

Stickoxidbildung bzw. -reduktion in Oxyfuel-Feuerungen auf Basis von TBK-Verbrennung

Ronald Wilhelm, Michael Beckmann
Technische Universität Dresden

1 Einleitung

Der Oxyfuel-Prozess, als eine der CCS-Technologien, dient der Abscheidung von Kohlendioxid aus den Verbrennungsabgasen von fossil befeuerten Feuerungen. Gegenüber den konventionell betriebenen Feuerungen mit Luft, wird die Verbrennung beim Oxyfuel-Prozess mit reinem Sauerstoff betrieben, der fehlende Luftstickstoff wird dabei durch rezirkuliertes Abgas ersetzt. Dadurch ergeben sich andere Prozessbedingungen, die Auswirkung auf das Verbrennungsverhalten der Kohle und damit auch auf die Schadstoffbildung und -reduktion haben. Die Untersuchungen dieser Zusammenhänge sind noch nicht abgeschlossen. Auf einige Unterschiede, die bei der Stickoxidbildung bzw. -reduktion von Oxyfuel-Feuerungen im Gegensatz zu konventionell betriebenen Feuerungen erkennbar sind, sollen in diesem Beitrag eingegangen werden. Dazu wurden an einer 50 kW_{th} Staubfeuerungsversuchsanlage umfangreiche Versuche durchgeführt.

In dem vorliegenden Beitrag wird nach einer kurzen Betrachtung der relevanten Bildungswege von Stickoxiden kurz die Versuchsanlage beschrieben, danach wird auf die Flammenuntersuchungen in der Brennkammer eingegangen. Nach der Vorstellung von Messtechnik und den durchgeführten Messreihen werden die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt und diskutiert.

2 Betrachteter Bildungsweg der Stickoxide

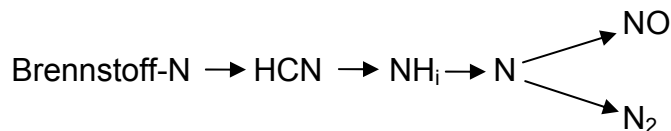
Im vorliegenden Beitrag wird der für Kohleverbrennung unter Oxyfuel-Bedingungen dominante NO-Bildungsmechanismus aus Brennstoffstickstoff betrachtet.

Homogene Brennstoffstickstofffreisetzung

Die homogene Brennstoffstickstofffreisetzung erfolgt mit der Freisetzung der flüchtigen Bestandteile der Kohle. Etwa die Hälfte bis zwei Drittel des im Brennstoff gebundenen Stickstoffs kann mit den Flüchtigen freigesetzt werden [1]. Dies ist

Abhängig von der Art der Kohle, dem petrografischen Aufbau, der Pyrolysetemperatur und der Aufheizgeschwindigkeit [3].

Nach der Freisetzung bilden sich in sehr schnellen Reaktionen die typischen stickstoffhaltigen Leichtgasspecies HCN und NH₃. Sie bilden die Ausgangskomponenten für die Stickstoffhaltigen Endprodukte NO_x, N₂O und N₂. Hierzu kann folgender vereinfachter Reaktionspfad

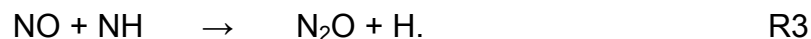


für die Konversion der Zwischenprodukte in die Endprodukte angegeben werden [1]. Die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen für die NO Bildung und Reduktion sind nach [2]



die um die N-Atome konkurrieren.

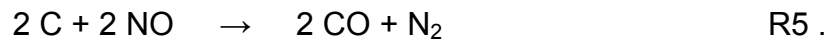
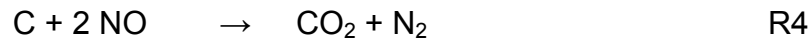
Beim Oxyfuel-Prozess sind jedoch auch die mit dem Abgas zurückgeführten NO Frachten zu berücksichtigen, vorausgesetzt die Abgasrezirkulation wird nicht nach einer Entstickungsanlage abgeführt. Die Reaktion R2 gewinnt damit an Bedeutung. Aber auch andere Reaktionen sind bei brennstoffreichen Bedingungen im Brennernahbereich möglich wie beispielsweise



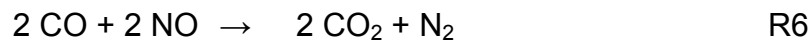
Heterogene Brennstoffstickstofffreisetzung

Der im Koks verbleibende Anteil an Stickstoff wird parallel zur ablaufenden Kohlenstoffverbrennung freigesetzt. Der am Koks gebundene Stickstoff (-CN) wird mit Sauerstoff chemisorbiert und anschließend zu NO desorbiert [4]. Jedoch kann das NO im Porensystem des Kohlekorns durch den Kohlenstoff wieder reduziert werden. Dabei ist die Zersetzungsgeschwindigkeit des NO stark abhängig von der Temperatur. Mit steigenden Temperaturen erhöht sich die Zersetzungsgeschwindigkeit deutlich. Die zersetzte Menge NO ist zudem der Entstehung von CO und N₂ proportional [3]. Die Umwandlungsrate des im Koks gebundenen Stickstoffs in NO ist daher relativ gering, bei unterstöchiometrischer Prozessführung liegt sie unter 10 % bei überstöchiometrischem Betrieb zwischen 30 und 50 %. [1]

Die Reduktion des NO am Kohlenstoff läuft nach [1,3] nach folgenden heterogenen Reaktionen ab



Die Reaktion R5 ist erst bei Temperaturen oberhalb von 700 K relevant, die bei Kohleverbrennung jedoch meist übertroffen wird. Mit Hilfe der katalytischen Wirkung von Feststoffen (Kohle oder Asche) kann auch die Reaktion



ablaufen.

Aufgrund der schon erwähnten hohen NO Frachten durch die Abgasrückführung die dadurch bei brennstoffreichen Bedingungen umgesetzt werden können, sind im Oxyfuel-Prozess auch weitere NO-Reduktionpfade von Bedeutung, wie beispielsweise



Die Komplexität der Reaktionsabläufe lässt jedoch eine Betrachtung der NO- Bildung bzw. Reduktion an Einzelreaktionen nicht zu. Dazu muss der gesamte Mechanismus mit den entsprechenden Prozessbedingungen untersucht werden.

3 Versuchsanlage

Kurzbeschreibung und Verfahrensschaubild

Die Untersuchungen zum Oxyfuel-Prozess sind an einer Technikumsanlage (Bild 1) durchgeführt worden [7].

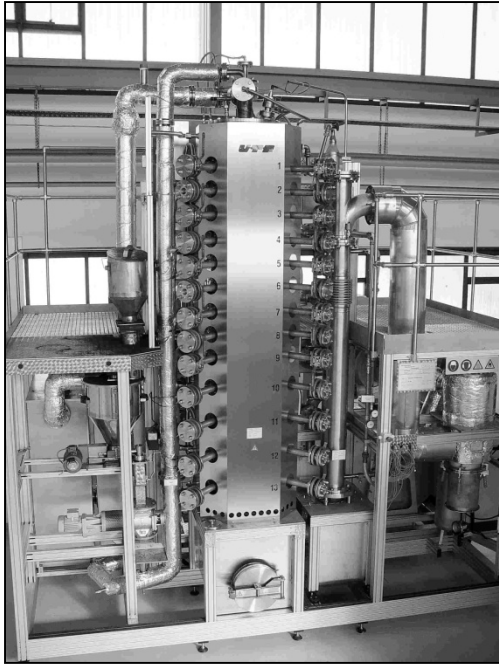


Bild 1 Staubfeuerungsversuchsanlage an der TU Dresden.

Die Anlage hat eine thermische Leistung von $50 \text{ kW}_{\text{therm}}$ und bietet neben der konventionellen Betriebsweise mit Luft auch verschiedene Möglichkeiten, die Verbrennung von Kohlestaub mit reinem Sauerstoff und rezirkuliertem Rauchgas („Oxyfuel“) zu untersuchen.

In Bild 2 ist das Verfahrensbild der Versuchsanlage dargestellt. Den Kern der Versuchsanlage bildet die modular zylindrische Brennkammer mit dem zentral montierten Deckenbrenner für staubförmige Brennstoffe.

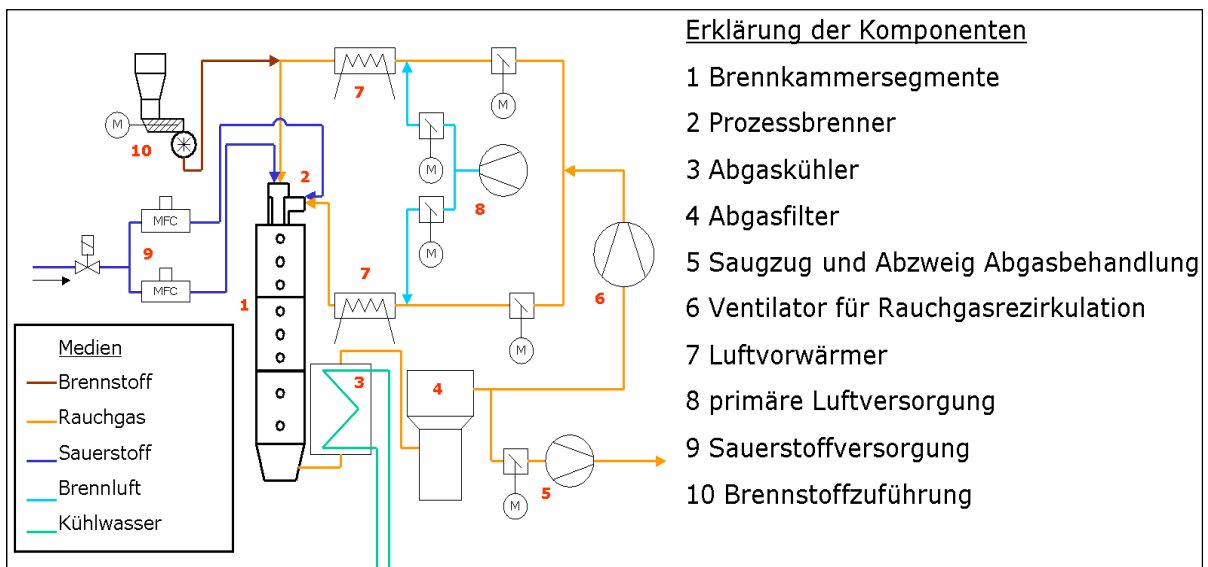


Bild 2 Verfahrensschaubild der Versuchsanlage

Nach dem Brennraum erfolgt eine Abkühlung des Rauchgases auf etwa 200 °C und eine Filterung des Flugstaubes. Ein Ventilator rezirkuliert das Rauchgas anteilig. Der primäre Rauchgasstrom dient zur Förderung des Brennstoffs. Der Sauerstoff wird im sekundären Rauchgasstrom in einer Vormischkammer in den Prozess zudosiert. Die Anlage ist gasdicht und kann den *idealen* Oxyfuel-Prozess abbilden. Das bedeutet, dass im trocknen Abgas Kohlendioxidkonzentration weit über 95 Vol.-% gemessen werden können.

Mittels definierter Dosierung von *Falschluff* kann auch ein *realer* Oxyfuel-Prozess untersucht werden. [7,8]

4 Flammenuntersuchung in der Brennkammer

4.1 Abgasmesstechnik

Die Abgaszusammensetzung am Brennkammerende wird mittels konventioneller Rauchgasmesstechnik auf Infrarotbasis gemessen. Dazu wird ein Teilstrom abgesaugt, getrocknet und analysiert. Die Erfassung der Messwerte erfolgt kontinuierlich.

Für die Flammenuntersuchungen wird ein Raster über die Brennkammer gelegt, wie in Bild 3 dargestellt. Im oberen Bereich der Brennkammer wurden mehr Messpunkte angeordnet, da hier die meisten Reaktionen und Umsätze zu erwarten sind. Eine Schleusentechnik ermöglicht den Sondeneinsatz über die Brennkammerlänge ohne Falschluffeinbruch.

Zur Messung der Abgaszusammensetzung ist eine spezielle Sonde entwickelt worden. Die Sonde wird nur am Entnahme-Kopf gekühlt um die Reaktionen abzustoppen, im weiteren Verlauf wird das Gas über eine beheizte Sonde und einen beheizten Schlauch bei einer Temperatur von 180 °C dem Analysator zugeführt. Dadurch wird eine Unterschreitung des Taupunktes im stark wasserhaltigen Abgas beim Oxyfuel-Prozess verhindert und die Zerfallsreaktionen von beispielsweise Stickstoffmonoxid in Stickstoffdioxid gebremst.

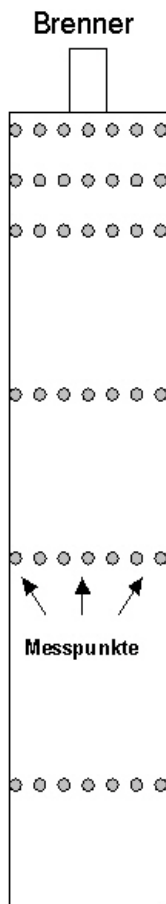


Bild 3

Messpunktraster in
der Brennkammer

Als Analysator wird das Mehrkomponenten Messsystem MCS 100E von der Firma SICK MAIHAK verwendet. Das MCS 100 E mit Heißmesstechnik stellt eine Standardlösung für die Rauchgasüberwachung an Verbrennungsanlagen nach der 17. BImSchV und bei Anwendungen in Anlagen mit hohem Säuretaupunkt dar. Das Messprinzip beruht auf dem Prinzip eines Infrarot-Einstrahl-Fotometers mit Bildfrequenz- und Gasfilterkorrelationsverfahrens, es misst im Durchlichtverfahren. Das System ermöglicht es quasi simultan bis zu 8 Komponenten plus Sauerstoff, mittels einer Zirkoniumoxidsonde, zu erfassen. Um eine Taupunktunterschreitung zu vermeiden, sind alle vom Messgas berührten Teile ab der Probenahme beheizt [5]. Die Zusammensetzung der Komponenten wird daher nicht verändert. Das Analysensystem ist zudem auf einen hohen Durchfluss von ca. 600 l/h ausgelegt um Ad- bzw. Desorptionskräfte zu vermeiden [5].

4.2 Temperaturmesstechnik

Zur Messung der Temperaturen in der Brennkammer wurde ein Absaugpyrometer nach Norm VDI/VDE 3511 [6] mit einem Typ S Thermoelement (Pt/Rh/PT) verwendet. Wie auch bei der Abgasmessung wird an den in Bild 3 dargestellten Messpunkten die Messung durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen im Flammenbereich lassen sich so sehr gut bestimmen.

4.3 Messreihen

Die Bildung und Reduktion von Stickoxiden ist stark Abhängig von der Temperatur und der Verweilzeit in der Brennkammer. Der Oxyfuel-Prozess bietet die Möglichkeit über die Einstellung des Rezirkulationsverhältnisses die Temperaturen und Verweilzeiten in der Brennkammer zu variieren. Die 50 kW

Staubfeuerungsversuchsanlage erlaubt es einen Anteil zwischen 60 und 80 % des feuchten Abgases zu rezirkulieren. Dadurch ist es möglich einen Sauerstoffgehalt zwischen ca. 17 und 33 Vol.-%_{feucht} am Brennkammereintritt zu erreichen [7].

Für die Untersuchungen zur Stickoxidbildung- bzw. -reduktion wurden 3 verschiedene Oxyfuel-Versuchseinstellungen gewählt, Oxyfuel 20 (20 Vol.-%_{feucht} O₂-Gehalt am Brennkammereintritt), Oxyfuel 25 und Oxyfuel 30. Als Vergleich soll ein Luftfall (konventionelle Verbrennung mit Luft) dienen, der ebenso wie die Oxyfuel-Fälle einen Restsauerstoffgehalt von 4 Vol.-%_{feucht} am Brennkammeraustritt aufweist.

5 Ergebnisse

In Bild 4 sind die Ergebnisse der Messungen der Stickstoffmonoxid Konzentrationen dargestellt. Die Werte sind in mg/m³ angegeben, bezogen auf das feuchte Abgas. Der Wassergehalt im Abgas liegt bei den Oxyfuel-Fällen zwischen 35 und 39 Vol.-% und hat damit einen deutlich höheren Anteil als bei der konventionellen Verbrennung mit Luft (Luftfall), mit einem Wasseranteil von ca. 9 Vol.-%. Für den Vergleich der Konzentrationen der Abgasspezies zwischen Luft- und Oxyfuel- Verbrennung ist daher ein Bezug auf das feuchte Abgas notwendig.

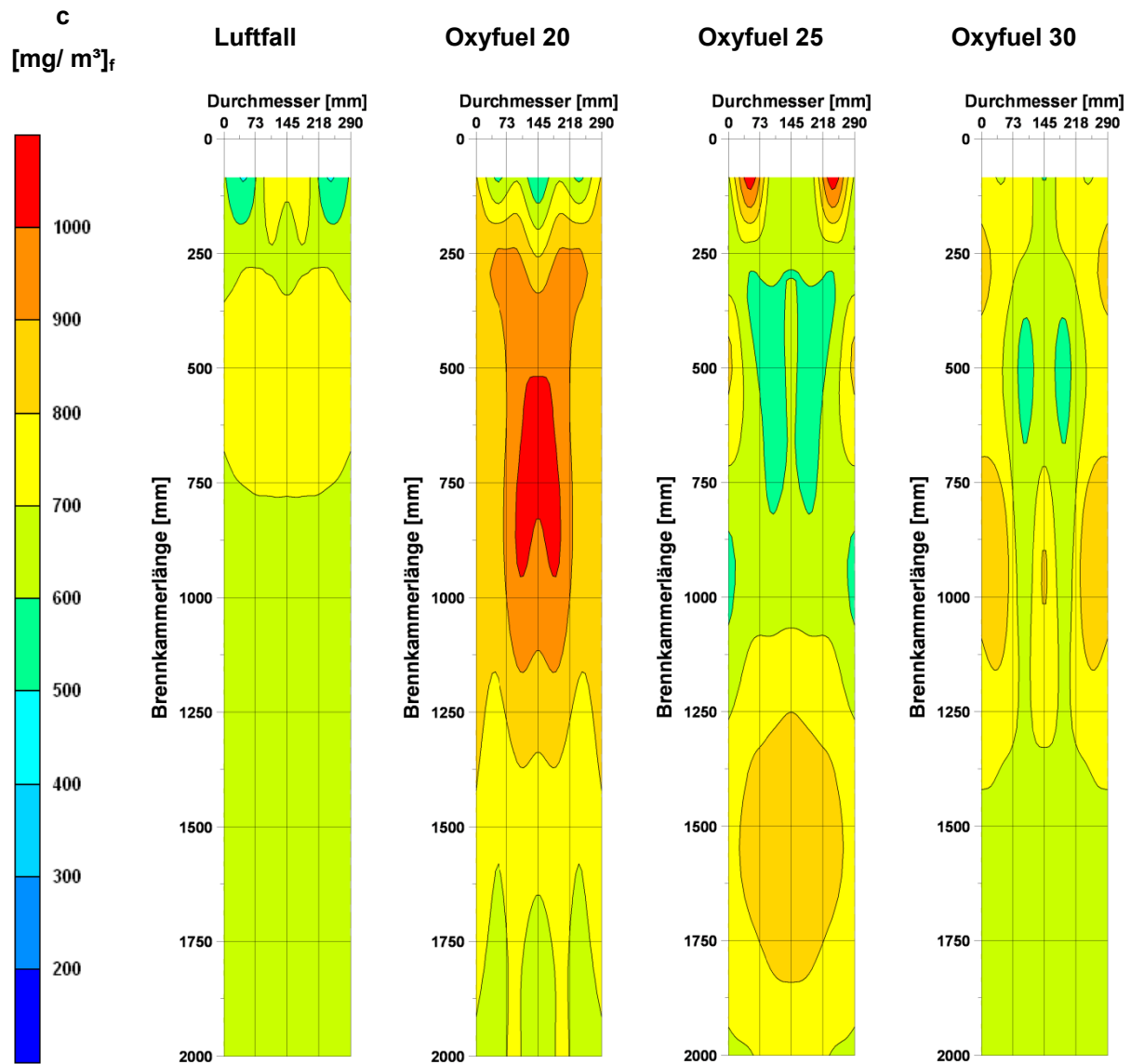


Bild 4 Stickstoffmonoxid $[\text{mg}/\text{m}^3]_{\text{feucht}}$, Verteilung in der Brennkammer

Vergleich zwischen konventioneller Verbrennung mit Luft (Luftfall) und Oxyfuel-Fall 20

Für einen Vergleich von Luft- und Oxyfuel- Fall eignet sich der Oxyfuel-Fall 20, da der Massedurchsatz der Gasphase in etwa gleich ist und damit die Durchmischungsverhältnisse in der Brennkammer vergleichbar sind. Die mittlere Verweilzeit der Gasphase im Brennraum liegt im Luftfall bei ca. 1,6 s und im Oxyfuel-Fall 20 bei ca. 1,9 s. Die Sauerstoffkonzentration am Brennermund beträgt im Luftfall 17,5 Vol.-%, da die Kohle mit rezirkuliertem Abgas dem Brenner zugeführt wird.

Durch den fehlenden Luftstickstoff im Oxyfuel-Prozess ist eine geringere NO -Konzentration gegenüber dem Luftfall zu erwarten. Allerdings besitzt die

Thermische NO-Bildung auch beim Luftfall keine Relevanz, da die Prozesstemperaturen, siehe Bild 5, zu gering sind. Die Brennstoff NO-Bildung ist, wie in Abschnitt 2 ausgeführt, sowohl für die Oxyfuel-Fälle als auch für den Luftfall entscheidend.

Bei einem Vergleich der NO-Konzentrationen im Verlauf der Brennkammer (Bild 4) zeigen sich lokal höhere NO-Konzentrationen beim Oxyfuel-Fall 20. Dies ist zum einen auf den leicht höheren Sauerstoffpartialdruck am Eintritt in die Brennkammer beim Oxyfuel-Fall zurückzuführen (siehe Bild 6), zum anderen auf den durch die Rezirkulation zurückgeführten Anteil an NO. Am Austritt aus der Brennkammer ist die Konzentration des NO jedoch wieder nahezu gleich. Aufgrund der deutlich geringeren Abgasströme bei den Oxyfuel-Fällen sind die ausgetragenen Frachten an NO_x jedoch wesentlich geringer [8]. Wie in Abschnitt 2 angedeutet, wird demnach durch die Abgasrückführung ohne Entstickung die Reduktion von NO zum molekularen Stickstoff gefördert (z.B. nach R2).

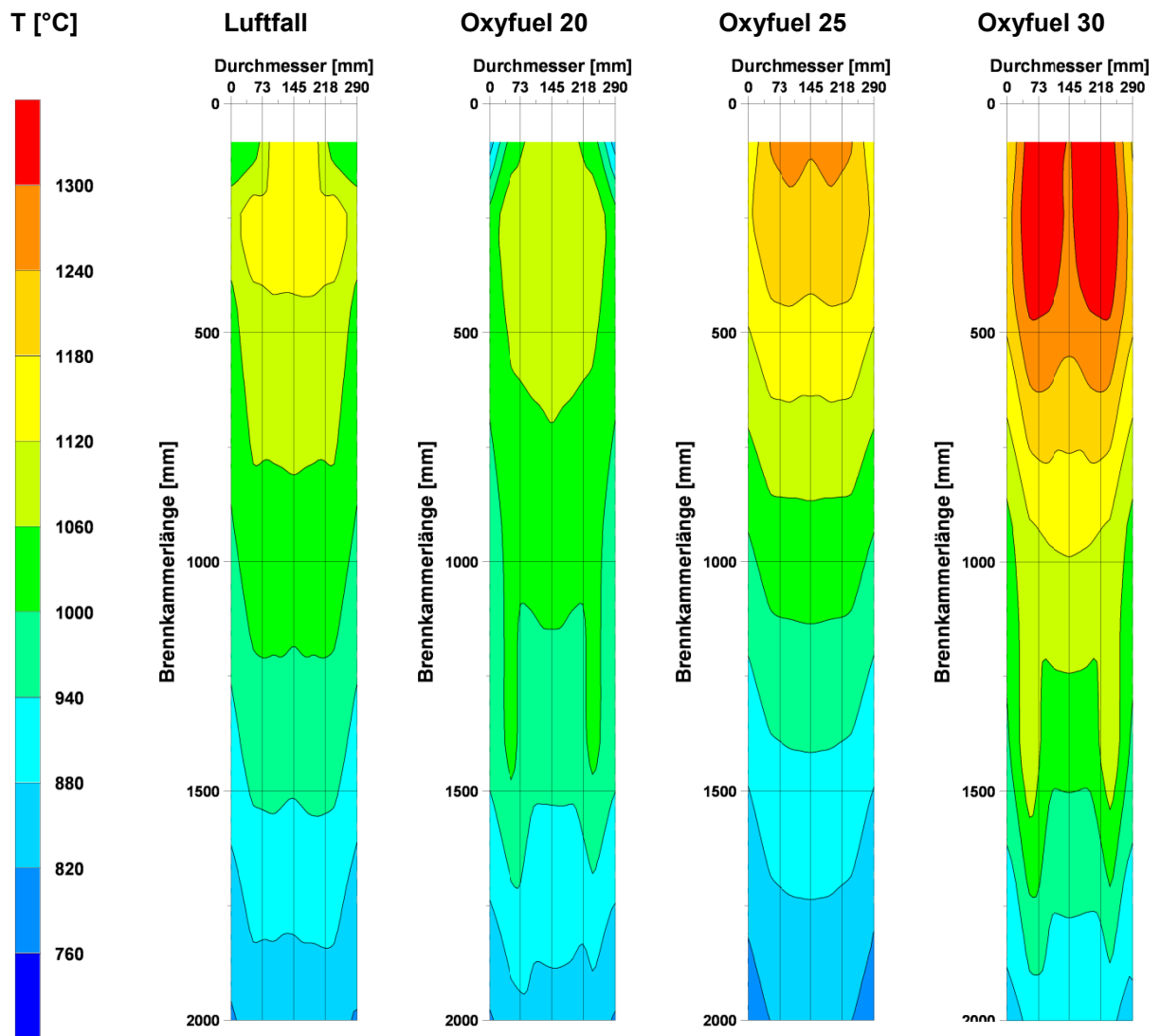


Bild 5 Temperaturverteilung [°C], Verteilung in der Brennkammer

Vergleich der Oxyfuel-Fälle

Mit Steigerung des Sauerstoffgehaltes am Brennkammereintritt beim Oxyfuel-Prozess (Bild 6), steigt erwartungsgemäß auch die Temperatur an, wie im Bild 5 erkennbar. Die mittlere Verweilzeit in der Brennkammer steigt vom Oxyfuel 20 mit 1,9 s über Oxyfuel 25 mit 2,5 s zum Oxyfuel 30 mit 2,9 s, in Folge der geringeren Abgasrezirkulationsrate, ebenfalls an. Im Vergleich zum Oxyfuel-Fall 20 werden beim Oxyfuel-Fall 25 ca. 22 % weniger Masse durchgesetzt, beim Oxyfuel 30 sind es ca. 35 %. Dadurch sinkt die Durchmischung in der Brennkammer mit steigendem Oxyfuel-Fall erheblich.

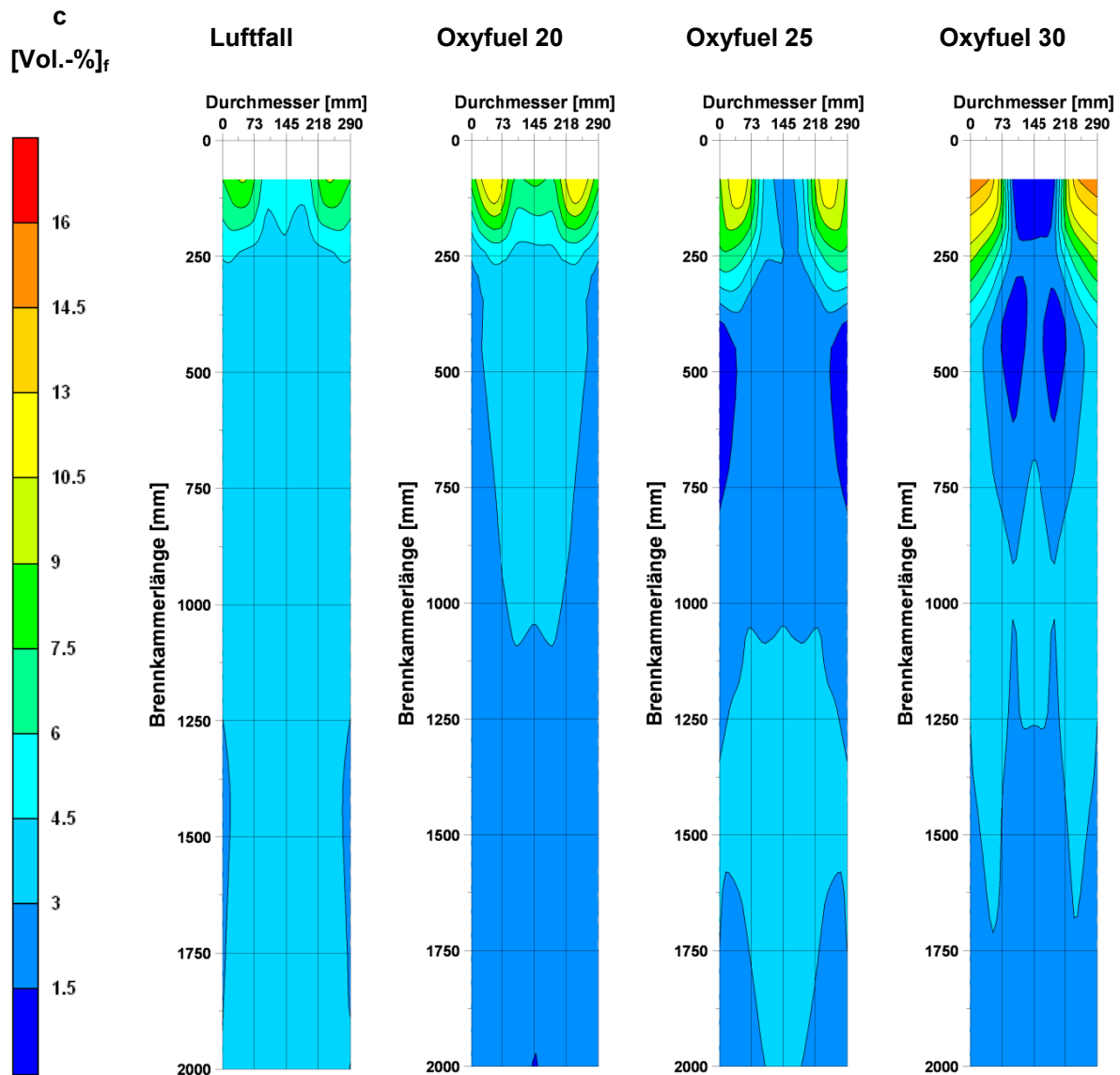


Bild 6 Sauerstoff [Vol.-%]_{feucht}, Verteilung in der Brennkammer

Die reduzierte Durchmischung bewirkt einen schlechteren Ausbrand, was vor allem die erhöhten CO-Konzentrationen zeigen, die im Bild 7 dargestellt sind. Der Partikelausbrand ist jedoch bei allen Fällen schon nach etwa 250 mm Abstand zum Brenner zu über 90 % erfolgt.

Vor allem beim Oxyfuel-Fall 30 zeigt sich der Einfluss der fehlenden Durchmischung der Gasphase im Brennernahbereich. Im oberen Randbereich der Brennkammer sind sehr hohe Sauerstoffkonzentration vorhanden während in der Mitte kein Sauerstoff mehr verfügbar ist, wie Bild 6 verdeutlicht. In diesen stark unterstöchiometrischen Bereichen bildet sich hauptsächlich das CO (vgl. Bild 7). Die in Abschnitt 2 genannte Reaktion R6 gewinnt dadurch an Bedeutung und das NO kann zu N₂ und CO₂ mit dem CO reduziert werden. Ein Vergleich von Bild 4 und Bild 7 zeigt am Beispiel des

Oxyfuel 30 sehr gut den Einfluss dieser Reaktion. Bereiche mit hohen CO-Konzentrationen weisen geringere NO-Konzentrationen auf.

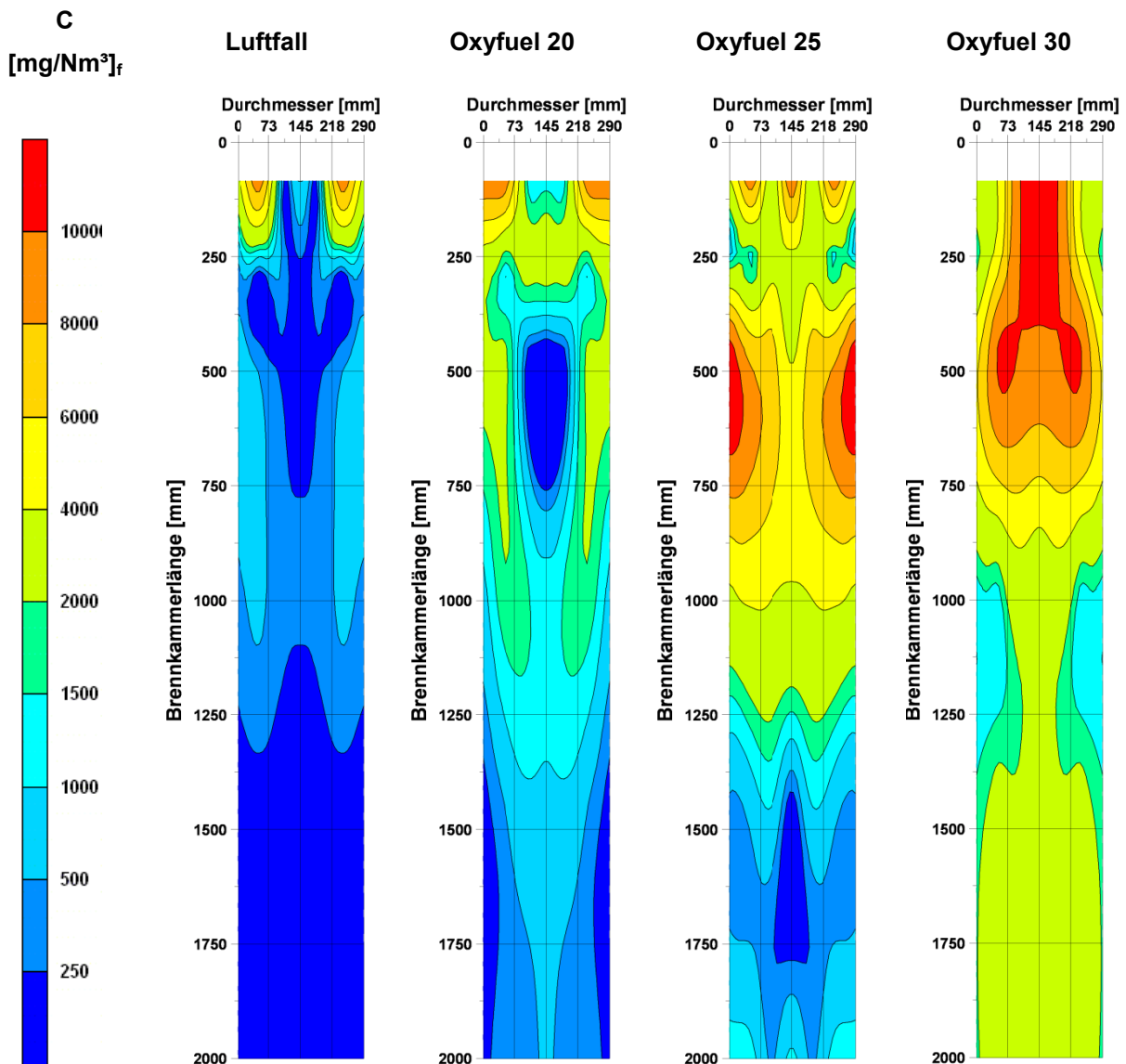


Bild 7 Kohlenmonoxid $[\text{mg}/\text{Nm}^3]_{\text{feucht}}$ Verteilung in der Brennkammer

Die Messungen der N_2O -Konzentrationen, die in Bild 8 dargestellt sind, zeigen jedoch, dass auch die in Abschnitt 2 genannten Reaktionen R3 und R9 von Bedeutung sind.

In den Bereichen mit hohen CO-Konzentrationen wo auch das N_2O sehr hohe Konzentrationen aufweist (vor allem bei Oxyfuel 30 ersichtlich), scheint demnach die Reaktion R9 dominant zu sein. Die N_2O -Bildung ist bei den Fällen mit höheren Prozesstemperaturen, den Oxyfuel-Fällen 25 und 30, besonders in den unterstöchiometrischen Bereichen dominant, wie die geringen

Sauerstoffkonzentrationen (Bild 6) zeigen. Beim Oxyfuel-Fall 20, der geringere Temperaturen aufweist, bildet sich das N₂O auch bei hohen O₂-Konzentrationen im Brennernahbereich. Die N₂O Bildung erfolgt hier vermutlich aus schon durch Reduktionreaktionen gebildetem N₂ über die Reaktion



Das Molekül M stellt dabei einen inerten Stoßparameter dar [9].

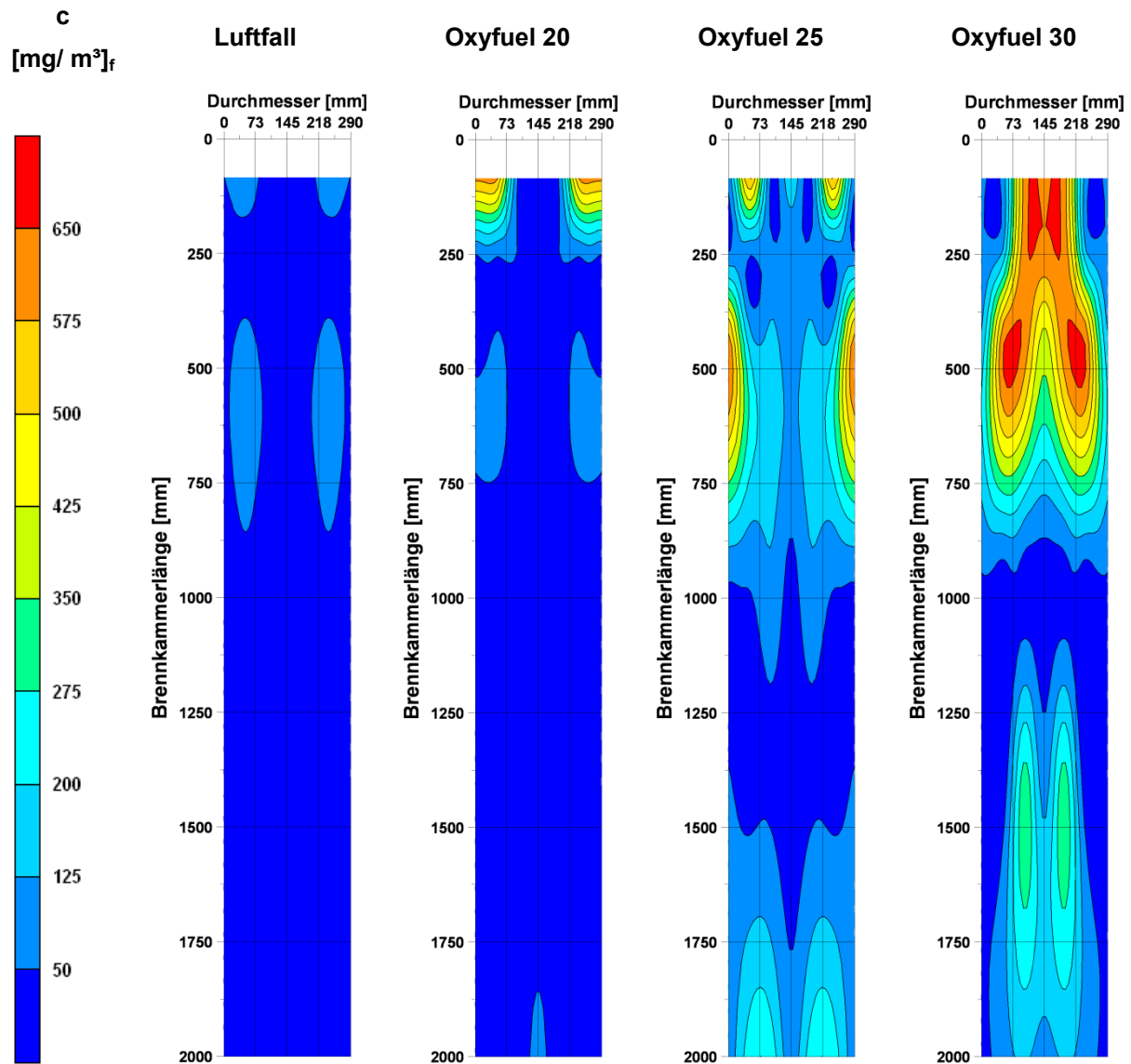


Bild 8: Distickstoffmonoxid [mg/m³]_{feucht}, Verteilung in der Brennkammer

6 Fazit

Die Ergebnisse der Flammenuntersuchungen haben gezeigt, dass verschiedene Mechanismen der NO- Bildung und Reduktion bei den betrachteten Versuchsreihen zu erkennen sind. Der Mechanismus lässt sich anhand von Einzelreaktionen schwer beschreiben, hier ist eine Modellierung des gesamten Mechanismus erforderlich.

Die Verweilzeit und die Durchmischung in der Brennkammer sind entscheidende Faktoren für einen Vergleich der unterschiedlichen Fälle. Da die Sauerstoffkonzentration am Brenner über die Rezirkulation geregelt wird, ist eine volumengleiche Betrachtung (ähnliche Verweilzeit und Durchmischung) der Oxyfuel-Fälle mit einem breiten Spektrum untereinander sehr schwierig. Der Sauerstoffüberschuss, die Geometrie der Brennkammer oder auch die Geometrie des Brenners müssten für eine solche experimentelle Betrachtung angeglichen werden.

7 Literatur

- [1] Malek, C.: Zur Bildung von Stickoxid bei einer Staubfeuerung unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Ausbrandes, CUTEC-Schriftenreihe Nr. 6, Cuvillier Verlag; Göttingen, 1993
- [2] Warnatz, J; Maas, U.: Technische Verbrennung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1993
- [3] Zellkowski, J.: Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung, Verlag: VGB PowerTech Service GmbH, Essen, 2002
- [4] Reidick, A.: Experimentelle Untersuchung zur Schadstoffbildung bei Kohleverbrennung in der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung, Dissertation, Bochum 1995
- [5] SICK MAIHAK Produktinformation MCS 100E; <http://www.sick-maihak.de>
- [6] Paul Gothe GmbH; <http://www.paulgothe.de>
- [7] Weigl, S; Wilhelm, R, Hellfritsch, S; Grahl, S; Löser, J.: ADECOS II Abschlussbericht Technische Universität Dresden, Veröffentlicht im September 2009 bei der Technischen Informationsbibliothek Hannover (TIB)
- [8] Wilhelm, R.; Weigl, S.; Beckmann, M.: Vergleich einer konventionellen TBK-Feuerung mit einer Oxyfuel-TBK-Feuerung anhand von Untersuchungen zur Stickoxidbildung bzw. -reduktion an der 50 kW Staubfeuerungsversuchsanlage. 40. Kraftwerkstechnisches Kolloquium –

Künftiges Brennstoff- und Technologieportfolio in der Kraftwerkstechnik, TU
Dresden, Tagungsband Kraftwerkstechnisches Kolloquium 14. – 15.10.2008,
[9] Joos, F.: Technische Verbrennung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New
York, 2006