

# 1 Einleitung

Seit Urzeiten war das Feuer dem Menschen bekannt. Die kontrollierte Verwendung von Verbrennungsprozessen gilt als einer der entscheidenden Schritte in der Entwicklung der Menschheit. Trotz Entwicklung alternativer Techniken (Kernenergie, Solarzellen, Wasser- und Windkraftanlagen) ist der Mensch in hohem Maße von der Verbrennung fossiler Brennstoffe abhängig. In absehbarer Zeit wird es nach dem heutigen Stand der Wissenschaft, ungeachtet der begrenzten geologischen Vorräte (Erdöl, Kohle und Erdgas), keinen Durchbruch bei den alternativen Energiequellen geben. Die fossilen Brennstoffe werden die dominanten Energieträger der nächsten Jahrzehnte bleiben. Deshalb wird die Nutzung der Kohle einer wachsenden Menschheit weiterhin als Brennstoffquelle dienen. Alle bisher bekannten Reserven anderer fossiler Brennstoffe (Öl und Gas) kommen bei weitem nicht an die Mengen der zur Verfügung stehenden Kohle heran [Smoo93]. Länder, in denen fossile Brennstoffe auf absehbare Zeit die Hauptenergielieferanten darstellen sind u. a. China (Kohle als Hauptbrennstoffträger), Südafrika (Kohleverflüssigung zum transportfähigeren Brennstoff) sowie die USA, die Kohle als Hauptenergieträger zur Stromerzeugung verwenden.

Kohle ist ein sehr komplexer, heterogener Brennstoff, der in seiner Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Lagerstätte sehr stark variiert. Parameter wie Dichte, Aschegehalt, Schwefel- und Stickstoffanteile, Feuchtigkeitsgrad, Brennwert, Reaktivität, sowie mineralische und anorganische Verunreinigungen beeinflussen maßgeblich das Verhalten und den Einsatzbereich der geförderten Kohle.

Um trotz dieser Variabilität eine möglichst effiziente und saubere Nutzung der Kohle zu erreichen, richtet sich ein nicht unerheblicher Teil der neueren Kohleforschung auf die Untersuchung von Kohlestrukturen, Umwandlungs- und Verbrennungsprozesse.

Durch die Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden, wie Kernresonanzspektroskopie (NMR), Massenspektroskopie (MS), Gaschromatographie (GC), Elektronenmikroskopie (EM) und Infrarotspektroskopie (IR), konnten wesentliche Detaillinformationen hinsichtlich der chemischen Struktur von Kohle gewonnen werden. Mit Hilfe moderner Instrumententechnologie, u. a. Pyrometer und Raman-Spektrometer, ergaben sich Daten über Verdampfungsraten, Oberflächentemperaturen und Reaktionsprozesse.

Auch die großen Fortschritte in der Computertechnologie brachten immer detailliertere Modellierungen und Simulationen in Bezug auf chemische und physikalische Reaktionsprozesse während der Kohleumwandlung hervor.

Da durch die Kohleverbrennung Schadstoffe wie Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), oder Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) in großen Mengen gebildet werden, liegen die Schwerpunkte der Forschung einerseits darin den Wirkungsgrad in Verbrennungsverfahren zu erhöhen und andererseits die Schadstoffemission auf ein Minimum zu reduzieren. Die Grundvoraussetzung hierfür, bezogen auf die Schadstoffemission in industriellen Verbrennungsverfahren, ist eine genaue Kenntnis der Verbrennungsabläufe in den jeweiligen Anwendungen der Energiegewinnung. Da bei weitem nicht alle Daten der Elementarreaktionen bekannt sind ist es wichtig, die notwendigen Parameter experimentell zu ermitteln. Aus diesem Grund sind experimentelle Daten über Konzentrationsverläufe reaktiver Spezies von großer Bedeutung. Die Verwendung von Graphit als vereinfachtes Verbrennungssystem wurde unter dem Aspekt der besseren Untersuchungs- und Modellierbarkeit der Reaktionen gewählt. Graphit und im besonderen hochreines Graphit (sogenannter HOPG = **Hochorientierter pyrolytischer Graphit**) sind bereits umfangreich auf Reaktionen an deren Oberfläche untersucht worden (s. u.). Die sehr gute Charakterisierbarkeit im Falle von HOPG zeigt sich unter anderem in seiner exzellent definierten Gitterordnung, weshalb dessen Oberfläche zur Eichung von Rastertunnelmikroskopen verwendet wird. Darauf aufbauend wurden in dieser Arbeit die Konzentrationsverteilungen der Verbrennungsradikale CH und CN untersucht. Die untersuchten Spezies wurden dabei im Verlauf der Abbaureaktion von der Graphit mit den freien Radikalen aus der Knallgasflamme an der Substratoberfläche gebildet. Sowohl CH als auch CN stellen wichtige Schlüsselprodukte in der Bildung und Reduktion von NO dar [Rens89]. Insbesondere CH spielt eine dominante Rolle in der 'prompt'  $\text{NO}_x$ -Bildung [Feni71, Mill89]. Zum anderen zeigten Untersuchungen an Kohleoberflächen, daß Stickoxiden die während Oxidationsprozesse gebildet werden, an den Kohleoberflächen reaktiv abgebaut werden können [Hayn99]. Mögliche Anwendungsbereiche dieser Stickoxidreduktion liegen im Einsatz von hochreaktiven Kohlenstoffröhrchen ("Nanotubes") als Katalysatormaterial bei Kraftfahrzeugen. Ein anderer wichtiger Aspekt zeigt sich in der Materialbeständigkeit kohlenstoffhaltiger Isolierungen. Der ständige Angriff von Wasserstoff (Atomen/Ionen) an den Wandverkleidungen von Kernfusionsreaktoren oder Hitzeschutzverkleidungen von Raumschiffen/Weltraumstationen stellt eine bedeutende Frage hinsichtlich der

Lebenserwartung dieser Materialien dar. So konnten mittels Massenspektroskopie durchgeführte Experimente von E. Vietzke et al. [Viet87] nachweisen, daß überwiegend  $\text{CH}_3$ -Radikale und Methan, sowie geringe Mengen höherer Homologe bis hin zu  $\text{C}_5$ -Spezies während der Reaktion von H-Atomen bzw.  $\text{H}^+$ -Ionen mit Kohlenstoffoberflächen gebildet werden. Die enge Verknüpfung der Reaktionen von Sauerstoff und Wasserstoff an Kohlenstoffoberflächen zeigte u. a. Dixon et al. [Dixo91], indem er die Reaktionswahrscheinlichkeit von molekularem Sauerstoff an Graphit unter dem Einfluß einer Methan/Luft-Flamme untersuchte. Resultierend ergab sich eine direkte Proportionalität zur an der Oberfläche vorhandenen Wasserstoffatomkonzentration.

Zum Nachweis der kurzlebigen CH- und CN-Radikale haben sich in der Verbrennungsdiagnostik die berührungsfreien Laserspektroskopiemethoden immer mehr durchgesetzt. Konventionelle Entnahmeverfahren mit anschließender Gaschromatographie haben gegenüber In-situ-Meßverfahren den Nachteil, daß sie das zu untersuchende System physikalisch stören können und so die Gefahr besteht, daß sich die Probe auf dem Weg zur Analyse chemisch verändert. Eine gute Einführung durch den Vergleich verschiedener Laserspektroskopischer Methoden bieten die Büchern von Gaydon [Gayd57] und Eckbreth [Eckb96]. Zusätzlich sind die Überblickartikel von Wolfrum [Wolf98], Crosley [Cros81], Bechtel [Bech84], Laurendeau [Laur88] zu empfehlen, welche die Methodik der Laserspektroskopie detailliert darstellen.

In der vorliegenden Arbeit wurde die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) eingesetzt, um unter Verbrennungsbedingungen absolute Konzentrationsverläufe von Flammenradikalen zu bestimmen. Sie zeichnet sich durch sehr hohe Nachweisempfindlichkeit aus und wird deshalb zur Untersuchung von Teilchen verwendet, die nur in Spuren bzw. intermediär in der Verbrennung auftreten, aber dennoch als kinetisch wirksame Teilchen am Verbrennungsvorgang maßgeblich beteiligt sind.

Ein großes Problem in der Verbrennungsdiagnostik stellt jedoch die Quantifizierung der erhaltenen Daten dar. Relative Konzentrationsprofile können zwar den qualitativen Verlauf wiedergeben, dies ist aber oft nicht ausreichend, um einen direkten Vergleich mit theoretisch berechneten Profilen zu ermöglichen. Zwar sind Lage und Form ähnlich, aber es kann nur wenig über absolute Bildungs- und Abbauraten einzelner Spezies ausgesagt werden. Daher ist die Notwendigkeit von quantitativen Daten aus

Flammenexperimenten zur Validierung von kinetischen Reaktionsmechanismen unumstritten.

Allerdings werden absolute Messungen mittels LIF oft durch die Tatsache erschwert, daß genaue Kenntnisse der Fluoreszenzquantenausbeute fehlen und dadurch keine direkte Korrelation zwischen Fluoreszenzsignal und Konzentration hergestellt werden kann. Zusammenstöße der zu untersuchenden Moleküle mit den Umgebungsmolekülen führen zu Energietransferprozessen des angeregten Zustandes in andere Zustände. Diese strahlungslosen Prozesse bewirken elektronisches Löschen (Englisch: Quenching) in den Grundzustand oder Rotationsenergietransfer (RET) und Vibrationsenergietransfer (VET) in benachbarte Rotations- oder Vibrationszustände. Um Konzentrationen quantitativ bestimmen zu können, ist die Kenntnis des Einflusses der Löschprozesse auf das LIF-Signal und damit die Fluoreszenzquantenausbeute, absolut notwendig. Berechnet werden kann der Effekt der Stoßlöschung nur, falls alle Stoßquerschnitte mit allen Stoßpartnern in den Flammen unter den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen bekannt sind. Diese stehen aber in den meisten Fällen nicht vollständig zur Verfügung. In dieser Arbeit wurden daher Messungen von effektiven Fluoreszenzlebensdauern der CH- und CN-Radikale und Raman-Kalibrationsmessungen der Stokes-Signale von Stickstoff kombiniert, um die wichtigen Parameter der Fluoreszenzquantenausbeute und Sammeleffizienz zu bestimmen.

Im nun folgenden Kapitel 2 werden die Grundlagen von Kohlenstoff und dessen Eigenschaften (Kap. 2.1), der Molekülphysik (Kap. 2.2), der laserinduzierten Fluoreszenz (Kap. 2.3), der Raman- und Rayleigh-Streuung (Kap. 2.4), der Verbrennungsprozesse (Kap. 2.5) sowie vorhergehende Arbeiten über CH- und CN-Radikale (Kap. 2.6) behandelt. Anschließend werden in Kap. 3 die Einzelheiten der durchgeführten Experimente erörtert und deren Ergebnisse in Kap. 4 vorgestellt. Nach einer Diskussion der Ergebnisse und einem Ausblick für zukünftige Experimente und Simulationen im Bereich der Graphit-/Kohleverbrennung in Kap. 5, soll zusammenfassend in Kap. 6 die vorliegende Dissertationsarbeit komprimiert dargestellt werden.