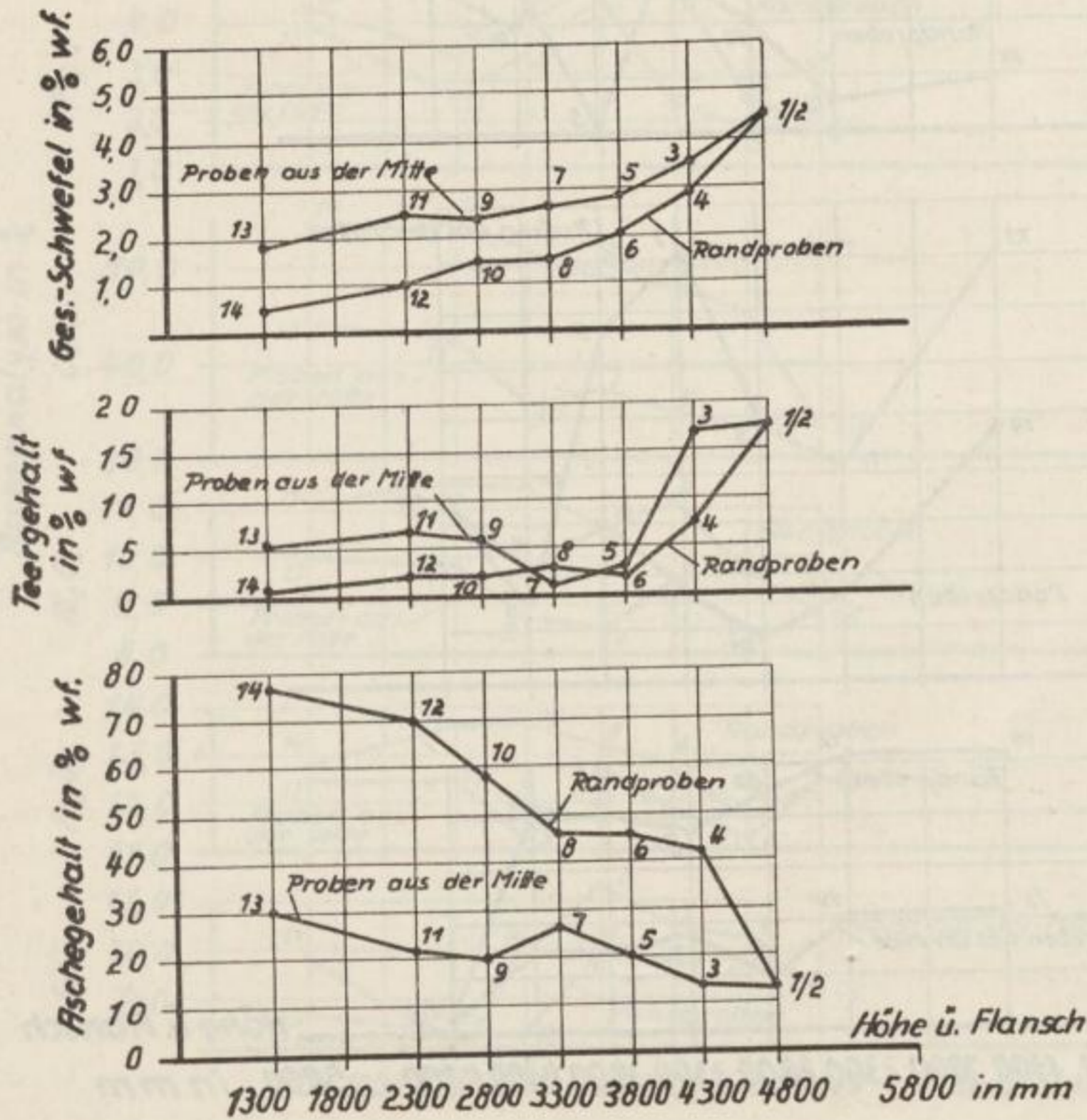


Bild 9. Austragung Generator 7, Gesamtschwefel-, Teer- und Aschegehalte

Laufe der Abkühlung erloschen. Durch die nicht mehr vorhandene Bewegung des „Kohlenschlauches“ in der Mitte ist es zu einer Verbreiterung des Feuerbettes gekommen, das dann die weitgehende Ausschwelung über den gesamten Querschnitt mit sich brachte. Im oberen Teil des Bildes ist die Änderung des Gesamtschwefelgehaltes dargestellt. Dieser nimmt in Richtung des Rostes laufend ab, wobei die noch kohlenstoffreicheren Partien der Mitte einen höheren Gehalt an Gesamtschwefel aufweisen. Die weiteren Schwefelbindungsformen zeigt Bild 10. Im oberen Teil ist der Pyritschwefelgehalt dargestellt. Er schwankt zwischen 0,01% bei Probe 5 und 0,52% bei Probe 9. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Höhenlage der Proben im Generator ist nicht zu erkennen und kann auch nicht erwartet werden, da der Pyrit doch nicht gleichmäßig in der Kohle verteilt vorkommt. Der

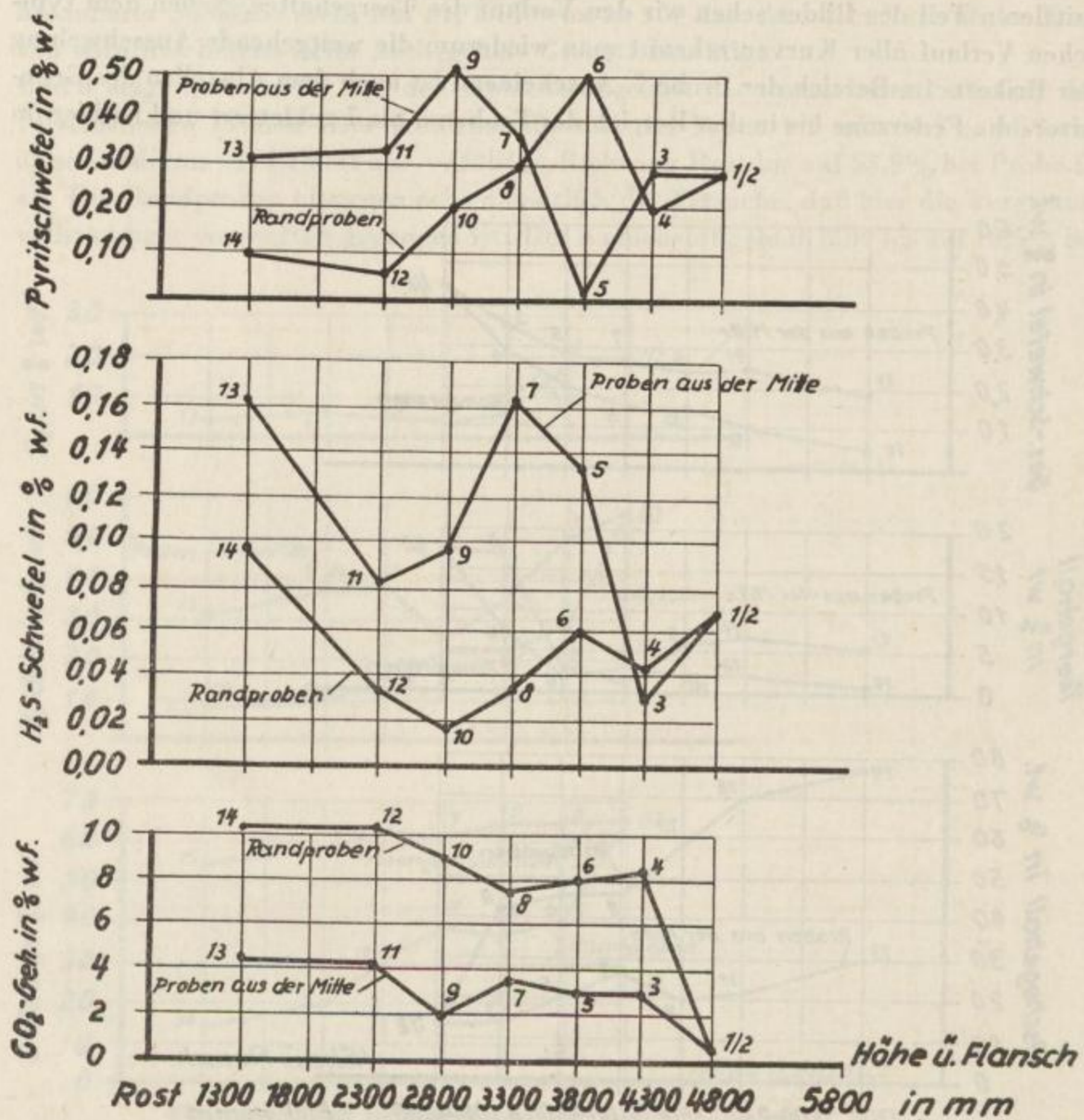


Bild 10. Austragung Generator 7, Pyritschwefel-, H₂S-Schwefel- und CO₂-Gehalte

mittlere Teil des Bildes 10 zeigt den Verlauf des H_2S -Sulfidschwefelgehaltes. Man erkennt hier wieder den Unterschied zwischen den Proben aus der Mitte und den Randproben. Die letzteren liegen niedriger als die vorher genannten, bis auf den Bereich der Proben 3 und 4. Der hier ausgewiesene Unterschied liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode. Im unteren Teil des Bildes 10 wurde der CO_2 -Gehalt der ursprünglichen Substanz in % wasserfrei aufgetragen. Deutlich erkennt man den wesentlich höheren CO_2 -Gehalt der Randproben. Ausgehend von der Probe 1/2 mit 0,58% CO_2 steigt dieser in der Randprobe 4 auf 8,4% an und erhöht sich weiter bis zum Rost auf 10,3% bei Probe 14. Auch in den Proben

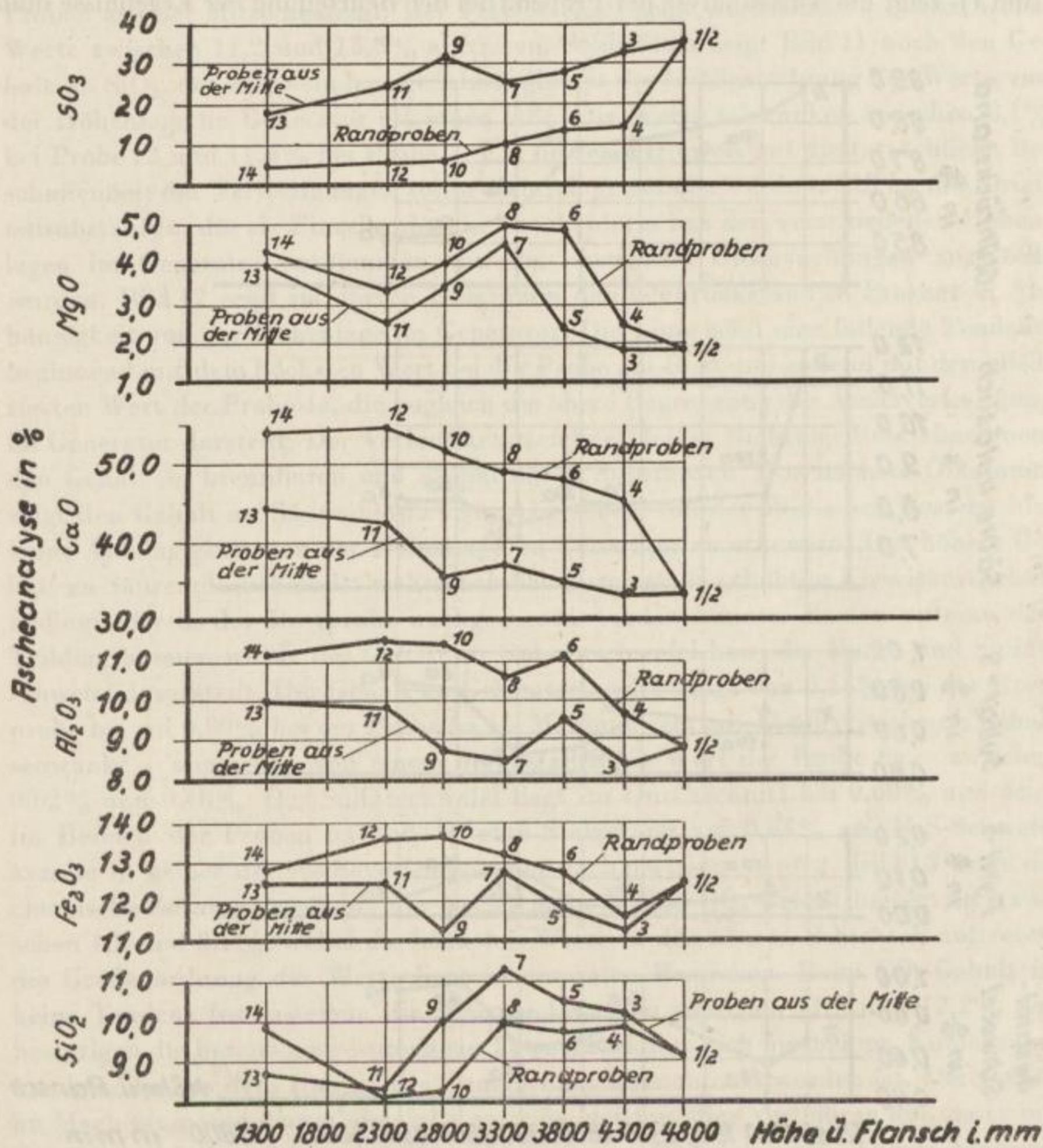


Bild 11. Austragung Generator 7, Ascheanalyse

aus der Mitte ist eine Erhöhung des CO_2 -Gehaltes mit Fortschreiten in den Generator festzustellen, jedoch werden bei Probe 13 nur 4,5% erreicht. Die Größenordnung dieser Werte zeigt eindeutig, daß es sich hier um CO_2 handelt, das aus der Kohlensäure des Generatorgases stammt und sich mit dem reichlich vorhandenen Kalziumoxid zu Kalziumkarbonat verbunden hat. Daß diese Reaktion durchaus unter den im Generator herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen in Richtung Kalziumkarbonatbildung verläuft, läßt sich aus den Gleichgewichtsbedingungen errechnen. Auf die Bedeutung des Kalziumkarbonates als Bindemasse der Ascheverfestigungen wurde kürzlich auch von *Grant* und *Weymouth* [1] hingewiesen, die Ascheverfestigungen aus den Druckgasgeneratoren in *Morwell* untersuchten. Das Bild 11 zeigt die Ascheanalyse der Proben. Bei der Beurteilung der Ergebnisse muß

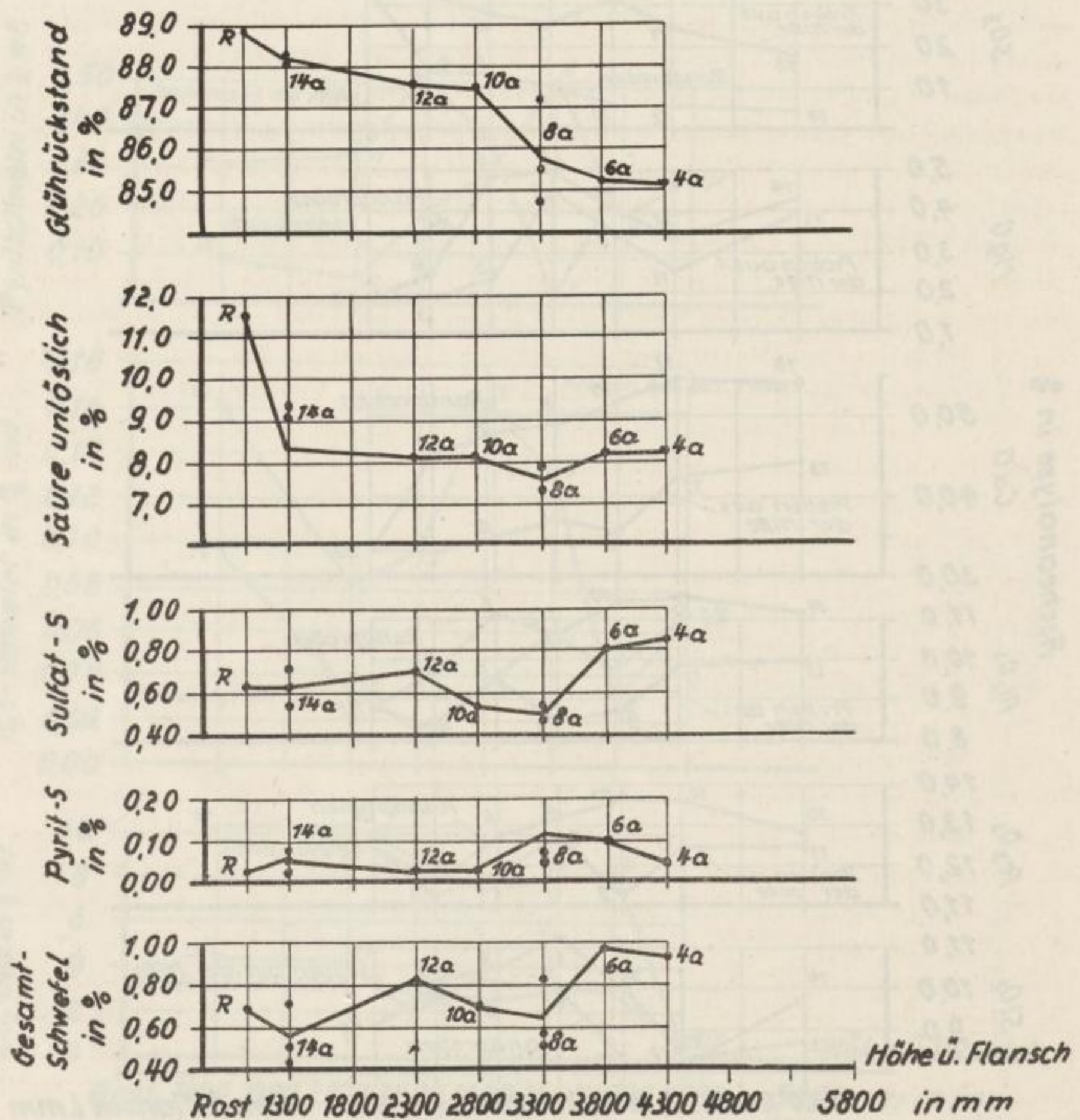


Bild 12. Austragung Generator 7, Untersuchung der Verfestigungen

man beachten, daß es sich um die nachträglich im Muffelofen veraschten Proben handelt. Deshalb ist auch der SO_3 -Gehalt um so höher, je mehr Kohlenstoff in den Proben vorhanden war, da der Schwefel bei der Verbrennung mit den vorhandenen basischen Stoffen Sulfate bildet. Zum Magnesiumoxidgehalt ist zu bemerken, daß dieser zwischen 1,9% und 5,1% schwankt. Der Gehalt an Kalziumoxid zeigt eine eindeutige Zunahme in Richtung der tiefer gelegenen Schichten des Generators für beide Probensorten. Er nimmt von der Probe 1/2 mit 33,5% bis auf 54,3% bei der Probe 14 bzw. 44,7% bei der Probe 13 zu. Auch der Gehalt an Aluminiumoxid erfährt beim Durchgang durch den Generator eine Anreicherung, so daß der Gehalt von 8,8% bei Probe 1/2 bis auf 11,6% in den Randproben und auf 10,0% in den Proben aus der Mitte ansteigt. Der Fe_2O_3 -Gehalt zeigt wechselnde Tendenz, wobei Werte zwischen 11,2 und 13,8% auftreten. Schließlich zeigt Bild 11 noch den Gehalt an SiO_2 , der keine eindeutige Abhängigkeit der Größenordnung der Werte von der Höhenlage im Generator erkennen läßt. Die Werte schwanken zwischen 8,1% bei Probe 12 und 11,4% bei Probe 7. Ein besserer Hinweis auf die tatsächliche Beschaffenheit der Verfestigungen sollte dadurch gewonnen werden, daß an den Originalsubstanzen, die als Einzelproben in Brockenform aus den verschiedenen Höhenlagen im Generator entnommen wurden, chemische Untersuchungen angestellt wurden. Bild 12 zeigt im oberen Diagramm den Glührückstand in Prozent in Abhängigkeit von der Höhenlage im Generator. Die Linie zeigt eine fallende Tendenz, beginnend mit dem höchsten Wert bei der Probe am Rost und endend mit dem niedrigsten Wert der Probe 4a, die zugleich die obere Begrenzung der Ascheverfestigung im Generator darstellt. Der Verlauf kennzeichnet den in Richtung Rost abnehmenden Gehalt an brennbaren und abspaltbaren Substanzen. Das nächste Diagramm zeigt den Gehalt an Säureunlöslichem. Abgesehen von der Probe am Rost ist hier keine Abhängigkeit von der Höhenlage im Generator zu erkennen. Der höhere Gehalt an Säureunlöslichem ist wahrscheinlich durch einen erhöhten Kieselsäuregehalt bedingt, der in der Rostprobe nachgewiesen werden konnte. In den unteren drei Teildiagrammen wurde der Gehalt an Gesamtschwefel bzw. der Pyrit- und Sulfatschwefel dargestellt. Der Gehalt an Gesamtschwefel steigt von 0,64% bei der Rostprobe bis auf 0,80% bei der Probe 6a als Maximalwert an. Der Pyritschwefelgehalt schwankt — abgesehen von einem herausfallenden Wert der Probe 8a — zwischen 0,02% und 0,10%. Der Sulfatschwefel liegt im Durchschnitt bei 0,60% und zeigt im Bereich der Proben 6a und 4a eine Steigerung auf 0,84% an. H_2S -Schwefel konnte in keiner der Ascheverfestigungen nachgewiesen werden. Bild 13 zeigt die chemische Zusammensetzung der Verfestigungen. Der SO_3 -Gehalt bewegt sich zwischen 1,2 und 2,1%, wobei die höchsten Werte in den oberen Schichten auftreten, die Größenordnung der Werte liegt in normalen Bereichen. Beim CO_2 -Gehalt ist keine Tendenz festzustellen, die Werte schwanken zwischen 11,3 und 13,2% und bestätigen die bereits ausgesprochene Tatsache, daß es sich hierbei um Kohlensäure handelt, die aus dem Rohgas des Generators aufgenommen worden ist. Der Gehalt an Magnesiumoxid deutet ebenfalls auf eine gleichmäßige Verteilung hin, da er mit Gehalten zwischen 3,2 und 4,8% nachgewiesen werden konnte. Anders hingegen liegen die Verhältnisse beim Kalziumoxid, bei dem man klar eine Zunahme vom

Oberteil der Verfestigungen in Richtung des Rostes wahrnehmen kann. Der Gehalt an CaO steigt von 46,8% bei der Probe 4a bis auf 50,2% bei der Probe am Rost an. Eine relativ geringe Zunahme, jedoch erkennbar, zeigt der Verlauf der Aluminiumoxidgehalte, die von 9,5% bis auf 11,1% zunehmen. Der Gehalt an Fe_2O_3 ist von

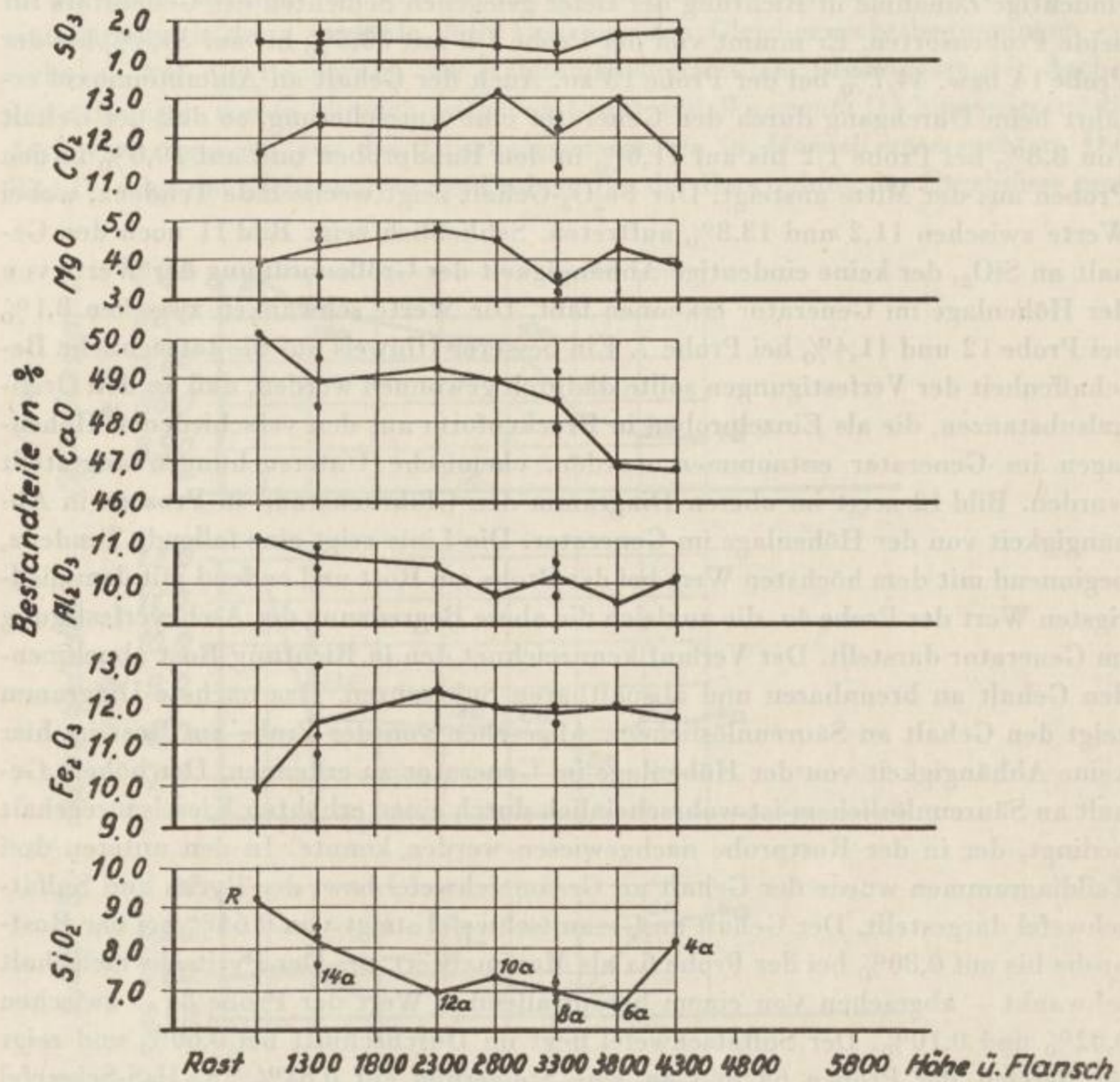


Bild 13. Austragung Generator 7, Chemische Zusammensetzung der Verfestigungen

der Probe 4a bis zur Probe 8a annähernd konstant und beträgt etwa 12%. Die Probe am Rost weist mit 9,9% den niedrigsten Eisenoxidgehalt auf. Daß die Tragweite dieses „Ausreißers“ nicht groß ist, geht aus den Untersuchungen der Probe 14a hervor, bei der drei Brocken getrennt untersucht wurden und Werte zwischen 10,8 und 13,0% gefunden wurden. Im letzten Teildialogramm ist noch die Abhängigkeit des SiO_2 -Gehaltes aufgetragen worden. Abgesehen von der Probe 4a, die einen SiO_2 -Gehalt von 8,1% aufweist, ist beginnend mit der Probe 6a eine ständige Zunahme

dieses Oxids in Richtung Rost festzustellen, so daß in der tiefsten Schicht ein Gehalt von 9,2% nachgewiesen wurde. Aus den dargelegten Untersuchungen ist zu erkennen, daß die verfestigten Aschebrocken eine relativ gleichmäßige Zusammensetzung aufweisen, wobei aber eine Anreicherung des Kalziumoxid- und des SiO_2 -Gehaltes in den unteren Partien des Generators festgestellt werden konnte.

6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Bei der Austragung eines durch Ascheverfestigungen zum Erliegen gekommenen Druckgenerators mußte festgestellt werden, daß die Verfestigungen unmittelbar über dem Rost beginnen und sich durch den Generator aufbauen bis etwa 1,5 m unterhalb des Gasaustrittes, wobei eine bevorzugte Ausbildung in Richtung des Gasaustrittes erfolgt. Auf der Seite des Ascheaustrittstutzens sind die geringsten Ansätze vorhanden, was darauf hindeutet, daß durch die hier bevorzugt vorhandene Bewegung der Asche eine Verfestigung vermieden wird. Die Kenntnis der Aschehöhe im Generator ist deshalb für den praktischen Betrieb eine wichtige Forderung. Die chemischen Untersuchungen bestätigen die Feststellungen, daß in dem untersuchten Generator kein kontinuierlicher Übergang vom Brikett bis zur Asche vorhanden war. Es hatte sich in den mittleren Partien ein „Kohleschlauch“ gebildet, so daß noch auf dem Rost angeschwelte Briketts nachgewiesen werden konnten. Die Verfestigungen selbst zeigen eine relativ gleichmäßige Zusammensetzung, wobei jedoch eine gewisse Anreicherung des Kalziumoxid- und des Siliziumoxidgehaltes in den unteren Generatorpartien festgestellt werden konnte. Der hohe CO_2 -Gehalt der Produkte bestätigt die Vermutung, daß sich im Generator Kalziumkarbonat bildet, allerdings müssen noch andere Faktoren wirksam sein, die zur Verkettung der Ascheteilchen führen, da die Bildungsbedingungen immer gegeben sind. Bei der Beantwortung dieser Frage spielen sicherlich die durch die Fahrweise der Generatoren bedingten Faktoren keine geringere Rolle als die rohstofflich bedingten Einflüsse. Zum Schluß unserer Ausführungen sei es uns gestattet, allen Kollegen zu danken, die an der Austragung des Generators und bei der Herstellung der Analysen mitgearbeitet haben, insbesondere gilt unser Dank Herrn Ing. *Teichgräber*, der an den Austragungsarbeiten maßgeblich beteiligt war.

Literatur

- [1] *Grand und Weymouth*: The Nature of Inorganic Residues Formed by Victorian Brown Coal in Lurgi Gas Generators at Morwell. Journal of the Institute of Fuel Aug. 1962, S. 356–360.

Die Entwicklung der Bergbauverwaltung ist ein Prozess, der sich über Jahrhunderte erstreckt hat. In der Vergangenheit waren die Bergbauverwaltungen oft in die Hände von Einzelnen oder kleinen Gruppen von Männern gelegt, die durch ihre Erfahrung und ihren Einfluss in der Verwaltung des Bergbaus eine wichtige Rolle spielten. In der Neuzeit haben sich diese Verwaltungen jedoch zu großen, bürokratischen Apparaten entwickelt, die die Bergbauindustrie in ihrer Gesamtheit kontrollieren und regulieren.

3. Die Entwicklung der Bergbauverwaltung

Die Entwicklung der Bergbauverwaltung ist ein Prozess, der sich über Jahrhunderte erstreckt hat. In der Vergangenheit waren die Bergbauverwaltungen oft in die Hände von Einzelnen oder kleinen Gruppen von Männern gelegt, die durch ihre Erfahrung und ihren Einfluss in der Verwaltung des Bergbaus eine wichtige Rolle spielten. In der Neuzeit haben sich diese Verwaltungen jedoch zu großen, bürokratischen Apparaten entwickelt, die die Bergbauindustrie in ihrer Gesamtheit kontrollieren und regulieren. Die Entwicklung der Bergbauverwaltung ist ein Prozess, der sich über Jahrhunderte erstreckt hat. In der Vergangenheit waren die Bergbauverwaltungen oft in die Hände von Einzelnen oder kleinen Gruppen von Männern gelegt, die durch ihre Erfahrung und ihren Einfluss in der Verwaltung des Bergbaus eine wichtige Rolle spielten. In der Neuzeit haben sich diese Verwaltungen jedoch zu großen, bürokratischen Apparaten entwickelt, die die Bergbauindustrie in ihrer Gesamtheit kontrollieren und regulieren.

Die Entwicklung der Bergbauverwaltung ist ein Prozess, der sich über Jahrhunderte erstreckt hat. In der Vergangenheit waren die Bergbauverwaltungen oft in die Hände von Einzelnen oder kleinen Gruppen von Männern gelegt, die durch ihre Erfahrung und ihren Einfluss in der Verwaltung des Bergbaus eine wichtige Rolle spielten. In der Neuzeit haben sich diese Verwaltungen jedoch zu großen, bürokratischen Apparaten entwickelt, die die Bergbauindustrie in ihrer Gesamtheit kontrollieren und regulieren.

Über das Ascheverhalten bei Druckvergasungsversuchen mit Böhlener Briketts im PKM-Versuchsgenerator Hirschfelde mit 1,6 m Schachtdurchmesser

Von *Wolfgang Roth* und *Peter Modde*, Leipzig

Die durch Ascheverfestigungen im Februar 1962 im Gaswerk Böhlen eingetretenen Leistungsausfälle gaben zu der Frage Anlaß, ob die Betriebsweise der Generatoren, soweit sie durch Belastung, Verhältnis Dampf zu Sauerstoff und Vollständigkeitsgrad des Rückstandsbrands charakterisiert wird, Einfluß auf die Bildung solcher Brocken verfestigter, aber nicht verschlackter Asche haben könne. Hierüber sollten Vergasungsversuche mit Kohle, die nach den bisherigen Erfahrungen als verdächtig, d.h. zur Entstehung solcher Verfestigungen neigend, angesprochen werden konnten, herangezogen werden.

Im Bunker des 3,6-m-Generators (Generator 11) waren noch Briketts verblieben, als der Generator im Februar 1962 durch Brockenbildung ebenso wie die Generatoren des Altwerkes versackte. Dieser Rest wurde selbstverständlich herangezogen, konnte aber nur für einen zeitlich beschränkten ersten Versuchsabschnitt reichen. Um für die ersten Versuchsabschnitte möglichst der Zusammensetzung des schwierigsten Vergasungsstoffes zu entsprechen, wurde Rohbraunkohle aus dem Tagebau Böhlen, und zwar dem Strossenbereich 300 bis 600 m, an dem zur Zeit des Einbruches in der Gasleistung der die Brikettfabrik versorgende Bagger gestanden hatte, entnommen und in der Versuchsbrikettfabrik Bitterfeld des Deutschen Brennstoffinstitutes Freiberg brikettiert. Wegen der nur begrenzt verfügbaren Menge an Vergasungsstoff entschloß man sich, die Versuche am PKM-Versuchsgenerator mit 1,6 m Schachtdurchmesser im Gaswerk Hirschfelde durch den VEB PKM Kohleverarbeitung Leipzig, Abt. Verfahrenstechnik, durchführen zu lassen.

I. Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm sah vor, den zunächst für am wichtigsten gehaltenen Einflußfaktor näher zu untersuchen, nämlich das Dampf-Sauerstoff-Verhältnis im Vergasungsmittel. Dieses Verhältnis sollte in drei Stufen variiert werden. Bei jedem Versuchsabschnitt sollte der Generator bis zum Versacken des Ascheaustrages gefahren und anschließend mit Stickstoff eingefroren und ausgekübelt werden. Durch schichtenweise Untersuchung des Generatorinhaltes sollten Erkenntnisse über die

Ursache der Brockenbildung, den Ort und die Art ihrer Entstehung gewonnen werden. Bei diesen Versuchen sollten die Betriebsbedingungen wie im Altwerk Böhlen gewählt werden, d. h., die Generatorleistung sollte bei etwa $1000 \text{ m}^3 \text{ i.N./m}^2\text{h}$ liegen und die Dampfüberhitzungstemperatur etwa 500°C betragen. Auch die sonstige Fahrweise sollte weitgehend den Verhältnissen in Böhlen angepaßt werden. Bei einem Erfolg dieser Versuche war vorgesehen, bei späteren Versuchsreihen in gleicher Weise andere Einflußfaktoren auf die Brockenbildung zu überprüfen, wie spezifische Gasleistung, Temperatur des Vergasungsmittelgemisches und Ascheausbrand.

Nebenbei sollte der Vergasungsverlauf von Druckgasgeneratoren sowie die Vergleichbarkeit von Versuchsergebnissen zwischen kleinem Versuchsgenerator (1,6 m Durchmesser, ohne Ausmauerung) und größeren Generatoren (2,6 m und 3,6 m Durchmesser, ohne Ausmauerung) überprüft werden.

Das Meß- und Analysenprogramm war so abgestimmt, daß sämtliche aus- und eingehenden Mengen der Stoffe und ihre Zustandsgrößen gemessen werden konnten, so daß die Ergebnisse durch Bilanzierung auf ihre Richtigkeit überprüft werden konnten. Außerdem wurden Schwefelbestimmungen im Rohgas durchgeführt, um aus diesen Zahlen eventuell das Mitwirken von irgendwelchen Sulfidbildungen, wie sie auf Grund mineralogischer Untersuchungen vermutet wurden, aufzudecken. Besonderes Augenmerk wurde verständlicherweise auf die schichtenweise Untersuchung des Generatorinhaltes gelegt. Hierfür war ein detailliertes chemisches Untersuchungsprogramm aufgestellt worden.

2. Aufbau der Versuchsanlage

Die Druckvergasungsversuche mit Böhlener Briketts wurden in dem für Zwecke der Salzkohle-Druckvergasung neu errichteten Versuchsdruckvergaser Hirschfelde durchgeführt. Der Generator selbst ist in Bild 1 im Schnitt schematisch dargestellt.

In seiner Konstruktion ähnelt er dem 3,6-m-Versuchsdruckgasgenerator in Böhlen und damit den Druckgasgeneratoren 1 bis 8 im Kombinat „Schwarze Pumpe“.

Der Generator weist gegenüber den früheren Konstruktionen einige Änderungen auf, die mit seinem Verwendungszweck als Versuchsgenerator für Salzkohle in Verbindung stehen. Das sind:

1. Der Rost wurde als Schlackenbrecher ausgebildet, um die bei Salzkohle leichter entstehenden Schlacken bequem und ohne Schwierigkeiten austragen zu können. Im Gegensatz zum 3,6-m-Generator brachte dieser Schlackenbrecher keine Schwierigkeiten, offenbar wegen günstigerer Ausbildung des Generatorschachtes.
2. Den neueren Erkenntnissen folgend, daß seitlicher Ascheaustrag schädlich für eine gute Ausbildung des Feuerbettes ist, wurde auch bei diesem Generator der Ascheaustrag zentral durch eine Hohlwelle vorgenommen. Das bedingt natürlich einige Änderungen am Antrieb des Rostes und in der Zuführung des Vergasungsmittels. Der Antrieb erfolgt über ein stufenlos regelbares Getriebe.

3. Die birnenförmige Erweiterung des Generatoroberteiles beruht auf der Überlegung, daß die Leistung von Generatoren durch die Austrittsgeschwindigkeit des Gases aus dem Brennstoffbett begrenzt wird, bei der Staub mitgerissen wird.

Der Durchmesser im Reaktionsschacht von 1,6 m ohne Schamotteausmauerung wurde deshalb im Oberteil des Generators auf 2 m erweitert.

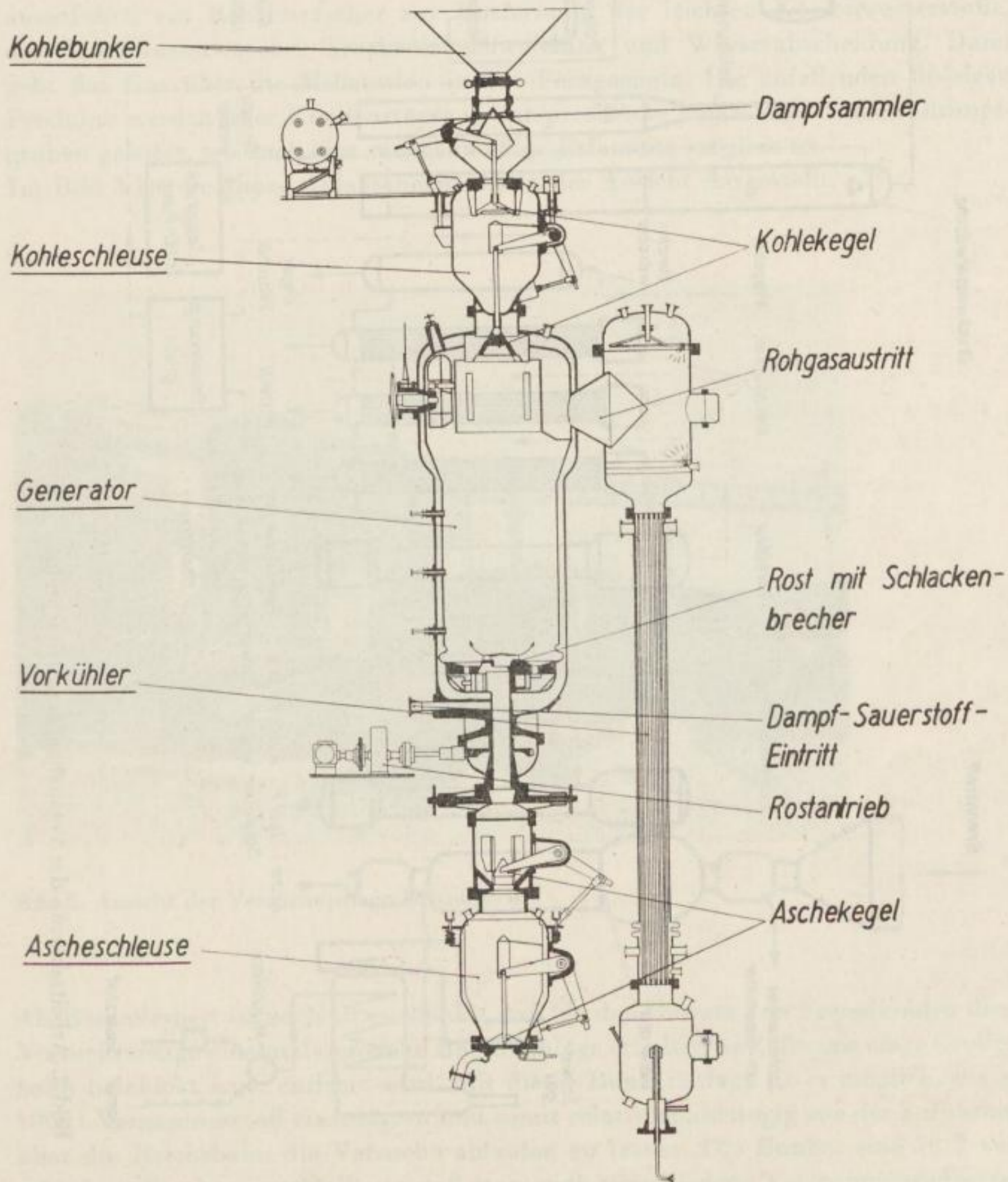


Bild 1. Versuchsgenerator Hirschfelde

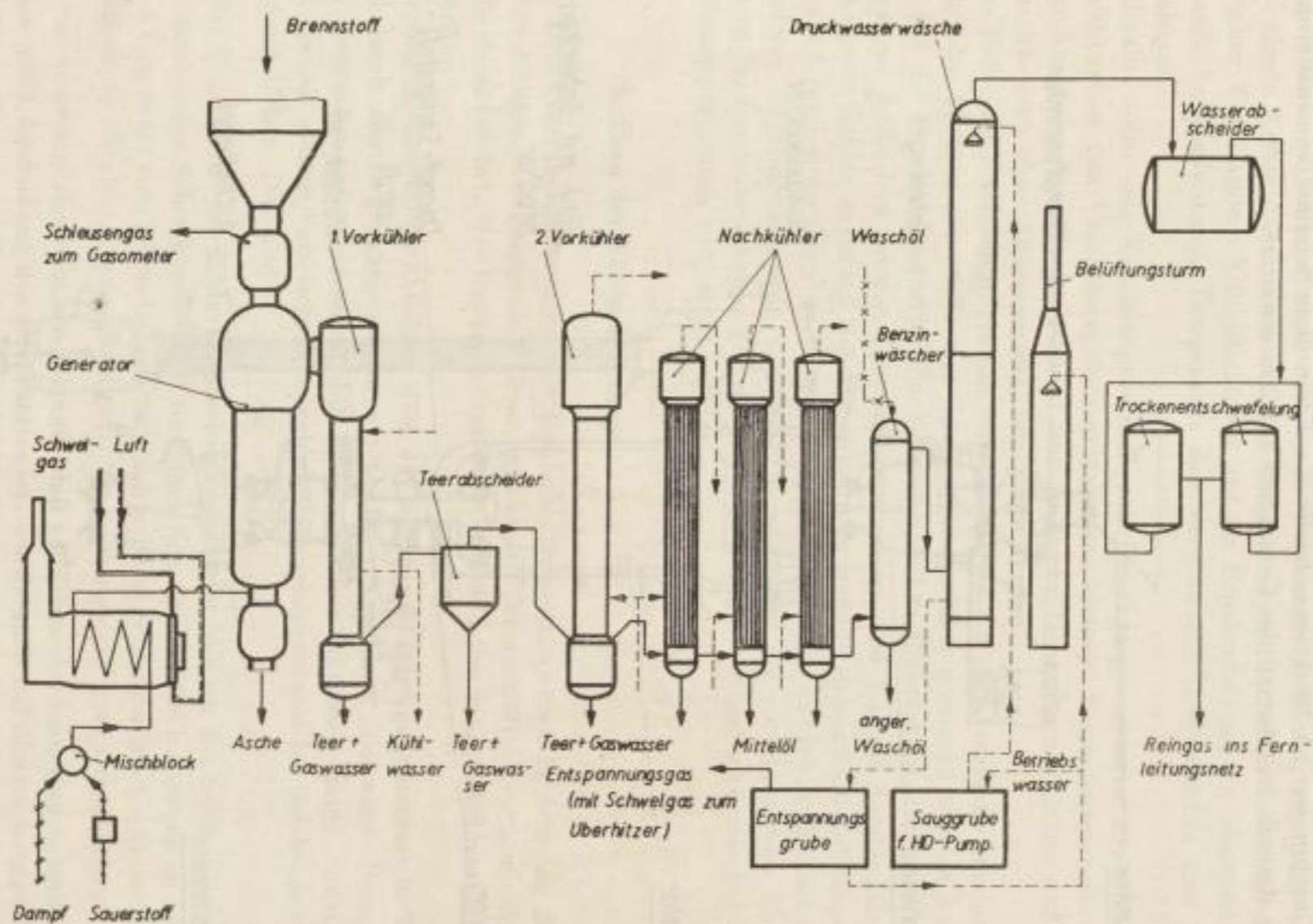


Bild 2. Arbeitsschema der Versuchsanlage Hirschfelde

Zum Vergleich wird noch die wirksame Schütthöhe des Brennstoffs angegeben. Sie beträgt 3,20 gegenüber 3,80 m im 2,6-m-Generator.

Aus Bild 2 geht der Aufbau der Versuchsanlage hervor. Die Vergasungsmittel werden, entgegen sonstigen Gepflogenheiten, vor dem Überhitzer gemischt und dann gemeinsam auf die gewünschte Gemischtemperatur erhitzt. Das den Generator verlassende Rohgas strömt durch zwei Vorkühler, zwischen denen sich ein Teerabscheider befindet. Beide Vorkühler sind mit direkter und indirekter Wasserkühlung versehen. Es folgen drei Nachkühler, als Röhrenkühler mit indirekter Wasserkühlung ausgeführt, ein Benzinwäscher zur Entfernung der leichten Kohlenwasserstoffe, die Druckwasserwäsche, Trockenentschwefelung und Wasserabscheidung. Dann geht das Gas über die Meßstation in das Ferngasnetz. Die anfallenden flüssigen Produkte werden über Kondenstöpfe in entsprechende Trenn- und Aufbewahrungsruben geleitet, wo auch eine mengenmäßige Erfassung möglich ist. Im Bild 3 ist die ganze Anlage nochmals in der Ansicht dargestellt.

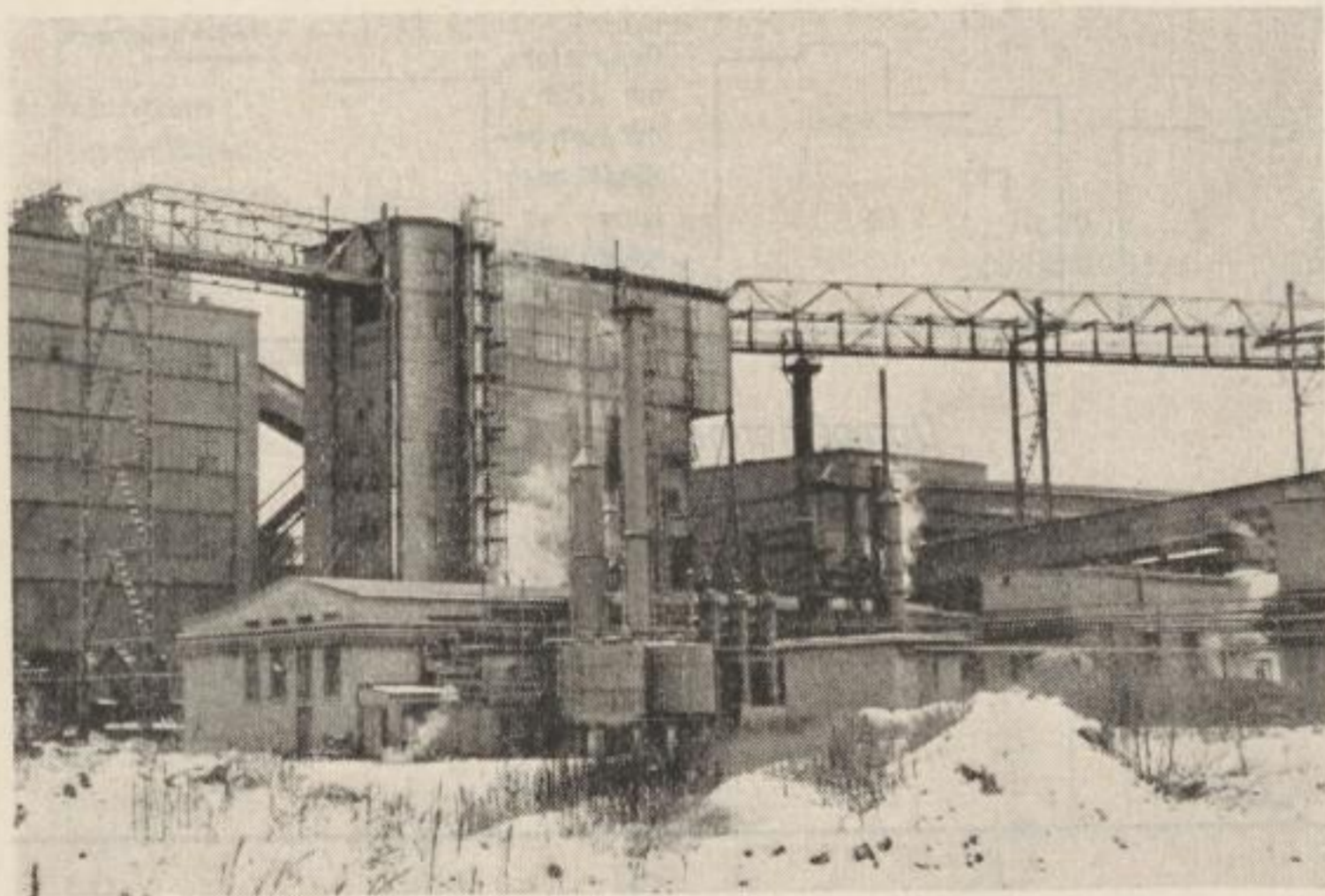


Bild 3. Ansicht der Versuchsanlage Hirschfelde

Als Besonderheit ist noch zu erwähnen, daß für den Einsatz von Fremdkohlen diese Versuchsanlage eine umfangreiche Bunkeranlage erhalten hat, die mit einer Greiferbahn beschickt bzw. entleert wird. Mit dieser Bunkeranlage ist es möglich, bis zu 1000 t Vergasungsstoff einzulagern und somit relativ unabhängig von der Zuführung über die Reichsbahn die Versuche ablaufen zu lassen. Die Bunker sind in 7 verschiedene Taschen unterteilt, so daß man auch verschiedene Vergasungsstoffsorten bunkern kann.

3. Versuchsaufbau

Die für die Versuche benötigten Brikettmengen wurden im Februar und Mai 1962 bereitgestellt. Im ersten Versuchsabschnitt gelangten die Briketts aus dem Bunker des 3,6-m-Generators in Böhlen zum Einsatz. Da das Format der in Böhlen eingesetzten Briketts für den Versuchsgenerator Hirschfelde zu groß ist, wurde der Vergasungsstoff für diesen ersten Versuchsabschnitt gebrochen. Für die weiteren Versuchsabschnitte wurden die Briketts in der Versuchsbrikettfabrik Bitterfeld sogleich im passenden Format hergestellt.

Die Versuche liefen in drei Versuchsabschnitten im Juni, Juli und August 1962 ab. Bild 4 zeigt die wichtigsten Betriebskennzahlen: Sauerstoffmenge, Dampfmenge und Rohgasmenge.

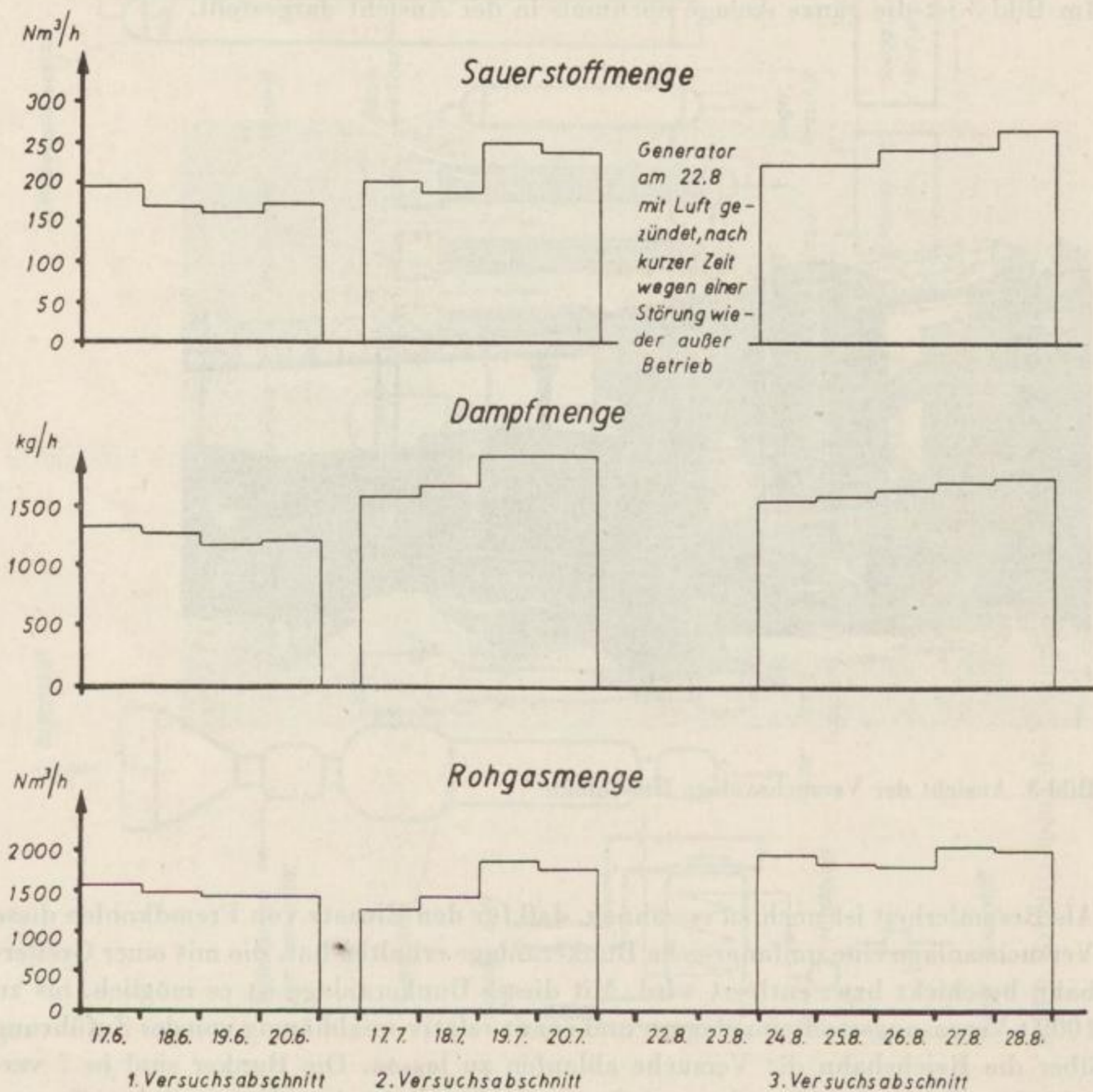


Bild 4. Betriebszahlen

Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchswerte

| Bezeichnung | Maßeinheit | 1. Versuchs- periode | 2. Versuchs- periode | 3. Versuchs- periode |
|---|---|--|---|---|
| 1. Versuchszeit | | 17. bis 20. 6. 1962 | 17. bis 20. 7. 1962 | 22. bis 28. 8. 1962 |
| 2. Versuchsdauer | [h] | 83 Std. | 94 Std. | 119 Std. |
| 3. Brikettwerte, Herkunft | | 200 t Briketts von Gen. 11, mit denen die umfang- reichen Störungen aufgetreten sind. Format 8'' drei- teilig. Vor Einsatz in Hirschfelde gebrochen und abgesiebt | Rohkohle aus Tagebau Böhlen, Strossenlänge 300 bis 600 m, in Bit- terfeld brikettiert; 175 t Brikett For- mat: 4'' zweiteilige Sammel (Rund- brikett) | Rohkohle aus Tagebau Böhlen, Strossenlänge 300 bis 600 m, in Bitterfeld bri- kettiert; 175 t Rest v. 2. Ver- suchsperiode, Format: 4'' zwei- teilige Sammel (Rundbrikett) |
| Wassergehalt | [%] | 15,5 | 17,9 | 16,2 |
| 4. gefahrene Betriebswerte | | | | |
| Gemischtemp. | [°C] | 495 | 492 | 510 |
| O ₂ -Dampf-Verh. | [m ³ i.N. zu kg] | 1 : 8,05 | 1 : 10,02 | 1 : 7,52 |
| Rohgasleistung | [m ³ i.N./h] | 1517,0 | 1405,0/1781,0 | 2040,0 |
| 5. Versuchsergebnisse | | | | |
| spez. Sauerstoff- verbrauch bez. auf Rohgas | [m ³ i.N./ m ³ i.N.] | 0,104 | 0,114 | 0,092 |
| spez. Dampf- bedarf bez. auf Rohgas | [kg/m ³ i.N.] | 0,831 | 1,136 | 0,845 |
| Gasausbeute bez. auf Einsatzkohle | [m ³ i.N./kg] | 1,074 | 1,195 | 1,092 |
| Gasanalyse | | | | |
| H ₂ S | [%] | 1,7 | 1,6 | 1,8 |
| CO ₂ | [%] | 29,5 | 33,2 | 27,0 |
| C _n H _m | [%] | 1,0 | 0,9 | 1,2 |
| O ₂ | [%] | 0,3 | 0,2 | 0,4 |
| CO | [%] | 14,2 | 10,2 | 15,2 |
| H ₂ | [%] | 34,4 | 38,9 | 36,6 |
| CH ₄ | [%] | 14,8 | 10,3 | 14,8 |
| N ₂ | [%] | 4,1 | 4,7 | 3,0 |
| 6. Brennbares in der Asche | [%] | 42,1 | 39,8 | 41,4 |
| 7. Aschebefund während des Versuches | | keine Brocken | bis faustgroße Brocken, in der Menge ohne weite- res beherrschbar | kleine Brocken, sehr geringe Menge |

Zum ersten Versuchsabschnitt

(Dauer: vom 17. 6. bis 20. 6. 1962, 83 Stunden)

Der Generator war am 16. 6. mit Hirschfelder Kohle gezündet worden, um eventuelle Bildung von Verfestigungen und damit Betriebsstörungen bereits im Anfahrbetrieb zu vermeiden. Nach Umstellung auf Sauerstoff erfolgte der Übergang zu Versuchsvergasungsstoff aus Böhlen. Dabei kam zunächst der Vergasungsstoff aus dem Bunker des 3,6-m-Versuchsgenerators zum Einsatz. Die eingestellten Betriebsverhältnisse sind aus Tabelle 1 (s. S. 53) ersichtlich.

Der Versuchsbetrieb war zu Beginn durch Schwierigkeiten bei der Bekohlung (laufend „Hänger“) gestört (fehlende Betriebserfahrungen). Entaschungsschwierigkeiten traten jedoch gegen alle Erwartungen nicht auf. Es wurden nicht einmal geringe Verfestigungen gefunden. Während des gesamten Versuchsabschnittes verlief der Betrieb völlig normal. Der erhöhte Anteil an Unverbranntem in der Asche wurde analytisch erst nach Beendigung der Versuchsperiode festgestellt. Zum besseren Vergleich wurde er für die anderen zwei Versuchsabschnitte beibehalten.

Zum zweiten Versuchsabschnitt

(Dauer: vom 17. 7. bis 20. 7. 1962, 94 Stunden)

Die eingestellten Betriebsverhältnisse sind wieder in der Tabelle 1 enthalten. In dieser Versuchsperiode gelangten die Briketts aus der Versuchsbrikettfabrik Bitterfeld zum Einsatz. Das Dampf-Sauerstoff-Verhältnis war auf 10:1 erhöht worden. Ansonsten war der Betrieb unverändert bis auf die etwas erhöhte Leistung. In der ausgetragenen Asche waren anfangs keine Brocken enthalten. Erst am 18. und 19. 7. wurden größere Brocken in der Asche festgestellt, die das gleiche charakteristische Aussehen hatten wie die in Böhlen aufgetretenen Verfestigungen. Ascheaustragsschwierigkeiten traten aber nicht auf. Die erwähnte Leistungserhöhung erfolgte am 19. 6., weil im Laufe der Untersuchungen der Arbeitsgemeinschaft, insbesondere auf Grund von Beobachtungen in Böhlen, die Ansicht geäußert worden war, daß höhere Leistungen eher zu Verfestigungen führen. Diese Maßnahme blieb im Versuchsgenerator jedoch im Hinblick auf Bildung von Verfestigungen wirkungslos. Der Versuch wurde am 20. 7. abgeschlossen, ohne daß das erwartete Versacken des Ascheaustrages eintrat. Auch dieser Versuchsabschnitt verlief ohne Störungen. Die vereinzelt auftretenden Brocken waren ohne weiteres beherrschbar.

Zum dritten Versuchsabschnitt

(Dauer: vom 22. 8. bis 28. 8. 1962, 119 Stunden)

Es kamen wiederum Briketts zum Einsatz, die in Bitterfeld aus Böhlener Rohbraunkohle hergestellt worden waren. Das Dampf-Sauerstoff-Verhältnis war mit 12:1 vorgesehen. Bereits kurz nach der Inbetriebnahme mußte der Generator wegen eines Schadens am unteren Kohlekegel entspannt werden. Nach Beendigung der Reparaturarbeiten wurde der Versuch am 24. 8. fortgesetzt. Der Ascheaustrag bereitete

wiederum keine Schwierigkeiten, nur vereinzelt wurden kleine bis nußgroße Verfestigungen erkannt. Wie sich bei der Auswertung herausstellte, lag wegen eines Defektes am Mengenmeßgerät für die Sauerstoffmengenmessung das Dampf-Sauerstoff-Verhältnis nicht wie vorgesehen bei 12:1, sondern bei etwa 7,5:1. Der Betrieb verlief sonst normal. Die Versuchsperiode war mit der Erschöpfung des Brennstoffvorrates abgeschlossen. Nach der Außerbetriebnahme wurde der Generator mit N_2 kaltgeblasen, anschließend ausgetragen, und es wurden in Schichten von 0,5 m Abstand Proben entnommen.

4. Versuchsauswertung und Versuchsergebnisse

Unser Versuchsprogramm war, wie erwähnt, darauf abgestimmt, den Generator „zuzufahren“. Diesen „Gefallen“ hat uns die Asche in keinem der drei Versuchsabschnitte getan. Bei der Versuchsauswertung wurde deshalb in erster Linie der Wert auf das Betriebsverhalten des Generators im Hinblick auf den Ascheaustrag gelegt.

Neben diesen Untersuchungen des Ascheverhaltens wurden von allen ein- und ausgebrachten Stoffen die Mengen und deren Zusammensetzung erfaßt, um die Richtigkeit der eingestellten Betriebswerte zu überprüfen. Bei der zahlenmäßigen Versuchsauswertung und Festlegung der Betriebswerte wurden alle die Versuchspunkte nicht berücksichtigt, deren Fehler in den Elementbilanzen 10% überstiegen. In der Tabelle 1 wurden die Mittelwerte der wichtigsten Betriebskenndaten für alle drei Versuchsabschnitte zusammengestellt.

4.1. Analytische Befunde

Besonderes Augenmerk richtete die Versuchsleitung auf das Aussehen der ausgetragenen Asche. Es ließ sich für den Anteil an Verfestigungen keine quantitative Bestimmung ermöglichen. Dieser Befund ist deshalb nur augenscheinlich. Die analytischen Untersuchungen der Aschen von Versuchsabschnitt 1 und 3 zeigen durchweg hohe CaO-Werte. Umgerechnet auf reine Asche ergibt sich für alle Proben ein CaO-Gehalt zwischen 40 und 55%. So wird auch von unseren Versuchen her die These unterstützt, daß bei den Verfestigungen Ca-Verbindungen wesentlichen Einfluß ausüben. Demgegenüber liegt der Sulfidschwefelgehalt in den Aschen sehr niedrig — unter 1%.

Großes Augenmerk wurde weiterhin auf die Bestimmung des Schwefelgehaltes im Rohgas gelegt. Sowohl der organisch gebundene Schwefel als auch der H_2S -Schwefel wurden bestimmt, um zu ermitteln, ob der Schwefelgehalt Einfluß auf die Brockenbildung ausübt. Aus unseren Versuchsergebnissen ergibt sich nur eine Erhöhung des Anteils an organischem Schwefel im zweiten Versuchsabschnitt (Tabelle 2), die H_2S -Schwefelgehalte unterliegen großen Schwankungen.

Es läßt sich unseres Erachtens kaum eine Abhängigkeit zwischen dem Gasschwefel und der Brockenbildung erkennen. Die Schwefelgehalte sind in Tabelle 2 enthalten.

Die Schwankungen der H_2S -Schwefelgehalte innerhalb der Versuchsabschnitte sind wesentlich größer als die der Werte von Versuchsabschnitt zu Versuchsabschnitt.

Tabelle 2. Schwefelgehalte im Rohgas

| | 1. Versuchs- abschnitt | 2. Versuchs- abschnitt | 3. Versuchs- abschnitt |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Organischer Schwefel im (g/100 m ³ i.N.) Rohgas (Mittelwert) | 85,1 | 155,0 | 96,7 |
| H_2S -Schwefel | | | |
| Mittel (g/100 m ³ i.N.) | 2533 | 2447 | 2750 |
| Max. (g/100 m ³ i.N.) | 3200 | 4403 | 4250 |
| Min. (g/100 m ³ i.N.) | 2368 | 1445 | 1530 |

4.2. Ascheaustragsverhalten

Tabelle 1 enthält außer den beobachteten Betriebswerten den Befund der ausgetragenen Asche. Die Tatsache, daß es keinerlei Ascheaustragsschwierigkeiten gab, war zunächst außerordentlich überraschend, zumal es sich beim ersten Versuchsabschnitt um den gleichen Vergasungsstoff handelte, der im 3,6-m-Druckgasgenerator Böhlen den Betrieb lahmlegte. Unter der Voraussetzung, daß es sich um Karbonatverfestigungen handelt — eine These, die auch durch die australischen Untersuchungen unterstützt wird [1] —, sehen wir die Begründung für dieses Verhalten der Asche in zwei Dingen:

1. Das Dampf-Sauerstoff-Verhältnis war für den ersten Versuchsabschnitt mit 8:1 festgelegt worden. Demgegenüber war der 3,6-m-Versuchsgenerator zur Zeit der auftretenden Verschlackungen mit 10:1 relativ kalt betrieben worden. Diese Tatsache drückt sich auch im Dampfverbrauch, im CO_2 -Gehalt des Rohgases und in der Dampfüberhitzungstemperatur aus. Die Werte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Nach unseren Kenntnissen wurden die Generatoren im Altwerk Böhlen damals ebenfalls relativ kalt betrieben, da man zunächst die Verfestigungen für Sinterprodukte hielt. Niedrige Reaktionstemperaturen in der Vergasungszone unter-

Tabelle 3. Vergleich der Betriebswerte Hirschfelde—Böhlen

| | Hirschfelde 1. Versuchs- abschnitt | Böhlen 3,6-m-Generator (Febr. 1962) |
|---|--|---|
| Dampf-Sauerstoff-Verhältnis | 8 : 1 | 10 : 1 |
| spezifischer Dampfverbrauch, bezogen auf Rohgas [kg/m ³ i.N.] | 0,82 | 1,03 |
| Dampfüberhitzungstemperatur [°C] (Gemischtemp.) | 500 | 380 |
| CO_2 -Gehalt im Rohgas (einschl. H_2S) [%] | 31,2 | 34,5 |

stützen aber die Karbonatbildung, und zwar aus zwei Gründen; erstens erhöht sich die CO_2 -Konzentration, und zweitens wird die thermische Spaltung von CaCO_3 verringert [2].

Auch die Ergebnisse der beiden anderen Versuchsabschnitte zeigen in die gleiche Richtung, d. h., kältere Fahrweise bedeutet Zunahme der Schwierigkeiten. Es ist in diesem Sinne sehr zu bedauern, daß infolge des Meßgerätedefektes der Versuch mit dem Dampf-Sauerstoff-Verhältnis 12:1 nicht gefahren wurde. Aber auch so unterstreicht das Ergebnis des 3. Versuchsabschnittes das eben Gesagte.

2. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß der Anteil an Unverbranntem in der Asche in allen drei Versuchsabschnitten sehr hoch war, $\approx 40\%$ gegenüber etwa 10 bis 20% in Böhlen. Es ist bekannt [2], daß die Anwesenheit von Kohlenstoff reduzierend auf CaCO_3 wirkt. Ein hoher Anteil an Unverbranntem in der Asche wirkt deshalb der CaCO_3 -Bildung entgegen. Eine zusätzliche Wirkung scheint dem Koksanteil der Asche als Verdünnungsmittel im Sinne der Rolle des Quarzanteils zuzukommen. Aus mineralogischen Untersuchungen ging hervor, daß höherer Quarzanteil die Bindung auflockert bzw. zum Zerfall bringt. Ein Blick in die Analysenbefunde der ausgetragenen Asche bestätigt dies, wie der Zahlenvergleich der CaO-Gehalte und der C-Gehalte zeigt (Tabelle 4).

Dieser Einfluß des Unverbrannten in der Asche erscheint uns als der wesentlichere.

Tabelle 4. CaO- und C-Gehalte der Aschen

| | | Versuchsabschnitt 3 auf dem Rost gefundene Verfestigungen | Versuchsabschnitt 3 lose Asche im Gene- ratorschacht Mitte (geringe Verfesti- gungen) | Versuchsabschnitt 1 lose ausgetragene Asche ohne Ver- festigungen |
|---------------|-----|--|---|--|
| CaO | [%] | 49,8 | 41,1 | 23,2 |
| Unverbranntes | [%] | 9,3 | 23,8 | 41,7 |

4.3. Einfluß der Leistung

Die Auswirkung der Leistungserhöhung beim zweiten Versuchsabschnitt ist bereits kurz besprochen worden. Weder im zweiten Teil des zweiten Versuchsabschnittes noch beim dritten Versuchsabschnitt zeigten sich nachteilige Erscheinungen im Hinblick auf Verfestigungen durch die Leistungserhöhung. Wir sind auch der Meinung, daß eine hohe Leistung den hier diskutierten Ascheverfestigungen eher entgegenstehen müßte, als sie zu unterstützen, denn höhere Leistung bedeutet stärkere Bewegung im Generator.

4.4. Vergasungsverlauf

Wie erwähnt, gab es bei keinem der drei Versuchsabschnitte in dem erwarteten Ausmaß Verfestigungen im Rückstandsaustrag. Für die Abkühlung zur Untersuchung des Generatorinneren wurde der Generator von oben nach unten mit Stickstoff

durchspült. Nach einer Abkühlungszeit von einer Woche wurde der Gaserzeuger geöffnet und in Schichten von 0,5 m entleert. Aus einer Schicht wurden jeweils 4 Randproben und eine Mittelprobe entnommen. Die ausgetragenen Proben werden in der Reihenfolge von 0 bis 6 von oben nach unten numeriert (Bild 5).

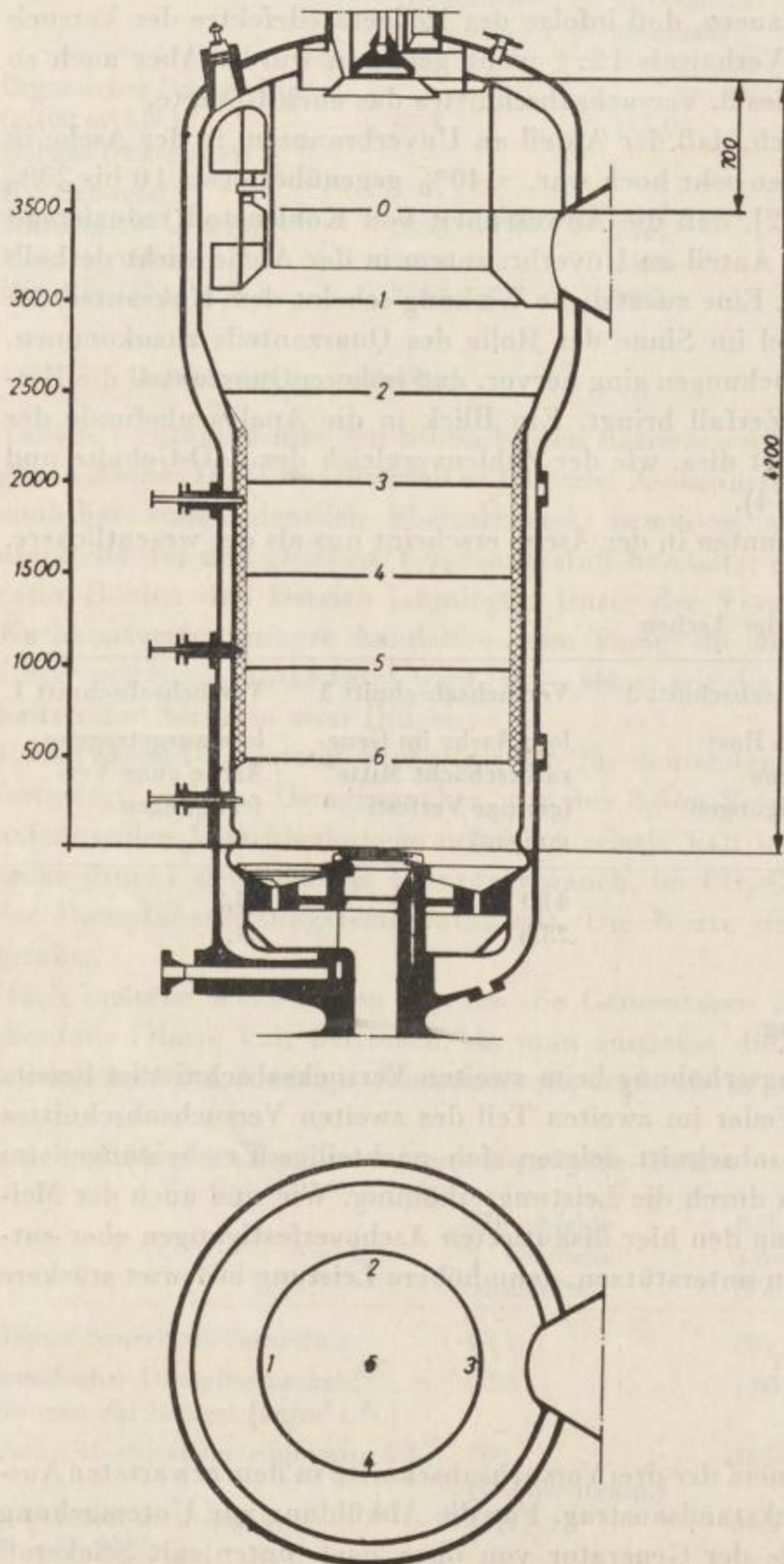


Bild 5. Kennzeichnung der Probenahmestellen (entspricht der Numerierung der Kurvenzüge in Bild 6 und 7)

Von den entnommenen Proben wurden folgende Untersuchungen vom DBI Freiberg und vom Hauptlabor Böhlen durchgeführt:

1. Siebanalysen (mittlere Korngrößen)
2. Kurzanalysen
3. Elementaranalysen
4. Bindungsformen des Schwefels
5. Schwelanalysen nach *Fischer-Schrader*
6. Schwelgaszusammensetzung und Gasausbeute
7. Bestimmung der Aschebestandteile
8. Ascheschmelzverhalten

Zur Kennzeichnung des Vergasungsverlaufs wurden die wichtigsten Kenngrößen ausgewählt und über der Brennstoffschichthöhe graphisch aufgetragen.

Bild 6 enthält die mittlere Korngröße des Vergasungsstoffs, dessen Wassergehalt, Aschegehalt (wasserfrei) und Teergehalt (wasserfrei). Diese Ergebnisse sind jedoch mit Vorsicht zu werten, weil Paralleluntersuchungen nicht vorliegen und durch Fehler in der Probenahme erhebliche Abweichungen auftreten können.

Auch die eingetragenen Zonen sind selbstverständlich nur als Anhaltswerte zu benutzen.

Die mittlere Korngröße fällt erwartungsgemäß bis auf wenige Ausnahmen in Richtung von der Trockenzone bis zur Aschenzone ständig ab. Gleiche Tendenz zeigt natürlich auch der Wassergehalt. Hier konnte festgestellt werden, daß die Trocknung bereits im Oberteil des Generators intensiv einsetzt und etwa bei Eintritt in die eigentliche Vergasungszone beendet ist. Der Teergehalt stieg zwar im Bereich der Trocknungszone etwas an. Im Bereich der Schwelzone bzw. Hochtemperaturvergassungszone sinkt der Teergehalt bis auf geringe Restspuren ab. Entsprechend steigt auch der C-Gehalt in den oberen Schichten etwas an, ehe er, zumindest in der Generatormitte, durch die Vergasungsreaktion, bis auf einen gewissen Rückstand, der in der Asche verbleibt, umgesetzt wird. Der Aschegehalt der wasserfreien Proben zeigt in den oberen Schichten geringen Anstieg. Mit fortschreitender Ent- und Vergasung steigt der Aschegehalt an. Vor allem bei den Proben aus der Schachtmitte wurde ein steiler Anstieg des Aschegehaltes festgestellt. Man kann daraus schlußfolgern, daß in diesem Bereich die Vergasungsreaktionen intensiver ablaufen, während in den Randgebieten des Generators die Reaktionszone noch gar nicht erreicht wurde, auch andere Kennwerte deuten darauf hin.

Im Versuchsgenerator ist also eine ungleiche Querschnittsbeaufschlagung zu verzeichnen.

Von den einzelnen Proben wurden weiterhin das Ascheschmelzverhalten, verschiedene Aschebestandteile und die Schwefelbindungsformen bestimmt, um daraus Rückschlüsse über die Entstehung der Verfestigungen ziehen zu können. Diese Untersuchungsergebnisse sind über der Brennstoffschicht in Bild 7 dargestellt.

Auch hier zeigten sich größere Unterschiede zwischen den Analysenergebnissen der Randgebiete des Generatorschachtes und der Generatorschachtmitte. Der Anteil des Karbonat-Kohlendioxids steigt bis zur Aschezone verhältnismäßig gleichmäßig an. Nur in der Generatormitte wurden einige Schwankungen festgestellt. Ähnlich ist der Verlauf des in 3%iger Salzsäure löslichen Kalziums. Nur in der Generatormitte wurde ein sehr steiler Anstieg ermittelt. Sowohl der Karbonat-CO₂-Gehalt als auch der in HCl lösliche CaO-Gehalt deuten darauf hin, daß sich im Generator CaCO₃ bildet. Der Anteil an Sulfidschwefel wuchs bis zur Aschezone stetig an. Die unter dem Rost entnommenen Proben enthielten aber wieder weniger Sulfidschwefel. Jedoch ist dieser Anteil, bezogen auf den Gesamtschwefelgehalt, so niedrig, daß es

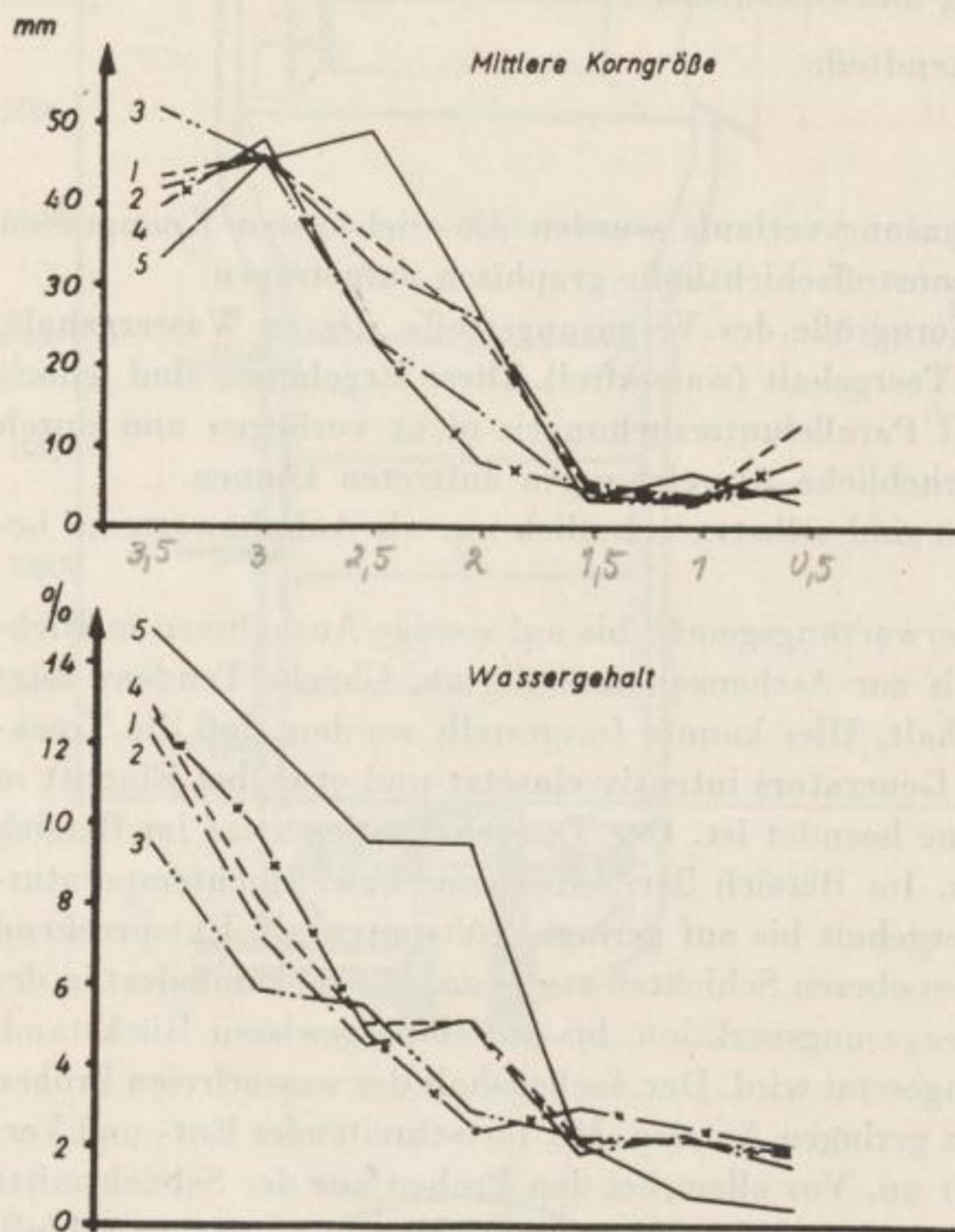


Bild 6a. Vergasungsstoffkenngrößen in verschiedener Höhe über dem Rost (Abszisseneinteilung wie für Bild 6b)

schwerfällt, daraus abzuleiten, daß Sulfidverbindungen wesentlichen Anteil an den Verfestigungen haben könnten. Die ermittelten Sulfatschwefelgehalte verlaufen umgekehrt wie die des Sulfidschwefels.

Die Untersuchung des Ascheschmelzverhaltens der einzelnen Proben wurde vom Zentralen Geologischen Institut, Berlin, durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten mit einem Leitz-Erhitungsmikroskop in oxydierender Atmosphäre. Die

charakteristischen Punkte, wie Sinterbeginn, Erweichungspunkt, Schmelz- und Fließpunkt wurden festgehalten. Bei der graphischen Darstellung wurde nur der Sinterbeginn berücksichtigt, weil dieser Punkt maßgebend für das Verhalten der

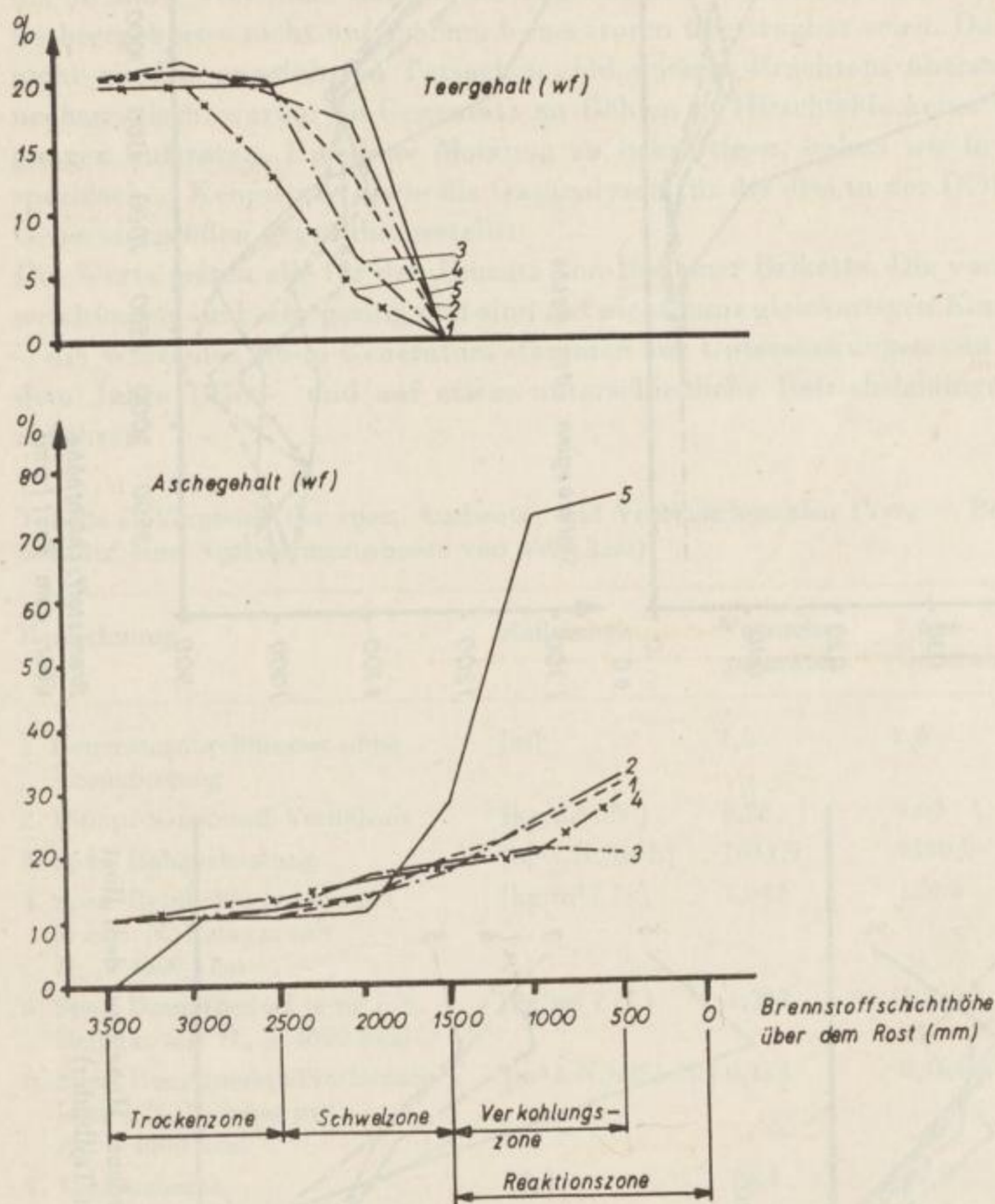


Bild 6b. Vergasungsstoffkenngrößen in verschiedener Höhe über dem Rost

Asche im Generator ist. Außerdem blieben Erweichungspunkt, Schmelzpunkt und Fließpunkt unbeeinflusst. Aus Bild 7 geht ein Anstieg des Sinterbeginns in Richtung von der Trockenzone bis zur Aschezone hervor.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Austragsbefund die bisherigen Erkenntnisse hinsichtlich der Mitwirkung von CaCO_3 bestätigt, sonst aber keine Aufschlüsse bringt.

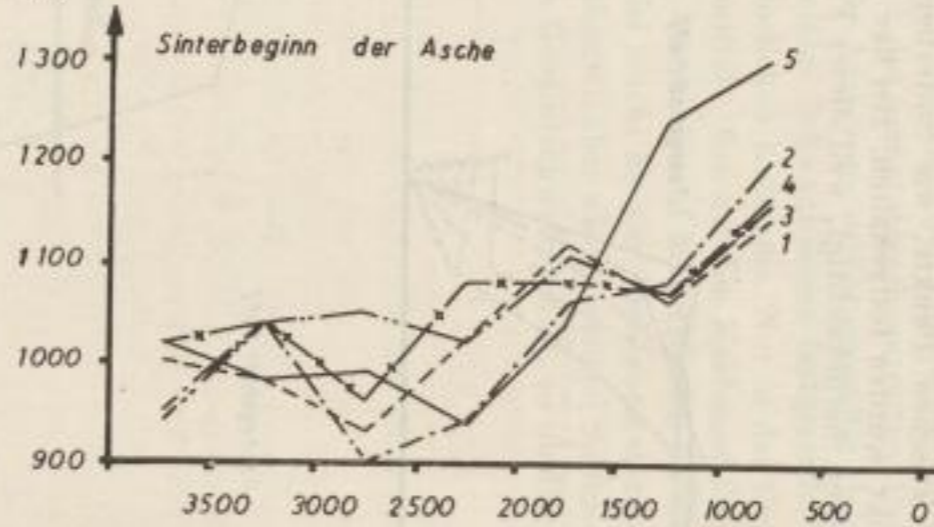
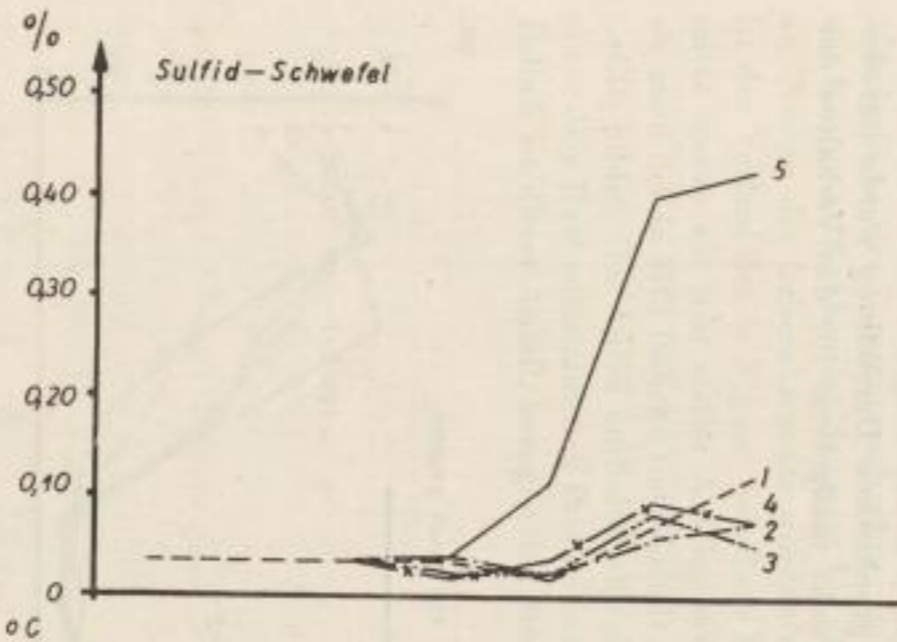
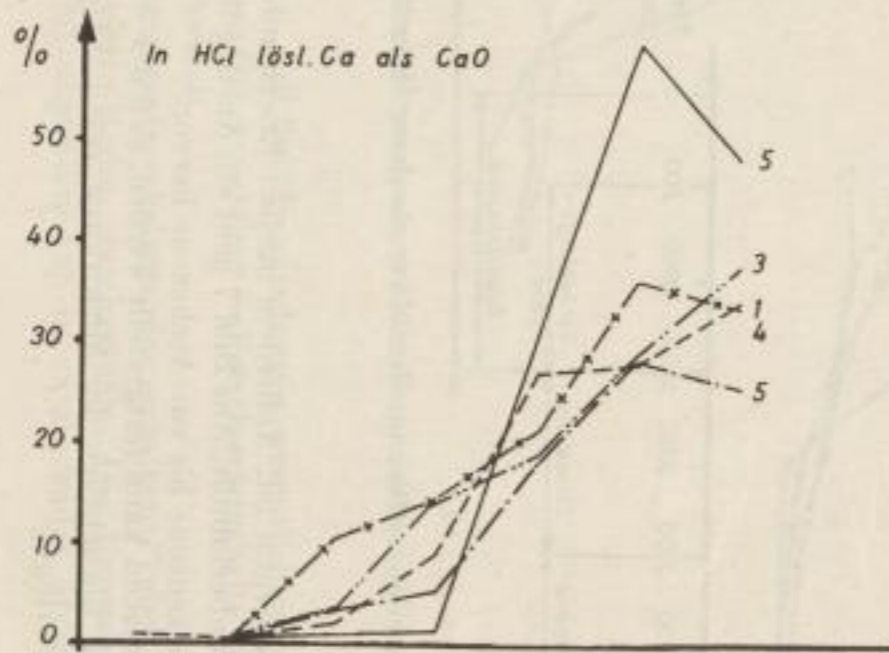
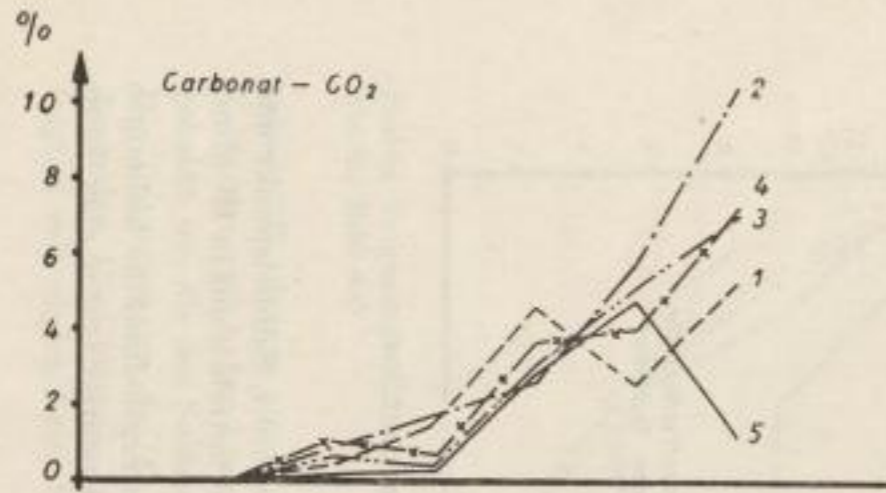


Bild 7. Aschebefunde in verschiedener Höhe über dem Rost (Abszisseneinteilung gilt für alle Teilbilder)

Brennstoffschichthöhe über dem Rost (mm)

4.5. Vergleich der Betriebskennzahlen des Versuchsgenerators mit denen größerer Generatoren

Es wird sehr oft, insbesondere auf Grund der eben beschriebenen Untersuchungen, die Meinung vertreten, daß die im Hirschfelder Versuchsgenerator erhaltenen Betriebsergebnisse nicht auf größere Generatoren übertragbar seien. Das trifft jedoch nicht zu. Die angeführten Tatsachen sind unseres Erachtens überzeugend genug, nachzuweisen, warum im Gegensatz zu Böhlen in Hirschfelde keine Ascheverfestigungen auftraten. Um diese Meinung zu bekräftigen, haben wir in Tabelle 5 die spezifischen Kennwerte sowie die Gasanalysen für die drei in der DDR betriebenen Generatorgrößen gegenübergestellt.

Die Werte gelten alle für den Einsatz von Böhlener Briketts. Die vorhandenen Abweichungen sind sehr gering und sind auf nicht ganz gleichartigen Einsatzbrennstoff — die Werte des 2,6-m-Generators stammen aus Untersuchungen von Kahnt [3] aus dem Jahre 1956 — und auf etwas unterschiedliche Betriebsbedingungen zurückzuführen.

Tabelle 5. Vergleich der spez. Ausbeute- und Verbrauchszahlen (Verg. v. Böhlener Kohlen, bez. auf eine Nutzwärmeausbeute von 4000 kcal)

| Bezeichnung | Maßeinheit | Versuchs-generator | 2,6-m-Generator | 3,6-m-Generator |
|---|---|--------------------|-----------------|-----------------|
| 1. Generatordurchmesser ohne Ausmauerung | [m] | 1,6 | 2,6 | 3,6 |
| 2. Dampf-Sauerstoff-Verhältnis | [kg/m ³ i.N.] | 8,28 : 1 | 9,63 : 1 | 8,60 : 1 |
| 3. Spez. Rohgasleistung | [m ³ i.N./m ² h] | 1031,9 | 1300,0 | 1294,3 |
| 4. Spez. Reinkohlenverbrauch je m ³ i.N. Reingas mit $H_u = 4000$ kcal | [kg/m ³ i.N.] | 1,047 | 1,088 | 1,09 |
| 5. Spez. Dampfbedarf je m ³ i.N. Reingas mit $H_u = 4000$ kcal | [kg/m ³ i.N.] | 1,203 | 1,518 | 1,38 |
| 6. Spez. Reinsauerstoffverbrauch je m ³ i.N. Reingas mit $H_u = 4000$ kcal | [m ³ i.N./m ³ i.N.] | 0,154 | 0,164 | 0,160 |
| 7. Teerausbeute | [%] | 79,4 | 80,5 | 85,0 |
| 8. Dampfzersetzungsgrad | [%] | 42,5 | 50,0 | 44,0 |
| 9. Rohgas (stickstofffrei): | | | | |
| CO ₂ | [%] | 31,3 | 33,7 | 33,8 |
| H ₂ S | [%] | 1,8 | 1,5 | 1,8 |
| C _n H _m | [%] | 1,0 | 0,8 | 0,8 |
| O ₂ | [%] | 0,2 | 0,4 | 0,2 |
| CO | [%] | 14,1 | 13,0 | 10,1 |
| H ₂ | [%] | 36,2 | 36,8 | 39,6 |
| CH ₄ | [%] | 15,4 | 13,8 | 13,7 |
| | | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Heizwert H_u | [kcal/m ³ i.N.] | 2944,0 | 2743,0 | 2733,0 |
| Bez. Dichte ($\delta_{\text{Luft}} = 1$) | | 0,757 | 0,747 | 0,749 |

5. Schlußfolgerungen für den Betrieb

Nach den hier dargelegten Betriebsergebnissen und Untersuchungsbefunden glauben wir, feststellen zu können — und das dürfte der Betrieb im Gaswerk Böhlen im letzten Jahr bestätigt haben —, daß sich solche Verfestigungen im Betrieb soweit beherrschen lassen müßten, daß ein Ausfall des Generators nicht mehr vorkommt. Wege dazu sind möglichst weitgehende Senkung des Dampf-Sauerstoff-Verhältnisses, um den Generator so heiß wie möglich zu fahren und die CaCO_3 -Bildung so weit wie möglich zu erschweren, und erhöhter Ascheaustrag, um die gefährlichen Aschebestandteile durch höheren C-Anteil in der Asche möglichst zu verdünnen. Bei der letzteren Maßnahme ist eine Kontrolle der Ascheaustragtemperatur ratsam, um die Zerstörung des Rostes durch zu hohe Temperaturen zu vermeiden. Der in solchen Fällen auftretende höhere Ausbrandverlust dürfte bei weitem das in Kauf zu nehmende kleinere Übel sein.

Eine Sandbeimengung zum Vergasungsstoff müßte in gleichem Sinne wirksam werden; die praktische Verwirklichung im Betrieb erscheint jedoch nicht ganz einfach.

Voraussetzung für die genannten Maßnahmen ist aber eine genaue Betriebskontrolle, um rechtzeitig eingreifen zu können.

6. Zusammenfassung

In drei Versuchsabschnitten wurde der Einfluß der Fahrweise der Druckgasgeneratoren auf die Bildung von Ascheverfestigungen untersucht. Aus dem Vergleich der Betriebsergebnisse mit denen im Druckgaswerk Böhlen erscheint uns der Einfluß der Fahrweise der Generatoren auf die Beherrschung des Austrags von Verfestigungen und auch auf deren Bildung recht bedeutsam. Bei entsprechender Betriebsweise müssen sich Produktionsausfälle vermeiden lassen.

Abschließend möchten wir allen denen unseren Dank aussprechen, die uns bei der Durchführung der Untersuchungen unterstützten, dem Institut für Energetik, dem Deutschen Brennstoffinstitut Freiberg, dem Betriebslaboratorium Böhlen für die analytischen Arbeiten und dem Braunkohlenwerk Hirschfelde für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung.

Literatur

- [1] *Grant/Weymouth*: The Relationship of the inorganic Constituents of Victorian Brown Coal to the Fouling Properties of the Coal. *Journal of the Institute of Fuel*, Okt. 1962, S. 444—448.
- [2] *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. 3. Auflage, Band 9, S. 244.
- [3] *Kahnt*: Leistungssteigerung der Sauerstoffdruckvergasungsgeneratoren 2,6 m Schachtdurchmesser. *Freib. Forsch.-H. A 169* (1960), S. 77—101.

Herstellung Na-24-markierter Briketts und ihr Einsatz im Druckgaswerk Böhlen zur Klärung verfahrenstechnischer Fragen

Von *Dieter Hager*, Leipzig, *Hans-Jürgen Jäkel*, Böhlen, *Rolf Vetter*, Leipzig,
und *Rolf Russow*, Böhlen

Mitteilung der Gruppe „Angewandte Radioaktivität“ des VEB Kombinat „Otto
Grotewohl“, Böhlen

Zusammenfassung

Es wird über die im VEB Kombinat „Otto Grotewohl“, Böhlen, durchgeführten Untersuchungen an 2,6-m-Druckgasgeneratoren mit Na-24 markierten Briketts berichtet. Nachdem die Aufgabenstellung und Bedeutung der Untersuchung für die Produktion dargelegt sind, gehen die Verfasser auf die Grundlagen der Versuche ein. Die Herstellung der mit Na-24-markierten Briketts und der Versuchsablauf werden ausführlich beschrieben. Es werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Klärung verschiedener verfahrenstechnischer Fragen mitgeteilt.

1. Aufgabenstellung und Bedeutung

Im Jahre 1961 wurde die Arbeitsgruppe „Angewandte Radioaktivität“ der Betriebskontrolle des Kombinates Böhlen beauftragt, zu prüfen, inwieweit sich bestimmte Vorgänge in Druckgasgeneratoren durch den Einsatz radioaktiver Nuklide ermitteln lassen. Als spezielle Probleme wurden genannt: die Ermittlung der Ascheaustragskurve und die Bestimmung der Verweilzeit des Vergasungsstoffes im Generator.

Aus der Literatur sind ähnliche Untersuchungen an Drehrohröfen der Zementindustrie und an Hochöfen [1, 2] bekannt.

Die Bedeutung derartiger Untersuchungen wurde unterstrichen durch verschiedene Störungen in der Generatorenanlage unseres Kombinates infolge sogenannter Durchbrenner und besonders durch Verschlackungen und Ascheverfestigungen.

Im April 1962 wurde der 1. Versuch unter großtechnischen Bedingungen durchgeführt. In Auswertung dieses Versuches konnte die ursprüngliche Aufgabenstellung wesentlich erweitert werden.

Im einzelnen können folgende Fragen geklärt bzw. Abhängigkeiten bestimmt werden:

1. die Form der absinkenden Brikettcharge,
2. die Sinkgeschwindigkeit des Vergasungsstoffes,
3. die Lage und Form der Feuerzone,
4. die Verweilzeit des Vergasungsstoffes, dargestellt als Funktion der ausgetragenen Aschemenge von der Zeit nach dem Einschleusen der Brikettcharge,
5. die Staubbildungsfunktion, d. h. die entstehende Staubmenge von einer zur Zeit t_0 eingeschleusten Brikettcharge in Abhängigkeit vom Abstand dieser Charge von der Generatoröffnung,
6. Die Punkte 1 bis 5 können in Abhängigkeit von der Leistung des Generators bestimmt werden.

Das angegebene Programm war die Grundlage für eine Versuchsreihe von vier Versuchen bei verschiedenen Leistungsstufen im Oktober 1962. Die Ergebnisse sollen in diesem Rahmen ausgewertet werden.

2. Grundlagen der Untersuchung

2.1. Prinzip der Messung

Bei der Ermittlung der Verweilzeit von Feststoffen durch radioaktive Nuklide hat man in der Vergangenheit fast stets den Weg der Markierung einer sehr kleinen Teilmenge beschritten. Infolge der strengen Strahlenschutzvorschriften wurde diese Markierung in Speziallabors durchgeführt oder die Teilmenge direkt im Reaktor aktiviert. Als Beispiel für diesen Weg sei die „Messung der örtlichen Geschwindigkeit in Röhrentrocknern“ [3] genannt, die ebenfalls im Kombinat „Otto Grotewohl“, Böhlen, durchgeführt wird.

Es ist verständlich, daß die Markierung im Labor oder die Aktivierung im Reaktor für große Mengen, wie sie im technischen Einsatz üblich sind, nicht möglich ist.

Die Markierung einiger Briketts mit einem radioaktiven Gammastrahler bringt für das vorliegende Problem jedoch erhebliche Nachteile:

1. Die Bewegung des Vergasungsstoffes im Generator sowie die Bestimmung des prozentualen Ascheaustrages als Funktion von der Zeit läßt sich nicht genügend genau bestimmen, weil die Aussage des Verhaltens einiger Briketts statistischen Charakter trägt.
2. Um einzelne Briketts im Generator noch nachweisen zu können, müßten sie eine sehr hohe spezifische Aktivität besitzen, und ihre Handhabung würde sehr schwierig.

Aus den genannten Gründen wurden die Untersuchungen im Gegensatz zu dem im allgemeinen bisher beschrittenen Weg mit 2 Tonnen radioaktiv markierter Briketts durchgeführt. Diese Menge entspricht etwa dem Fassungsvermögen einer Kohlen- schleuse des Generators. Nur mit einer derartigen Menge ist die Klärung der angeführten Aufgaben mit einer hinreichenden Genauigkeit überhaupt möglich.

2.2. Das radioaktive Nuklid

An das radioaktive Nuklid bzw. die radioaktive Verbindung müssen folgende Anforderungen gestellt werden:

1. Als radioaktives Nuklid muß ein harter Gammastrahler verwendet werden, da die Absorption durch die Generatorwand sehr groß ist. Insgesamt sind 7 cm Stahl, 5 cm Wasser und 15 cm Schamotte zu durchdringen. Dazu kommt noch die Selbstabsorption durch die Kohle bzw. Asche im Generator selbst.
2. Die Halbwertszeit des Nuklids soll in der Größenordnung von mehreren Stunden bis zu 1 oder 2 Tagen liegen, damit evtl. Verseuchungen, insbesondere durch Staub oder die Generatorasche, schnell abklingen.
3. Die radioaktive Verbindung darf während der Vergasung nicht mit in das Gas übergehen, sondern muß in der Asche oder Schlacke nachgewiesen werden. Der Siedepunkt muß folglich über 1200 °C liegen.
4. Die verwendete radioaktive Verbindung soll billig sein.

Diese Forderungen werden am besten durch das Isotop Na-24 in Form von NaCl erfüllt. Die interessierenden Daten von Na²⁴Cl sind in der Tabelle 1 angegeben. Das Isotop kann vom ZfK Rossendorf geliefert werden.

Unter Zugrundelegung der gegebenen Verhältnisse wurde errechnet, daß zur Durchführung eines Versuches ca. 100 mCi (Millicurie) Na-24 erforderlich sind.

Tabelle 1. Daten für Na²⁴Cl

| | |
|---|--------------------|
| Halbwertszeit $T_{1/2}$ [h] | 14,9 |
| Quantenausbeute (Quanten/Zerfall) | 2,0 |
| mittlere Gammaenergie [MeV] | 2,2 |
| Dosiskonstante $\left(\frac{r}{\text{mCi} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}}\right)$ | 18,95 |
| Schmelzpunkt [°C] | 800 |
| Siedepunkt [°C] | 1465 |
| max. zul. Konzentration in Wasser [Curie/Liter] | $8 \cdot 10^{-9}$ |
| max. zul. Konzentration in Luft [Curie/Liter] | $1 \cdot 10^{-10}$ |
| Preis [MDN/100 mCi] (abhängig von der Liefermenge) | 280,— |

2.3. Herstellung der radioaktiv markierten Briketts

Die 2 Tonnen radioaktiv markierter Briketts wurden in der Brikettfabrik unseres Kombines hergestellt. Bild 1 zeigt den Aufbau der Dosiervorrichtung. Sie besteht aus einer umgebauten, durch einen Elektromotor angetriebenen Einzylinder-

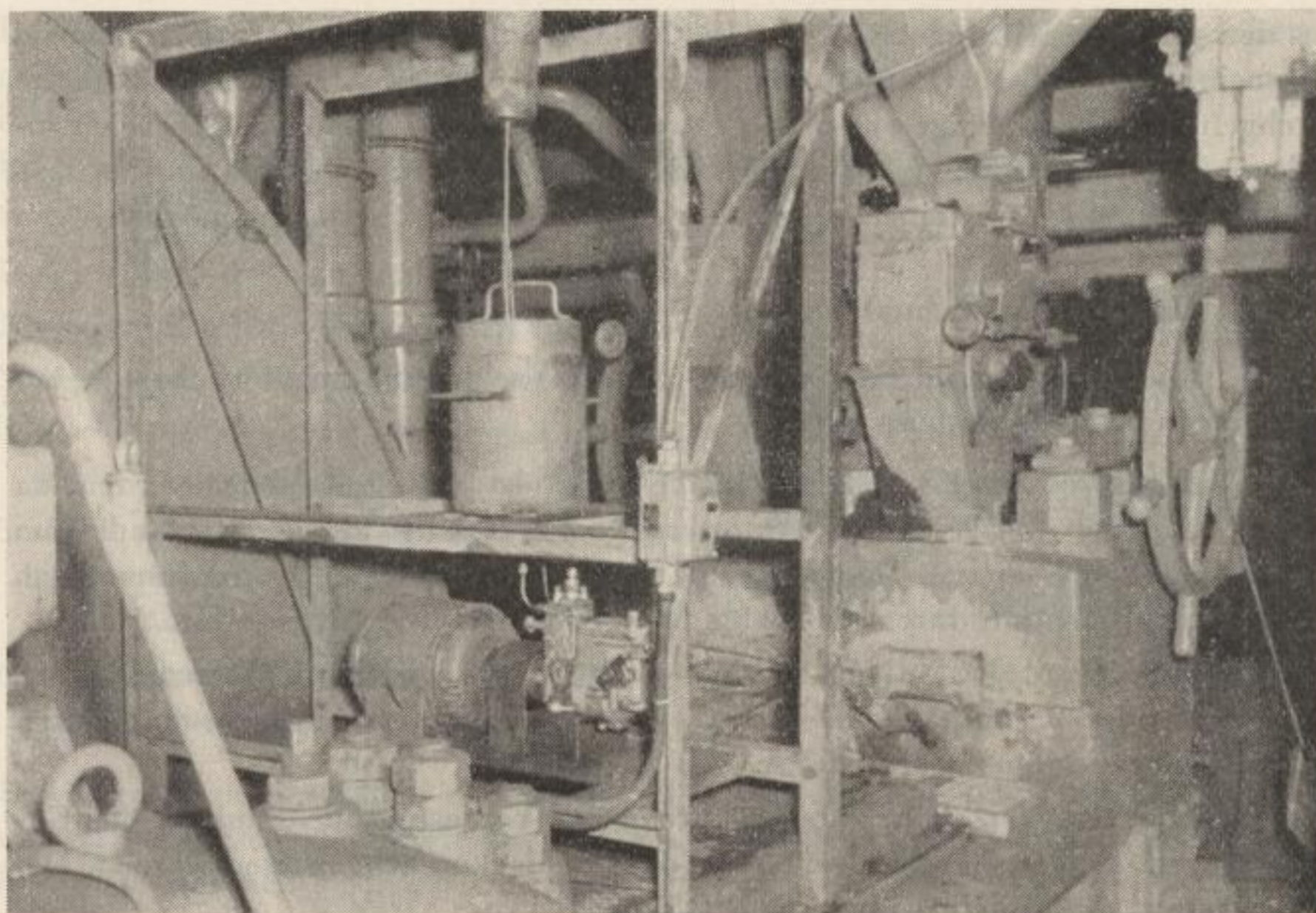


Bild 1. Dosiervorrichtung zur Herstellung mehrerer Tonnen radioaktiv markierter Briketts

Dieseleinspritzpumpe, einem Container (Wandstärke: 50 mm Blei) und einem Stahlgefäß.

Die Ampulle mit der radioaktiven NaCl-Lösung wurde im Stahlgefäß zerschlagen, mit Wasser in den Container gespült und dort gut durchmischt. Die verdünnte radioaktive Lösung wurde in den Kohlefallschacht einer Presse ca. 25 cm oberhalb der Pressenstempel eingesprüht. Die Herstellung erfolgte nur mit einem Pressenstrang, so daß die 2 Tonnen in ca. 30 Minuten hergestellt werden. In unserer Brikettfabrik besteht die Möglichkeit, die radioaktiv markierten Briketts auf ein Sonderband und zu einer Sonderverladestelle zu fahren. Über die Sonderverladestelle gelangten die Briketts in einen bereitgestellten Kübelwagen und konnten von dort sofort ins Gaswerk gefahren werden.

3. Versuchsdurchführung und Meßtechnik

Die radioaktiv markierten Briketts wurden im Gaswerk erst dann gebunkert, als der Bunker des Versuchsgenerators leergefahren war. Damit wurde vermieden, daß im Bunker eine Durchmischung mit inaktiven Briketts erfolgte. Außer dieser Maßnahme wurden die Versuche unter normalen Betriebsbedingungen durchgeführt und beeinflussten die Arbeitsweise des Generators nicht.

Die Versuche im Oktober 1962 wurden bei verschiedenen Leistungen in Abständen von 24 Stunden gefahren. Die Leistungen, ausgedrückt durch den stündlichen

O₂-Verbrauch, waren am 1. Tag 800 m³ i.N./h, am 2. Tag 400 m³ i.N./h, am 3. Tag 600 m³ i.N./h und am letzten Tag nochmals 800 m³ i.N./h (1000 m³ i.N. O₂ entsprechen etwa 6450 m³ i.N. Reingas). Am 4. Versuchstag wurde vor dem Einsatz der radioaktiven Briketts der Brikettstand im Generator um ca. 1,70 m abgesenkt, um den Einfluß der Fallhöhe auf die Staubbildung zu untersuchen.

Aufwendig ist die Meßtechnik eines solchen Industrierversuches. Es ist wünschenswert, eine große Zahl von Zählrohren an dem Generator anzubringen, um den Verlauf der radioaktiven Brikettschicht möglichst lückenlos zu erfassen. Jedes Zählrohr erfordert ein Nachweisgerät, welches als Integrationsgerät oder als Zählgerät ausgeführt sein kann. Mit Zählgeräten ist eine hohe Meßgenauigkeit zu erreichen, leider muß man aber für jedes Zählgerät einen Protokollanten haben, der laufend die Impulszahlen notiert. Integrationsgeräte haben den Vorteil, daß sie einen Schreiberanschluß besitzen, aber den Nachteil geringerer Genauigkeit.

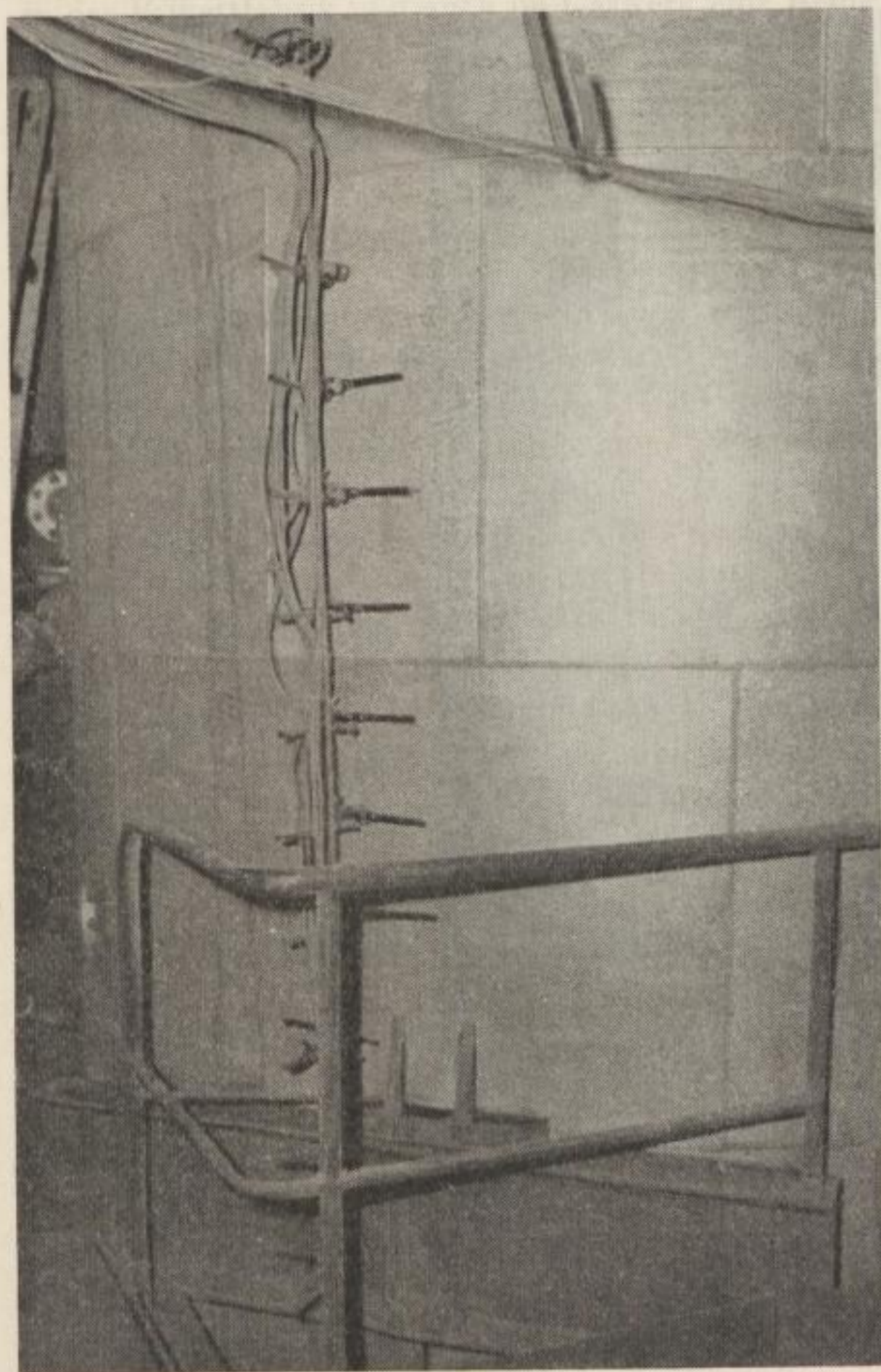


Bild 2. Anordnung der Zählrohre am Generator

Von uns wurde zugunsten der Einsparung von Versuchspersonal die Bewegung der aktiven Schicht mit Integrationsgeräten verfolgt. Da wir bereits beim 1. Versuch durch Vergleich der Zählraten am Umfang des Generators feststellten, daß keine wesentliche Verschiebung der Schicht in der horizontalen Ebene auftritt, wurden bei den Versuchen im Oktober nur Messungen in der vertikalen Ebene vorgenommen. Als Detektoren verwendeten wir Zählrohre vom Typ VA-Z-111, die mit Curiemetern (tragbare batteriegespeiste Integrationsgeräte) über eine Entfernung von 4 m verbunden waren. Die Impulsdichte registrierte ein Kompensationsbandschreiber vom Typ eK BT6 EN. Die Anpassung der Curiemeter an den Schreiber erfolgte durch Dekadenwiderstände. Die Bereichsumschaltung mußte von Hand vorgenommen werden. Auf diese Weise war es möglich, 12 Meßstellen durch einen Kollegen überwachen zu lassen. Bild 2 zeigt die Anordnung der Zählrohre am Generator und Bild 3 die Anordnung der Curiemeter und Dekadenwiderstände.

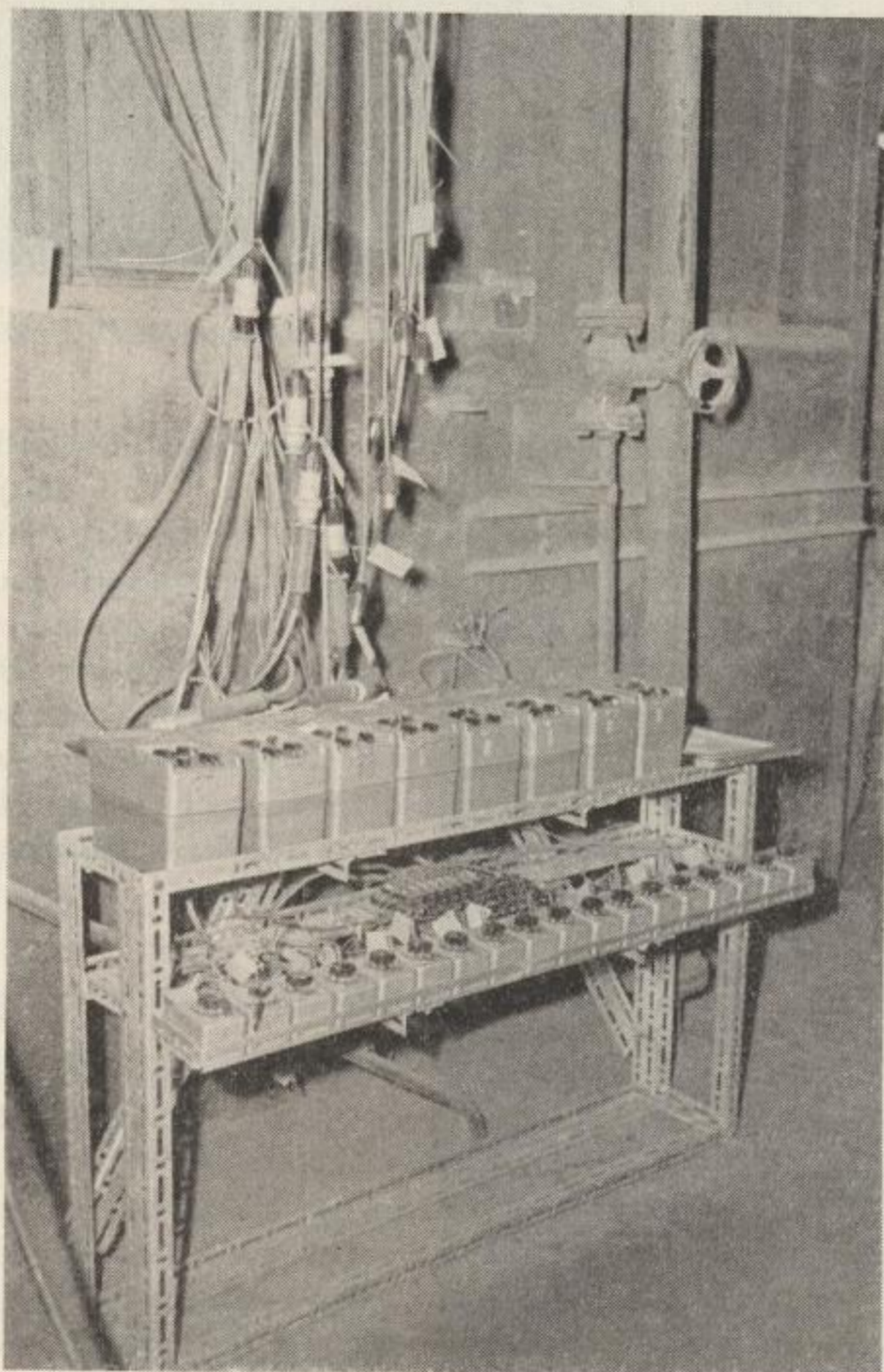


Bild 3. Anordnung der Curiemeter und Dekadenwiderstände

Zur Bestimmung der Ascheaustragskurven entnahmen wir bei jeder Entaschung Ascheproben, und zur Bestimmung der Staubbildung wurden in Abständen von 15 Minuten Gaswasserproben aus dem Einspritzkühler entnommen.

Die Ausmessung der Proben erfolgte im Labor mit dem Szintillationszähler VA-S-971 und dem Meßplatz VA-M-15 vom VEB Vakutronik Dresden. Alle Messungen wurden wegen des Abklingens der Aktivität auf Versuchsbeginn korrigiert und die Probenmessungen auf gleiche Mengen bezogen. Die Fehler der Messungen am Generator betragen etwa 10% und die der Labormessungen etwa 1%.

4. Strahlenschutz

Beim Arbeiten mit offenen radioaktiven Präparaten unter großtechnischen Bedingungen muß der Strahlenschutz besonders beachtet werden. Es war erforderlich, in der Brikettfabrik und auch im Gaswerk eine Reihe von Strahlenschutzmaßnahmen durchzuführen.

Die Genehmigung zur Durchführung dieser Arbeiten wurde von der Staatlichen Zentrale für Strahlenschutz beim Ministerrat der DDR erteilt.

4.1. Strahlenschutzmaßnahmen in der Brikettfabrik

Infolge der Strahlenbelastung durch die Aktivität im Container, in der Pumpe und der Presse wurde eine Zone von 10 m während der Herstellung der radioaktiven Briketts abgesperrt. Nach der Herstellung mußte in der Brikettfabrik eine Zone von 2 m um die Einspritzpumpe infolge einer verbleibenden Restaktivität abgesperrt werden. Durch Selbstabsorption der Briketts im Kübelwagen sinkt die Strahlung soweit ab, daß der Transport mit einer feuerlosen Lok ohne besondere Maßnahmen durchgeführt werden kann.

Die Menge des aktiven Staubes, der über den Zyklon in die Naßabscheidung gelangt, brauchte nicht beachtet zu werden, da die auftretende Konzentration in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{-8}$ (Ci/l) lag. Die auftretenden Dosisleistungen wurden während der Versuchsdurchführung ständig kontrolliert. Die aufgetretene Strahlenbelastung lag wesentlich unter der zulässigen wöchentlichen Dosis von 0,1 rad pro Woche.

4.2. Strahlenschutzmaßnahmen im Gaswerk

Im Gaswerk war die Belastung durch die Strahlung von außen unwesentlich, da die Absorption durch die Generatorwand sehr groß ist und sich auch niemand bei normalem Betrieb in der Nähe des Generators aufhält. Bei der Kohlen- und Ascheschleusung entstehen jedoch größere Mengen Staub, so daß hier die Gefahr einer Inkorporation bestand.

Deshalb wurden die an der Kohle- und Ascheschleuse Beschäftigten mit Feinstaubfiltermasken ausgerüstet. Messungen der Konzentration des Na-24 in der Luft durch Mitarbeiter des ehemaligen Institutes für „Staubforschung und radioaktive Schweb-

stoffe“, Berlin-Friedrichshagen, ergaben, daß max. 1/10 der zulässigen Konzentration von Na-24 in der Luft erreicht wurde.

Die Aktivität, die durch die Staubbildung im Generator in das Gas gelangte, war so gering, daß hier keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden mußten. Da die in den Klärteichen zu erwartende Konzentration des Na-24 $5 \cdot 10^{-8}$ (Ci/l) nicht überschritten wurde, konnte die radioaktive Asche direkt in die Klärteiche gespült werden.

5. Meßergebnisse und Auswertung

Die Auswertung beginnt mit der Umrechnung der durch den Schreiber aufgezeichneten Impulsdichtekurven auf gleiche Aktivität, d. h. auf die Aktivität zu Versuchsbeginn. Infolge des zeitlichen Abklingens der Aktivität werden die an den einzelnen Meßstellen registrierten Maxima der Impulsdichtekurven immer kleiner. Durch die Umrechnung auf gleiche Aktivität werden die Impulsdichtekurven der einzelnen Meßstellen untereinander vergleichbar.

Bild 4 zeigt den Aktivitätsverlauf an den Meßstellen nach der Umrechnung auf gleiche Aktivität.

Trotz der Umrechnung auf gleiche Aktivität sind die Maxima der Impulsdichtekurven nicht gleich groß. Die Gründe dafür sind vielfach; einmal wird die Schicht durch Trocknung und Entgasung zunächst kompakter, d. h., die spezifische Aktivität nimmt zu und damit aber auch die Höhe der Impulsdichtemaxima, die man an der Generatoraußenwand erhält. In der Aschezonen tritt durch eine starke Vermischung mit inaktiver Asche und damit durch Verringerung der spezifischen Aktivität gerade das Umgekehrte ein.

Außerdem ist noch zu berücksichtigen, daß die Wände unterschiedlich stark sind (es wirken sich bereits einige Millimeter aus) und dadurch verschieden hohe Absorption verursachen.

Aus den genannten Gründen werden graphische Darstellungen der prozentualen Zählrate in Abhängigkeit von der Zeit für alle Meßstellen angefertigt. Die prozentuale Zählrate gibt an, wieviel % der Brikettcharge, bezogen auf das Maximum (Max. = 100%) zu einer bestimmten Zeit an jeder einzelnen Meßstelle vorbeigerutscht sind.

Aus den graphischen Darstellungen der prozentualen Zählraten in Abhängigkeit von der Zeit (Bild 5) läßt sich die Form und Geschwindigkeit der Brikettcharge in den einzelnen Zonen des Generators berechnen.

5.1. Form und Geschwindigkeit der sich bewegenden Brikettcharge

Durch die Kohleverteilerbleche wird eine fast gleichmäßige Verteilung der Briketts über den gesamten Querschnitt des Generators erreicht. Bis zu einem Abstand von ca. 2 m vom oberen Flansch des Generators (die 2,6-m-Druckgasgeneratoren in Böhlen haben eine Länge von 6,8 m) liegt die aktive Brikettcharge fast als eine ebene Schicht im Generator vor.

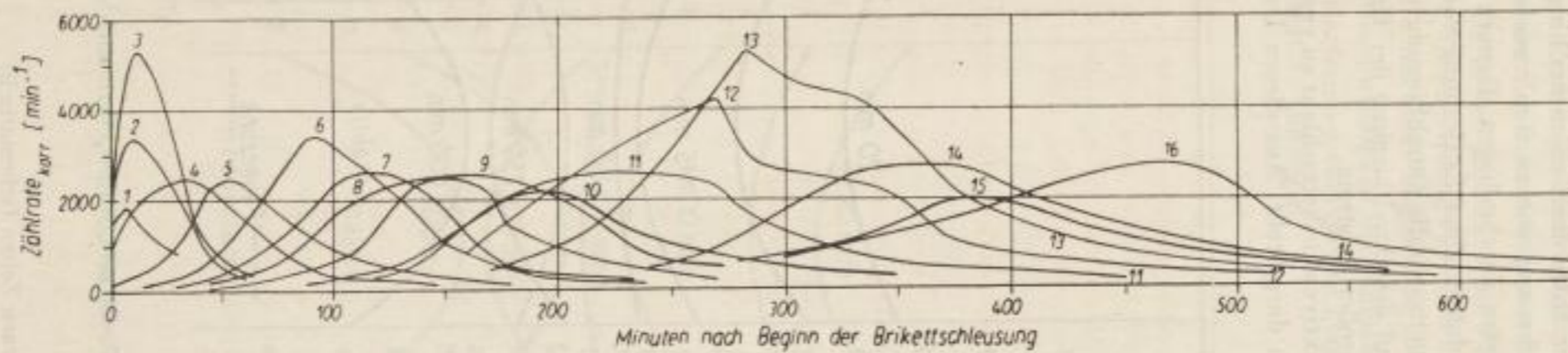


Bild 4. Impulsdichte-Kurven der Meßstellen an der Generatorwand nach der Umrechnung auf gleiche Aktivität

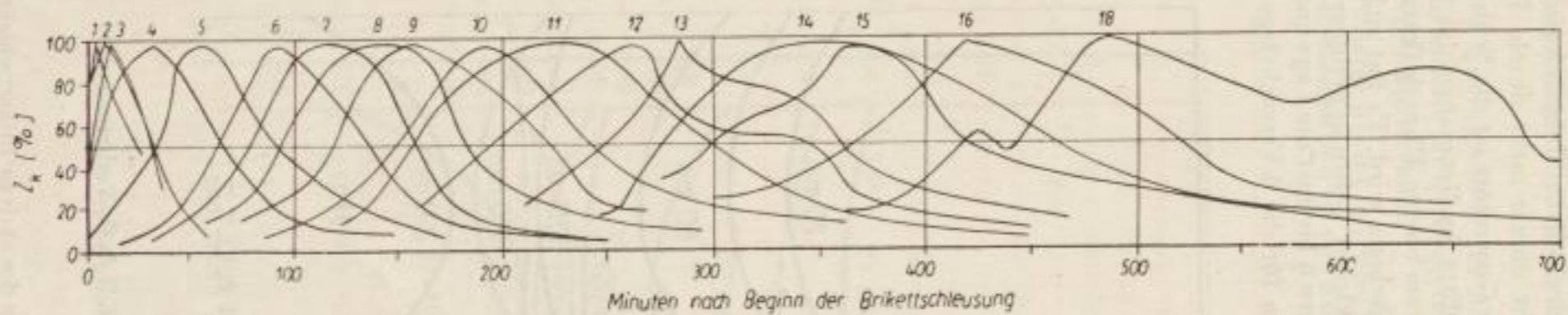


Bild 5. Graphische Darstellung der prozentualen Zählrate (Zählrate zur Zeit t, bezogen auf das Maximum) in Abhängigkeit von der Zeit für die einzelnen Meßstellen

Infolge einer größeren Sinkgeschwindigkeit in der Mitte des Generators biegt sich diese Schicht immer mehr durch. In einer Entfernung von ca. 3 m vom oberen Flansch des Generators ist die Schicht am stärksten durchgebogen. Danach staut sich in der Mitte des Generators das Material, so daß in einer Entfernung von 3,50 bis 3,80 m vom oberen Flansch (kurz vor der Feuerzone) die Durchbiegung wieder wesentlich geringer wird. Es hat sich gezeigt, daß die Durchbiegung der Brikettschicht bei kleiner Leistung geringer ist als bei großer Leistung.

In den Bildern 6 bis 9 ist die Lage und Form der aktiven Brikettschicht zu verschiedenen Zeiten für die 4 Versuchstage schematisch dargestellt. Aus diesen Darstel-

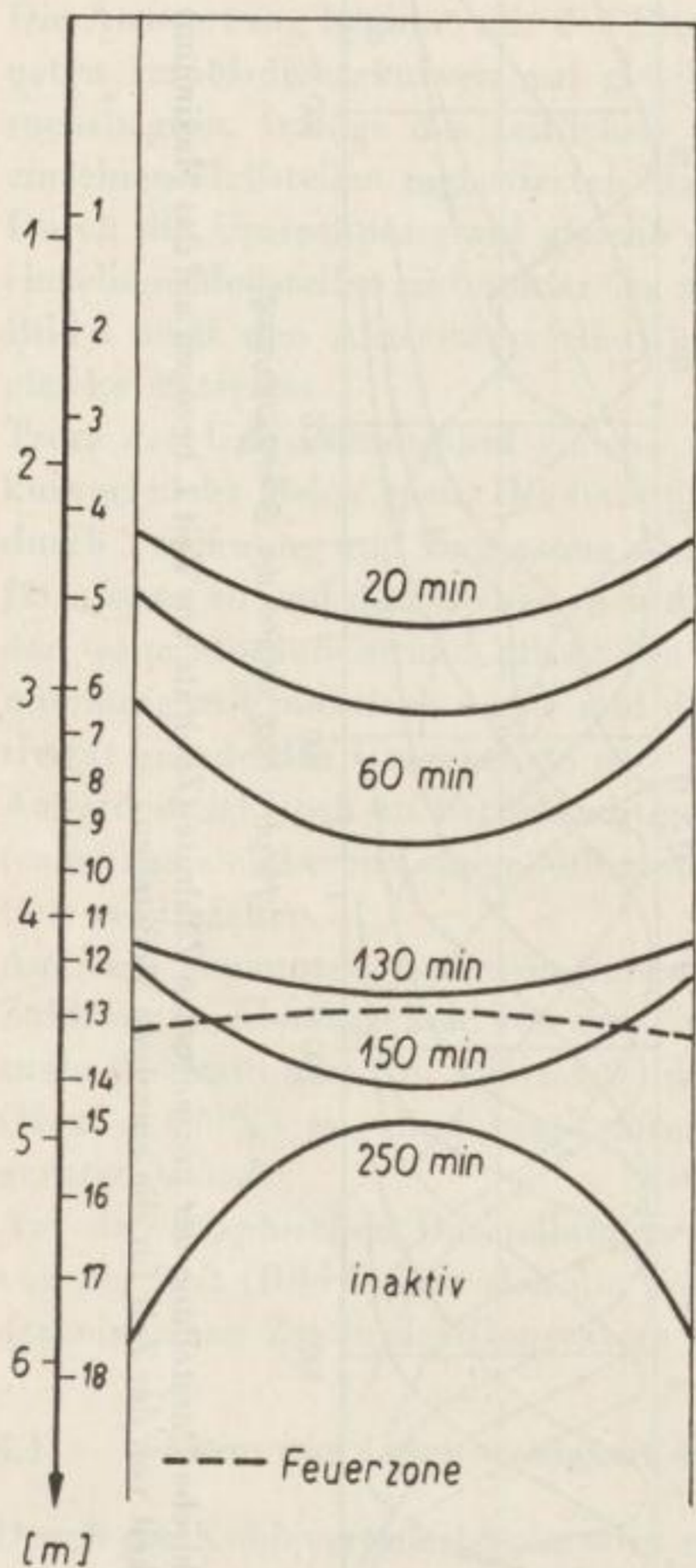


Bild 6. 800 m³ i. N./h O₂-Verbrauch

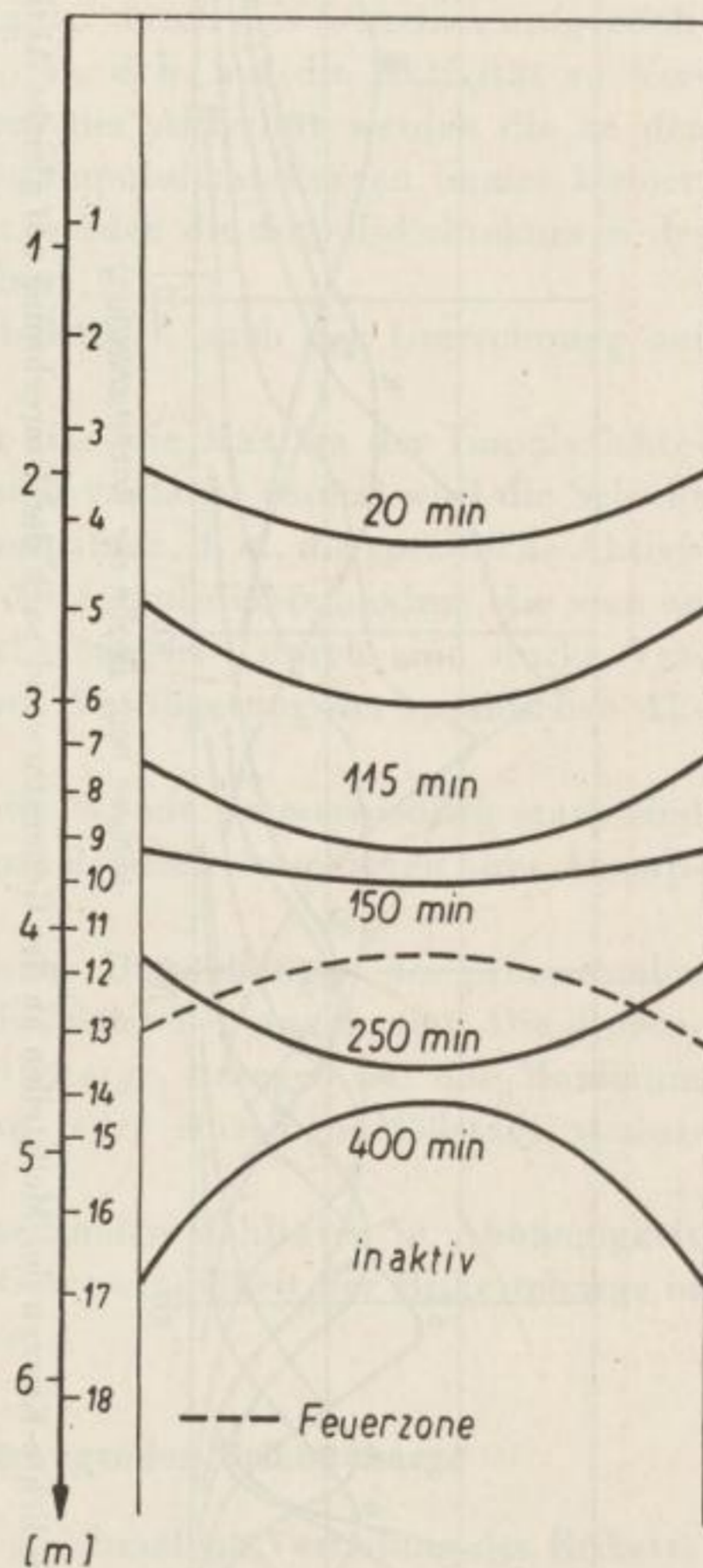


Bild 7. 400 m³ i. N./h O₂-Verbrauch

Bild 6 bis 9.

Form und Lage der aktiven Brikettschicht zu verschiedenen Zeiten (schematisch)

lungen kann u. a. auch entnommen werden, in welcher Zeit die Brikettcharge die einzelnen Zonen im Generator erreicht hat.

Für die in den Bildern 6 bis 9 eingezeichneten Kurven wurde für die Zeiten t_1 , t_3 und t_4 (Numerierung von oben nach unten) die untere, für t_5 die obere und für t_2 die untere und obere Begrenzung der Brikettcharge eingezeichnet.

Die Geschwindigkeit der radioaktiven Brikettcharge nimmt in jedem Fall stark mit der Entfernung vom oberen Flansch des Generators ab und ist von der Leistung des Generators abhängig.

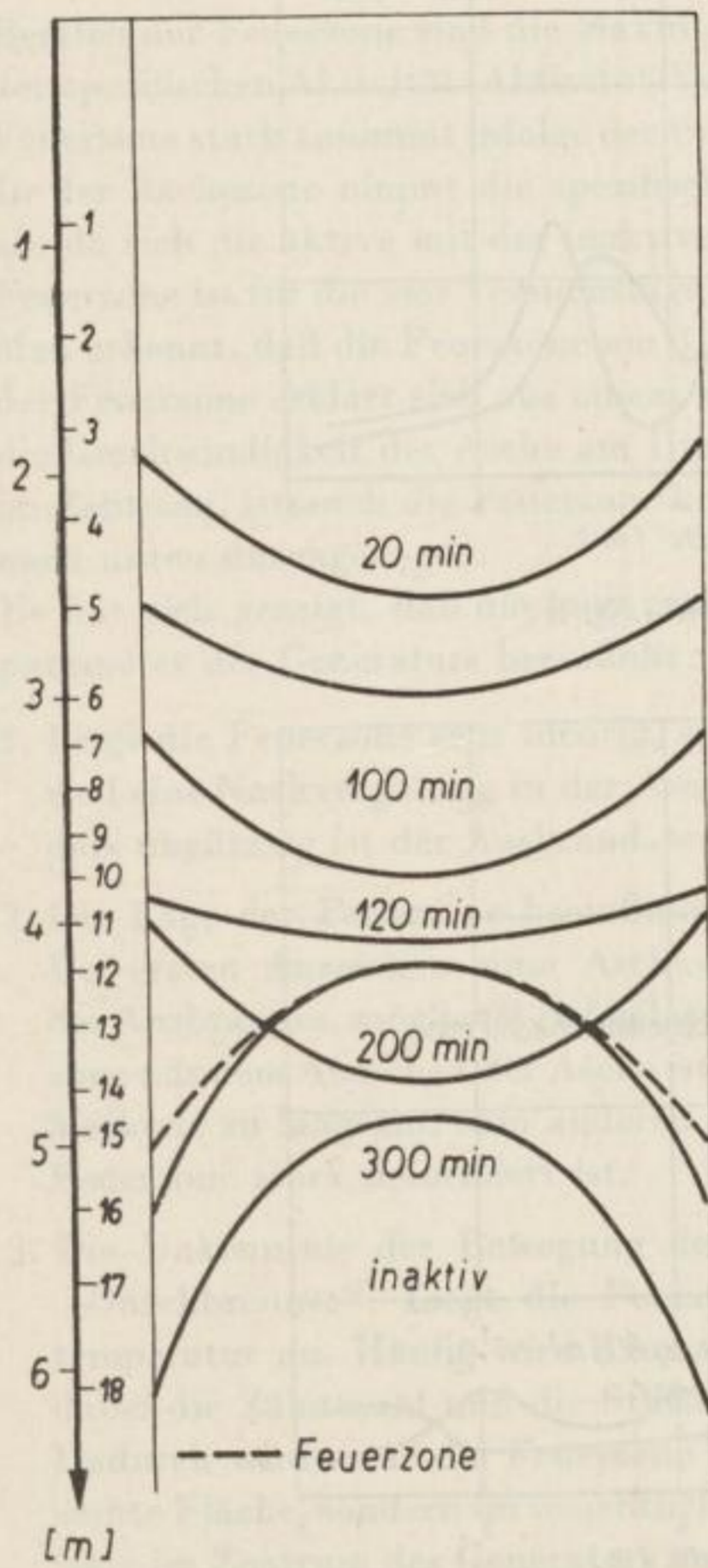


Bild 8. $600 \text{ m}^3 \text{ i. N./h } O_2$ -Verbrauch

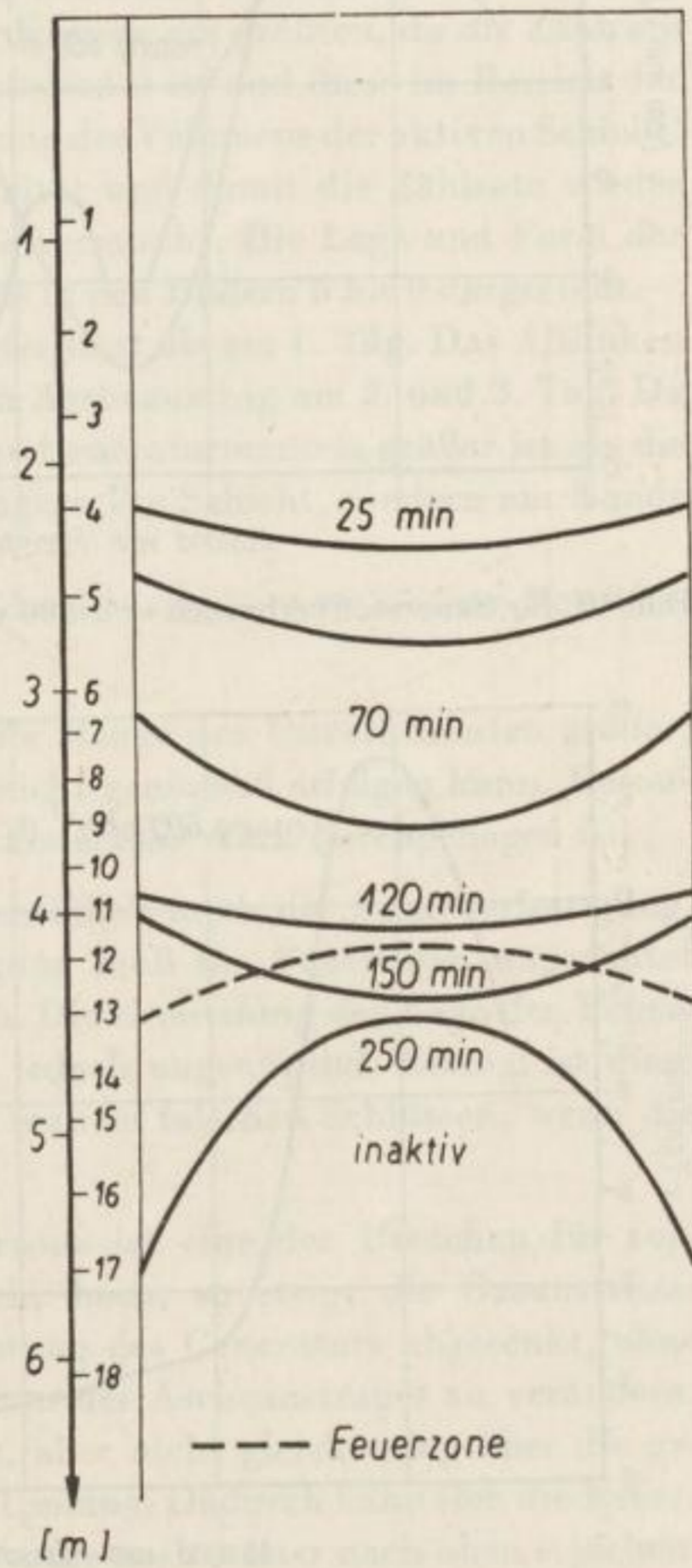


Bild 9. $800 \text{ m}^3 \text{ i. N./h } O_2$ -Verbrauch

Die Bilder 10 und 11 zeigen die graphische Darstellung der Geschwindigkeit einer Brikettcharge in Abhängigkeit von der Entfernung vom oberen Flansch für verschiedene Leistungen.

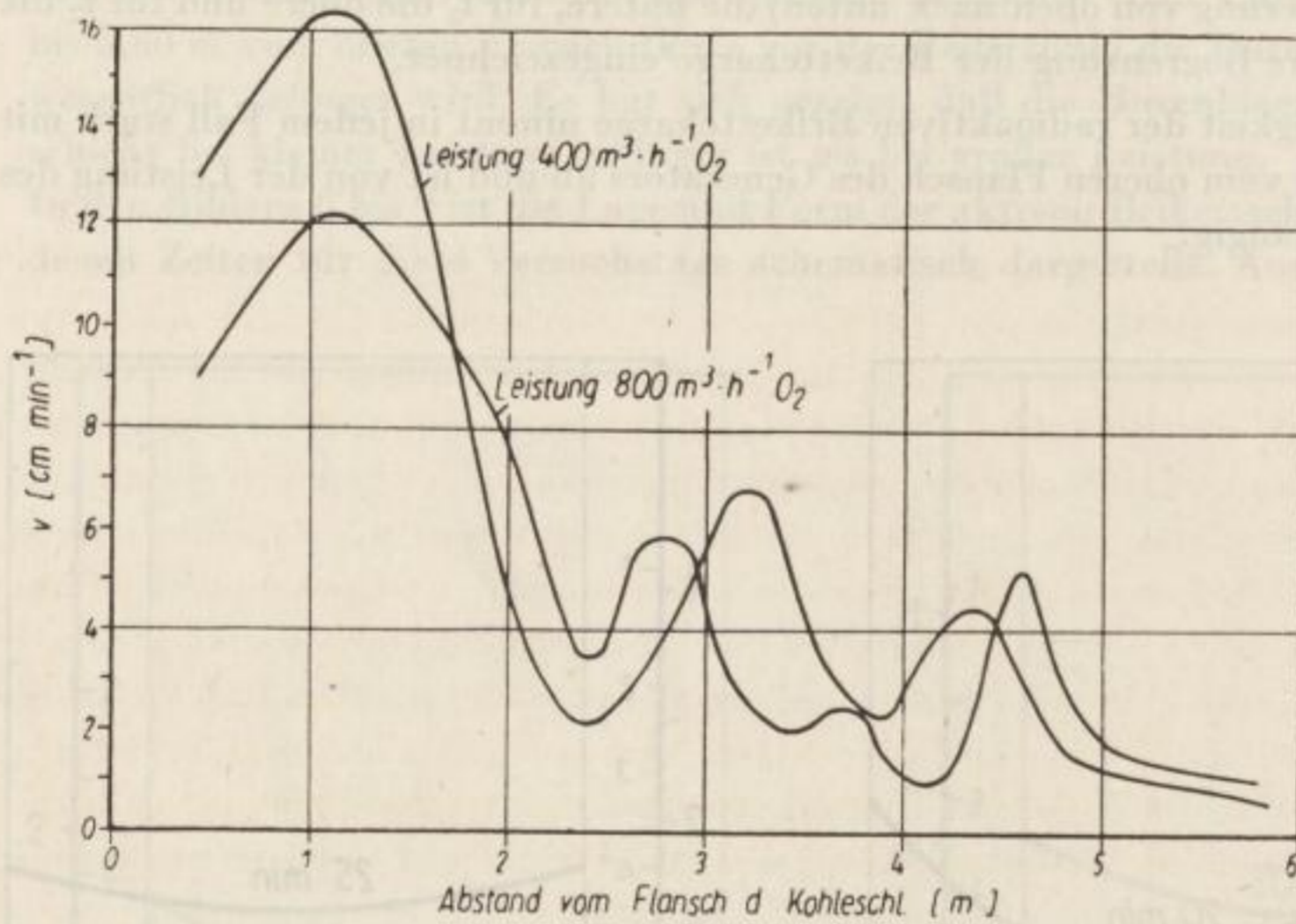


Bild 10. für Sauerstoffverbrauch von 800 und 400 m^3 i. N./h

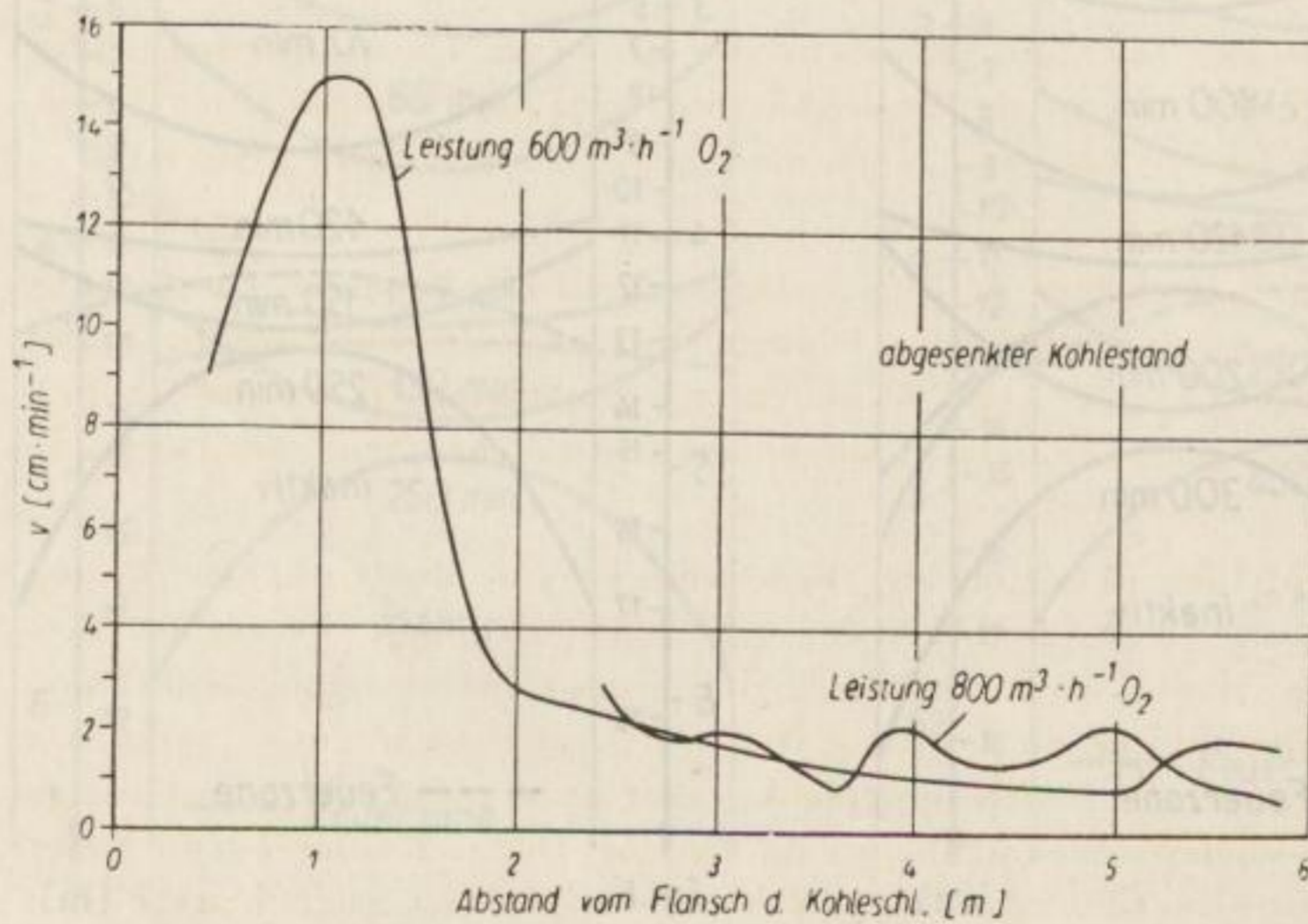


Bild 11. für Sauerstoffverbrauch von 600 und 800 m^3 i. N./h

Bild 10 und 11. Graphische Darstellung der Geschwindigkeit einer Brikettcharge in Abhängigkeit von der Entfernung vom oberen Flansch

Die Geschwindigkeit des Vergasungsstoffes ist nicht einheitlich. Man kann unterscheiden zwischen dem schnellsten Teil der Charge und dem überwiegenden Teil der Brikettcharge. Dabei zeigt sich, daß insbesondere bei hohen Leistungen (700 bis 800 m³ i.N./h O₂-Verbrauch) der schnellste Vergasungsstoff sich fast doppelt so schnell bewegt wie der überwiegende Teil.

5.2. Lage und Form der Feuerzone

Die Lage und Form der Feuerzone läßt sich aus den graphischen Darstellungen der Zählrate in Abhängigkeit von der Zeit für die einzelnen Meßstellen erkennen. Im Bereich der Feuerzone sind die Maxima dieser Kurven am größten, da die Zählrate der spezifischen Aktivität (Aktivität/Vol.) proportional ist und diese im Bereich der Feuerzone stark zunimmt infolge der Verringerung des Volumens der aktiven Schicht. In der Aschezone nimmt die spezifische Aktivität und damit die Zählrate wieder ab, da sich die aktive mit der inaktiven Asche vermischt. Die Lage und Form der Feuerzone ist für die vier Versuchstage ebenfalls in den Bildern 6 bis 9 dargestellt. Man erkennt, daß die Feuerzone am 3. Tag tiefer liegt als am 1. Tag. Das Absinken der Feuerzone erklärt sich aus einem zu hohen Ascheaustrag am 2. und 3. Tag. Da die Geschwindigkeit der Asche am Umfang des Generatormantels größer ist als die im Zentrum, ist auch die Feuerzone keine waagerechte Schicht, sondern am Rande nach unten durchgebogen.

Es hat sich gezeigt, daß die Lage und Form der Feuerzone verschiedene Betriebsparameter des Generators beeinflusst:

1. Liegt die Feuerzone sehr niedrig, so wird die Menge des Unverbrannten größer, weil eine Nachvergasung in der Aschezone nicht genügend erfolgen kann. Besonders ungünstig ist der Ausbrand, wenn die Feuerzone stark durchgebogen ist.
2. Die Lage der Feuerzone beeinflusst wahrscheinlich auch die Ascheverfestigung. Bei ersten Anzeichen einer Ascheverfestigung muß die Feuerzone, ungeachtet des Ausbrandes, möglichst tief gelegt werden. Die Ermittlung der Lage der Feuerzone aus dem Aussehen der Asche ist hierzu jedoch ungenügend. Einmal ist diese Methode zu langsam, zum anderen kommt man zu falschen Schlüssen, wenn die Feuerzone stark deformiert ist.
3. Die Unkenntnis der Bewegung der Feuerzone ist eine der Ursachen für sog. „Durchbrenner“. Liegt die Feuerzone sehr hoch, so steigt die Gasaustrittstemperatur an. Häufig wird dann die Leistung des Generators abgesenkt, ohne dabei die Zähnezahl und die Stillstandszeiten des Ascheaustrages zu verändern. Dadurch wird zwar die Feuerzone gesenkt, aber nicht gleichmäßig über die gesamte Fläche, sondern im wesentlichen am Umfang. Dadurch kann sich die Feuerzone im Zentrum des Generators möglicherweise noch weiter nach oben schieben. Es bildet sich eine mehr oder weniger schlauchförmige Feuerzone aus. Die Gasaustrittstemperatur wird nicht niedriger, sondern höher. Es ist zweckmäßiger, bei der Gefahr von „Durchbrennern“ in erster Linie die Stillstandszeiten des Ascheaustrages zu verringern.

Bild 12 bis 15. Graphische Darstellung der Verweilzeit des Vergasungsstoffes in einem 2,6-m-Druckgasgenerator bei verschiedenen Leistungen

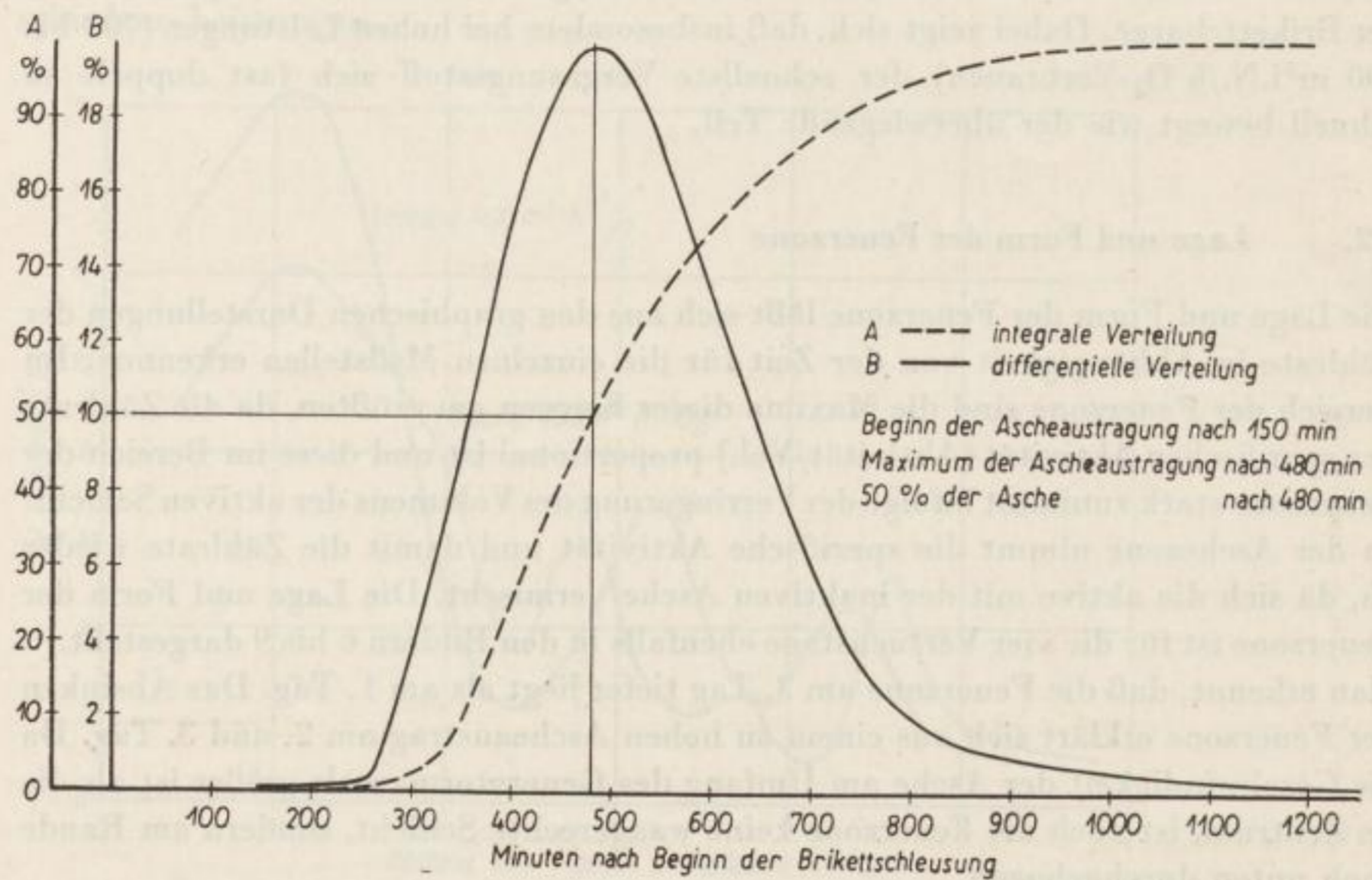


Bild 12. Ascheaustrag bei der 800 m³ i.N./h Sauerstoffverbrauch entsprechenden Generatorleistung (Versuch I)

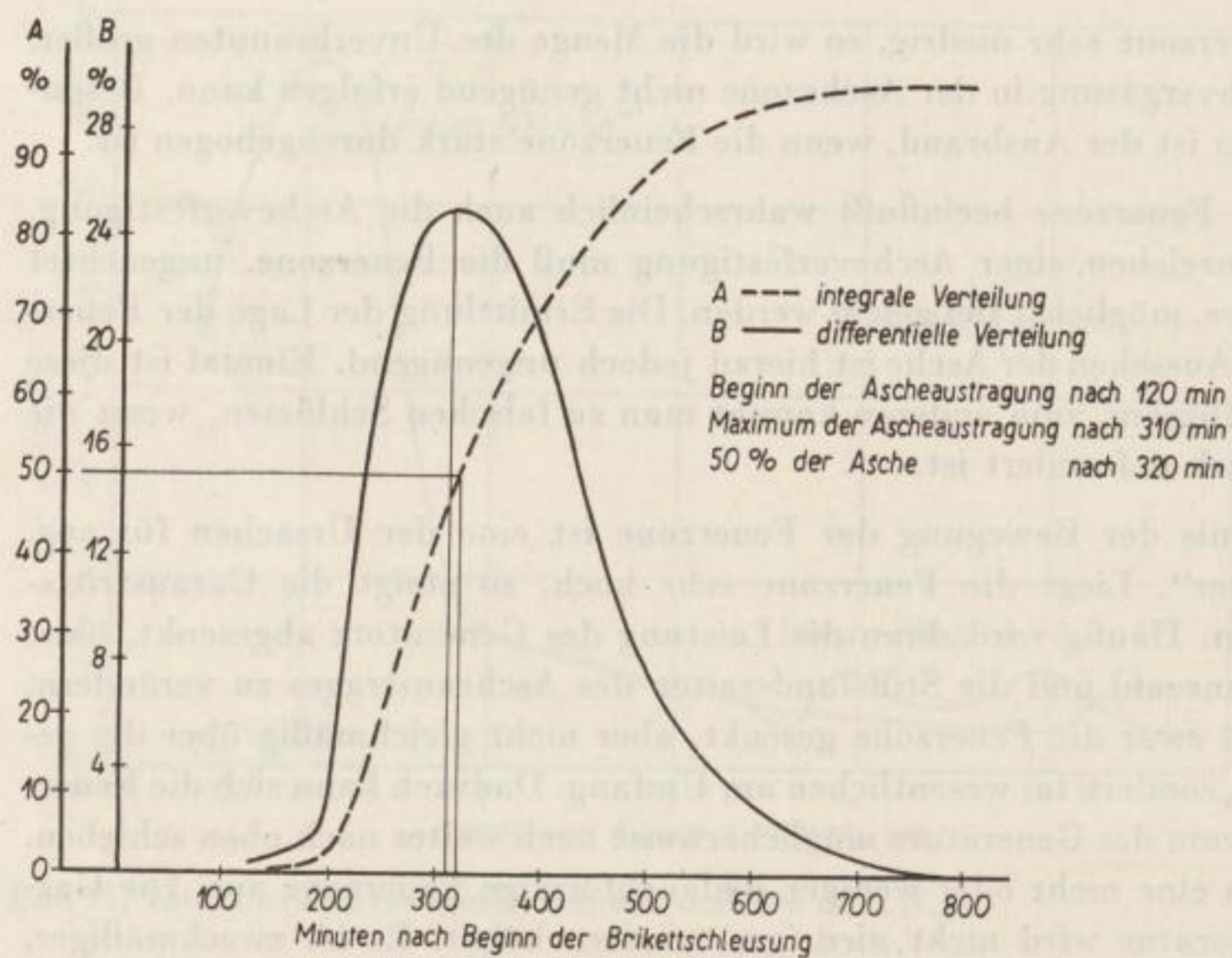


Bild 13. Ascheaustrag bei der 800 m³ i. N./h Sauerstoffverbrauch entsprechenden Generatorleistung (Versuch II)

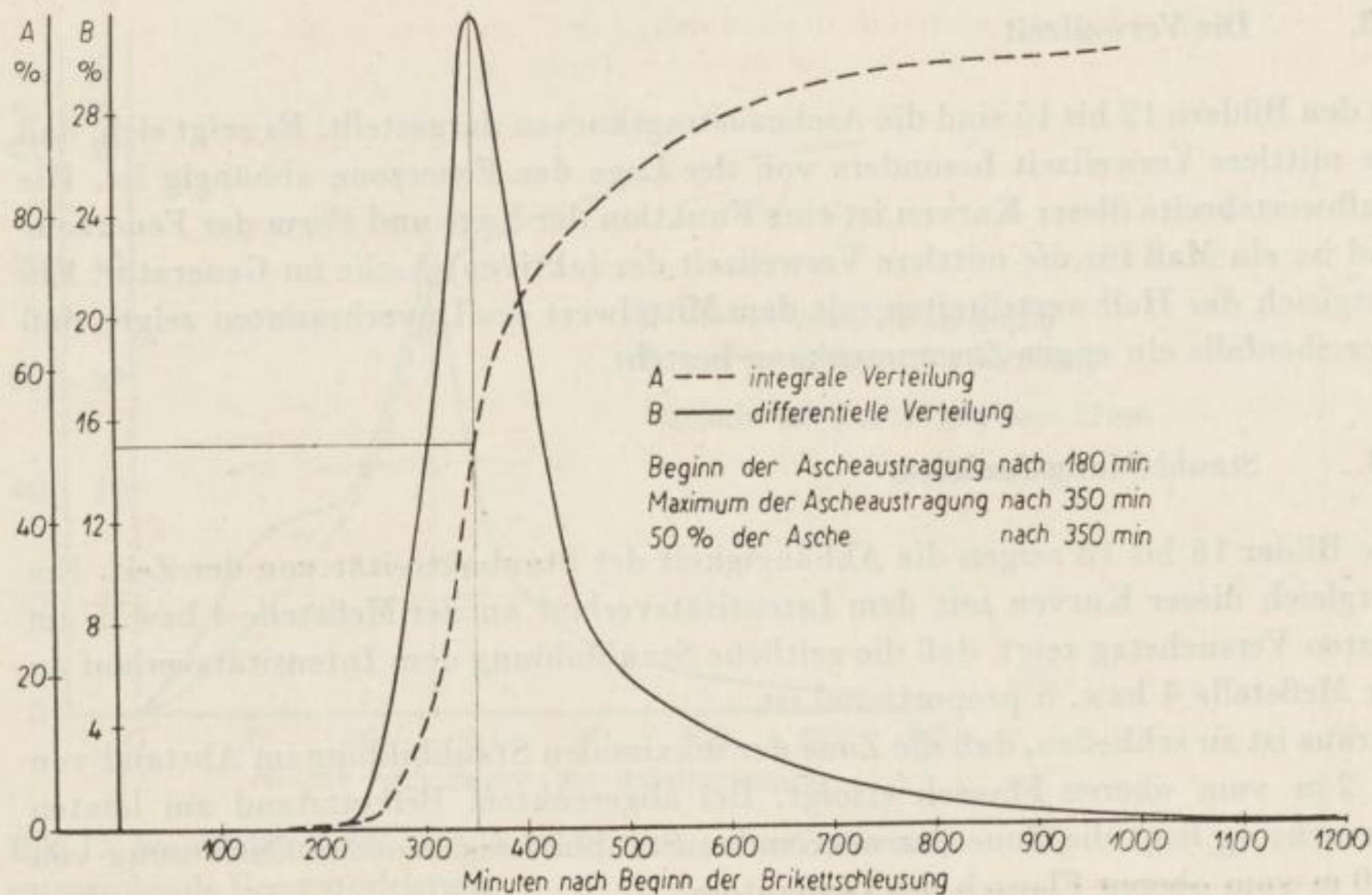


Bild 14. Ascheaustrag bei der 600 m³ i.N./h Sauerstoffverbrauch entsprechenden Generatorleistung

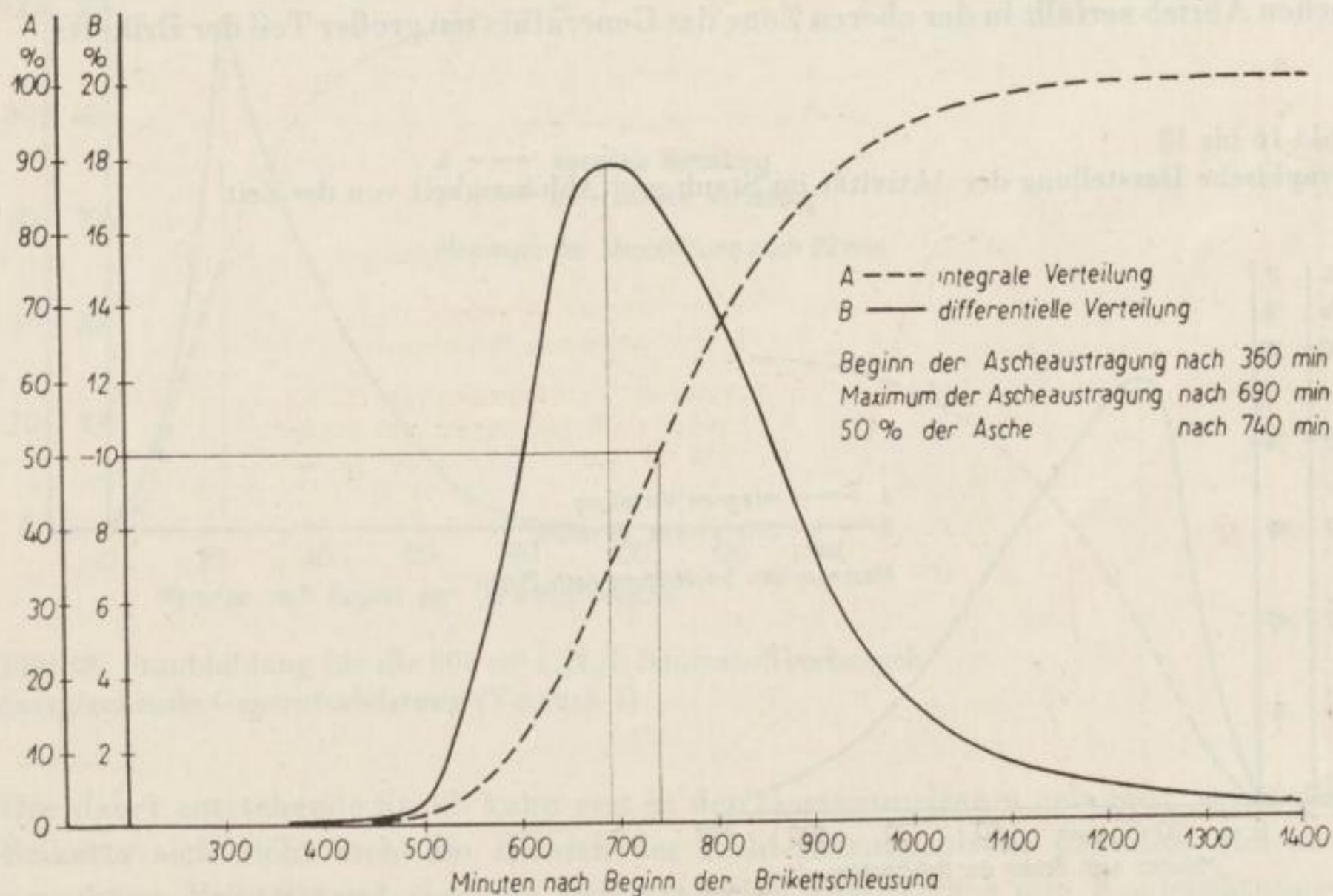


Bild 15. Ascheaustrag bei der 400 m³ i.N./h Sauerstoffverbrauch entsprechenden Generatorleistung

5.3. Die Verweilzeit

In den Bildern 12 bis 15 sind die Ascheaustragskurven dargestellt. Es zeigt sich, daß die mittlere Verweilzeit besonders von der Lage der Feuerzone abhängig ist. Die Halbwertsbreite dieser Kurven ist eine Funktion der Lage und Form der Feuerzone und ist ein Maß für die mittlere Verweilzeit der (aktiven) Asche im Generator. Ein Vergleich der Halbwertsbreiten mit dem Mittelwert des Unverbrannten zeigte, daß hier ebenfalls ein enger Zusammenhang besteht.

5.4. Staubbildungsfunktion

Die Bilder 16 bis 18 zeigen die Abhängigkeit der Staubaktivität von der Zeit. Ein Vergleich dieser Kurven mit dem Intensitätsverlauf an der Meßstelle 4 bzw. 5 am letzten Versuchstag zeigt, daß die zeitliche Staubbildung dem Intensitätsverlauf an der Meßstelle 4 bzw. 5 proportional ist.

Daraus ist zu schließen, daß die Zone der maximalen Staubbildung im Abstand von ca. 2 m vom oberen Flansch erfolgt. Bei abgesenktem Brikettstand am letzten Versuchstag liegt die Zone der maximalen Staubbildung in einer Entfernung von 2,50 m vom oberen Flansch des Generators.

Die Erscheinung, daß das Staubmaximum erst nach einer bestimmten Zeit nach dem Einschleusen der Briketts auftritt, läßt sich folgendermaßen erklären:

Durch die Temperatureinwirkung und die Abgabe von Wasser sowie durch natürlichen Abrieb zerfällt in der oberen Zone des Generators ein großer Teil der Briketts.

Bild 16 bis 18

Graphische Darstellung der Aktivität im Staub und Abhängigkeit von der Zeit

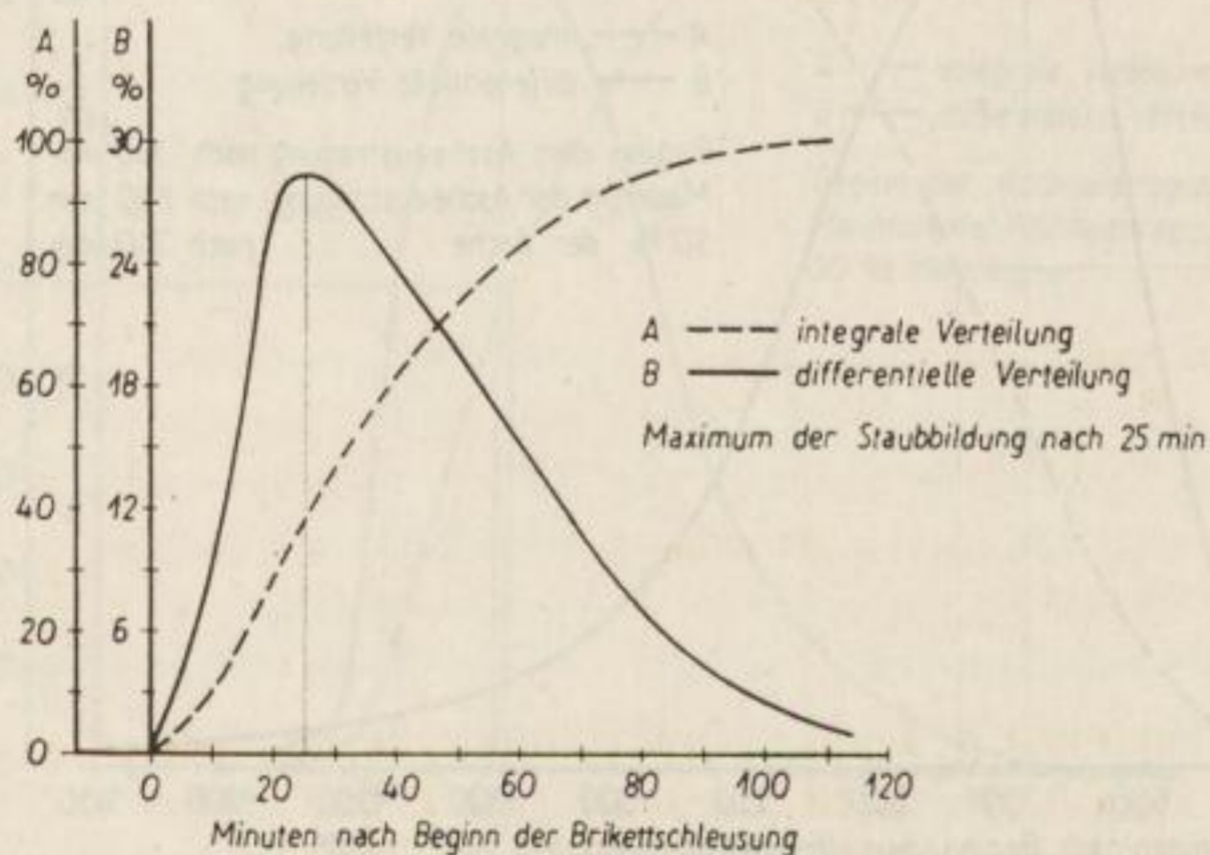


Bild 16. Staubbildung für die $800 \text{ m}^3 \text{ i.N./h}$ Sauerstoffverbrauch entsprechende Generatorleistung (Versuch II)

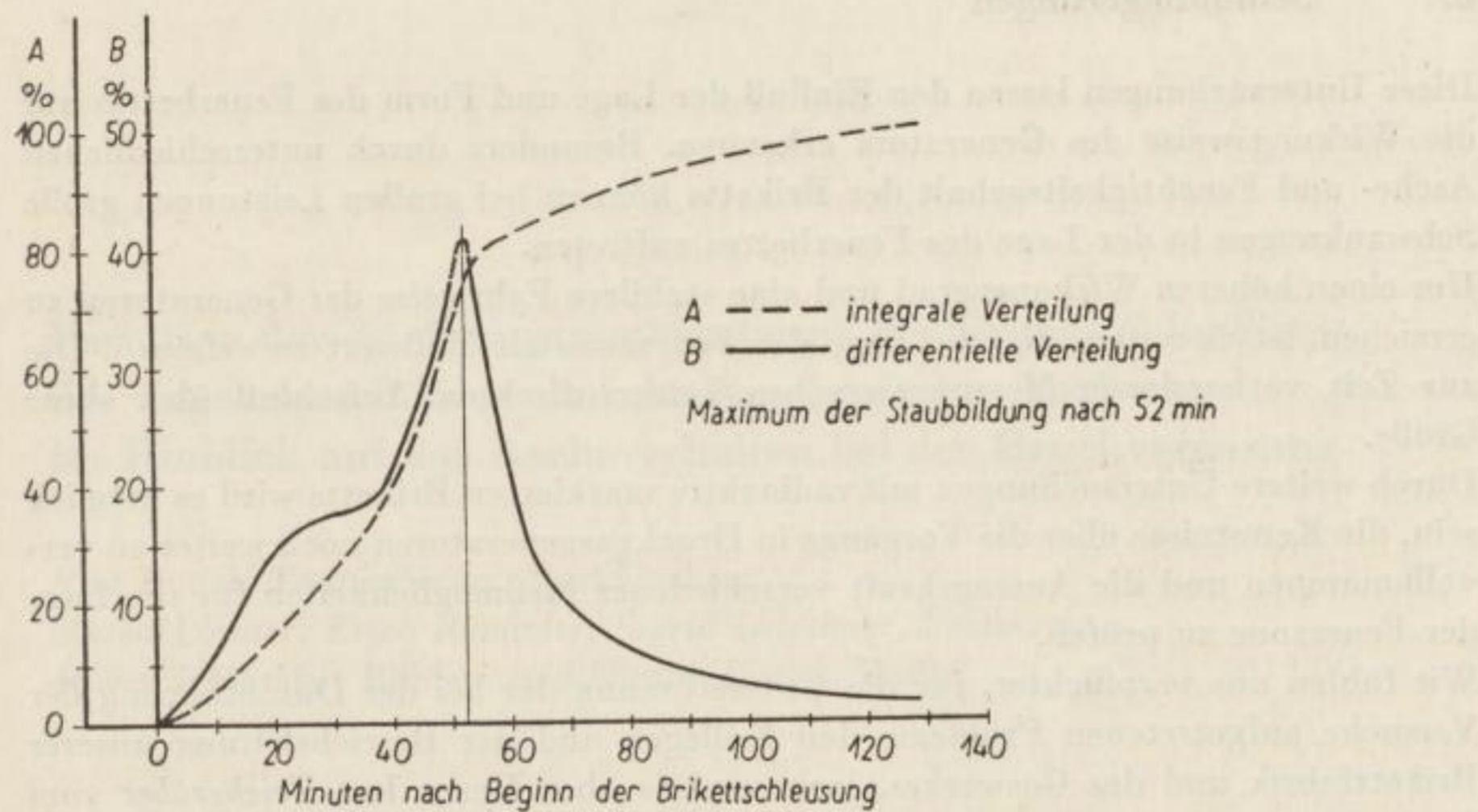


Bild 17. Staubbildung für die 600 m³ i.N./h Sauerstoffverbrauch entsprechende Generatorleistung

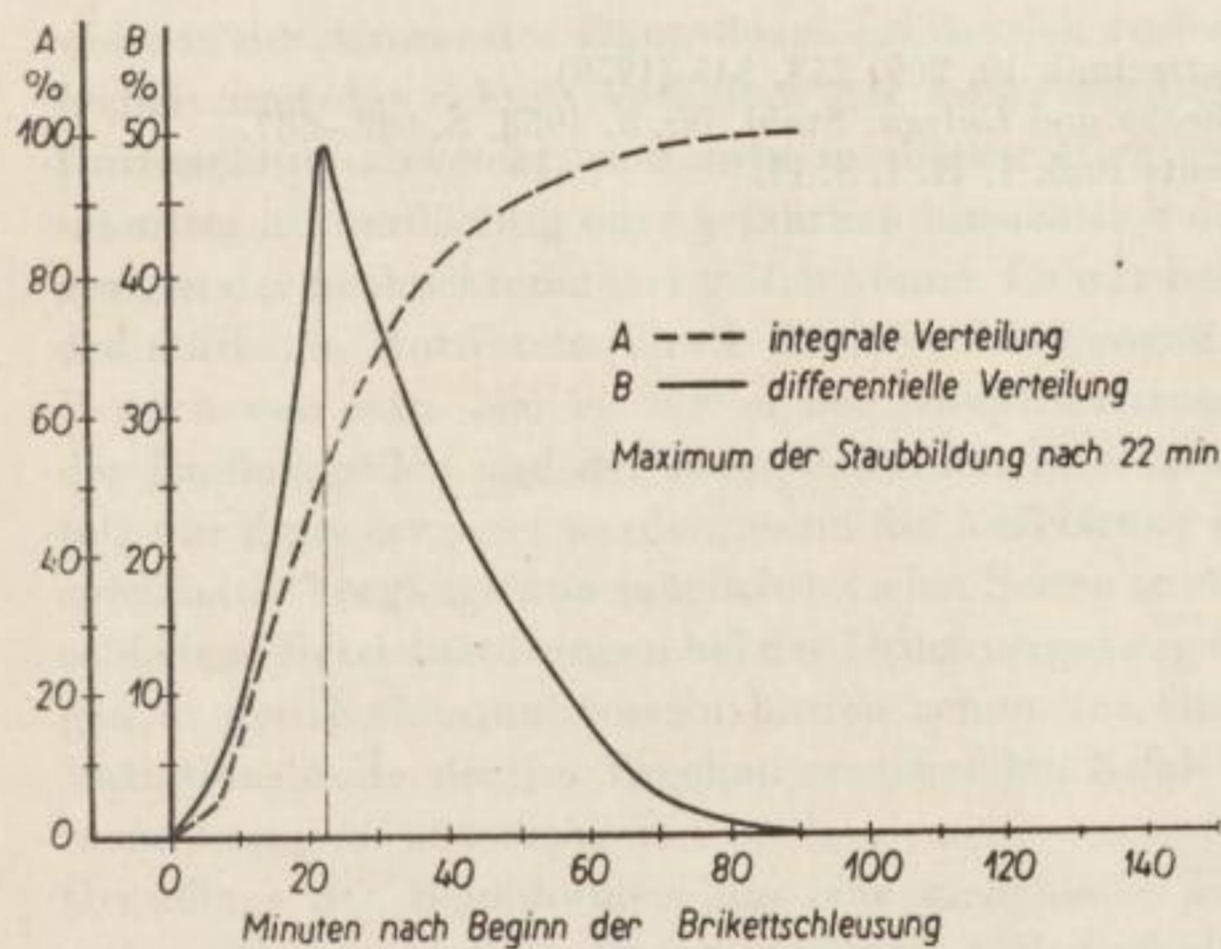


Bild 18. Staubbildung für die 800 m³ i. N./h Sauerstoffverbrauch entsprechende Generatorleistung (Versuch I)

Der dabei entstehende Staub kann erst in den Gassammelraum gelangen, wenn die Briketts sich nicht mehr im Bereich der Kohleführungsbleche befinden. Bei abgesenktem Brikettstand sind die Briketts beim Austritt aus den Kohleführungsblechen noch nicht völlig getrocknet und damit nur zum Teil zerfallen, so daß auch unterhalb der Kohleführungsbleche noch größere Staubmengen anfallen.

6. Schlußfolgerungen

Diese Untersuchungen lassen den Einfluß der Lage und Form des Feuerbettes auf die Wirkungsweise des Generators erkennen. Besonders durch unterschiedlichen Asche- und Feuchtigkeitsgehalt der Briketts können bei großen Leistungen große Schwankungen in der Lage des Feuerbettes auftreten.

Um einen höheren Wirkungsgrad und eine stabilere Fahrweise der Generatoren zu erreichen, ist es notwendig, die Lage der Feuerzone als Meßwert zu erfassen. Die zur Zeit vorhandenen Messungen geben keinen direkten Aufschluß über diese Größe.

Durch weitere Untersuchungen mit radioaktiv markierten Briketts wird es möglich sein, die Kenntnisse über die Vorgänge in Druckgasgeneratoren noch weiter zu vervollkommen und die Aussagekraft verschiedener Meßmöglichkeiten für die Lage der Feuerzone zu prüfen.

Wir fühlen uns verpflichtet, für die Unterstützung der bei der Durchführung der Versuche aufgetretenen Probleme den Kollegen und der Betriebsleitung unserer Brikettfabrik und des Gaswerkes, insbesondere aber Herrn Ing. *Teichgräber* vom Gaswerk sowie Herrn Dr. *Birthler* und Herrn Dr. *Schmidt*, zu danken.

Literatur

- [1] *Costa und Petermann*: Silikattechnik 10, 209, 253, 345 (1959).
- [2] *Lukaschew, Gorbanew, Prichodko und Gulyga*: Stahl, Nr. 8, 1958, S. 682—687.
- [3] *Bothe und Langner*: Isotopentechnik 1, H. 1, S. 11.

Variation der Aschezusammensetzung der Braunkohlenflöze des Tagebaues Böhlen und Aussagekraft der Analysen im Hinblick auf das Ascheverhalten bei der Druckvergasung

Von *Rudolf Tannenberger*, Markkleeberg,
Anton Lissner, *Erich Rammler*, *Sigrid Leischner*, Freiberg,
Richard Birthler, Böhlen, und *Günter Herbst*, Berlin

Nachdem die in den Generatoren des Gaswerkes Böhlen im Jahre 1962 gehäuft aufgetretenen Ascheverfestigungen chemisch und mineralogisch eingehend untersucht worden waren, befaßte sich die Arbeitsgemeinschaft mit der Frage, ob möglicherweise in der Strosse des Hauptflöztes ein Bereich vorhanden sei, in dem die Beschaffenheit und das Schmelzverhalten der Asche der Böhlener Braunkohle stark vom Durchschnitt abweicht, und zwar in solcher Richtung, daß die Kohle dieses Abschnittes als verdächtig oder gefährlich hinsichtlich der Bildung von Ascheverfestigungen der beobachteten Art gelten könne. Es war bekannt, daß die Kohle zur Zeit des stärksten Auftretens dieser Ascheverfestigungen in der Hauptsache aus dem Bereich von etwa 300 bis 600 m der Hauptflözstrosse stammte. Bei der Vielzahl der Einflußgrößen und der Kompliziertheit ihrer Zusammenhänge konnte ein Erfolg nur dann erwartet werden, wenn die Aufklärung der sich bei der Vergasung abspielenden Vorgänge von möglichst vielen Seiten in Angriff genommen wurde. Verschiedene Betriebsstörungen bei der Druckvergasung in Böhlen sowie Verschlackungen in den Kohlestaubkesseln hatten schon vor einiger Zeit Anlaß gegeben, die Variationsbreite der im Tagebau anstehenden Kohle hinsichtlich der Aschezusammensetzung zu untersuchen.

Grundlage der Bemühungen um eine ursächliche Klärung auf chemisch-analytischem Wege bildet die These, daß das Ascheverhalten irgendwie im Zusammenhang mit der Aschenzusammensetzung stehen muß, wobei man sich der großen Schwierigkeiten dieses Weges und des leider nur begrenzten Wertes der Untersuchungen im Hinblick auf eine Veränderung der Verhältnisse voll bewußt sein sollte.

Um aussagekräftige Angaben über die zur Verarbeitung gelangende Kohle machen zu können und gleichzeitig eine Beurteilung der Lagerstättenverhältnisse zu ermöglichen, wurde die Form der Schlitzprobenentnahme in Anpassung an ein zweckmäßig erachtetes Abbauverhältnis gewählt, d. h., es erfolgte eine vertikale

Unterteilung des anstehenden Flözteilens in geringmächtige Randpartien und ein geschlossenes Mittelstück. Die anfänglich noch durchgeführte Aufteilung des Oberflözes in Hoch- und Tiefschnitt wurde später in Anbetracht der vorgesehenen Entwicklung eines einheitlichen Abbaues fallengelassen. Aus Aschegehalt und Aschezusammensetzung wurden Rückschlüsse über die Gleichmäßigkeit der Verteilung in vertikaler Richtung erwartet. Horizontal erfolgte die Verlegung der Schlitze im Abstand von etwa 100 m unter Berücksichtigung der zum Zeitpunkt der Probenahme gegebenen Baggerstellungen. Die Vornahme der Flözuntersuchungen im halbjährlichen Turnus berücksichtigt die Flöztiefe (Verhiebrichtung) als dritte Richtung dieser dreidimensionalen Probenahme.

Zur Methodik der Aschenuntersuchung

Die Vielzahl der sich so ergebenden Proben erfordert einen so erheblichen Aufwand in analytischer Hinsicht, daß eine Bewältigung nur durch Anwendung von neuen Schnelluntersuchungsverfahren aussichtsreich erschien. Die Voraussetzungen hierfür sind an verschiedenen Stellen geschaffen worden, vor allem durch die Einführung komplexometrischer Bestimmungsmethoden, die zunächst von Lauchhammer und Leuna in Vorschlag gebracht und im Rahmen der Arbeitsgruppe „Vereinheitlichung der Analysenmethoden“ überprüft, diskutiert und weiter entwickelt wurden.

Schwerpunkt bei der Aschenuntersuchung bildet das zweckmäßigste Aufschlußverfahren, dessen Zeitbedarf so gering wie möglich gehalten sein sollte, und die Kieselsäureabscheidung. Unter Berücksichtigung der vielen Anregungen und Hinweise aus der Literatur, insbesondere der Analysengänge von *Radmacher* und *Schmitz* [1] hinsichtlich des Gelatineverfahrens, hat sich folgende Arbeitsweise bewährt:

Die bei 800 °C hergestellte Asche wird mit etwa der fünffachen Menge Kaliumnatriumkarbonat im Platintiegel kurz aufgeschlossen, der Schmelzkuchen in einer beschränkten Menge Wasser und Salzsäure gelöst, wobei ein Endvolumen von höchstens 60 ml eingehalten werden soll, nach Zugabe von 50 ml konz. Salzsäure eine kurze Zeit im Kochen gehalten und die dabei in Lösung gegangene Kieselsäure bei etwa 70 °C mit Gelatine gefällt. Die Gelatine dient gleichzeitig als Filterhilfsmittel und ermöglicht eine rasche Filtration der ansonsten schwierig zu filtrierenden Lösung. Bei gutem Auswaschen des Niederschlages mit verdünnter Salzsäure und heißem Wasser ist der Flußsäureabrachrückstand so gering, daß er bei der weiteren Untersuchung meist unberücksichtigt bleiben kann.

In aliquoten Anteilen des Filtrats lassen sich die Kationenbestandteile ohne Störung durch die anwesende Gelatine komplexometrisch bestimmen. Als Indikatoren wurden verwendet: für Eisen Sulfosalizylsäure; für Aluminium PAN; für Kalk Bromkresolgrün und Fluorexon und für die Summe Kalk und Magnesia Thymolphthalexon.

Die gravimetrische Sulfatbestimmung hat sich bei der Aschenuntersuchung noch nicht durch ein sicheres komplexometrisches Verfahren ersetzen lassen. Da Alkalien bisher in der Böhlener Kohle keine wesentliche Rolle gespielt haben, erfolgte bei den hier betrachteten Schlitzproben keine Bestimmung derselben. Mit einem

besonderen Flußsäureaufschluß sind sie flammenphotometrisch schnell und mit ausreichender Genauigkeit zu erfassen. Vielleicht wird man künftig im Zusammenhang mit den Arbeiten von *Wickert* [2] den Alkalien auch bei geringeren Gehalten etwas mehr Aufmerksamkeit schenken müssen, vor allem bei Kesselhausschwierigkeiten durch Rohrverschmutzungen.

Durch diesen Arbeitsgang ist natürlich nur die elementare Zusammensetzung der Aschebestandteile zu ermitteln, ohne Rücksicht auf die Bindungsformen, wie sie in der Asche oder ursprünglich in der Kohle vorgelegen haben. Über die Reaktionsfähigkeit der bei der Umsetzung entstehenden bzw. frei werdenden Verbindungen, auf die es bei der Verarbeitung oft besonders ankommt, können aus den Untersuchungen nur sehr bedingt Aussagen gemacht werden. Durch thermogravimetrische bzw. derivatographische Untersuchungen ist hier voraussichtlich eine bessere Möglichkeit gegeben, die ablaufenden Vorgänge aufzuklären. Um zu einer entsprechenden Deutung der Ergebnisse der Ascheuntersuchungen gelangen zu können, sei zunächst auf den Ursprung der anorganischen Bestandteile der Kohle etwas näher eingegangen. Als Inkohlungsprodukt pflanzlicher Herkunft kann man für ein Kohlevorkommen aus einer bestimmten Zeitepoche wohl annehmen, daß ein den Lebensbedingungen der Pflanzen entsprechend charakteristischer niedriger Grundaschegehalt vorliegt, der gleichmäßig verteilt und in seiner Zusammensetzung vielleicht nur geringe Unterschiede aufweisen dürfte. Schon bei der Ablagerung und Verwitterung treten durch syngenetische Einlagerungen die ersten Veränderungen ein, sie werden durch weitere epigenetische Einschwemmungen von Mineralstoffen verstärkt und führen zu lokalen Anreicherungen, die für den verarbeitenden Betrieb wesentlich unangenehmer werden können, weil sie durch ganz unregelmäßige Verteilung Voraussagen über das Ascheverhalten erschweren bzw. fast unmöglich machen.

Untersuchungen über die Variation der Ascheverteilung in den Böhlener Flözen

Der Versuch einer flächenhaften Darstellung der Ascheverteilung im Hochschnitt des Böhlener Oberflözes wurde Anfang 1962 vom Deutschen Brennstoffinstitut unternommen [3]. Die Verhältnisse sind in Bild 1 dargestellt, wobei zwecks besserer Vergleichbarkeit mit den Angaben der folgenden Tabellen und Diagramme die Aschegehalte auf eine Kohlefeuchtigkeit von 15% umgerechnet wurden.

Das Oberflöz des Tagebaues Böhlen bietet im Hinblick auf die Heterogenität der Aschezusammensetzung das interessanteste Material. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der im Dezember 1961 am Oberflözhochnschnitt durchgeführten Untersuchungen über die Strossenlängen 1000 bis 2400 m zusammengestellt. In der oberen Randpartie (Hangendpartie) von etwa 1 m Mächtigkeit ergaben sich Aschegehaltsschwankungen zwischen 13,3 und 48,1%, während der restliche Teil des Hochschnitts bei einer zwischen 0,5 und 5 m schwankenden Mächtigkeit Aschegehalte zwischen 9,6 und 27,8% aufwies. Der Streubereich in der Zusammensetzung der Asche geht aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 1

Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Oberflöz-Hochschnitt — Dezember 1961
Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%;
Zusammensetzung, bezogen auf Asche

| Länge [m] | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₂ [%] |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| obere Schlitzhöhe etwa 1 m | | | | | | | |
| 1000 | 48,8 | 23,7 | 7,4 | 43,3 | 15,1 | 12,3 | 19,4 |
| 1100 | 52,4 | 18,1 | 13,6 | 27,2 | 13,8 | 17,9 | 27,7 |
| 1200 | 54,4 | 15,5 | 9,6 | 18,4 | 12,6 | 23,3 | 33,7 |
| 1300 | 50,4 | 22,5 | 8,6 | 46,5 | 11,4 | 11,8 | 21,6 |
| 1400 | 51,2 | 21,5 | 20,9 | 34,5 | 5,5 | 15,4 | 23,5 |
| 1500 | 52,8 | 19,3 | 11,8 | 36,8 | 4,0 | 17,4 | 29,0 |
| 1600 | 52,4 | 21,3 | 20,8 | 31,2 | 6,6 | 16,2 | 24,6 |
| 1700 | 55,2 | 13,3 | 10,1 | 14,4 | 1,7 | 28,8 | 43,7 |
| 1800 | 53,6 | 14,5 | 20,0 | 18,4 | 4,8 | 22,4 | 31,4 |
| 1900 | 45,2 | 37,4 | 47,9 | 32,0 | 5,4 | 6,8 | 8,3 |
| 2000 | 44,0 | 37,2 | 41,4 | 18,4 | 21,7 | 6,7 | 10,0 |
| 2100 | 52,0 | 15,7 | 9,3 | 10,4 | 3,5 | 30,4 | 46,2 |
| 2200 | 51,2 | 18,6 | 28,2 | 11,2 | 8,8 | 19,1 | 30,8 |
| 2300 | 37,2 | 48,1 | 47,7 | 16,0 | 22,0 | 4,5 | 7,7 |
| 2390 | 38,8 | 42,8 | 42,9 | 31,2 | 11,7 | 4,8 | 8,4 |
| untere Schlitzhöhe etwa 0,5 bis 5 m | | | | | | | |
| 1000 | 55,5 | 11,7 | 3,3 | 13,4 | 3,4 | 31,0 | 46,3 |
| 1100 | 55,0 | 13,4 | 2,5 | 23,0 | 4,4 | 26,8 | 41,9 |
| 1200 | 54,4 | 13,0 | 2,8 | 24,0 | 2,7 | 28,6 | 41,3 |
| 1300 | 54,8 | 11,7 | 2,4 | 12,0 | 2,4 | 31,3 | 48,4 |
| 1400 | 54,4 | 12,6 | 8,5 | 16,0 | 1,2 | 28,3 | 44,4 |
| 1500 | 56,4 | 16,0 | 12,6 | 33,6 | 3,9 | 21,0 | 29,2 |
| 1600 | 54,0 | 12,9 | 3,1 | 19,2 | 1,1 | 30,5 | 46,2 |
| 1700 | 56,8 | 12,1 | 3,4 | 12,8 | 3,3 | 31,4 | 49,7 |
| 1800 | 54,4 | 12,4 | 2,8 | 18,4 | 1,4 | 29,7 | 47,1 |
| 1900 | 56,8 | 17,4 | 32,7 | 12,0 | 9,8 | 17,1 | 26,9 |
| 2000 | 52,4 | 27,8 | 46,0 | 19,2 | 7,1 | 12,3 | 15,2 |
| 2100 | 53,4 | 9,6 | 1,8 | 3,0 | 0,9 | 43,4 | 50,3 |
| 2200 | 51,4 | 11,2 | 4,3 | 8,0 | 3,0 | 35,5 | 48,4 |
| 2300 | 52,8 | 13,6 | 14,7 | 12,0 | 4,9 | 28,0 | 41,2 |
| 2390 | 51,2 | 21,9 | 22,0 | 13,6 | 1,8 | 24,1 | 35,4 |

¹ ursprüngliche Feuchtigkeit

Tabelle 2

| Verbindung | Oberflächenrandpartie | Hochschnittrest |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------|
| SiO ₂ [%] | 7,4—47,9 | 1,8—46,0 |
| Fe ₂ O ₃ [%] | 10,4—46,5 | 3,8—24,0 |
| Al ₂ O ₃ [%] | 1,7—22,0 | 0,9—9,8 |
| CaO [%] | 4,5—30,4 | 12,3—43,4 |
| SO ₃ [%] | 7,7—46,2 | 15,2—50,3 |

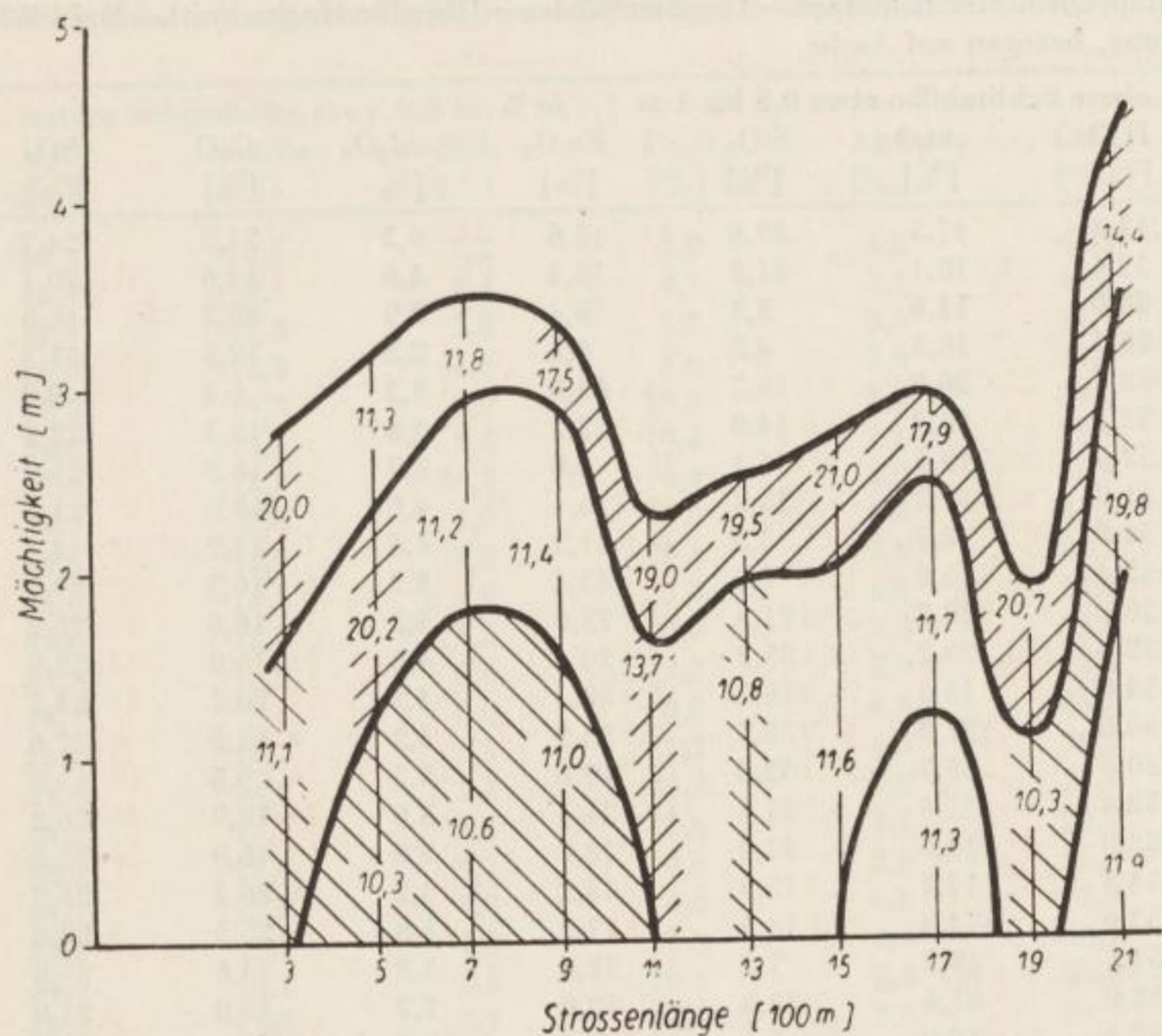


Bild 1. Aschegehalte, bezogen auf Kohle mit 15% Wassergehalt; Oberflöz-Hochschnitt, Tagebau Böhlen (Stand vom 22. 1. 1962)

Interessanterweise konzentriert sich ein Großteil von extremen Werten in der Zusammensetzung des Hochschnittrestes auf die benachbarten Längen 2000 bzw. 2100 m.

Im Mai 1962 wurde die Untersuchung auf die gesamte Tagebaulänge und die Horizonte Oberflözhoch- und -tiefschnitt sowie Unterflöznachriß ausgedehnt. Die zugehörigen Werte befinden sich in den Tabellen 3, 4 und 5.

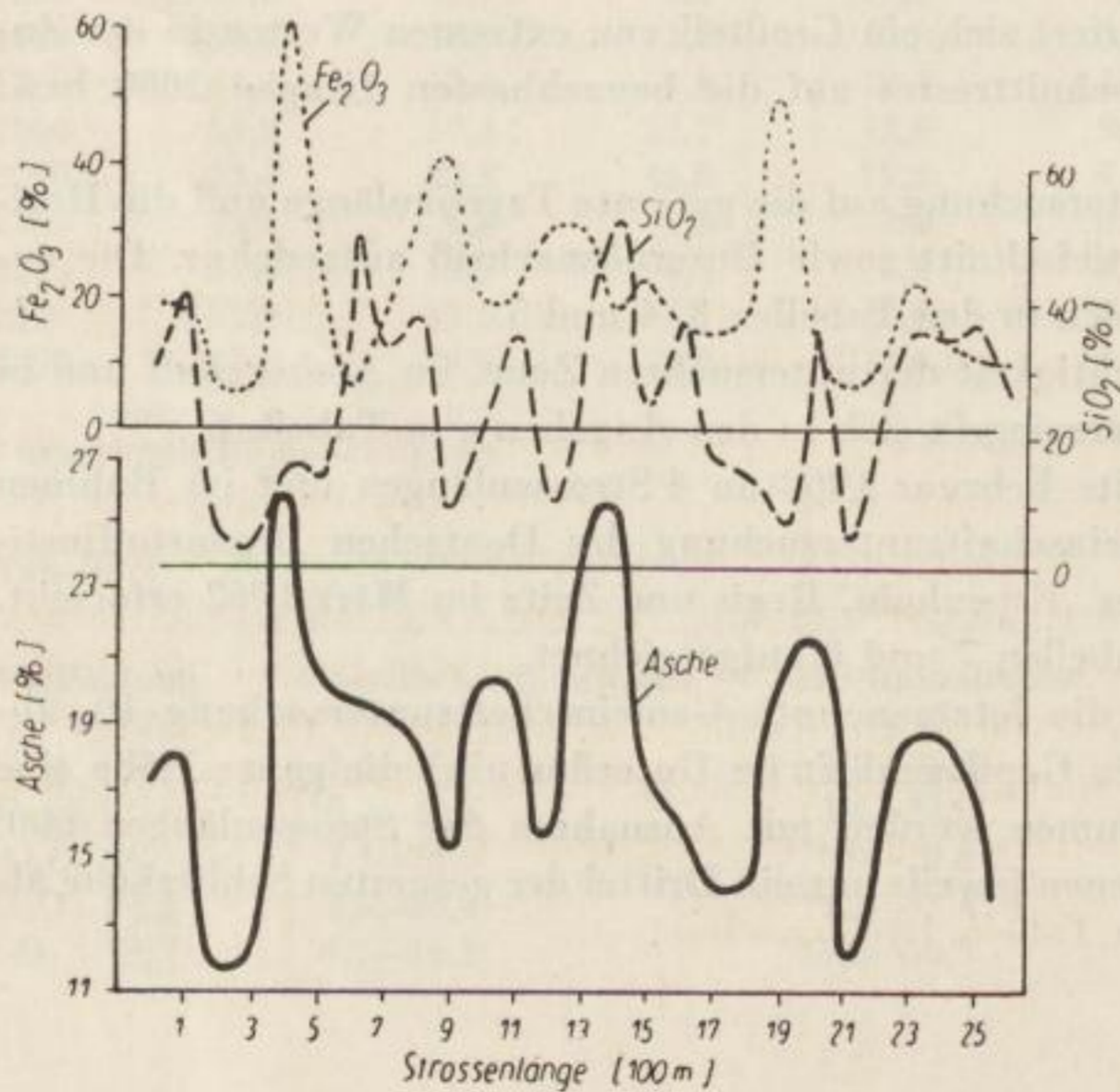
Die Grenzwerte in der Mächtigkeit der untersuchten Zone, im Aschegehalt und in der Zusammensetzung widerspiegeln sich in den Angaben von Tabelle 6.

Das Unterflöz wurde bereits Februar 1962 an 4 Strossenlängen und im Rahmen einer großangelegten Gemeinschaftsuntersuchung des Deutschen Brennstoffinstitutes und der Werke Leuna, Espenhain, Regis und Zeitz im März 1962 erforscht. Das Resultat ist in den Tabellen 7 und 8 aufgezeichnet.

Bei der Probenahme für die letztgenannte Gemeinschaftsuntersuchung ist abweichend von der bisherigen Gepflogenheit im Unterflöz über die ganze Höhe eine Durchschnittsprobe entnommen worden mit Ausnahme der Strossenlängen 600, 1100, 1600 und 2100, bei denen jeweils nur ein Drittel der gesamten Schlitzhöhe als Probe erscheint.

Tabelle 3. Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Oberflöz-Hochschnitt — Mai 1962
Zusammensetzung, bezogen auf Asche

| Länge [m] | obere Schlitzhöhe etwa 0,5 bis 1 m | | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------|------------------------|
| | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| 0 | 52,4 | 17,5 | 29,8 | 19,6 | 5,3 | 21,3 | 24,7 |
| 100 | 53,6 | 18,1 | 41,2 | 18,4 | 4,6 | 14,6 | 20,1 |
| 200 | 58,0 | 11,6 | 5,1 | 6,4 | 3,9 | 36,7 | 46,0 |
| 300 | 56,5 | 12,3 | 4,3 | 8,2 | 2,2 | 32,5 | 51,5 |
| 400 | 52,5 | 26,0 | 15,7 | 64,8 | 3,3 | 6,4 | 9,8 |
| 500 | 52,5 | 20,2 | 14,0 | 43,2 | 4,8 | 15,1 | 22,2 |
| 600 | 52,0 | 19,5 | 51,1 | 6,0 | 3,7 | 16,3 | 21,9 |
| 700 | 51,0 | 19,3 | 33,2 | 16,4 | 4,6 | 18,6 | 24,5 |
| 800 | 50,0 | 18,9 | 38,5 | 31,2 | 4,6 | 11,2 | 14,1 |
| 900 | 52,4 | 15,0 | 9,5 | 42,4 | 2,3 | 16,3 | 29,1 |
| 1000 | 50,8 | 20,2 | 21,5 | 28,8 | 5,3 | 16,6 | 26,2 |
| 1100 | 52,8 | 20,2 | 35,2 | 20,1 | 4,6 | 16,0 | 22,9 |
| 1200 | 54,0 | 15,5 | 10,2 | 30,4 | 4,2 | 20,7 | 33,5 |
| 1300 | 50,0 | 22,8 | 33,5 | 33,2 | 4,3 | 11,5 | 17,6 |
| 1400 | 50,0 | 25,7 | 52,6 | 19,6 | 5,3 | 9,5 | 13,2 |
| 1500 | 52,0 | 17,4 | 25,1 | 24,4 | 3,6 | 18,9 | 26,2 |
| 1600 | 52,0 | 16,0 | 37,2 | 18,8 | 3,6 | 16,0 | 23,2 |
| 1700 | 54,8 | 14,1 | 15,9 | 15,2 | 4,2 | 26,3 | 36,9 |
| 1800 | 53,6 | 14,3 | 14,5 | 17,2 | 3,8 | 25,5 | 38,8 |
| 1900 | 51,2 | 19,7 | 7,2 | 52,8 | 3,8 | 14,6 | 21,8 |
| 2000 | 52,0 | 21,4 | 38,8 | 18,0 | 7,7 | 15,0 | 21,0 |
| 2050 | 57,6 | 12,0 | 5,3 | 8,4 | 2,9 | 34,6 | 47,9 |
| 2200 | 56,0 | 13,9 | 24,9 | 11,2 | 4,7 | 24,1 | 34,7 |
| 2300 | 52,0 | 18,6 | 36,0 | 23,6 | 4,5 | 13,9 | 22,2 |
| 2400 | 54,5 | 18,7 | 35,3 | 14,8 | 5,2 | 18,2 | 26,0 |
| 2500 | 52,7 | 17,5 | 37,4 | 13,6 | 5,2 | 16,3 | 26,6 |
| 2550 | 54,9 | 13,8 | 27,9 | 11,6 | 4,5 | 22,5 | 33,9 |

Bild 2. Aschegehalt, bezogen auf Kohle mit 15% Wassergehalt und SiO₂- sowie Fe₂O₃-Anteile: Oberflöz-Hochschnitt(rand), Tagebau Böhlen (Stand vom Mai 1962)

Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%:

| untere Schlitzhöhe etwa 0,5 bis 7 m | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| 55,2 | 10,5 | 3,2 | 2,0 | 4,3 | 41,5 | 45,8 |
| 56,8 | 9,5 | 2,4 | 4,7 | 3,1 | 40,9 | 45,3 |
| 57,5 | 7,8 | 1,8 | 7,2 | 2,6 | 38,1 | 46,7 |
| 55,0 | 13,8 | 4,3 | 3,6 | 2,0 | 34,2 | 53,9 |
| 57,5 | 14,2 | 7,0 | 10,8 | 4,6 | 28,9 | 47,2 |
| 56,5 | 13,3 | 5,4 | 10,4 | 2,5 | 33,9 | 47,1 |
| 57,0 | 13,3 | 25,4 | 6,8 | 5,9 | 26,6 | 33,6 |
| 54,0 | 12,0 | 4,0 | 10,0 | 2,8 | 31,9 | 47,4 |
| 56,5 | 12,9 | 1,8 | 20,4 | 3,8 | 27,5 | 45,8 |
| 51,0 | 14,6 | 4,8 | 25,0 | 3,1 | 24,4 | 41,3 |
| 55,6 | 12,0 | 4,3 | 10,0 | 2,8 | 31,4 | 47,3 |
| 57,2 | 13,9 | 5,6 | 19,3 | 3,6 | 27,5 | 42,7 |
| 54,4 | 13,4 | 6,0 | 18,0 | 6,8 | 25,2 | 41,3 |
| 55,2 | 15,2 | 5,8 | 12,2 | 3,5 | 26,2 | 43,0 |
| 52,0 | 14,2 | 2,6 | 38,4 | 3,2 | 21,9 | 32,9 |
| 55,2 | 13,7 | 4,1 | 15,6 | 1,5 | 30,8 | 46,4 |
| 56,0 | 11,6 | 5,7 | 10,8 | 2,6 | 30,4 | 46,9 |
| 56,7 | 10,6 | 4,0 | 4,0 | 6,6 | 38,4 | 43,2 |
| 55,2 | 11,7 | 1,8 | 12,8 | 4,4 | 33,1 | 47,8 |
| 54,0 | 14,1 | 4,5 | 10,4 | 3,4 | 32,2 | 48,0 |
| 55,2 | 11,8 | 3,3 | 21,6 | 2,6 | 29,7 | 41,2 |
| 56,8 | 13,4 | 3,6 | 40,9 | 4,8 | 20,4 | 29,2 |
| 57,6 | 12,5 | 5,2 | 6,6 | 3,6 | 30,8 | 50,6 |
| 57,6 | 10,9 | 12,3 | 2,8 | 2,9 | 32,2 | 47,9 |
| 54,3 | 17,7 | 37,7 | 8,8 | 9,0 | 17,9 | 26,1 |
| 52,3 | 20,7 | 47,9 | 10,4 | 8,7 | 13,4 | 18,8 |
| 57,1 | 11,3 | 10,4 | 5,2 | 3,6 | 30,8 | 45,9 |

¹ ursprüngliche Feuchtigkeit

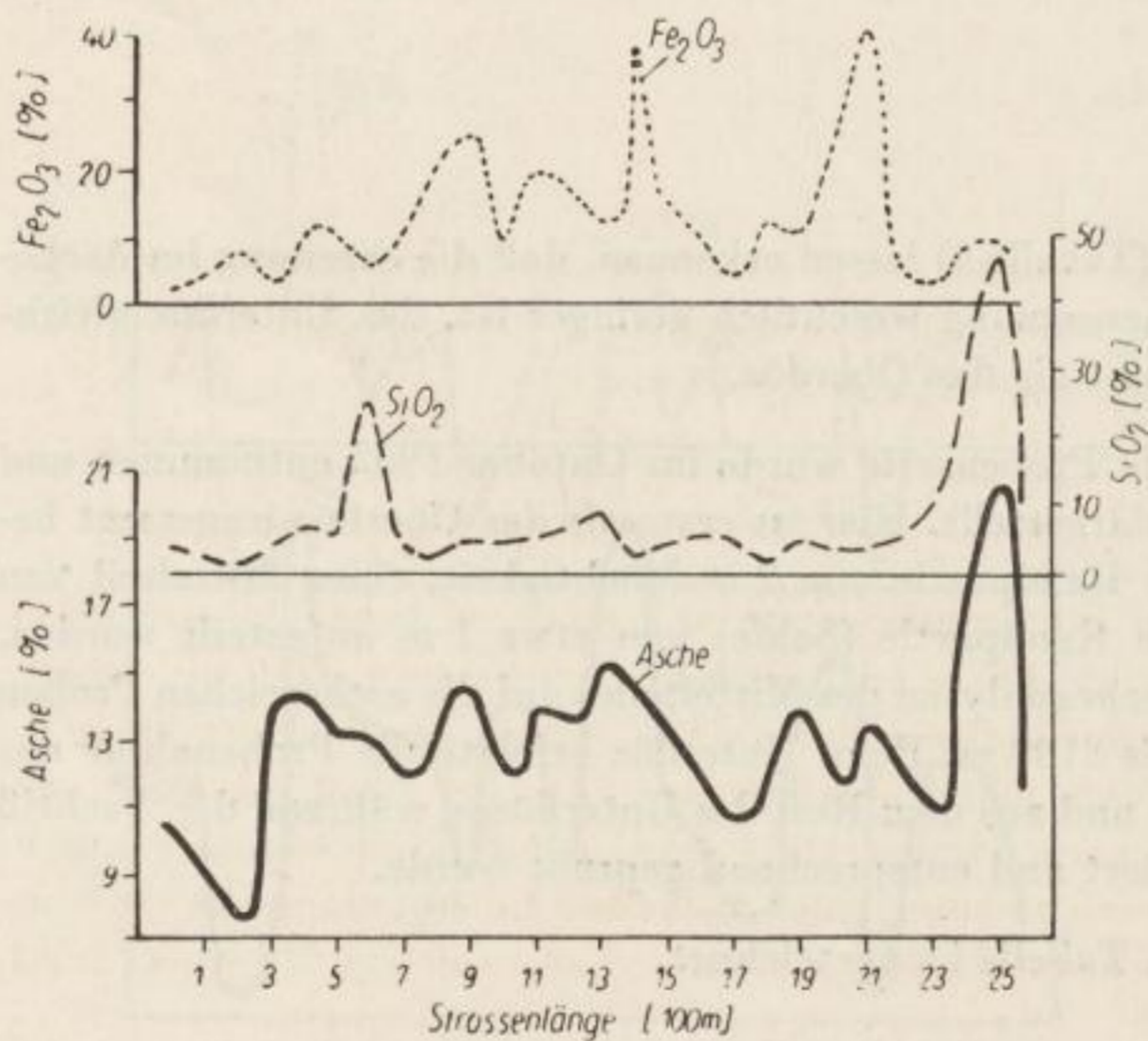
Nachstehende Grenzwerte (Tabelle 9) lassen erkennen, daß die Streuung im Aschegehalt und in der Zusammensetzung wesentlich geringer ist, das Unterflöz gleichmäßiger ausgebildet erscheint als das Oberflöz.

Die letzte hier ausgewertete Probenserie wurde im Oktober 1962 entnommen und in den Tabellen 10 bis 12 dargestellt. Hier ist erstmals das Oberflöz insgesamt betrachtet und in eine obere Randpartie von 2 m Mächtigkeit, einen Mittelteil von 2 bis 7 m und eine untere Randpartie (Sohle) von etwa 1 m aufgeteilt worden, unter Beschränkung der Ascheanalysen des Mittelteiles auf die aschereichen Proben der Strossenlängen 1500 bis 2100 m. Beim Unterflöz erfolgte die Probenahme aus 1 m der oberen Randpartie und aus dem Rest des Unterflözes, während der Nachriß in seiner Mächtigkeit halbiert und entsprechend geprobt wurde.

Die Schwankungen sind in Tabelle 13 verzeichnet.

Tabelle 4. Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Oberflöz-Tiefschnitt — Mai 1962
Zusammensetzung, bezogen auf Asche

| Länge [m] | obere Schlitzhöhe etwa 4 bis 9 m | | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| 0 | 52,8 | 8,1 | 5,1 | 1,6 | 10,7 | 38,1 | 39,3 |
| 100 | 56,0 | 10,1 | 6,1 | 2,0 | 5,6 | 40,1 | 44,4 |
| 200 | 55,2 | 9,7 | 8,4 | 3,2 | 7,7 | 37,6 | 41,1 |
| 300 | 56,8 | 12,0 | 14,2 | 4,8 | 11,2 | 29,1 | 37,1 |
| 400 | 55,2 | 9,1 | 9,6 | 5,6 | 6,4 | 35,8 | 42,3 |
| 600 | 55,2 | 8,7 | 13,3 | 4,4 | 10,5 | 32,4 | 37,6 |
| 730 | 53,6 | 8,3 | 7,0 | 3,2 | 9,4 | 37,8 | 39,5 |
| 800 | 54,0 | 8,5 | 6,9 | 3,4 | 8,9 | 39,2 | 38,3 |
| 900 | 54,0 | 11,7 | 12,7 | 6,4 | 11,5 | 30,0 | 36,0 |
| 1000 | 54,4 | 10,1 | 8,8 | 11,6 | 8,7 | 29,4 | 37,6 |
| 1100 | 55,0 | 10,6 | 12,0 | 8,8 | 8,4 | 29,6 | 39,7 |
| 1200 | 55,4 | 11,1 | 6,4 | 14,4 | 6,1 | 29,6 | 41,2 |
| 1300 | 54,1 | 12,4 | 7,0 | 20,1 | 7,5 | 26,6 | 36,5 |
| 1400 | 56,9 | 9,9 | 6,2 | 16,0 | 5,9 | 28,6 | 42,6 |
| 1500 | 54,6 | 10,9 | 7,9 | 15,2 | 6,6 | 28,3 | 41,0 |
| 1600 | 56,6 | 9,4 | 10,8 | 3,4 | 6,4 | 35,8 | 43,1 |
| 1700 | 55,6 | 8,8 | 11,3 | 3,6 | 11,5 | 33,3 | 37,6 |
| 1800 | 54,5 | 8,6 | 6,5 | 2,4 | 7,7 | 37,5 | 44,2 |
| 1900 | 54,8 | 13,4 | 6,2 | 11,2 | 4,1 | 32,8 | 45,4 |
| 2000 | 54,4 | 13,3 | 5,7 | 26,0 | 5,9 | 26,9 | 35,6 |
| 2100 | 53,8 | 16,9 | 30,4 | 9,6 | 8,9 | 22,2 | 28,0 |
| 2250 | 55,2 | 8,7 | | | | | |
| 2300 | 55,5 | 10,5 | 12,6 | 4,4 | 4,3 | 34,0 | 42,7 |
| 2400 | 55,0 | 11,2 | 6,7 | 13,6 | 5,4 | 30,2 | 43,2 |
| 2500 | 55,5 | 9,8 | 9,5 | 10,8 | 3,6 | 31,6 | 43,7 |
| 2560 | 55,2 | 8,9 | 5,8 | 2,0 | 5,1 | 39,2 | 45,8 |

Bild 3. Aschegehalte, bezogen auf Kohle mit 15% Wassergehalt und SiO₂- sowie Fe₂O₃-Anteile; Oberflöz-Hochschnitt (Rest), Tagebau Böhlen (Stand vom Mai 1962)

Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%:

| untere Schlitzhöhe etwa 1 bis 4 m | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| 56,0 | 10,3 | 10,1 | 2,0 | 9,0 | 37,8 | 37,8 |
| 52,4 | 23,6 | 46,3 | 5,6 | 23,2 | 10,4 | 12,6 |
| 50,4 | 26,7 | 60,6 | 3,6 | 17,4 | 10,4 | 7,7 |
| 56,6 | 32,9 | 74,2 | 1,6 | 11,1 | 7,6 | 5,8 |
| 54,0 | 16,8 | 36,5 | 6,4 | 23,2 | 16,3 | 17,7 |

| | | | | | | |
|------|------|------|-----|------|------|------|
| 52,4 | 17,1 | 39,5 | 4,8 | 16,6 | 16,0 | 19,1 |
|------|------|------|-----|------|------|------|

| | | | | | | |
|------|------|------|------|------|------|------|
| 55,2 | 15,8 | 30,1 | 11,1 | 14,8 | 19,2 | 23,7 |
|------|------|------|------|------|------|------|

¹ ursprüngliche Feuchtigkeit

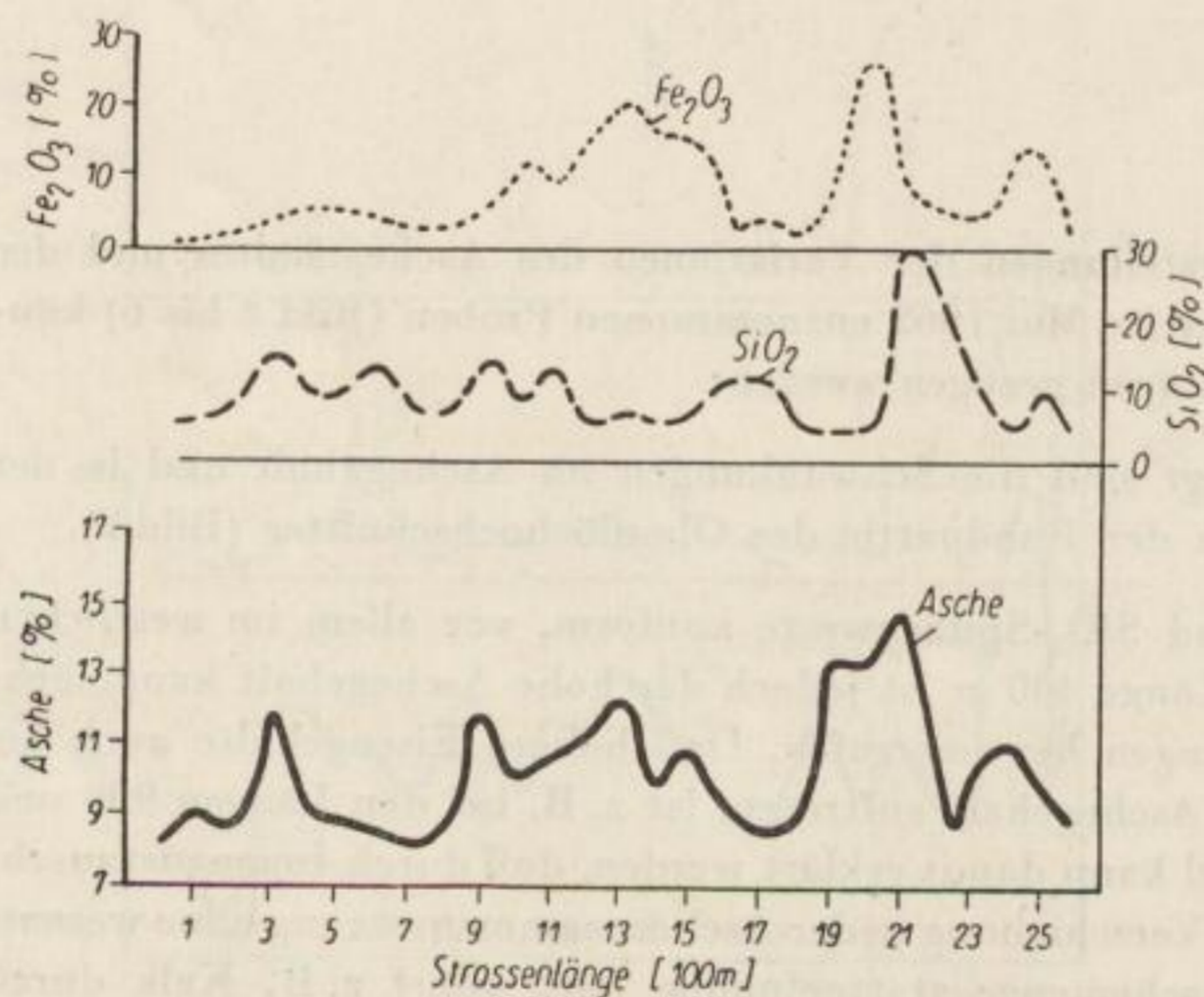
Aus den graphischen Darstellungen der Variationen des Aschegehaltes und der Aschezusammensetzung der im Mai 1962 entnommenen Proben (Bild 2 bis 6) können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

Besonders stark ausgeprägt sind die Schwankungen im Aschegehalt und in der Aschezusammensetzung in der Randpartie des Oberflözhochnschnittes (Bild 2).

Vielfach gehen Asche- und SiO₂-Spitzenwerte konform, vor allem im westlichen Teil des Tagebaues. Bei Länge 400 m ist jedoch der hohe Aschegehalt hauptsächlich durch Eiseneinlagerungen hervorgerufen. Daß höhere Eisengehalte auch bei einem durchschnittlichen Aschegehalt auftreten, ist z. B. bei den Längen 900 und 1200 m zu verzeichnen und kann damit erklärt werden, daß durch Ionenaustauschprozesse in der Kohle eine Verschiebung in der Aschezusammensetzung ohne wesentliche Veränderung der Aschemenge stattgefunden hat, wobei z. B. Kalk durch

Tabelle 5. Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Unterflöz-Nachriß — Mai 1962
Zusammensetzung, bezogen auf Asche

| Länge [m] | obere Schlitzhöhe etwa 0,8 bis 2 m | | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| — 50 | 52,8 | 7,6 | 6,2 | 2,0 | 14,5 | 39,3 | 33,2 |
| 0 | 54,9 | 7,9 | 7,7 | 3,6 | 13,5 | 36,1 | 33,8 |
| 100 | 54,1 | 7,8 | 9,3 | 1,4 | 13,6 | 38,9 | 32,8 |
| 200 | 55,5 | 7,8 | 7,6 | 2,0 | 12,3 | 37,8 | 38,1 |
| 300 | 55,6 | 9,4 | 8,9 | 3,2 | 11,3 | 36,6 | 39,2 |
| 400 | 55,6 | 8,0 | 9,4 | 0,4 | 11,4 | 41,2 | 36,7 |
| 500 | 54,4 | 7,7 | 6,9 | 1,6 | 12,7 | 39,2 | 37,8 |
| 600 | 53,7 | 7,7 | 10,3 | 0,8 | 16,1 | 39,4 | 31,0 |
| 700 | 55,5 | 7,7 | 5,7 | 2,2 | 11,1 | 40,9 | 36,8 |
| 800 | 55,6 | 10,4 | 21,5 | 2,4 | 18,8 | 29,7 | 25,1 |
| 900 | 54,8 | 7,9 | 10,6 | 2,0 | 15,3 | 39,8 | 28,8 |
| 1000 | 54,5 | 7,7 | 13,8 | 2,8 | 13,0 | 36,7 | 28,9 |
| 1100 | 54,0 | 7,4 | 7,4 | 2,2 | 12,8 | 43,6 | 30,7 |
| 1200 | 55,2 | 8,4 | 4,9 | 5,4 | 10,2 | 42,0 | 35,8 |
| 1350 | 56,0 | 7,4 | 4,8 | 2,8 | 10,4 | 46,5 | 33,0 |
| 1400 | 55,2 | 8,4 | 4,7 | 5,6 | 9,2 | 43,2 | 35,4 |
| 1540 | 54,8 | 6,6 | 4,1 | 2,6 | 9,4 | 46,8 | 37,2 |
| 1600 | 52,5 | 9,7 | 7,8 | 2,6 | 9,7 | 44,1 | 32,9 |
| 1650 | 55,5 | 10,3 | 6,2 | 7,6 | 11,2 | 36,7 | 36,9 |
| 1800 | 54,4 | 8,6 | 15,0 | 4,8 | 15,3 | 33,4 | 29,8 |
| 1900 | 56,0 | 8,7 | 5,6 | 2,8 | 10,8 | 43,7 | 34,3 |
| 2000 | 55,2 | 8,2 | 4,5 | 4,0 | 11,0 | 46,0 | 31,3 |
| 2100 | 55,2 | 10,8 | 8,5 | 3,6 | 13,2 | 43,1 | 28,9 |
| 2200 | 54,4 | 15,1 | 28,7 | 2,4 | 18,1 | 28,6 | 18,7 |
| 2300 | 53,6 | 12,7 | 15,5 | 5,2 | 14,6 | 29,4 | 30,4 |
| 2500 | 52,8 | 10,6 | 8,7 | 2,6 | 12,2 | 44,1 | 29,1 |

Bild 4. Aschegehalte, bezogen auf Kohle mit 15% Wassergehalt und SiO₂- sowie Fe₂O₃-Anteile; Oberflöz-Tiefschnitt (Hauptteil), Tagebau Böhlen (Stand vom Mai 1962)

Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%;

| untere Schlitzhöhe etwa 0,8 bis 2 m | | | | | | |
|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| 52,8 | 8,7 | 10,8 | 2,8 | 13,9 | 38,2 | 30,5 |
| 55,9 | 9,5 | 12,7 | 1,8 | 15,5 | 36,2 | 32,4 |
| 54,5 | 8,8 | 11,4 | 2,8 | 16,0 | 35,6 | 32,2 |
| 55,0 | 8,7 | 6,4 | 8,6 | 13,4 | 34,4 | 33,0 |
| 54,0 | 12,9 | 29,8 | 2,8 | 18,9 | 24,8 | 20,6 |
| 56,0 | 9,7 | 16,8 | 1,4 | 16,3 | 34,2 | 28,0 |
| 56,4 | 8,4 | 11,8 | 0,9 | 15,6 | 38,2 | 29,4 |
| 54,2 | 9,5 | 11,7 | 3,2 | 15,7 | 38,4 | 29,7 |
| 55,7 | 7,7 | 9,2 | 5,4 | 13,4 | 35,0 | 33,0 |
| 50,6 | 26,3 | 15,9 | 2,8 | 18,4 | 33,9 | 26,6 |
| 55,8 | 10,2 | 53,3 | 2,8 | 27,8 | 7,0 | 5,6 |
| 55,3 | 11,4 | 17,6 | 4,1 | 18,4 | 32,6 | 26,4 |
| 54,4 | 8,6 | 8,4 | 7,9 | 14,3 | 37,7 | 28,2 |
| 53,2 | 7,1 | 6,4 | 1,6 | 12,4 | 44,7 | 33,1 |
| 53,6 | 8,6 | 3,1 | 5,2 | 8,7 | 45,4 | 37,0 |
| 54,0 | 9,3 | 8,6 | 6,5 | 12,5 | 38,8 | 32,3 |
| 55,2 | 6,3 | 3,3 | 2,2 | 9,2 | 48,4 | 34,0 |
| 49,2 | 15,4 | 35,4 | 4,1 | 26,3 | 19,3 | 13,3 |
| 55,2 | 7,8 | 6,7 | 4,8 | 9,7 | 40,0 | 37,9 |
| 54,8 | 10,2 | 12,9 | 4,2 | 15,5 | 36,9 | 26,6 |
| 56,9 | 8,5 | 6,3 | 2,8 | 13,0 | 43,4 | 30,6 |
| 53,2 | 12,5 | 21,0 | 2,3 | 18,3 | 31,9 | 23,1 |
| 54,8 | 12,8 | 17,4 | 3,7 | 17,7 | 31,9 | 24,8 |
| 50,8 | 19,5 | 49,8 | 2,5 | 20,7 | 16,4 | 8,3 |
| 53,2 | 21,3 | 46,3 | 2,9 | 23,1 | 16,9 | 8,4 |
| 50,4 | 15,1 | 38,4 | 4,8 | 17,9 | 20,9 | 13,5 |

¹ ursprüngliche Feuchtigkeit

Eisen ersetzt wurde. Der bei Länge 400 ermittelte Höchstwert an Fe₂O₃ von nahezu 65% in der Asche mag zunächst überraschen. Ähnliche Beobachtungen sind jedoch auch anderwärts gemacht worden. *Kruszewski* [4] hat in seiner Arbeit über den petrographischen Bau der Blanowicer Braunkohlen folgende charakteristische Analysen aufgeführt:

Oberflözkohle Nr. 3 mit 7,3% H₂O; 12,3% Asche; 26,1% SiO₂; 52,0% Fe₂O₃,

Unterflözkohle Nr. 5 mit 7,8% H₂O; 15,4% Asche; 37,2% SiO₂; 37,9% Fe₂O₃.

Die Vorgänge des Ionenaustausches sind für die weiteren Betrachtungen von Wichtigkeit.

Für den Rest des Hochschnittes ergibt sich nach Bild 3, daß die Aschegehalte durchschnittlich niedriger liegen und, abgesehen von der Länge 2500 m, auch keine ausgeprägten Spitzenwerte erreicht werden. Etwa in gleicher Richtung bewegen sich

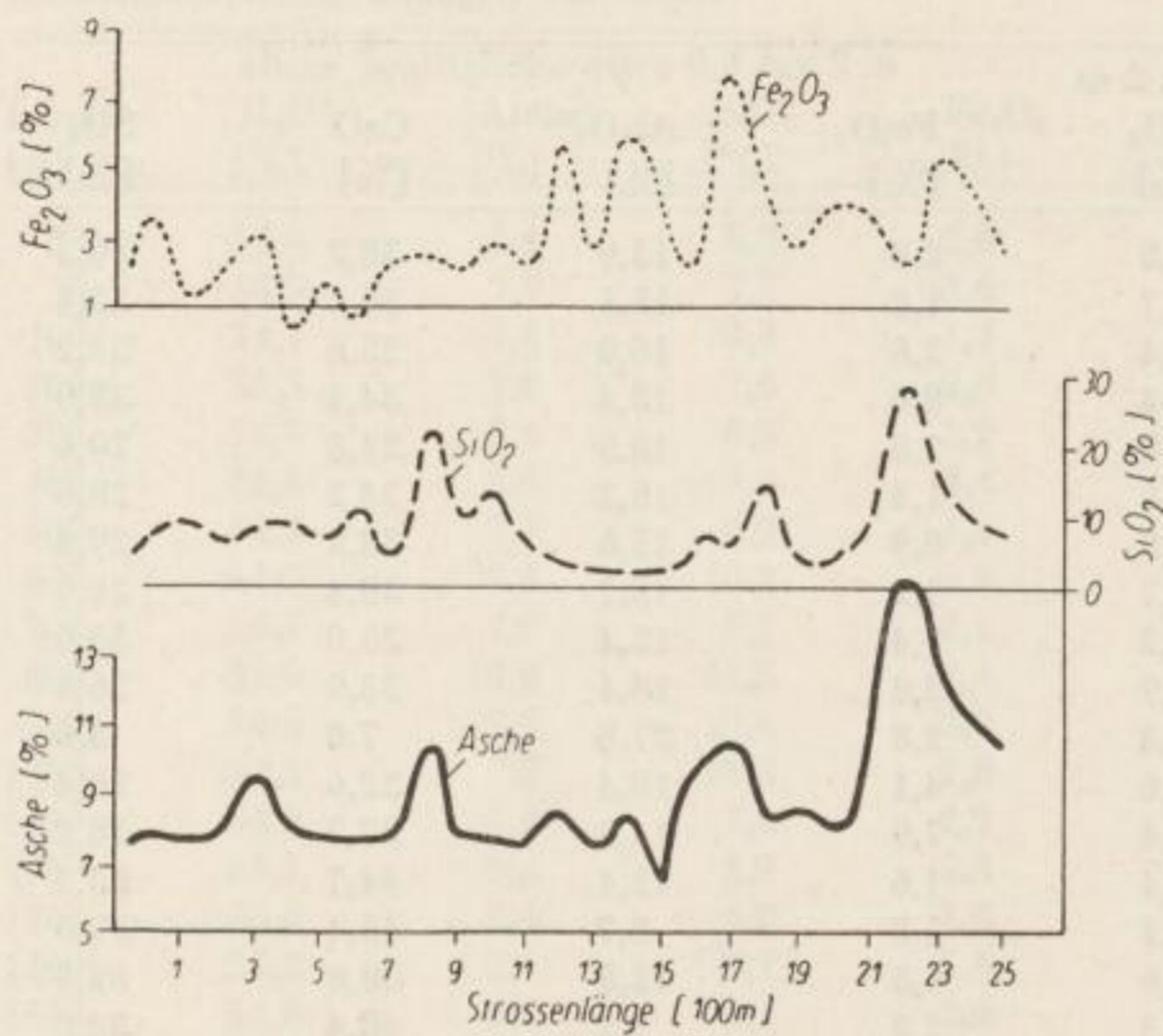


Bild 5. Aschegehalt, bezogen auf Kohle mit 15% Wassergehalt und SiO_2 - sowie Fe_2O_3 -Anteile; Unterflöz-Nachriß (Oberenteil), Tagebau Böhlen (Stand vom Mai 1962)

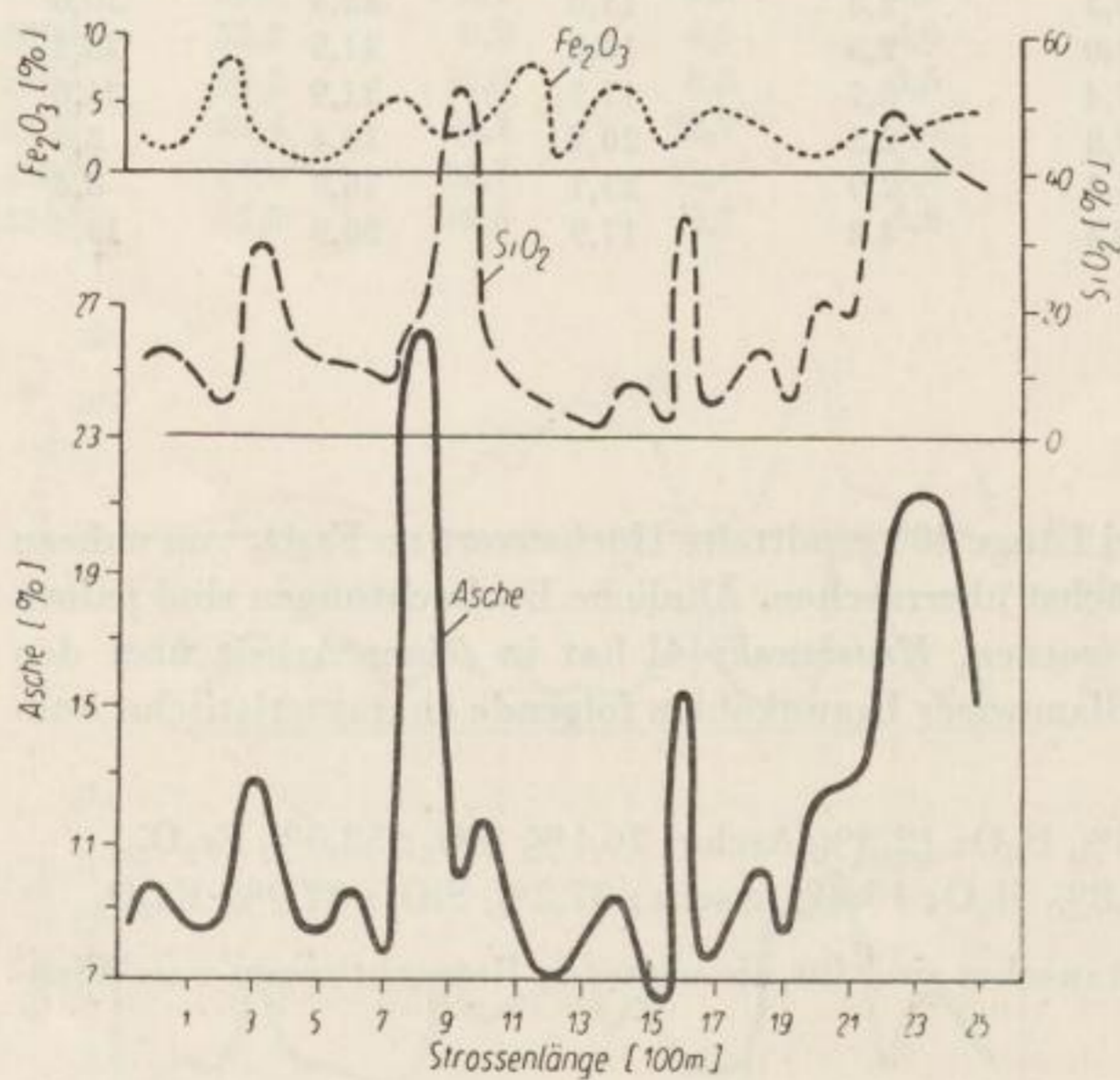


Bild 6. Aschegehalt, bezogen auf Kohle mit 15% Wassergehalt und SiO_2 - sowie Fe_2O_3 -Anteile; Unterflöz-Nachriß (unterer Rand), Tagebau Böhlen

Tabelle 6

| Bezeichnung | Hochschnitt Rand | Rest | Tiefschnitt Oberteil | Sohle | Nachriß Oberteil | Sohle |
|------------------------------------|---------------------|-----------|-------------------------|-----------|---------------------|----------|
| Mächtigkeit [m] | 0,5— 1 | 0,5— 7 | 4 — 9 | 1 — 4 | 0,8— 2 | 0,8— 2 |
| Asche [%] | 11,6—26,0 | 7,8—20,7 | 8,1—16,9 | 10,3—32,9 | 6,6—15,1 | 6,3—26,3 |
| SiO ₂ [%] | 4,3—52,6 | 1,8—47,9 | 5,1—30,4 | 10,1—74,2 | 4,1—28,7 | 3,1—53,3 |
| Fe ₂ O ₃ [%] | 6,0—64,8 | 2,0—40,9 | 1,6—26,0 | 1,6—11,1 | 0,4— 7,6 | 0,9— 8,6 |
| Al ₂ O ₃ [%] | 2,2— 7,7 | 1,5— 9,0 | 3,6—11,5 | 3,6—11,5 | 9,0—18,8 | 8,7—27,8 |
| CaO [%] | 9,5—36,7 | 13,4—41,5 | 22,2—40,1 | 7,6—37,8 | 28,6—46,8 | 7,0—48,4 |
| SO ₃ [%] | 9,8—51,5 | 18,8—53,9 | 28,0—45,8 | 5,8—37,8 | 18,7—39,2 | 5,6—37,9 |

Tabelle 7. Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Unterflöz — Februar 1962
 Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%;
 Zusammensetzung, bezogen auf Asche

| Länge [m] | obere Schlitzhöhe etwa 1 m | | | | | | |
|--------------|---------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| 400 | 56,4 | 15,2 | 5,3 | 4,0 | 8,6 | 29,7 | 45,9 |
| 800 | 53,2 | 14,4 | 9,1 | 3,2 | 14,1 | 42,6 | 29,2 |
| 1200 | 54,8 | 14,1 | 3,5 | 2,4 | 11,8 | 47,3 | 30,6 |
| 1600 | 54,8 | 12,4 | 5,1 | 4,8 | 8,0 | 49,2 | 30,4 |
| | mittlere Schlitzhöhe etwa 12 bis 14 m | | | | | | |
| 400 | 57,0 | 13,6 | 1,8 | 2,4 | 10,1 | 44,8 | 34,3 |
| 800 | 55,1 | 13,6 | 3,6 | 8,8 | 7,4 | 37,5 | 40,8 |
| 1200 | 55,2 | 13,1 | 4,0 | 4,0 | 7,9 | 44,5 | 37,2 |
| 1600 | 55,3 | 12,4 | 4,4 | 8,0 | 7,2 | 48,7 | 28,2 |

¹ ursprüngliche Feuchtigkeit

die SiO₂-Werte, während Fe₂O₃ markant bei den Längen 1400 und 2050 m in Erscheinung tritt. Die Erkenntnis der heterogenen Zusammensetzung des Oberflöz-hochschnittes hat dazu geführt, daß die dort abgebaute Kohle systematisch von den Druckgasgeneratoren ferngehalten wurde. Die Kurven für den Oberflöz-tiefschnitt (Bild 4) lassen erkennen, daß die Aschegehalte im allgemeinen noch niedriger liegen als im Hochschnittunterteil und SiO₂ sowie Fe₂O₃ kaum noch kritische Konzentrationen erreichen.

Die Sohle des Tiefschnittes wurde nur zu einem geringen Teil untersucht; sie ist offenbar stark mit Ton und Sand durchsetzt, hingegen verhältnismäßig eisenarm. Auf eine graphische Darstellung wurde verzichtet.

Der Nachrißoberteil dürfte im wesentlichen in seiner Zusammensetzung dem Hauptteil des Unterflözes entsprechen. Abgesehen von einem Maximum im Asche- und

Tabelle 8. Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Unterflöz — März 1962
 Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%;
 Zusammensetzung, bezogen auf Asche

Gemeinschaftsuntersuchung DBI Freiberg (F) — Leuna (L) — Espenhain (E) — Regis (R) —
 Zeitz (Z)

| Länge ¹ [m] | unter- sucht in | gesamte Schlitzhöhe | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| | | H ₂ O ² [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| 100 | F | 55,7 | 9,3 | 5,8 | 0,8 | 9,5 | 38,8 | 38,2 |
| 200 | L | 54,5 | 9,6 | 6,3 | 6,6 | 7,5 | 34,5 | 40,0 |
| 300 | L | 54,8 | 8,6 | 8,3 | 3,4 | 8,9 | 37,8 | 36,4 |
| 400 | F | 55,3 | 9,1 | 5,5 | 1,1 | 9,2 | 38,4 | 39,2 |
| 500 | L | 54,8 | 9,8 | 10,6 | 4,6 | 8,9 | 34,5 | 36,2 |
| 700 | L | 55,5 | 9,1 | 5,8 | 3,5 | 8,9 | 41,1 | 35,3 |
| 800 | E | 55,0 | 8,2 | 6,0 | 2,8 | 10,0 | 38,9 | 37,7 |
| 900 | E | 54,5 | 7,8 | 5,9 | 0,4 | 10,7 | 39,7 | 39,1 |
| 1000 | F | 55,3 | 10,0 | 5,7 | 4,0 | 8,5 | 36,0 | 39,5 |
| 1200 | E | 54,5 | 8,3 | 4,9 | 3,6 | 6,6 | 40,0 | 41,0 |
| 1300 | E | 55,0 | 8,1 | 4,4 | 1,6 | 7,7 | 42,4 | 40,0 |
| 1400 | R | 53,7 | 9,0 | 8,2 | 6,4 | 10,1 | 35,9 | 35,8 |
| 1500 | R | 54,7 | 8,7 | 4,2 | 9,1 | 6,3 | 37,3 | 39,8 |
| 1700 | F | 54,8 | 11,0 | 3,9 | 12,7 | 5,3 | 30,9 | 41,6 |
| 1800 | R | 53,2 | 8,5 | 4,9 | 3,9 | 8,7 | 39,5 | 39,5 |
| 1900 | R | 54,2 | 7,8 | 3,9 | 7,2 | 4,9 | 36,5 | 42,8 |
| 2000 | Z | 52,0 | 8,7 | 4,0 | 6,5 | 10,8 | 44,3 | 31,4 |
| 2200 | F | 54,3 | 10,4 | 6,1 | 2,9 | 9,4 | 37,4 | 36,2 |
| 2300 | Z | 51,0 | 11,3 | 12,0 | 7,8 | 14,6 | 33,9 | 28,3 |
| 2400 | Z | 49,0 | 11,3 | 8,3 | 9,9 | 13,0 | 34,9 | 30,6 |
| 2500 | Z | 54,0 | 9,6 | 5,2 | 4,2 | 15,9 | 39,8 | 31,4 |
| je 1/3 der Schlitzhöhe etwa 5 bis 6 m | | | | | | | | |
| 600 o | L | 54,6 | 9,6 | 6,1 | 4,5 | 7,7 | 37,0 | 39,8 |
| 600 m | L | 53,8 | 8,7 | 5,1 | 1,6 | 8,4 | 43,3 | 34,6 |
| 600 u | L | 54,7 | 10,2 | 8,5 | 3,9 | 12,1 | 37,5 | 32,6 |
| 1100 o | E | 54,7 | 8,4 | 4,7 | 5,5 | 6,1 | 36,8 | 43,5 |
| 1100 m | E | 55,3 | 7,2 | 4,9 | 0,2 | 7,9 | 41,5 | 40,8 |
| 1100 u | E | 54,2 | 9,0 | 9,8 | 1,6 | 13,7 | 37,5 | 33,0 |
| 1600 o | R | 52,8 | 9,7 | 6,1 | 9,6 | 4,4 | 35,1 | 41,6 |
| 1600 m | R | 53,9 | 7,7 | 6,2 | 3,0 | 4,7 | 41,0 | 39,3 |
| 1600 u | R | 54,2 | 8,8 | 5,0 | 3,3 | 8,5 | 38,5 | 41,0 |
| 2100 o | Z | 52,0 | 7,8 | 4,0 | 4,9 | 10,0 | 45,1 | 32,1 |
| 2100 m | Z | 52,0 | 7,9 | 3,3 | 9,2 | 8,8 | 43,4 | 31,6 |
| 2100 u | Z | 53,0 | 9,9 | 11,1 | 2,5 | 16,8 | 41,2 | 24,8 |

¹ o = oberes Drittel; m = mittleres Drittel; u = unteres Drittel

² ursprüngliche Feuchtigkeit

SiO₂-Gehalt bei den Längen 2200/2300 m (Bild 5) sind die betrachteten Werte nicht allzu stark schwankend.

Die Nachrißsohle (Bild 6) weist wiederum eine starke Heterogenität, insbesondere im Asche- und SiO₂-Gehalt auf, die Eisenwerte bleiben durchweg niedrig. Die im Oktober 1962 durchgeführten Untersuchungen zeigen zwar gewisse Abweichungen gegenüber den Werten vom Mai 1962, doch kann man grundsätzlich sagen, daß die Randpartien allgemein starke Schwankungen aufweisen und das Oberflöz höhere Asche-, SiO₂- und Fe₂O₃-Gehalte enthält als das Unterflöz. Inwieweit sich dieser Unterschied auf die technische Verwertbarkeit auswirkt, soll noch untersucht werden. Aus der Zusammensetzung der Unterflözasche war zunächst jedenfalls kein Schluß auf mögliche Schwierigkeiten bei der Verarbeitung in Generatoren zu ziehen.

Ascheschmelzverhalten und Sintertest

Zur Erfassung des Temperaturverhaltens der Aschen unter Laboratoriumsbedingungen boten sich drei Möglichkeiten an: die Arbeitsweise nach *Bunte-Baum*, mit dem Leitzmikroskop und der Sintertest nach *Barnhart-Williams* [5].

Während das Wesen des Bunte-Baum- bzw. des Leitzverfahrens als allgemein bekannt vorausgesetzt werden kann, sind zum Sintertest vielleicht doch noch einige Erläuterungen erforderlich.

Der Anwendungsbereich des Sintertestes erscheint durch die Autoren selbst begrenzt zu sein auf die Kennzeichnung der Verschmutzungsneigung von Flugaschen aus staubgefeuerten Dampferzeugern unter der Voraussetzung der Ascheherstellung bei Bedingungen, die den tatsächlichen Betriebsverhältnissen entsprechen. Nur so sollen sich zuverlässige Ergebnisse erzielen lassen. Aus dieser Anwendungsdefinition ist bereits zu entnehmen, daß der Sintertest für die Probleme des Generatorenbetriebes nur sehr bedingt geeignet sein dürfte, weil man der entstehenden Asche flugstaubartigen Charakter verleihen und sie unter den im Generator herrschenden Bedingungen herstellen müßte. Die Anwendung des Sintertestes auf labormäßig gewonnene, entsprechend zerkleinerte Kohlenaschen kann man nicht vorbehaltlos gutheißen. Angestrebt war mit dem Sintertest der Nachweis, daß

Tabelle 9

| Bezeichnung | Unterflöz Februar 1962 | | Unterflöz März 1962 |
|------------------------------------|------------------------|--------------|---------------------|
| | Randpartie | Mittelpartie | Durchschnitt |
| Mächtigkeit [m] | 1 | 12,0—14,0 | 13,0—15,0 |
| Asche [%] | 12,4—15,2 | 12,4—13,6 | 7,2—11,3 |
| SiO ₂ [%] | 3,5— 9,1 | 1,8— 4,4 | 3,3—12,0 |
| Fe ₂ O ₃ [%] | 2,4— 4,8 | 2,4— 8,8 | 0,4—12,7 |
| Al ₂ O ₃ [%] | 8,0—14,1 | 7,2—10,1 | 4,4—15,9 |
| CaO [%] | 29,7—49,2 | 37,5—48,7 | 30,9—45,1 |
| SO ₃ [%] | 29,2—45,9 | 28,2—40,8 | 24,8—43,5 |

Tabelle 10. Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Gesamtes Oberflöz — Oktober 1962
Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%; Zusammensetzung, bezogen auf Asche

| Länge [m] | obere Schlitzhöhe etwa 2 m | | | | | | Schlitzmitte etwa 2 bis 7 m | | | | | | untere Schlitzhöhe etwa 1 m | | | | | |
|--------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|------------|------------------------|
| | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
| 100 | 42,8 | 37,8 | 54,8 | 25,2 | 6,7 | 9,1 | 56,0 | 10,4 | | | | | 53,6 | 15,4 | 36,7 | 2,8 | 18,8 | 20,7 |
| 200 | 50,8 | 23,7 | 38,4 | 19,6 | 16,0 | 22,2 | 56,0 | 12,4 | | | | | 54,0 | 19,1 | 30,3 | 3,6 | 23,0 | 25,6 |
| 300 | 36,0 | 45,2 | 57,6 | 28,8 | 4,5 | 5,5 | 57,2 | 10,7 | | | | | 58,0 | 11,5 | 17,5 | 5,6 | 29,8 | 38,2 |
| 400 | 56,4 | 36,2 | 35,1 | 45,6 | 5,9 | 8,9 | 57,6 | 12,6 | | | | | 58,0 | 19,0 | 34,4 | 15,6 | 17,4 | 25,4 |
| 500 | 50,0 | 26,0 | 52,8 | 20,0 | 10,4 | 11,0 | 57,6 | 12,4 | | | | | 56,8 | 17,1 | 9,9 | 4,4 | 33,0 | 46,8 |
| 600 | 44,8 | 38,8 | 67,2 | 9,6 | 7,6 | 11,4 | 57,6 | 11,2 | | | | | 58,8 | 14,7 | 16,4 | 5,6 | 27,2 | 36,8 |
| 700 | 51,2 | 25,6 | 23,2 | 29,6 | 16,2 | 23,2 | 58,0 | 13,0 | | | | | 57,2 | 19,3 | 12,6 | 16,0 | 25,2 | 34,5 |
| 800 | 52,8 | 22,9 | 33,0 | 20,8 | 15,1 | 23,5 | 58,0 | 11,1 | | | | | 57,2 | 14,7 | 14,2 | 4,4 | 30,5 | 36,4 |
| 900 | 53,6 | 14,7 | 6,8 | 24,8 | 24,1 | 39,6 | 51,6 | 12,8 | | | | | 54,4 | 12,5 | 15,8 | 5,2 | 26,4 | 37,2 |
| 1000 | 52,8 | 13,5 | 12,0 | 20,8 | 23,2 | 37,2 | 53,2 | 11,8 | | | | | 53,2 | 12,0 | 11,1 | 3,2 | 29,7 | 38,4 |
| 1100 | 49,2 | 19,1 | 10,7 | 49,2 | 13,8 | 22,1 | 55,2 | 10,6 | | | | | 57,2 | 11,7 | 8,7 | 6,4 | 30,6 | 43,6 |
| 1200 | 46,4 | 22,2 | 24,1 | 36,0 | 14,0 | 21,0 | 53,6 | 13,6 | | | | | 52,8 | 20,0 | 28,8 | 4,8 | 17,6 | 27,1 |
| 1300 | 47,2 | 23,2 | 44,7 | 22,8 | 9,8 | 15,1 | 54,8 | 12,4 | 32,3 | 21,6 | 15,4 | 22,1 | 49,2 | 16,6 | 10,2 | 24,0 | 21,2 | 32,4 |
| 1400 | 45,9 | 25,1 | 16,1 | 39,6 | 15,4 | 23,6 | 53,0 | 10,9 | | | | | 52,8 | 13,7 | 18,4 | 10,4 | 21,8 | 32,3 |
| 1500 | 40,8 | 17,8 | 20,8 | 19,6 | 21,0 | 32,2 | 41,2 | 12,0 | 7,3 | 6,6 | 31,9 | 50,6 | 43,2 | 11,1 | 9,1 | 9,0 | 28,0 | 42,4 |
| 1600 | 40,8 | 24,0 | 33,4 | 20,8 | 16,3 | 23,6 | 42,4 | 12,3 | 8,1 | 4,4 | 35,6 | 44,3 | 51,6 | 16,7 | 37,8 | 5,6 | 15,7 | 23,8 |
| 1700 | 30,8 | 35,6 | 50,7 | 28,8 | 7,3 | 9,2 | 42,8 | 17,4 | 8,0 | 6,8 | 32,8 | 46,4 | 42,0 | 17,5 | 33,5 | 7,2 | 20,8 | 25,1 |
| 1800 | 39,6 | 22,5 | 11,9 | 47,6 | 13,7 | 22,1 | 43,6 | 15,1 | 4,6 | 4,8 | 37,6 | 51,4 | 42,0 | 12,2 | 13,8 | 6,8 | 28,6 | 43,4 |
| 1900 | 51,2 | 17,9 | 24,3 | 18,0 | 21,3 | 30,9 | 47,6 | 14,8 | 5,6 | 26,4 | 25,2 | 37,7 | 47,4 | 25,9 | 60,6 | 4,4 | 10,6 | 13,7 |
| 2000 | 45,2 | 28,4 | 38,4 | 22,4 | 13,5 | 16,3 | 51,2 | 15,7 | 8,7 | 29,2 | 21,6 | 32,6 | 53,2 | 16,5 | 27,0 | 5,6 | 21,8 | 27,7 |
| 2100 | 42,4 | 36,8 | 47,5 | 19,2 | 8,7 | 13,3 | 54,4 | 11,6 | 10,4 | 0,8 | 34,2 | 49,6 | 54,0 | 22,6 | 58,2 | 4,4 | 14,0 | 17,7 |
| 2200 | 48,4 | 28,0 | 54,8 | 18,8 | 8,7 | 12,8 | 56,0 | 10,4 | | | | | 56,8 | 16,1 | 15,7 | 4,0 | 30,0 | 33,2 |
| 2300 | 45,2 | 37,4 | 54,5 | 22,0 | 7,3 | 10,9 | 54,2 | 9,1 | | | | | 54,0 | 9,2 | 9,8 | 2,0 | 33,9 | 52,5 |
| 2400 | 51,2 | 19,5 | 19,8 | 38,4 | 14,3 | 24,6 | 55,2 | 10,6 | | | | | 50,4 | 17,0 | 5,8 | 8,8 | 32,9 | 46,5 |
| 2500 | 48,0 | 27,1 | 44,5 | 12,8 | 13,7 | 20,2 | 58,4 | 10,8 | | | | | 55,6 | 12,3 | 12,6 | 4,0 | 38,6 | 35,4 |
| 2570 | 48,8 | 23,4 | 34,0 | 17,6 | 16,8 | 27,9 | 55,2 | 10,1 | | | | | 54,0 | 14,4 | 11,9 | 4,0 | 37,4 | 38,4 |

¹ ursprüngliche Feuchtigkeit

Schlitzprobenaschen unterschiedlicher Zusammensetzung bei gleichartiger Vorbehandlung und unter gleichen Sinterbedingungen verschiedene Druckfestigkeiten der Probekörper ergeben, was auf ein unterschiedliches Temperaturverhalten schließen lassen würde.

Im Zusammenhang mit der Aufklärung der Schrumpf- und Sintervorgänge bei der Aufnahme von Bunte-Baum-Kurven [6] wurde seinerzeit bereits versucht, Verfestigungserscheinungen an Aschezylindern, die in der Atmosphäre der Bunte-Baum-Apparatur längere Zeit bei bestimmten Temperaturen gehalten wurden, durch Druckfestigkeitsbestimmungen zahlenmäßig auszudrücken.

Zur Durchführung des Sintertestes nach *Barnhart-Williams* seien nur noch folgende Hinweise gestattet. Die auf Feinkorn 0 bis 0,2 bzw. 0 bis 0,06 mm gemahlene Laborasche wird unter einem Druck von 750 kp zu zylindrischen Briketts 18×18 mm verpreßt. Jeweils 5 derartige Formlinge werden in Luft 5 Stunden lang bei Temperaturen von 700, 850, 1000 und ggf. 1300 °C gesintert, und anschließend wird die Druckfestigkeit bestimmt. Als Untersuchungsmaterial dienten die Unterflözaschen der Gemeinschaftsuntersuchung März 1962 (s. Tabelle 8).

Die Resultate der Sintertestprüfung sind in Bild 7 dargestellt. Die Festigkeiten der bei 1000 °C behandelten Briketts sind bei dem größeren Korn bis 0,2 mm im allgemeinen um ca. 200 kp/cm² geringer als beim Feinkorn bis 0,06 mm. Im Strossenbereich bis 900 m liegen die Druckfestigkeiten der bei 1000 °C gesinterten Feinkornformlinge erheblich über 200 kp/cm², während im übrigen Bereich eine Überschreitung dieses Wertes lediglich bei den eisenreicheren Aschen der Längen 1700 und 2100 m vorkommt.

Weitere Schlußfolgerungen über die Abhängigkeit zwischen Sintertest und Zusammensetzung der Aschen können in Anbetracht der geringen Zusammensetzungs-

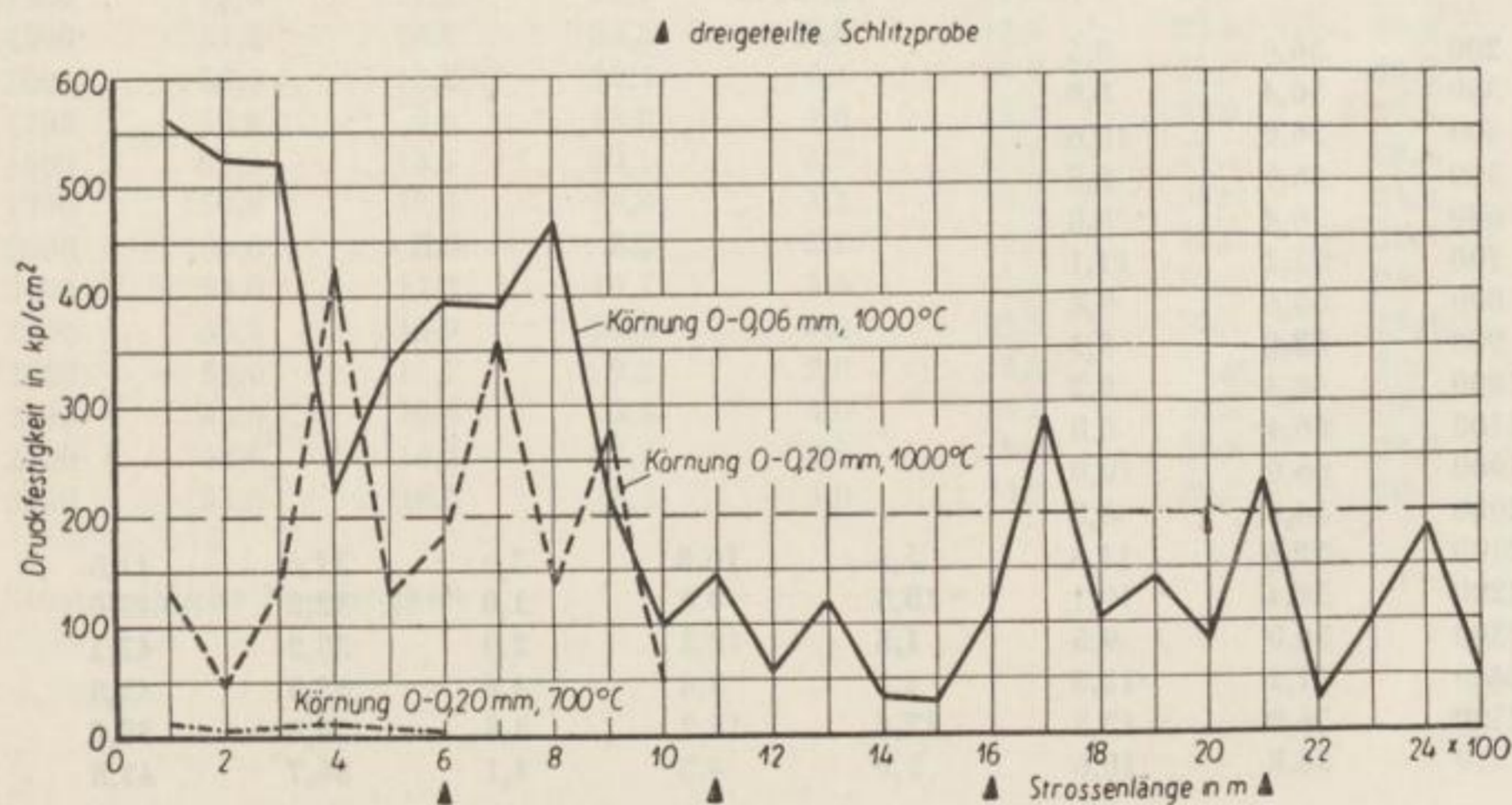


Bild 7. Sintertest (nach *Barnhart* und *Williams*) an Preßlingen aus Asche von Böhlener Schlitzproben

Tabelle 11. Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Unterflöz — Oktober 1962

Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%;

Zusammensetzung, bezogen auf Asche

| Länge [m] | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------|------------------------|
| obere Schlitzhöhe etwa 1 m | | | | | | | |
| 200 | 56,4 | 10,1 | 10,5 | 8,8 | 7,4 | 31,6 | 39,6 |
| 300 | 55,6 | 14,2 | 18,0 | 16,0 | 4,1 | 25,4 | 33,4 |
| 400 | 55,2 | 8,9 | 9,7 | 0,8 | 8,9 | 36,1 | 39,7 |
| 500 | 56,0 | 12,6 | 33,4 | 8,6 | 8,9 | 21,8 | 25,0 |
| 600 | 54,8 | 17,7 | 29,6 | 12,8 | 7,9 | 20,2 | 27,5 |
| 700 | 50,8 | 23,3 | 62,7 | 3,4 | 6,0 | 13,7 | 13,5 |
| 800 | 54,8 | 11,5 | 33,8 | 2,4 | 6,1 | 28,0 | 27,5 |
| 900 | 53,2 | 19,3 | 57,5 | 2,4 | 5,3 | 16,8 | 16,5 |
| 1000 | 53,6 | 15,4 | 46,0 | 2,4 | 5,6 | 22,2 | 21,3 |
| 1100 | 57,5 | 8,6 | 12,9 | 1,2 | 6,4 | 38,7 | 35,8 |
| 1900 | 52,0 | 10,8 | 19,5 | 8,0 | 2,8 | 30,0 | 37,9 |
| 2000 | 52,0 | 17,2 | 11,4 | 38,6 | 3,2 | 18,5 | 26,5 |
| 2100 | 54,8 | 13,8 | 25,3 | 2,4 | 4,1 | 29,3 | 37,2 |
| 2200 | 55,6 | 9,0 | 5,2 | 3,6 | 6,4 | 35,8 | 44,1 |
| 2300 | 53,6 | 11,5 | 23,0 | 2,4 | 6,9 | 32,2 | 32,4 |
| 2400 | 59,2 | 9,8 | 9,0 | 3,5 | 6,9 | 36,0 | 41,5 |
| 2500 | 54,4 | 11,2 | 10,0 | 12,0 | 6,1 | 30,3 | 40,6 |
| 2570 | 50,0 | 26,0 | 61,3 | 5,0 | 6,1 | 10,5 | 14,8 |
| untere Schlitzhöhe etwa 11 bis 12 m | | | | | | | |
| 200 | 56,0 | 8,5 | | | | | |
| 300 | 56,4 | 8,0 | | | | | |
| 400 | 56,0 | 10,6 | | | | | |
| 500 | 56,0 | 8,5 | | | | | |
| 600 | 56,4 | 8,8 | | | | | |
| 700 | 57,2 | 11,1 | | | | | |
| 800 | 55,6 | 9,8 | | | | | |
| 900 | 58,0 | 8,3 | | | | | |
| 1000 | 56,4 | 9,2 | | | | | |
| 1100 | 56,4 | 8,8 | | | | | |
| 1900 | 56,0 | 10,0 | | | | | |
| 2000 | 54,0 | 8,3 | | | | | |
| 2100 | 52,8 | 11,5 | 5,4 | 16,8 | 3,0 | 31,6 | 41,8 |
| 2200 | 54,4 | 10,1 | 10,5 | 8,8 | 1,0 | 32,8 | 45,6 |
| 2300 | 56,0 | 9,5 | 1,5 | 12,3 | 2,0 | 35,2 | 47,1 |
| 2400 | 57,2 | 13,3 | 4,3 | 8,0 | 4,6 | 35,3 | 43,8 |
| 2500 | 56,0 | 13,3 | 12,4 | 15,2 | 3,8 | 28,0 | 38,8 |
| 2570 | 56,8 | 10,6 | 5,3 | 4,3 | 4,1 | 36,7 | 43,8 |

ursprüngliche Feuchtigkeit

Tabelle 12. Schlitzprobenuntersuchungen — Tagebau Böhlen — Unterflöz-Nachriß — Oktober 1962

Aschegehalt, bezogen auf eine Probenfeuchtigkeit von 15%;
Zusammensetzung, bezogen auf Asche

| Länge [m] | H ₂ O ¹ [%] | Asche [%] | SiO ₂ [%] | Fe ₂ O ₃ [%] | Al ₂ O ₃ [%] | CaO [%] | SO ₃ [%] |
|---------------------------------------|--------------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------|------------------------|
| obere Schlitzhöhe etwa 0,5 bis 2,5 m | | | | | | | |
| 1200 | 56,4 | 8,0 | | | | | |
| 1300 | 56,8 | 7,3 | | | | | |
| 1400 | 55,2 | 7,6 | | | | | |
| 1500 | 64,4 | 7,9 | | | | | |
| 1600 | 54,0 | 7,4 | | | | | |
| 1700 | 55,6 | 7,7 | | | | | |
| 1800 | 52,4 | 9,1 | | | | | |
| 1900 | 54,0 | 6,8 | | | | | |
| 2000 | 52,4 | 9,8 | | | | | |
| 2100 | 56,0 | 7,1 | 4,3 | 2,4 | 6,9 | 46,0 | 34,0 |
| 2200 | 55,0 | 11,9 | 20,3 | 2,0 | 14,5 | 32,4 | 25,9 |
| 2300 | 56,0 | 10,0 | 3,4 | 8,4 | 4,6 | 38,4 | 40,9 |
| 2390 | 52,0 | 20,7 | 58,3 | 4,8 | 5,4 | 15,4 | 15,5 |
| 2500 | 52,4 | 12,9 | 15,8 | 11,2 | 5,2 | 27,6 | 35,4 |
| 2550 | 54,8 | 12,4 | 3,9 | 21,2 | 4,9 | 27,0 | 39,6 |
| untere Schlitzhöhe etwa 0,5 bis 2,5 m | | | | | | | |
| 1200 | 53,2 | 9,3 | 13,8 | 4,8 | 12,8 | 35,6 | 30,5 |
| 1300 | 56,0 | 11,4 | 18,4 | 6,8 | 15,1 | 28,2 | 26,0 |
| 1400 | 53,6 | 11,7 | 22,7 | 5,6 | 16,1 | 28,2 | 24,4 |
| 1500 | 51,2 | 14,8 | 34,3 | 6,8 | 13,3 | 21,6 | 20,3 |
| 1600 | 52,4 | 13,2 | 22,4 | 4,4 | 19,2 | 27,5 | 20,8 |
| 1700 | 55,6 | 9,6 | 13,8 | 4,0 | 13,3 | 37,0 | 27,9 |
| 1800 | 53,2 | 13,5 | 30,1 | 3,2 | 12,0 | 27,1 | 22,8 |
| 1900 | 54,0 | 12,4 | 19,8 | 3,2 | 13,8 | 33,0 | 24,6 |
| 2000 | 56,0 | 8,5 | 8,0 | 3,2 | 11,7 | 43,2 | 28,3 |
| 2100 | 54,0 | 11,3 | 19,7 | 1,6 | 15,1 | 32,5 | 24,1 |
| 2200 | 53,5 | 15,9 | 36,5 | 2,8 | 19,9 | 22,7 | 14,8 |
| 2300 | 57,0 | 11,7 | 9,2 | 2,8 | 13,0 | 37,0 | 32,1 |
| 2390 | 53,6 | 10,6 | 18,4 | 4,0 | 14,3 | 30,2 | 29,2 |
| 2500 | 54,0 | 14,2 | 28,0 | 2,2 | 9,7 | 23,6 | 34,3 |
| 2550 | 53,6 | 16,5 | 19,7 | 4,0 | 14,3 | 28,3 | 28,7 |

¹ ursprüngliche Feuchtigkeit

unterschiede beim Unterflöz kaum gezogen werden. Sicherlich wäre hier das Verhalten der Oberflözaschen sehr viel variationsreicher und interessanter, vor allem im Hinblick auf den Einfluß von Kieselsäure und Eisen.

Auch die Ergebnisse der Bunte-Baum-Methode waren verhältnismäßig einheitlich. Ausgesprochen rasch niederschmelzende Aschen waren nicht zu verzeichnen. Sämtliche Proben zeigten vielmehr ein langgezogenes Erweichungsintervall von mehreren 100 °C. Die niedrigsten Schrumpfpunkte, entsprechend einer Höhenabnahme des Probekörpers um 5%, traten zwischen 920 und 1000 °C bei den Strosenlängen 600 oben, 1000, 1100 unten, 1200, 1400, 1600 oben und unten, 1900, 2000, 2100 oben, 2200 bis 2400 m auf.

Sinterpunkte mit einer Höhenabnahme von 10%, die bei 1000 °C und darunter lagen, ergaben sich bei den Längen 1600 oben, 2000 und 2400. Der niedrigste Schmelzpunkt, definiert durch eine Höhenabnahme von 40%, trat mit 1200 °C bei der Länge 2300 m auf. Meist wurde ein solcher Höhenschwund bis 1400 °C nicht erreicht.

Die mit dem Leitzmikroskop erzielten Ergebnisse sind schlecht mit denjenigen der Bunte-Baum-Methode vergleichbar. Von Vorteil erscheint die Möglichkeit einer weitergehenden Aussage über den Schmelzvorgang, die Feststellung von Teilschmelzen, Plastizitäts- und Viskositätszuständen usw. Es ist daraus abzuschätzen, daß sowohl kurze als auch lange Schlacken auftreten können und bedeutende Plastizitäts- und Viskositätsunterschiede vorkommen. Inwieweit die Auswertung der Sinter-, Erweichungs-, Schmelz- und Fließbereiche praktische Bedeutung erlangen wird, muß dahingestellt bleiben. Nach den Auswertungen zu urteilen, müßten vor allem im Kesselbetrieb erheblich mehr Schwierigkeiten aufgetreten sein, da ein Großteil der untersuchten Kohle über die Schwelung als Koks mit kaum verändertem Mineralstoffgehalt im Kesselhaus verfeuert wird. Zieht man Bilanz über die Erkenntnisse, die bei den angestellten Untersuchungen gesammelt werden konnten, dann kommt man unweigerlich zu der Feststellung, daß eine eindeutige Begründung für die Ursachen der Verfestigungserscheinungen in den Böhlener Druckgeneratoren weder aus den Flözanalysen, noch aus den Untersuchungen über die Temperatureinwirkung auf labormäßig hergestellte Aschen gegeben werden kann.

Tabelle 13

| Bezeichnung | Oberflöz | | Unterflöz | | Nachriß | |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Rand | Sohle | Rand | Rest | Oberteil | Sohle |
| Mächtigkeit [m] | 2 | 1 | 1 | 11 — 12 | 0,5 — 2,5 | 0,5 — 2,5 |
| Asche [%] | 13,5—45,2 | 9,2—25,9 | 8,6—26,0 | 8,0—13,3 | 6,8—20,7 | 8,5—16,5 |
| SiO ₂ [%] | 6,8—67,2 | 5,8—60,6 | 5,2—62,7 | 1,5—12,4 | 3,5—58,3 | 8,0—36,5 |
| Fe ₂ O ₃ [%] | 9,6—49,2 | 2,0—24,0 | 0,8—38,6 | 4,3—16,8 | 2,0—21,2 | 1,6— 6,8 |
| Al ₂ O ₃ [%] | | | 2,8— 8,9 | 1,0— 4,6 | 4,6—14,5 | 9,7—19,9 |
| CaO [%] | 4,5—24,1 | 10,6—38,6 | 10,5—38,7 | 28,0—36,7 | 15,4—46,0 | 21,6—43,2 |
| SO ₃ [%] | 5,5—39,6 | 13,7—52,5 | 13,5—44,1 | 38,8—47,1 | 15,5—40,9 | 14,8—34,3 |

Schlußfolgerungen

In *Morwell*, Australien [7] gesammelte Erfahrungen, auf die noch des öfteren zurückgegriffen wird, sind vielleicht eher dazu angetan, etwas Licht in die Zusammenhänge zwischen Ursache und Wirkung der aschebedingten Einflüsse bei der Bildung der Verfestigungen zu bringen. In vielen Fällen wurde man dort mit den Ascheschwierigkeiten durch eine entsprechende Fahrweise des Betriebes fertig. Trotzdem dürften die Bemühungen um eine rechtzeitige Warnung vor kritischen Betriebszuständen von Erfolg begleitet sein, und es erscheint eine intensive Flözkontrolle durchaus aussichtsreich, aber nicht allein ausreichend, weil die Analysen bei dem derzeitigen Stand der Erkenntnisse oftmals noch nicht die Aussagekraft besitzen, vor allem hinsichtlich des Temperatureinflusses auf die Asche, die für das Fällen von schwerwiegenden Entscheidungen zu fordern ist. Es erhebt sich jetzt die Frage, ob es überhaupt notwendig bzw. möglich ist, die Betriebsverhältnisse bei der Ascheentstehung im Laboratorium nachzuahmen, um ein Material zur Verfügung zu haben, mit dem man weitere Versuche in sinnvoller, den Betriebsbedingungen angepaßter Form anstellen könnte.

Der einfachste Weg wäre ja die vergleichende Analyse und Registrierung der von der Betriebsapparatur laufend erzeugten Asche im Hinblick auf ihre physikalischen Eigenschaften, um daraus rechtzeitig Folgerungen für die Fahrweise ziehen zu können. In der Praxis darf man sich weniger danach richten, welche Aschezusammensetzung für eine bestimmte Art der Brennstoffverwertung unter gegebenen Bedingungen noch zulässig erscheint, sondern wie sich die betrieblichen Reaktionsbedingungen auf den physikalischen Aschezustand auswirken und welche Maßnahmen ergriffen werden müssen, um Gefahren für das weitere Aufrechterhalten des Betriebes auszuschalten.

Da es wahrscheinlich weder mit einfachen noch mit komplizierten Mitteln ganz gelingen wird, die verschiedenen möglichen Betriebszustände bei der Umsetzung des Brennstoffs so nachzuahmen, wie es für exakte Untersuchungen wünschenswert ist, wird man doch versuchen müssen, aus den meßbaren strukturellen Änderungen der anfallenden Asche Schlüsse zu ziehen auf mögliche Maßnahmen zur Begegnung schädlicher Einflüsse.

Bei auftretenden Schmelzvorgängen erscheint die Messung der dadurch bedingten Strukturänderung in der Ascheschüttung bei dem heutigen Stand der physikalischen Meßtechnik möglich. Schwieriger ist es, das Vorstadium der Verfestigungen und Ansatzbildung messend zu erfassen. Bestehen bleibt auch noch das Problem der kontinuierlichen Probenahme aus Ascheströmen und die Abtastung eines möglichst breiten Aschequerschnittes.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Vielfalt der Einflußfaktoren auf das Ascheverhalten und die Ascheeigenschaften eine ebenso vielseitige Form der Untersuchung rechtfertigen. Vorstehende Ausführungen stellen nur eine von vielen Varianten dar, die diskutiert werden kann. Langfristige Voraussagen durch Schlitzanalysen sind für die Einschätzung zweckmäßiger Abbauförmern im Tagebau von Wichtigkeit und können die Notwendigkeit einer Mischung verschiedener Flözpartien

unter Beweis stellen. Solche Untersuchungen allein sind aber für die sichere Betriebsführung der Verarbeitungsstätten jedoch nicht ausreichend. Offenbar mangelt es noch an Methoden, das Ascheverhalten unter veränderlichen Betriebsbedingungen mit ausreichender Sicherheit abzuschätzen. Wir stehen hier erst am Anfang eines langen Weges.

Zum Schluß sei hier all denjenigen gedankt, die durch intensive Mitarbeit beigetragen haben, der modernen komplexometrischen Ascheanalyse einen Weg in die Praxis zu bahnen, um dem Problem des Ascheverhaltens im Betrieb beizukommen. Ganz besonderer Dank gilt Fräulein *Waltraud Oelsner* für die chemisch-analytischen Untersuchungen und die Arbeiten über die Schnellanalytik von Aschen.

Literatur

- [1] *Gumz, W., Kirsch, H., und Mackowsky, M. Th.:* Schlackenkunde. Springer-Verlag Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958, Chemische Untersuchungsmethoden, bearbeitet von Radmacher, W., und Schmidz, W., S. 353.
- [2] *Wickert, K.:* Voraussage von unterschiedlichen Rohrverschmutzungen durch die zu verfeuernden Kohlen. *Energie* 10 (1958), Heft 7, S. 267—277.
- [3] DBI — Abt. Brennstoffgeologie und angewandte Brennstoffpetrologie: Materialien zur 1. Beratung über die Entwicklung von Schnellmethoden für die Zwecke der Kohlenqualitätskennzeichnung in Braunkohlentagebauen. Unveröffentlicht.
- [4] *Kruszewski, T.:* Über den petrographischen Bau der Blanowicer Braunkohlen im Lichte der gegenwärtigen Untersuchungen. *Freib. Forsch.-H. C* 102.
- [5] *Barnhart, D. H., und Williams, P. C.:* The Sintering Test, an Index to Ash Fouling Tendency, *Transactions of the ASME*, August 1956, p. 1229—1236 bzw. *Am. Soc. Mech. Engrs. Preprint* 1955 (Nr. 55 — A 193) The Sintering Test.
- [6] *Tannenberger, R.:* Bunte-Baum-Kurve und Schmelzverhalten von Braunkohlenaschen. *Arch. Wärmewirtsch.* 25 (1944) S. 109—113.
- [7] *Grant, K., und Weymouth, J. H.:* Die Natur der anorganischen Rückstände, die durch Viktoria-Braunkohle in den Lurgi-Gasgeneratoren von Morwell gebildet werden. *Journ. Inst. Fuel* 35 (1962) S. 356—360.

Ursachen von Ascheverfestigungen in Druckvergasern und ihre Bekämpfung im Betrieb

Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Von *Erich Rammler* und *Anton Lissner*, Freiberg; *Reinhardt Schmidt* und *Richard BIRTHLER*, Böhlen

Die vielseitigen und umfangreichen Untersuchungsergebnisse der sozialistischen Arbeitsgemeinschaft, die zur Untersuchung der Ursachen der Ascheverfestigungen in Druckvergasern des Gaswerkes Böhlen gebildet worden war, sind in den Vorträgen dieses Kolloquiums dargelegt worden und haben eine lebhafte Diskussion hervorgerufen. Es bleibt nun die Aufgabe, den Extrakt aus Vorträgen und Aussprache zu ziehen und daraus Folgerungen für die Betriebsweise von Druckvergasungswerken abzuleiten.

I. Wesen der Verfestigungen

Es möge an die im einleitenden Referat gestellten Fragen angeknüpft werden. Die erste war:

„Sind die Ascheverfestigungen durch Zementation infolge der hydraulischen Eigenschaften der Asche, durch Verkitten von feinen Teilchen mittels eines Bindemittels bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen oder durch Versintern bei erhöhten Temperaturen entstanden?“

Eindeutig steht fest, daß, obwohl Böhlener Generatorasche hydraulische Eigenschaften hat, *nicht* Zementation zu ihrer Verfestigung führte. Nach den Untersuchungen von *Oelsner* und *Starke* kann als sicher gelten, daß Mineralteilchen verschiedenster Art (Quarzkörner, Koksteilchen, neu gebildete Ferrite, Aluminate und Silikate) durch Kalziumkarbonat, dessen Bildung durch den hohen Partialdruck des Kohlendioxids in der Generatoratmosphäre gegeben ist, umkrustet, verkettet und damit verkittet worden sind. Dabei zeigen die Quarzkörner einen Reaktionsraum, auf dem das Kalziumkarbonat aufgewachsen ist. Damit hat sich die schon am Anfang der Untersuchungen vom Institut für Zement, Dessau (Dr. *Bergt* und Dipl.-Ing. *Greulich*), geäußerte Ansicht bestätigt, daß eine Mörtelbildung gemäß der Bruttoreaktion $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ stattgefunden habe, wobei allerdings die Zwischenstufe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nicht nachzuweisen ist. Versuche in Autoklaven, bei denen

die Reaktion von CaO-Pulver mit CO_2 und H_2O -Dampf unter Generatordruck bei verschiedenen Temperaturen untersucht werden soll, sind bislang noch nicht durchgeführt worden. Die Reaktanten CO_2 und H_2O sind im Druckgasgenerator nicht nur in der Oxydationszone, sondern auch in allen darüber befindlichen Zonen reichlich vorhanden.

Die australischen Forscher *Grant* und *Weymouth*, deren Arbeiten mehrfach zitiert worden sind, messen allerdings für die in der Druckvergasungsanlage *Morwell* vergaste Braunkohle der Verkittung durch Kalziumkarbonat bei härteren Verfestigungen nicht allein die entscheidende Bedeutung zu. Sie unterscheiden Agglomerate, die leicht durch Kalziumkarbonat gebunden sind; feste Rückstände, bei denen Mineralteilchen in einer Matrix aus Kalziumkarbonat und einer Substanz, die nach ihrer Ansicht Dikalziumferrit ($2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) sein dürfte, eingehüllt sind; ferner Sinter, bei denen Mineralteilchen in einer Matrix aus kristallisiertem Dikalziumferrit und Kalziumkarbonat eingebettet sind; und schließlich Klinker, wobei Mineralteilchen von einer Matrix aus Dikalziumferrit fest umschlossen sind. Unsere Untersuchungen erlaubten uns noch keine Abstufung solcher Art. Die in Böhlen beobachteten Verfestigungen dürften hauptsächlich dem ersten und zweiten, zum Teil wohl auch dem dritten Verfestigungsgrad angehören, gleichgültig, ob das Verkittungsmittel nur aus CaCO_3 besteht oder andere verkittend wirkende Substanzen beteiligt sind. Immerhin ist also auch im Falle Böhlen damit zu rechnen, daß bei härteren Verfestigungen neben der einfachen Verkittung durch Umkrustung von Mineralteilchen und ihre Verkettung, allein bewirkt durch CaCO_3 -Bildung, auch Sintervorgänge in fester Phase mitwirken können.

Wo entstehen nun die Verfestigungen? Versuchen wir, uns ein Schema für das Verhalten anorganischer Bestandteile auf ihrem Wege durch den Generator zurechtzulegen. In der Entgasungszone werden Kalzium- und Magnesiumhumate zersetzt, wobei CaO , MgO und wohl auch CaCO_3 und MgCO_3 als Spaltstücke entstehen. Bei den erhöhten Temperaturen in der anschließenden Reduktionszone dürften nun durch Reaktion des CaO mit SiO_2 und Al_2O_3 , wohl größtenteils in fester Phase, jene vielen Mineralien, wie Kalziumaluminat, Kalziumsilikate und Kalziumalumosilikate, entstehen, die *Oelsner* und *Starke* vorgefunden haben. Das Eisen dürfte in der Reduktionszone angesichts des hohen Partialdruckes der reduzierend wirkenden Komponenten H_2 und CO wohl überwiegend in zweiwertiger Form an Sauerstoff gebunden sein. Erst in der Oxydationszone kommt der nach unten wandernde Mineralbestand mit O_2 in Berührung bei gleichzeitig stark erhöhter Temperatur und nur noch geringer Verdünnung durch unverbrannten Kohlenstoff. Hier erst dürften sich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Ferrite bilden. Da diese nach den Befunden von *Oelsner* und *Starke* ebenfalls der Verkrustung durch CaCO_3 unterworfen sein können, ist zu schließen, daß die Verfestigungen in der Hauptsache erst in der Oxydationszone und der darunter befindlichen Aschezone entstehen. Auch in der Aschezone muß man — neben H_2O und O_2 — die Anwesenheit von CO_2 annehmen, da das spezifisch schwere CO_2 in diese Zone diffundieren wird. Die australischen Autoren heben hervor, daß mit Dikalziumferrit gebundene Klumpen entstehen, wenn die Rückstände im Generator Oxydationsbedingungen ausgesetzt sind.

In den Verhandlungen der Arbeitsgemeinschaft wurde auch geprüft, ob Kalziumsulfid (CaS), das bekanntlich klebrige Eigenschaften hat, am Sintern und an der Erweichung von Braunkohlenaschen bei der Verfeuerung maßgeblich beteiligt ist und sich beim Naßlöschen von Feuerungsrückständen durch den H₂S-Geruch bemerkbar macht, an den Verfestigungserscheinungen beteiligt sein könnte. In den Verfestigungen wurden nur Spuren von Sulfidschwefel gefunden. Das Kalziumsulfat, das sich in den Verfestigungen findet, kann nur dadurch entstanden sein, daß CaS in der Oxydationszone zu CaSO₄ aufoxydiert wurde. Unter den reduzierenden Bedingungen, die in allen Zonen oberhalb der Oxydationszone herrschen, kann sich CaSO₄ nicht bilden. Es wäre denkbar, daß sich in der Entgasungszone mehr CaS ursprünglich bildet, als den Anteilen von Sulfid- und Sulfatschwefel entspricht, die man schließlich im Vergasungsrückstand des Generators findet, denn das Generatorgas enthält H₂S, das auf CaO einwirkt. Andererseits sind aber die Partialdrücke von CO₂ und H₂O im Generator außerordentlich hoch; sie wirken der Bildung von CaS entgegen. Etwa in der Schwelzone entstehendes CaS wird rasch durch H₂O oder CO₂ wieder umgewandelt werden. Es ist die Tatsache zu berücksichtigen, daß beim Entleeren der Generatoren in Böhlen und Hirschfelde in allen Zonen nur wenig Sulfidschwefel (unter 1%) festgestellt wurde. Durch die oben erwähnte Umsetzung nehmen die Sulfidschwefelgehalte nach unten ab. Nach Aussage von *Starke* geben die Dünn- und Anschliffe der Aschen keine Hinweise, daß das CaO, das bei der Zersetzung der Kalziumhumate der Braunkohle frei wird, vor dem Übergang in CaCO₃ andere Bindungen eingegangen war.

Hieraus ist offenbar zu schließen, daß die Sulfide, die sonst häufig zu Schwierigkeiten bei der Verfeuerung von Brennstoffen führen, für die Problematik der Bildung von Ascheverfestigungen bei der Druckvergasung nicht entscheidend sind. Die großen Mengen von CaSO₄, die über CaS bei der Veraschung der Böhleener Briketts im Laboratorium entstehen, werden im Druckgasgenerator überhaupt nicht gebildet, da unter dem Einfluß des hohen CO₂-Druckes die Mineralbildung aus dem Kalkhumat in Richtung des Kalziumkarbonates verläuft und die Kalziumsulfidbildung daneben offenbar eine zweitrangige Bedeutung hat.

2. Bedingungen für das Entstehen der Ascheverfestigungen

Das Verhältnis von CaO : CaCO₃ : CaSO₄ in den Vergasungsrückständen ist offenbar von den Vergasungsbedingungen, insbesondere vom Dampf-Sauerstoff-Verhältnis, abhängig. So wurde von *Oelsner* und *Starke* ungebundenes CaO weder in den unverfestigten Aschen noch in den verfestigten Aschen des Gaswerkes Böhlen nachgewiesen. Naßchemisch wurden nur Gehalte an freiem CaO von 0,1% gefunden. Ascheproben der Hirschfelder Versuche wiesen hingegen 10% freies CaO auf.

Die Bildung von CaCO₃ aus CaO und CO₂ bedingt offensichtlich noch keine Verfestigung der Asche, denn auch in der unverfestigten Asche des Generators 5 waren beträchtliche CO₂-Gehalte feststellbar. *Oelsner* und *Starke* fanden CaCO₃-Bildung und selbst Umkrustung von Mineralen durch CaCO₃. Gefahr besteht erst, wenn Bedingungen vorliegen, unter denen sich die CaCO₃-Teilchen und die von CaCO₃

umkrusteten Minerale miteinander verketteten können. Hierzu sind offenbar zwei Bedingungen notwendig: Zeit und Windstille, d. h. Ablagerung von Ascheteilchen an vom Vergasungsmittel nicht oder nur schwach durchströmten Stellen über längere Zeit. Es mögen hierzu vorerst einige Betrachtungen über den Vorgang der Aschewerdung im Gaserzeuger angestellt werden. Bei der Spaltung der Kalkhumate und Kalkmetahumate wird das Spaltstück CaO vorerst in allerfeinster Verteilung im Brikett oder in dessen Bruchstücken vorliegen. Bei erhöhter Temperatur wird ein Teil dieses feinverteilten CaO mit SiO_2 , Al_2O_3 oder beiden unter Bildung von Silikaten, Aluminaten und Kalkalumosilikaten reagieren. In dem Maße, wie in der Reduktions- und Oxydationszone der Kohlenstoff verzehrt wird, wird von den Oberflächen her die Veraschung der Brikettbruchstücke einsetzen, wobei die feine Asche vom Vergasungsmittel und dem gebildeten Gas z. T. abgeblasen wird; schließlich werden die veraschten Körner zu Pulver zerfallen. Nach den Befunden von *Oelsner* und *Starke* sind die gebildeten Mineralteilchen größtenteils sehr fein; es wurden Korngrößen unter $10 \mu\text{m}$ genannt. Erst wenn diese feinen Ascheteilchen sich irgendwo („in windstillen Zonen“) absetzen können, wird der Prozeß der Verkettung durch Bildung von CaCO_3 in Gegenwart von CO_2 und H_2O einsetzen können. Es geht daraus bereits hervor, welche Bedeutung Rhythmus und Umfang des Ascheaustrages und die Ablagerungsmöglichkeiten für die Bildung von Ascheverfestigungen haben.

3. Einflüsse der Kohle und der Betriebsweise der Generatoren

Die zweite Frage, die wir uns stellten, lautete:

„Welche besonderen Eigenschaften im Mineralbestand der Kohle und welche Einflüsse der Betriebsweise der Generatoren müssen vorliegen, um solche Ascheverfestigungen zu erzeugen?“

Offenbar werden die Kohlen, die die größten CaO-Anteile aufweisen, unter sonst gleichen Bedingungen am stärksten zur Bildung von Ascheverfestigungen neigen. Diese werden andererseits um so lockerer und „gebräucher“ und damit auch um so leichter beherrschbar sein, je größer das Verhältnis des als Verdünnungsmittel wirkenden Anteils von $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ zu dem CaO + MgO-Anteil ist, wobei angenommen wird, daß MgO ähnlich wie CaO wirkt. Es war schon im einleitenden Referat darauf hingewiesen worden, daß dieses Verhältnis in der Kohle des Böhlener Oberflözes günstiger ist als im Böhlener Hauptflöz. Wie auch die Untersuchungen von *Oelsner* und *Starke* zeigten, ist es offenbar auf den größeren Gehalt an Verdünnungsmitteln zurückzuführen, daß ein Gemisch von Kohle aus beiden Flözen nicht so sehr zur Bildung von Ascheverfestigungen neigt wie die Unter- bzw. Hauptflözkohle allein. Durch Zugabe von Sand in den Generator könnte man also, wenn Anzeichen der Bildung von Ascheverfestigungen bestehen, unter der Voraussetzung, daß man noch rechtzeitig eingreifen kann, die Gefahr der Blockierung des Rostes bekämpfen. Doch machen *Roth* und *Modde* mit Recht darauf aufmerksam, daß die betriebliche Ausführung einer solchen Maßnahme nicht immer leicht zu verwirklichen ist. Hinzu kommt noch, daß es bei falscher Dosie-

rung möglicherweise zu Kalksilikatschmelzen kommen würde und der Generator nicht durch Ascheverfestigung, sondern durch Schlackenklumpenbildung zum Stillstand kommen könnte.

Ein an die Aschebelastung des Gaserzeugers, d. h. an das Produkt aus stündlichem Brikettdurchsatz und Aschegehalt, rhythmisch angepaßter Ascheaustrag ist die Hauptforderung, um einen möglichst stetigen Fluß der Asche zu sichern und ihr nicht mehr Ruhe zu gönnen, als sich aus der Art des Gaserzeugungsbetriebes notwendig ergibt. Es ist auch besser, einen schlechteren Ausbrand der Asche zuzulassen, als die Generatoren an der Gefahrengrenze der Ascheverfestigung zu betreiben. Der mit der Asche ausgetragene unverbrannte Koks wirkt dann als Verdünnungsmittel, wie auch die Versuche von *Roth* und *Modde* am Versuchsgenerator in Hirschfelde belegen.

Wenn bei den Schwierigkeiten der Gaserzeugung im Winter 1961/62 die Hochleistungsgaserzeuger besonders in Mitleidenschaft gezogen waren, so hat sich im darauffolgenden Winter 1962/63 gezeigt, daß man bei sorgsamer Betriebsführung mit hohen Querschnittsbelastungen der Gaserzeuger fahren kann, wie durch eine persönliche Mitteilung von *Ludwig* belegt wurde. Hochlastbetrieb bietet in der Tat günstige Voraussetzungen für eine kurze Verweilzeit der Asche im Gaserzeuger. *Roth* und *Modde* sind zu der gleichen Schlußfolgerung hinsichtlich der Versuche in Hirschfelde gekommen. Wenn die mit Knorpeln betriebenen Generatoren im Winter 1961/62 nicht ausfielen, so war dies nicht mit deren geringerer Belastung, sondern vielmehr durch die Beschickung mit Kohle, deren Asche mehr Verdünnungsmittel enthielt, zu erklären.

Zementation ist zwar nicht die Ursache der Ascheverfestigungen, aber es kann eine beim Anfahren eintretende Kondensation von Dampf in der Asche zu örtlichen Ansätzen durch hydraulische Bindung führen, wenn Ansatzflächen vorhanden sind. Auf diesen Ansätzen kann sich dann die Asche aufbauen und durch Karbonatbildung verfestigt werden. Das Anheizverfahren muß hierauf Rücksicht nehmen. Es sind zwei neue Anheizverfahren in Böhlen entwickelt worden. Am Großgenerator 11 hat das PKM „Kohleverarbeitung“ das Anfahren mit Sand- statt Aschefüllung der Aschezone eingeführt, das sich bewährt hat.

Im Gaswerk Böhlen wurde ebenfalls eine neue Anfahrmethode entwickelt, über die *Ludwig* in der Aussprache zu den Vorträgen etwa folgendes ausführte (gekürzt):

„In Böhlen wurde bislang zum Anfahren Druckluft, die von wassergeschmierten Sauerstoffkompressoren geliefert wird und daher wasserdampfgesättigt ist, verwendet. Diese Luft wird durch die bis über den Rost aufgefüllte kalte Asche geführt, so daß ein Teil des Wasserdampfes kondensiert. Weitere Wasserabscheidungen treten ein, wenn nach Beginn des Einschleusens von Briketts der Anfahrluft Dampf zugesetzt wird. Nach dieser alten Methode wurden zum Anfahren 12 bis 20 Stunden benötigt. So lange Zeit verstrich, bis der Generator allmählich mit Vergasungsbriketts aufgefüllt war. Es war daher genügend Zeit vorhanden, um ein Zementieren der Asche zu ermöglichen. Durch diese Anbackungen wurde der Ascheaustragsraum um den Rost stark verengt, was den Ascheaustrag im anschließenden Betrieb behindert. Es kann dann zu Ascheverfestigungen kommen, die sich auf den Anbackungen aufbauen und bewirken, daß der Gas-

erzeuger nach relativ kurzer Fahrzeit durchbrennt. Die im Vortrag von Schmidt vorgeführten Schnitte des Generators 7 zeigen deutlich, wie sich die Verfestigungen über dem Rost aufgebaut haben.

Im Druckgaswerk Böhlen wurde eine neue Anfahrmethode eingeführt, die es ermöglicht, daß der Generator schon nach 3 Stunden an das Netz geschaltet wird und daß die eingefüllte Asche auch nach dieser kurzen Zeit wieder ausgetragen wird (früher dauerte es bis 25 Stunden, ehe die erste Asche ausgetragen wurde). Nach Einführung der neuen Methode ab September 1962 gab es keine Schwierigkeiten mehr beim Austragen der Asche. Die im November 1962 wieder häufig aufgetretenen verfestigten Brocken konnten ohne weiteres ausgetragen werden, und es brauchte kein Generator außer Betrieb genommen zu werden, weil der Ascheaustragsraum frei von den früher vorhandenen, vom Anfahren herrührenden Anbackungen war. Durch diesen guten Betriebszustand aller Generatoren im Druckgaswerk Böhlen war es im Winter 1962/63 möglich, solche Höchstleistungen im Dauerbetrieb zu fahren, wie sie bisher im Druckgaswerk Böhlen nicht erreicht worden waren. Auch jetzt bilden sich ab und zu verfestigte Brocken, die aber ohne Schwierigkeit ausgetragen werden können.

Die These, daß sich durch lange Verweilzeit die Asche im Druckgasgenerator verfestigt, ist richtig. Die Ansicht, daß man beim Anfahren und Hochfahren auf volle Leistung besondere Vorsicht walten lassen muß, ist daher nicht richtig. In Böhlen wird heute ein Druckgasgenerator schon nach 4 Stunden ohne Schwierigkeit auf Höchstleistung gebracht, und die Generatoren arbeiten dann besser als nach der alten Hochheizmethode, bei der 70 Stunden Anfahrzeit und mehr bis zur Höchstlast gebraucht wurden.

Man muß also die Anfahrzeit so kurz wie möglich halten, mit trockener Luft anfahren und die Asche tunlichst schnell aus dem Gaserzeuger austragen.“

Im Zusammenhang mit diesen Erfahrungen über das Anfahren der Druckgas-erzeuger sei auf eine interessante statistische Auswertung verwiesen, die Grant und Weymouth in ihrer schon mehrfach zitierten Arbeit aus den Aufzeichnungen über die Ascheschwierigkeiten im Druckgaswerk Morwell abgeleitet haben. Sie fanden, daß die Klumpenbildung und damit die Chance einer Blockierung des Rostes nach dem Anfahren größer war als zu irgend einer anderen Zeit des Betriebes und daß die Häufigkeit einer Rostblockierung bei „heißem Anfahren“ 3mal größer als bei „kaltem Anfahren“ war. Unter „heißem Anfahren“ ist dabei die Wiederinbetriebnahme des nur entspannten, aber nicht leer gefahrenen Generators zu verstehen. „Kaltes Anfahren“ bedeutet die Inbetriebnahme eines vorher leer gefahrenen, also erkalteten Generators. Hieraus folgt, daß man einen entspannten Generator nicht unnötig lange stehen lassen soll, vielmehr die erforderlichen Reparaturen schnellstens durchführen und den Generator möglichst rasch wieder an das Netz bringen soll. Außerdem sollte der Aschenspiegel so weit abgesenkt werden, als es die Rücksicht auf die Gefährdung des Rostes zuläßt.

Durch die Absenkung der Dampftemperatur auf 350 bis 375 °C statt der früher üblichen von 500 bis 550 °C dürfte die Gefahr der Zementation von Asche beim Anfahren gestiegen sein. Man sollte überlegen, ob es nicht günstiger ist, die Ascheschleusen mit CO₂ (Entspannungsgas) oder N₂ (aus der O₂-Erzeugungsanlage) zu bespannen.

4. Einflüsse der Konstruktion der Generatoren

Es ist noch zu erörtern, inwieweit konstruktive Einflüsse die Bildung von Ascheverfestigungen begünstigen oder andererseits einschränken können. Die bemerkenswerten Untersuchungen der Böhlener Gruppe für angewandte Radioaktivität über die Wandergeschwindigkeit der markierten Briketts haben wieder einmal gezeigt, wie unbefriedigend die Strömungsverhältnisse für Vergasungsstoff und Rückstände im Gaserzeuger sind, und die Aufnahme des verfestigten Aschegebildes in dem schichtweise entleerten Generator zeigte die Einseitigkeit der Strömung. Daß ungleichmäßige Verteilung und Bewegung von Vergasungsstoff, Vergasungsmittel und Gas die Bildung von Ascheansätzen begünstigen, kann man als sicher annehmen, wenn man sich der Erfahrungen mit Ascheansatzbildung in Feuerungen und Kesseln erinnert. *Loemke* hat mit Recht in der Aussprache gesagt, daß die Eigenschaften unserer Brennstoffe die Mängel unserer Konstruktionen offenbaren und daß die im Gaswerk Böhlen aufgetretenen Schwierigkeiten durch konstruktive Mängel und Unzulänglichkeiten ausgelöst wurden. *Loemke* hält die einseitige Abführung der Vergasungsprodukte auf der einen Seite, die einseitige Abführung der Vergasungsrückstände auf der anderen Seite für Ursachen der aufgetretenen Erscheinungen und ihrer Auswirkungen. *Costa* wandte gegen diese Ansicht ein, daß angesichts einer Schütthöhe von etwa 5 m und dem dadurch bedingten erheblichen Strömungswiderstand anzunehmen sei, daß eine Homogenisierung der Strömung über den Querschnitt eintreten würde; doch sei diese Frage durch Modellversuche zu untersuchen. Beachtenswert ist jedenfalls, daß nach dem Befund beim Entleeren des Generators 7 die Verfestigung der Asche an der Stelle gering war, wo sich der Ascheaustrag befindet, und dort stärker war, wo oben der Gasaustritt liegt. Normale Brennstoffe lassen nach *Loemke* die konstruktiven Mängel nicht in Erscheinung treten; sie machen sich aber bemerkbar beim Einsatz von technisch schwierigen Brennstoffen. Von der Seite des Brennstoffes her wird man nach Ansicht von *Loemke* auf das Betriebsgeschehen kaum Einfluß nehmen können; die Lösung liege auf der konstruktiven Seite.

Im Zuge der Entwicklung des 3,6-m-Generators sind vom PKM bereits interessante Modellversuche zur Vergleichmäßigung des Ascheaustrages über den Generatorquerschnitt vorgenommen worden. Die Entwicklung des zentralen Ascheaustrages beim 3,6-m-Generator bedeutet zweifellos einen Fortschritt hinsichtlich der Vergleichmäßigung der Vergasungsverhältnisse im Schacht. Auch bei dem Großgenerator 11 sind in Böhlen zur gleichen Zeit wie im Altwerk Schwierigkeiten durch Klumpenbildung der Asche aufgetreten, konnten aber doch leichter beherrscht werden. Nicht ohne weiteres ist zu beurteilen, welche Folgen die Verlegung des Gasaustrittes von der Seite nach oben, deren Erprobung ebenfalls beabsichtigt ist, haben wird, da hier noch ein weiterer neuralgischer Punkt der Druckvergasung mitspielt, nämlich die Größe des Staubastrages aus dem Gaserzeuger („Staubmitreißgrenze“). Die weitere systematische Anwendung der Modelluntersuchungen auf den Druckgasgenerator wird zweifellos noch manche Erkenntnisse gewinnen lassen, die auch für die Beherrschung des Ascheverhaltens und des Rückstandsaustrages wichtig sind, worauf auch *Costa* in der Aussprache hingewiesen hat.

Wichtig ist, daß der Generatorkonstrukteur dafür sorgt, daß der Asche jede Ansatzmöglichkeit entzogen wird. *Hofmann* hat in der Aussprache darauf hingewiesen, daß bei dem Böhlener Versuchsgenerator 11 ursprünglich der Mantel zum Rost hin eingezogen war, derart, daß eine schwach geneigte Ringfläche am Mantel vorhanden war. Diese schmale Fläche genügte, um das Aufbauen einer „Aschewand“ am Rand des Generators zu bewirken. In diesem Gebilde verfestigte sich die Asche, ohne daß sie verschlackte. Es war notwendig, den Generator auszumauern, so daß der Schacht zylindrisch wurde, wobei der lichte Durchmesser von etwa 3,6 m auf etwa 3,1 m abnahm.

Eine Vergleichmäßigung der Beaufschlagung des Generatorquerschnittes mit dem Vergasungsmittel und damit auch mit dem gebildeten Gas wird sicher auch zur Vergleichmäßigung der Aufenthaltszeit der gebildeten Vergasungsrückstände führen. Beim PKM „Kohleverarbeitung“ ist eine Entwicklung im Gange, die es gestattet, eine gewisse Beeinflussung der Verteilung des Vergasungsmittels auf die Austragsschlitze des Rostes von außen her vorzunehmen.

5. Einflüsse der Betriebsführung

Die dritte Frage, die wir in unserem einleitenden Bericht stellten, ging dahin, ob durch Fehler der Betriebsführung und durch welche Fehler das Eintreten von Ascheverfestigungen begünstigt oder verschlimmert wird. In der Tat hat eine sorgfältige Betriebsüberwachung großen Einfluß auf das Auftreten und den Grad der Ascheverfestigungen und die dadurch bedingten Betriebsschwierigkeiten.

Der Betrieb muß über die Aschebelastung der Generatoren stets orientiert sein. Sie ergibt sich aus der stündlichen Rohgasleistung und damit dem stündlichen Brikett- bzw. Trockenkohlendurchsatz und aus dem Aschegehalt des Vergasungsstoffes, der daher laufend — möglichst durch Schnellverfahren — zu bestimmen ist. Für die stündliche Rohgasleistung bietet der stündliche Verbrauch an technischem Sauerstoff einen genügenden Anhalt. Nach der Aschebelastung ist — unter Berücksichtigung der Schüttdichte der Rückstände, die man von Zeit zu Zeit ermitteln kann — der Rhythmus des Ascheaustrages abzustimmen.

Die Beschaffenheit der Rückstände sollte zu festgelegten Zeiten kontrolliert und im Protokoll festgehalten werden. Zeigen sich Verfestigungen in einem übernormalen Ausmaß, so sollte der Ascheaustrag auf Kosten des Ausbrandes verstärkt werden. Es sollte aber nicht zur Gewohnheit werden, die Generatoren dauernd unter schlechtem Ausbrand der Vergasungsrückstände (40 bis 50% Unverbranntes) zu betreiben und damit den Vergasungswirkungsgrad ständig abzusenken.

Leider fehlt, wie *Hofmann* in der Aussprache erwähnte, immer noch eine Möglichkeit, im laufenden Generatorbetrieb festzustellen, wie stark die Ascheschicht auf dem Rost ist, wo also die Oxydationszone beginnt. Fährt man zuviel Asche heraus, besteht die Gefahr des Verschmorens des Rostes; trägt man zu wenig Asche aus, besteht die Gefahr der Verfestigung. Die laufende Messung der Schichttemperatur in einer Höhe über dem Rost, die etwa dem gewünschten Ende der Aschezonen entspricht, wäre daher sehr wichtig. An diesem meßtechnischen Problem wird gearbeitet.

Es ist falsch, bei Anzeichen einer Verfestigung der Asche den Generator kälter zu fahren, also das Verhältnis Dampf zu Sauerstoff zu vergrößern. Wie *Roth* und *Modde* ausgeführt haben, ist es günstiger, den Generator heißer, d. h. mit kleinerem Verhältnis Dampf zu Sauerstoff, zu betreiben. Die Vergrößerung des Verhältnisses Dampf zu Sauerstoff hat nur dann Sinn, wenn es sich nicht um Verfestigung durch Karbonatbildung und -verkettung, sondern um Klumpenbildung durch Sintern oder Schmelzen handelt. Die Art der Erscheinungen richtig zu erkennen, ist Sache einer sorgfältigen Betriebsüberwachung.

Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt, ist es von größter Wichtigkeit, „Keimbildung“ für Verfestigungen beim Anfahren der Generatoren aus dem kalten Zustand, möglichst durch Einfüllen von Sand statt Asche, durch Benutzen trockener Luft und rasches Anheizen zu vermeiden und den Generator, nachdem er an das Netz angeschlossen ist, schnell auf Last zu bringen. Zementation der Asche beim Anfahren ist der Beginn des Verderbs. Die Zeiten, in denen der Generator entspannt ist, aber unter Feuer steht, sind durch rasche Ausführung von Reparaturen möglichst zu verkürzen.

Es ist beim heutigen Stand der Forschung noch nicht möglich, das Verhalten der Asche im Gaserzeuger durch Schnellmethoden der Untersuchung des Vergasungsstoffes vorauszusagen, um damit die Betriebsüberwachung vorbereitend in einen Zustand höchster Wachsamkeit zu versetzen. Gleichwohl ist nicht zu übersehen, daß es Strossenteile im Flöz gibt, deren Kohle Vergasungsrückstände mit stärkerer Neigung zur Verfestigung liefert als die Aschen der Kohlen aus anderen Teilen des Flözes. Hier sind aber im Laufe der Zeit noch eingehende weitere Untersuchungen erforderlich, um die Methodik der Veraschung und der Ermittlung des Ascheschmelzverhaltens mehr an die Bedingungen bei der Vergasung anzupassen. Solche Forschungsarbeiten sind im Gange. Der Sintertest nach *Barnhart* hat zwar angezeigt, daß im Bereiche der Strossenbreiten von 300 bis 600 m des Böhlener Unterflözes, an denen der Bagger zur Zeit des Zusammenbruches der Gaserzeugung stand, die Asche der Kohle festere Sinterprodukte liefert als an anderen Teilen der Strosse, doch sind die Vorgänge der Sinterung nicht unbedingt denen der Karbonatbildung und -verkettung, um die es sich bei den Ascheverfestigungen handelt, gleichzusetzen. Trotzdem sollte man sich im Gaswerk laufend den Stand der für die Belieferung mit Vergasungsstoff in Betracht kommenden Bagger im Tagebau melden lassen und mit der Beschaffenheit der Vergasungsrückstände vergleichen, um Erfahrungen zu sammeln, aus denen Hinweise auf kritische Situationen abgeleitet werden können.

Im übrigen ist die Situation gegenwärtig und wahrscheinlich noch auf lange Zeit so, daß die Kontrolle und Regelung der Kohlequalität vom Tagebau aus sehr schwierig ist. Der anorganische Teil der Kohle stellt die Komponente dar, die nach Menge und Zusammensetzung meist die größte Variationsbreite in der Strossenlänge, im Flözprofil und in der Vortriebsrichtung eines Tagebaues aufweist. Im Kombinat „Otto Grotewohl“, Böhlen, strebt man daher an, unmittelbar vor der Verarbeitungsstelle, also vor der Generator- oder der Kesselanlage, die Qualität der Kohle, insbesondere die ihres anorganischen Anteils, mit Hilfe von Schnellmethoden, deren

Entwicklung in Angriff genommen worden ist, zu bestimmen. Denn es kann unter Umständen zu spät zu einem wirksamen Eingreifen in den Betriebsablauf sein, wenn man lediglich auf der Beschaffenheit der von den Generatoren ausgetragenen Vergasungsrückstände fußen muß.

Wenn im Laufe der letzten Jahre — auch bei Lieferung von Kohle aus Teilen der Tagebaustrossen, die als kritisch galten — ernsthafte Schwierigkeiten im Druckgaswerk Böhlen, die auf Verfestigung der Asche zurückzuführen waren, nicht mehr aufgetreten sind und leichtere Schwierigkeiten rasch überwunden werden konnten, so beweist dies, daß man durch ein mit genügender Genauigkeit aufrecht erhaltenes Kohlemischungsverhältnis und durch eine sorgsame Fahrweise und Betriebsüberwachung verhindern kann, daß die Auswirkung solcher kohleseitiger Einflußfaktoren die kritische Schwelle überschreitet.

Schlußbetrachtung

Die Zusammenarbeit zwischen Betrieb und Wissenschaft, zu der ein Zusammenbruch der Gaserzeugung im Gaswerk Böhlen, bedingt durch Verfestigungen der Asche im Jahre 1962 führte, hat sich fruchtbar ausgewirkt, wenn auch keineswegs die Problematik restlos geklärt werden konnte. Allen Mitgliedern der sozialistischen Arbeitsgemeinschaft, von denen nicht alle in den vorgelegten Berichten genannt werden konnten, gebührt für ihre Mitwirkung am Studium der Probleme des Ascheverhaltens im Druckvergaser Dank. Ebenso sei denen gedankt, die in der Aussprache zu diesen Berichten ihre wertvollen Erfahrungen beisteuerten.

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 256 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

**Arbeitsausschuß „Brennstoffvergasung“
Sitzung vom 20. Januar 1961 in Markkleeberg**

67 Seiten mit 33 Bildern und 19 Tabellen · Format 16,7 × 24 cm
Kartonierte 11,50 MDN

Gruson: Die Steinkohlen-Druckvergasung in Dorsten — *Costa:* Die Automatisierung von Schwachgasgeneratoren — *Heide/Eilhauer:* Die Untertagevergasung von Kohlen in der SU und ČSSR

A 257 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

**7. Brikettiertechnisches Kolloquium
am 2. und 3. November 1961 in Freiberg**

137 Seiten mit 106 Bildern und 21 Tabellen · Format 16,7 × 24 cm
Kartonierte 24,40 MDN

Grunewald/Müller: Möglichkeiten der Leistungssteigerung von Röhrentrocknern — *Rammler/Knauth/Schenke/Kuntzsch:* Untersuchungen über die Herstellung eines Brikettiergutes der Körnung 0–1 mm mit einer Windsichterhammermühle — *Tóth:* Erhöhung der Wasserbeständigkeit Hidaser Briketts durch Anwendung von Erdöldestillationsrückständen — *Hanel:* Über die Wirksamkeit von inerten Gasen und von Wasserdampf bei der Bekämpfung von Braunkohlenstaubbränden und Braunkohlenstaubverpuffungen — *Brandt:* Die Nach-trocknung von Braunkohlen in der Wirbelschicht — *Schirmer:* Zu einigen Fragen des Verschleißes von Schwalbungen für Braunkohlenbrikettstrangpressen

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 270 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

Arbeitsausschuß „Braunkohleentgasung“

Sitzungen vom 2. Juni und 27. Oktober 1961

in Markkleeberg

64 Seiten mit 26 Bildern und 17 Tabellen · Format 16,7 × 24 cm
Kartonierte 10,80 MDN

Walter: Erfahrungen über den Anfahrbetrieb einer Großschwelanlage — *Möbius:* Erfahrungen bei der Spülgasschwelung von Steinkohle in der Lurgi-Anlage Tsing-Shi (VR China) — *Rammler/Bilkenroth:* Die Verwendung von Braunkohlenhochtemperaturkoks — *Wilke:* Eignung von Braunkohlenschwelkoks zur CS₂-Herstellung

A 306 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

Arbeitsausschuß „Brennstoffvergasung“

Sitzung am 2. März 1962 in Markkleeberg

55 Seiten mit 31 Bildern und 11 Tabellen · Format 16,7 × 24 cm
Kartonierte 10,20 MDN

Rammler/Krahl/Modde/Krause: Vergleichende Vergasungsversuche mit Koppers-Restkoks und BHT-Koks in der Drehrostgeneratorenanlage des Synthesewerkes Schwarzheide — *Rammler/Göhler:* Vergasungsversuche mit Doberluger Anthrazit und BHT-Koks im Versuchsdrehrostgenerator des Instituts für technische Brennstoffverwertung — *Costa/Malcher:* Die Vereinheitlichung der meß- und regeltechnischen Ausrüstung an Schwachgasgeneratoren

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE

Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 339 BRENNSTOFFTECHNISCHE GESELLSCHAFT
IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK

Steinkohleentgasung

Kolloquium der Brennstofftechnischen Gesellschaft in der Deutschen
Demokratischen Republik

vom 10. und 11. Mai 1962 in Markkleeberg

und 1. Arbeitsausschußsitzung vom 5. April 1963 in Markkleeberg

211 Seiten mit 135 Bildern und 20 Tabellen · Format 16,7 × 24 cm
Kartonierte 36,60 MDN

Rabes: Stand des Schnellanheizens von Industrieöfen — *Preißer:* Schnellanheizen von Gaswerks- und Kokereiöfen — *Golde:* Silika-Steine und ihr Verhalten beim Schnellanheizen — *Franik:* Die Trocknung von Gasen — *Dallüge:* Die Trocknung der Steinkohlen- und der steinkohlenähnlichen Gase — *Eidner/Gruson:* Strömungsprobleme in modernen Gaswaschern — *Fritzsche:* Beiträge zur Bildung organischer Schwefelverbindungen — *Balleyer:* Entfernung organischer Schwefelverbindungen aus BHT-Entgasungsgas mittels Druckwaschverfahren — *Franz:* Grundlagen der Automatisierung — *Kapelson/Engshuber:* Aufgaben der Mechanisierung und Automatisierung im Kokereibetrieb — *Kraft:* Zwei Jahre Betriebs- erfahrungen mit der Kokskohlenvorbereitungsanlage der Kokerei „August Bebel“, Zwickau — *Richter:* Grundlagen der bisher durchgeführten Teilabschnitte der Automatisierung im Kokereibetrieb

FREIBERGER FORSCHUNGSHEFTE
Schriftenreihe für alle Gebiete der Montanwissenschaften

A 373 BRIKETTIERUNG-TECHNISCHE
BRENNSTOFFVERWERTUNG

**Internationale Braunkohlenklassifikation
und
Physikalisch-chemische Methoden
der Braunkohlenuntersuchung**

Prof. Dr. techn. habil. Anton Lissner zum 80. Geburtstag gewidmet

105 Seiten mit 30 Bildern und 23 Tabellen

Format 16,7 × 24 cm · Kartoniert 19,70 MDN

Lissner/Mannchen: Bestimmung der physikalischen Oberfläche an Braunkohlen nach der Methode der Gasadsorption – *Lissner/Göbel*: Untersuchungen zur Bestimmung der Aschemenge, der organisch gebundenen Metalle und des Mineralstoffgehaltes von Braunkohlen – *Rammler/Lissner*: Zur internationalen Klassifikation der Braunkohlen für statistische und technische Zwecke – *Preu*: Infrarotspektroskopische Untersuchungen von Braunkohlen (II)

Bestellungen nehmen jede Buchhandlung, das Buchhaus Leipzig,
701 Leipzig 1, Postschließfach 140, und der Verlag entgegen

**VEB DEUTSCHER VERLAG FÜR GRUNDSTOFFINDUSTRIE
LEIPZIG**