

Kreislaufelemente bei einer 50 kW_{th}-Braunkohlestaubfeuerung unter Oxyfuel-Bedingungen

Christopher Thiel, Daniel Bernhardt, Martin Pohl und Michael Beckmann

1.	Kreislaufelemente und -verbindungen.....	117
2.	Konfigurationen von Oxyfuelanlagen	121
3.	Anlagenbeschreibung und Versuchsdurchführung	123
4.	Versuchsergebnisse	124
5.	Simulation der Partikelzusammensetzung.....	128
6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	129
7.	Literatur.....	130

Bei einem Oxyfuel-Prozess wird statt Luft reiner Sauerstoff als Reaktionsgas zur Verbrennung verwendet. Die durch die Eliminierung des Luftstickstoffs fehlende Wärmekapazität muss zur Vermeidung zu hoher Verbrennungstemperaturen anderweitig ersetzt werden. Dazu wird in der Regel Rauchgas aus dem Oxyfuel-Prozess rezirkuliert. Durch die Rezirkulation reichern sich bestimmte Elemente im Vergleich zur Luftverbrennung im Prozess an. Diese Elemente können als Kreislaufelemente bezeichnet werden. Welche Elemente sich im Prozess anreichern können, ist insbesondere vom Ort der Rezirkulation abhängig. Neben den in großen Anteilen im Rauchgas vorhandenen Elementen und Verbindungen, wie CO₂, H₂O und O₂ werden je nach Anlagenkonfiguration auch SO₂, NO_x sowie Spurenelemente rezirkuliert. Dadurch stellt sich neben einer veränderten Gasatmosphäre auch ein verändertes Regime an Spurenelementen im Vergleich zur Luftverbrennung ein. Damit laufen andere chemische Reaktionen bzw. chemische Reaktionen mit anderen Intensitäten im Prozess ab, die das Belags- und Schlackebildungsverhalten, sowie das Korrosionsverhalten beeinflussen. In diesem Beitrag werden Ergebnisse der Versuchsstaubfeuerung der TU Dresden vorgestellt. Ausgehend von Trockenbraunkohle als Brennstoff wurden Partikelproben an verschiedenen Stellen im Prozess genommen und Morphologie und elementare Zusammensetzung der Partikel untersucht. Zusätzlich wurde eine numerische Vergleichsrechnung der chemischen Vorgänge mit der Software FactSage durchgeführt.

1. Kreislaufelemente und -verbindungen

Hauptbestandteil des Rezirkulationsgases im Oxyfuel-Prozess ist Kohlenstoffdioxid. Daneben sind Sauerstoff, Wasser (bei Rezirkulation ohne vorherige Rauchgaskondensation), Kohlenstoffmonoxid, Stickstoff sowie Schwefel- und Stickoxide enthalten. Außerdem können mit der Brennstoffasche in den Prozess eingetragene Elemente wie z.B. Natrium oder Chlor in den Rezirkulationskreislauf gelangen.

Kohlenstoffdioxid und Wasser

Entscheidender Unterschied zwischen Verbrennung mit Luft und der Verbrennung unter Oxyfuel-Bedingungen ist die stark erhöhte Konzentration von CO_2 und H_2O . Durch die im Vergleich zu N_2 höhere spezifische Wärmekapazität verringert sich der Abgasvolumenstrom, was wiederum zu höheren Konzentrationen von anderen im Rauchgas enthaltenen Komponenten wie Schwefel- und Stickoxide führt. Im Vergleich zu N_2 besitzen CO_2 und H_2O auch deutlich andere Strahlungseigenschaften. Bei gleicher Temperatur erhöht sich, im Vergleich zum Luftfall, durch die hohen CO_2 - und H_2O -Konzentrationen die Strahlungsinintensität des Rauchgases. Allerdings wird dieser Effekt bei trockener Rauchgasrezirkulation durch die Überlagerung der Partikelstrahlung wieder gemindert [1]. Die Kombination von hohen CO_2 - und H_2O -Konzentrationen stellt eine Herausforderung für die Gasanalysemesstechnik dar. Wasser und CO_2 absorbieren in ähnlichen Wellenlängenbereichen. Dies führt zu Querempfindlichkeiten bei der Rauchgasanalyse.

Sauerstoff

Bei einer überstöchiometrischen Verbrennung bleibt im Rauchgas ein Restsauerstoffanteil erhalten. Da die klassische Definition des Stöchiometrieverhältnisses von

$$\lambda = \frac{L}{L_{\min}}$$

bei Oxyfuel-Prozessen nicht anwendbar ist, hat es sich als praktikabel erwiesen den zuzugebenden Sauerstoffmassenstrom auf den gewünschten Restsauerstoffgehalt im Rauchgas einzustellen. Daraus ergibt sich der sogenannte Oxyfuel-Punkt, der den Sauerstoffanteil am Brennkammereintritt bei einem bestimmten Restsauerstoffanteil am Brennkammeraustritt bezeichnet [13].

Stickstoff und Stickstoffoxide

In einer realen Oxyfuel-Anlage wird immer ein geringer Anteil Stickstoff im Rauchgas enthalten sein. Dieser Stickstoff kann mehreren Quellen entstammen. Zum einen ist Stickstoff in den meisten festen Brennstoffen in gebundener Form vorhanden und wird beim Verbrennungsvorgang als NO_x oder als molekularer Stickstoff freigesetzt. Zum anderen wird molekularer Stickstoff als Unreinheit der Luftzerlegung mit dem Sauerstoffmassenstrom und als Falschluff durch Undichtigkeiten aus der Umgebung ins System eingetragen. Je höher der Falschluffanteil und damit der Anteil an molekularem Stickstoff und Stickoxiden im Rauchgas ist, desto geringer wird die erreichbare CO_2 -Endkonzentration [8].

Stickstoffmonoxid entsteht über drei verschiedene Bildungsmechanismen: thermisches NO , promptes NO und Brennstoff- NO [11]. Thermisches NO entsteht bei hohen Temperaturen aus dem molekularen Luftstickstoff über den sogenannten Zeldovich-Mechanismus. Promptes NO entsteht ebenfalls aus molekularem Luftstickstoff, allerdings bei niedrigeren Temperaturen über den sogenannten Fenimore-Mechanismus. Da bei Oxyfuel-Prozessen in der Regel bis auf den Falschluffanteil kein molekularer Stickstoff vorhanden ist, spielen diese beiden NO -Bildungsmechanismen eine untergeordnete Rolle. Außerdem werden die für die Bildung von thermischem NO benötigten hohen Temperaturen bei der Braunkohleverbrennung in der Regel nicht erreicht [14]. Von größerer Bedeutung ist der Bildungsmechanismus über den im Brennstoff gebundenen Stickstoff. Es wird zwischen homogener NO -Bildung in der Gasphase und heterogener NO -Bildung am Kohlepartikel unterschieden [14]. Im Brennerbereich laufen sowohl in der Gasphase als auch am Kohlepartikel Reduktionsreaktionen ab, die NO zu N_2 reduzieren. Diese Reaktionen werden durch hohe Rezirkulationsraten und damit der Anreicherung von NO in der Brennkammer begünstigt [14].

Schwefel und Schwefeloxide

Schwefel ist in der Kohle in organisch oder anorganisch (Pyrit) gebundener Form oder als Sulfat vorhanden. Der Schwefel wird während des Verbrennungsprozesses zum Teil freigesetzt und zu Schwefeldioxid oxidiert. Der Rest verbleibt als Sulfat in der Asche [3]. Beim Oxyfuel-Prozess ist die SO_2 -Konzentration im Rauchgas höher als bei Luftverbrennung, hervorgerufen durch den im Vergleich zum Luftfall geringeren Volumenstrom des Rauchgases. Außerdem erfolgt bei Rezirkulation vor der Rauchgasentschwefelung eine Aufkonzentrierung des SO_2 in der Brennkammer. Die Bildung von SO_2 ist dabei abhängig von der Verbrennungstemperatur und damit von der Rauchgasrezirkulationsrate [4]. Höhere SO_2 -Konzentrationen führen auch zu höheren Konzentrationen von sekundären Schwefelverbindungen, wie SO_3 , H_2S oder COS [10]. Eine höhere SO_3 -Konzentration hat wiederum, vor allem auch in Kombination mit dem höheren Wassergehalt, zu einer Erhöhung der Säuretaupunkttemperatur zur Folge. Bei feuchter Rauchgasrezirkulation beträgt diese Temperaturdifferenz etwa 30 – 40 K [4]. Durch diese Erhöhung der Säuretaupunkttemperatur wird das Korrosionsrisiko, vor allem in den kälteren Anlageteilen, deutlich erhöht [10]. Die SO_3 -Konzentration ist im Oxyfuel-Betrieb etwa viermal höher als bei Verbrennung mit Luft [4], was wiederum die Sulfatisierung insbesondere von Alkali und Schwermetallen unterstützt und damit eine korrosionsmindernde Wirkung aufweist.

Spurenelemente

Mit der in der Kohle enthaltenen Asche werden weitere Elemente in den Kreislauf eingebracht. Von Bedeutung sind vor allem S, Cl, Si, Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Pb, Zn und Hg. Diese Elemente können organisch oder anorganisch gebunden sein und liegen dabei in der Regel als Oxide, Chloride, Sulfide, Sulfate, Karbonate oder Silikate vor.

In welchen Verbindungen die Elemente in der Asche vorliegen, ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Wie Abbildung 1 zeigt, verschiebt sich das Gleichgewicht bei hohen SO_2 -Konzentrationen, wie sie in Oxyfuel-Prozessen vorherrschen, von den Karbonaten ($\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$, Na_2CO_3 , CaCO_3) hin zu den Sulfaten ($(\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, Na_2SO_4 , CaSO_4). Unter ähnlichen Bedingungen reagieren auch Alkali- und Erdalkalichloride zu Sulfaten. Dabei wird durch Sulfatisierung mit SO_2 oder SO_3 HCl oder Cl_2 frei gesetzt [3]. Abbildung 2 zeigt die Abhängigkeit der Sulfatisierung der Chloride von Temperatur und SO_2 -Konzentration bei folgenden Reaktionsmechanismen:

- (a) $2 \text{NaCl} (\text{CaCl}_2) + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{CaSO}_4) + 2 \text{HCl}$
- (b) $2 \text{NaCl} (\text{CaCl}_2) + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{CaSO}_4) + 2 \text{HCl}$
- (c) $2 \text{NaCl} (\text{CaCl}_2) + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{CaSO}_4) + \text{Cl}_2$
- (d) $2 \text{NaCl} (\text{CaCl}_2) + \text{SO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{CaSO}_4) + \text{Cl}_2$

Die meisten der vorgenannten Elemente und Verbindungen liegen im Prozess als Feststoffe in Partikelform vor. Sie werden in der Regel in einem Partikelfilter abgeschieden und sind damit nicht als echte Kreislaufelemente zu betrachten. In den Kreislauf gelangen nur Elemente, die den Partikelfilter in der Gasphase durchströmen (Feinstaub) und auch durch andere eventuell vorhandene Rauchgasreinigungseinrichtungen vor der Rezirkulation nicht abgeschieden werden. Voraussetzung für das Vorhandensein in der Gasphase ist ein niedriger Dampfdruck bei der jeweiligen Filtertemperatur. Dies trifft vor allem auf einige Chloride zu, wie die Abbildungen 3 und 4 zeigen.

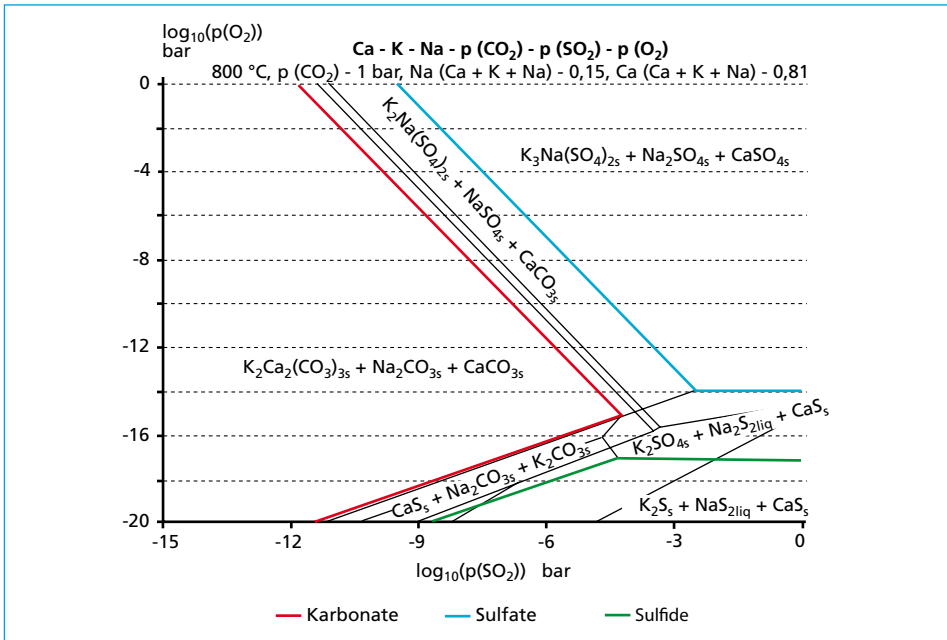


Abb. 1: Vereinfachtes Stabilitätsdiagramm des Systems K-Na-Ca-SO₂-CO₂-O₂

Quelle: Weber, C.: Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen, Dissertation, RWTH Aachen, 2008

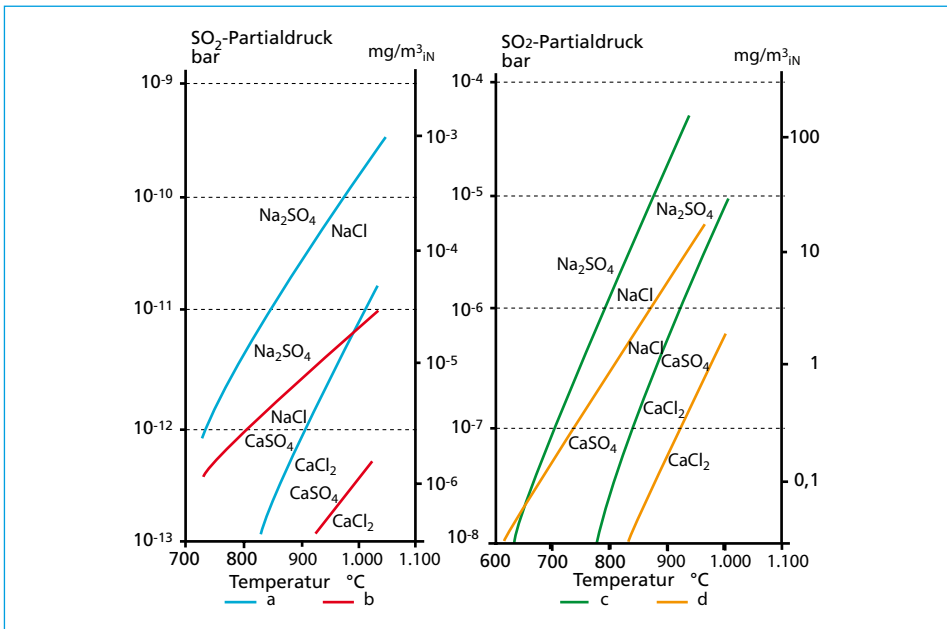


Abb. 2: Sulfatisierung von Na und Ca durch SO₂ und SO₃ (für die Partialdrücke: p_{CO2} = 0,2 bar, p_{H2O} = 0,2 bar, p_{O2} = 0,05 bar, p_{HCl} = 10⁻⁵ bar, p_{Cl2} = 10⁻⁵ bar)

Quelle: Born, M.: Dampferzeugerkorrosion, Verlag: SAXONIA Standortentwicklungs- und verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg, 2005

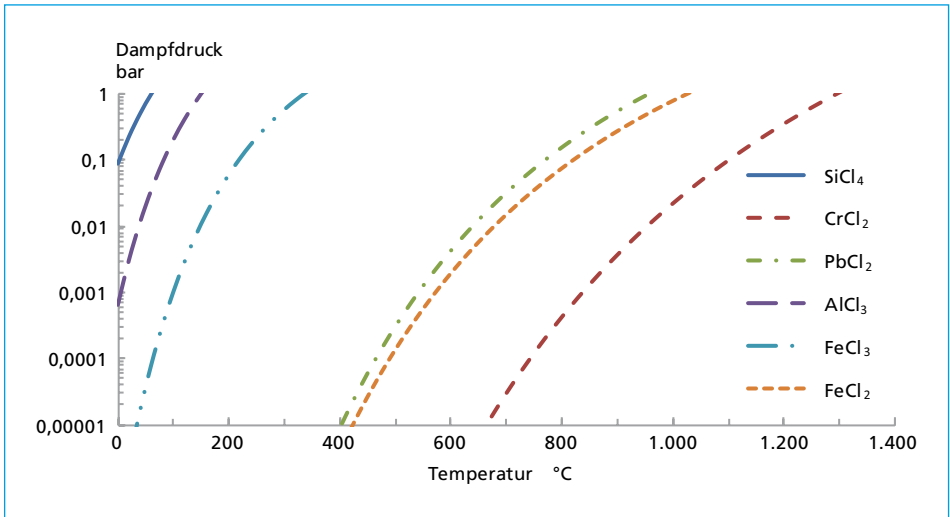


Abb. 3: Dampfdruckkurven einiger Chloride [Factsage Berechnung]

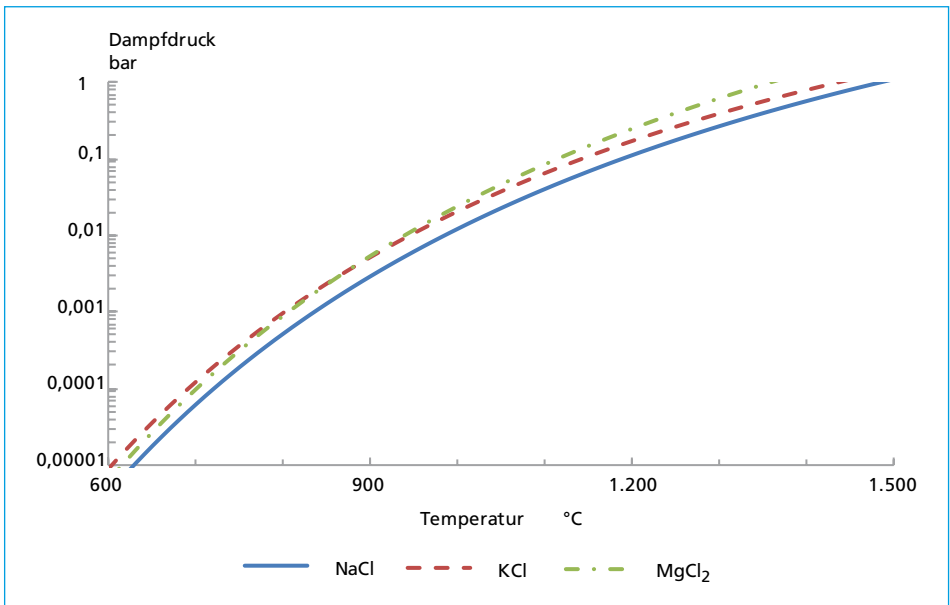


Abb. 4: Dampfdruckkurven von NaCl, KCl und MgCl₂ [Factsage Berechnung]

2. Konfigurationen von Oxyfuelanlagen

Oxyfuel-Anlagen werden in der Regel als Staubfeuerungsanlage oder als Anlage mit zirkulierender Wirbelschichtfeuerung ausgeführt. Der vorliegende Beitrag konzentriert sich auf die Darstellung des Oxyfuel-Prozesses in Staubfeuerungsanlagen. Im Vergleich zu

Anlagen mit Luftverbrennung besitzen Oxyfuel-Anlagen zusätzliche Komponenten: eine Luftzerlegungsanlage (LZA), eine Kondensationseinheit und einen CO_2 -Verdichter. In der Prozesskette kommen mehrere Stellen zur Rezirkulation des Rauchgases in Frage. Die in Prozessrichtung erste mögliche Stelle zur Rezirkulation ist am Ausgang der Brennkammer vor der Entstaubung (Abbildung 5).

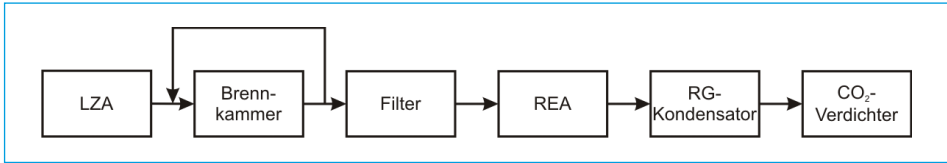


Abb. 5: Rezirkulation vor Filter

Vorteil dieser Konfiguration ist eine hohe Rezirkulationstemperatur, die höhere Wirkungsgrade verspricht. Großer Nachteil ist allerdings der hohe Partikelanteil im Rezirkulationsgas, der sich negativ auf das Rezirkulationsgebläse auswirkt und damit eine solche Konfiguration für eine Staubfeuerungsanlage ungünstig erscheinen lässt. Die Rezirkulation großer Partikelmassenströme ist dagegen klassisches Merkmal der zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung.

In derzeit bestehenden Staubfeuerungsanlagen im Technikums- und Pilotmaßstab wird das Rauchgas nach einem Partikelfilter rezirkuliert (Abbildung 6). Es werden verschiedene Arten von Filtern eingesetzt: elektrostatische Filter (z.B. IFK, Stuttgart), keramische Filterkerzen (WSA, Aachen, [5]) oder Gewebefilter (VWS, Dresden, [13]; Chalmers University, Schweden, [1]) erfolgt. Elektrofilter und keramische Filterkerzen lassen relativ hohe Rezirkulationstemperaturen zu. Ein Gewebefilter erfordert dagegen eine Abkühlung des Rauchgases.

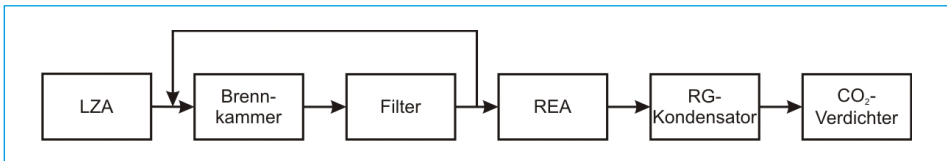


Abb. 6: Rezirkulation nach Filter

Durch den Filter wird ein Großteil der Partikel (Flugasche, Unverbranntes) aus dem Prozess entfernt, so dass sie nicht rezirkuliert werden. Es befinden sich hauptsächlich noch gasförmige Kreislaufelemente wie CO_2 , H_2O , O_2 oder Schwefeloxide im Rezirkulationsgas. Außerdem können Spurenelemente aus der Brennstoffasche bei entsprechenden Prozessbedingungen (vgl. Dampfdruckkurven Abbildung 3 und Abbildung 4) den Filter in der Gasphase durchströmen und so in die Rezirkulationsstrecke gelangen. Eine Anreicherung der Schwefeloxide im Prozess wird vermieden, wenn die Rezirkulation erst nach Durchlaufen einer Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) erfolgt (Abbildung 7).

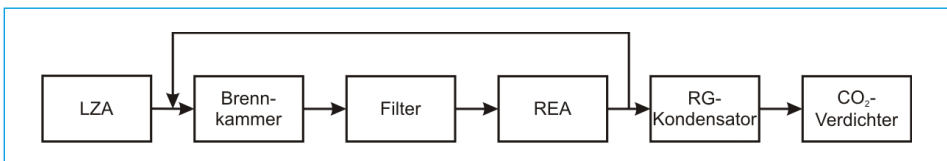


Abb. 7: Rezirkulation nach Rauchgasentschwefelung

Eine Nassentschwefelung bewirkt ein Absenken der Rauchgastemperatur und erfordert damit eine Vorwärmung der Rezirkulationsgase vor Eintritt in die Brennkammer.

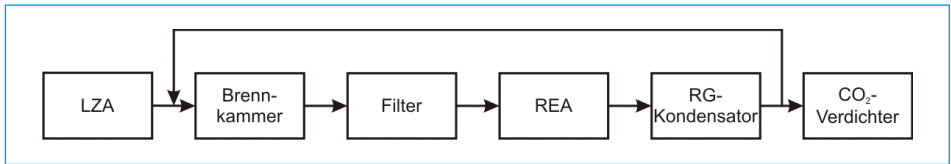


Abb. 8: Rezirkulation nach Rauchgaskondensator

Auch das Auskondensieren des im Rauchgas enthaltenen Wassers hat eine zusätzliche Temperaturabsenkung zur Folge. Eine Rezirkulation nach dem Rauchgaskondensator (Abbildung 8) stellt dem Verbrennungsprozess ein trockenes Rauchgas zur Verfügung. Eine solche trockene Rauchgasrezirkulation wird z.B. in der Oxyfuel-Pilotanlage in Schwarze Pumpe [2] und in der Versuchsanlage der Chalmers University of Technology [1] angewendet.

3. Anlagenbeschreibung und Versuchsdurchführung

Ausgehend von den zuvor genannten Zusammenhängen ist das Ziel der hier vorgestellten Versuche Partikel an verschiedenen Stellen im Kreislauf im Hinblick auf ihre Morphologie zu beurteilen, sowie die elementare Zusammensetzung der Kreislaufelemente zu untersuchen. Außerdem wird der Vergleich zwischen Luftverbrennung und der Verbrennung unter Oxyfuel-Bedingungen angestrebt.

An der Professur für Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung der TU Dresden steht eine Versuchsanlage zur Untersuchung der Verbrennung staubförmiger Brennstoffe unter Oxyfuel-Bedingungen zur Verfügung. Abbildung 9 zeigt ein Schaltschema dieser Anlage. Die Anlage hat eine thermische Leistung von $50 \text{ kW}_{\text{th}}$, was einem Massenstrom Trockenbraunkohle von etwa 10 kg/h entspricht. Das Rezirkulationsgas wird hinter einem Gewebefilter abgezweigt und nach Vorwärmung in die Brennkammer zurück geführt. Eine

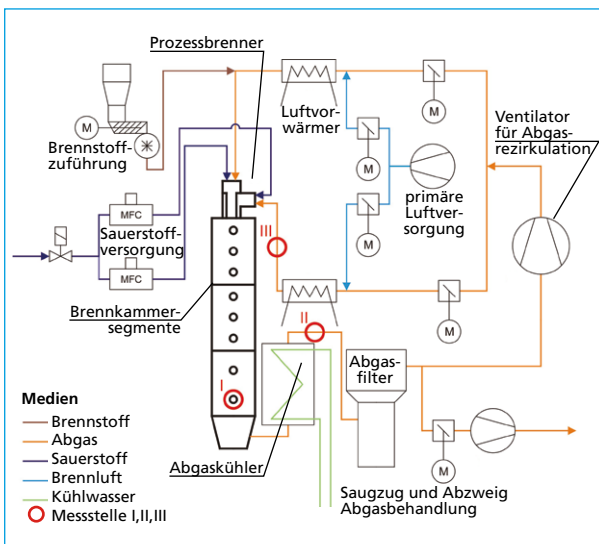


Abb. 9:

Schaltschema Versuchstaubfeuerungsanlage $50 \text{ kW}_{\text{th}}$

Trocknung des Rauchgases vor der Rezirkulation erfolgt nicht. Der Sauerstoff wird aus Gasflaschen entnommen und dem Brenner direkt zugegeben. Der Brennstoff wird über eine Zellradschleuse in einen Teilstrom des rezirkulierten Rauchgases eindosiert und so pneumatisch zum Brenner gefördert.

An der Anlage wurden Untersuchungen der Kreislaufelemente sowohl im Luft- als auch im Oxyfuel-Betrieb durchgeführt. Als Brennstoff wurde Lausitzer Trockenbraunkohlenstaub eingesetzt. Tabelle 1 zeigt die Elementaranalyse der verwendeten Braunkohle, sowie deren Heizwert. Neben der elementaren Zusammensetzung von C, H, O, N, S, W, A wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auch die Anteile der Spurenelemente in der Kohle bestimmt (Tabelle 2).

Tab. 1: Elementaranalyse

Parameter	Einheit	Wert
Kohlenstoff	Ma.-%	56,20
Wasserstoff	Ma.-%	4,09
Sauerstoff	Ma.-%	22,56
Stickstoff	Ma.-%	0,87
Schwefel	Ma.-%	0,69
Chlor	Ma.-%	0,02
Wasser	Ma.-%	9,84
Asche	Ma.-%	5,73
Heizwert	MJ/kg	20,875

Tab. 2: Spurenanalyse

Parameter	Einheit	Wert
Natrium	Ma.-%	0,095
Magnesium	Ma.-%	0,343
Aluminium	Ma.-%	0,121
Silizium	Ma.-%	0,307
Kalzium	Ma.-%	0,928
Eisen	Ma.-%	1,075

Es wurden zwei verschiedene Betriebszustände mit einander verglichen. Zunächst wurde im Luftbetrieb, anschließend im Oxyfuel-Betrieb mit einem Oxyfuel-Punkt von Oxy24 bei 7 Vol.-% Restsauerstoff im trockenen Abgas gemessen. Die Partikel wurden an drei verschiedenen Messstellen (I, II, III) untersucht (vgl. Abbildung 9), wobei für den Luftfall nur Ergebnisse aus der Messstelle II zwischen Rauchgaskühler und Gewebefilter vorliegen. Mittels einer Belagssonde [7, 9] wurden Morphologie und Zusammensetzung der im Rauchgas befindlichen Partikel erfasst. Durch eine in den Rauchgasstrom eingebrachte Sonde wird Rauchgas isokinetisch für eine sehr kurze Zeit abgesaugt ($\Delta t=5$ sec). Die im Rauchgas befindlichen Partikel lagern sich dabei auf einer auf der Sonde angebrachten feinen Gitternetzstruktur ab. Die Netze werden anschließen unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht, wobei Aussagen zu den Gefügestrukturen der unterschiedlichen Partikel getroffen werden können. Außerdem wird die elementare Zusammensetzung der auf dem Netz befindlichen Partikel mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmt. Die Methode der Belagssonde wurde von Spiegel [9] entwickelt und wird vor allem in Abfallverbrennungsanlagen oder in Biomasse- und Ersatzbrennstoffkraftwerken zur Korrosionsdiagnostik eingesetzt (z.B. Spiegel [9], Pohl et al. [7]).

4. Versuchsergebnisse

Die Abbildungen 10-13 zeigen die REM-Aufnahmen der Belagsgitter mit einer 500-fachen Vergrößerung. Die auf den Gittern an den Messstellen I und II gefundenen Partikel zeigen eine ähnliche Morphologie. Es lassen sich sphärische und unförmige, nicht-sphärische Partikel in verschiedenen Größen unterscheiden. Auf dem Gitterdraht bleiben klebrige Partikel

haften, während sich in den Drahtmulden ascheartige Partikel ansammeln. An Messstelle III (Abbildung 12), die hinter dem Gewebefilter in der Rezirkulationsleitung angebracht ist, zeigen sich erwartungsgemäß nur wenige Partikel auf dem Gitternetz. Im Luftfall, Messstelle II (Abbildung 13), sind Agglomerationen von kleineren Partikeln zu erkennen.

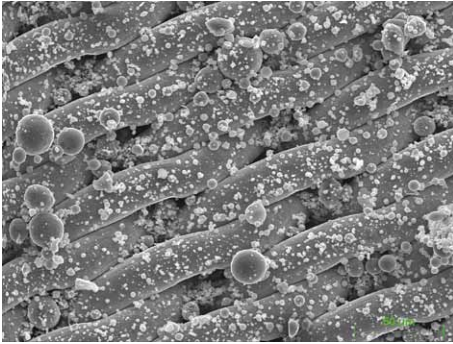


Abb. 10: Oxy-I, Brennkammerende, $\vartheta = 850 \text{ }^\circ\text{C}$

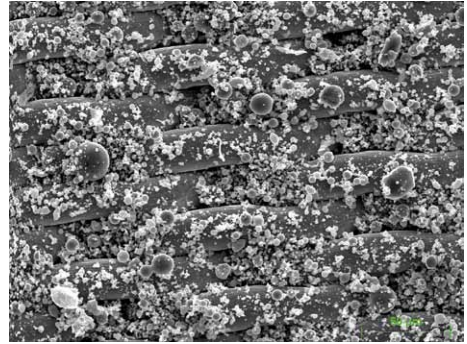


Abb. 11: Oxy-II, hinter Kühler, $\vartheta = 230 \text{ }^\circ\text{C}$

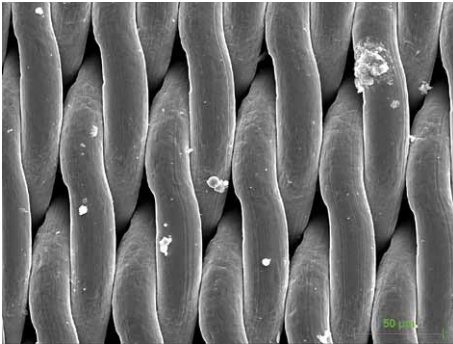


Abb. 12: Oxy-III, in Rezirkulation, $\vartheta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$

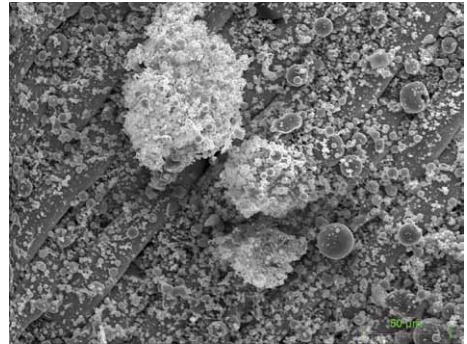


Abb. 13: Luft-II, hinter Kühler, $\vartheta = 230 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Abbildungen 14-19 zeigen beispielhaft für die Messstelle II unter Oxyfuel-Bedingungen, welche Elemente sich hauptsächlich in welcher Art Partikel anreichern. Dabei sind verschiedene *Klassen* von Partikeln zu erkennen:

- Sphärische Partikel mit einem Durchmesser von bis zu $20 \text{ }\mu\text{m}$, hauptsächlich bestehend aus Ca und Mg, kein Si (durchgezogener Kreis)
- Unförmige, teils längliche Partikel, hauptsächlich bestehend aus Si, wenig Al, kein Ca und Mg (Quadrat)
- Sphärische Partikel mit einem Durchmesser von bis zu $10 \text{ }\mu\text{m}$, hauptsächlich bestehend aus Al, wenig Na und Si, kein Ca, Mg und S (Dreieck)
- Ansammlung kleinerer Partikel in einer Mulde des Gitternetzes, alle betrachteten Elemente vorhanden (gestrichelter Kreis)



Abb. 14: Oxy-II, Aluminium

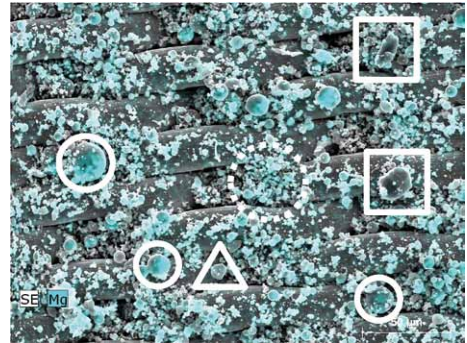


Abb. 15: Oxy-II, Magnesium

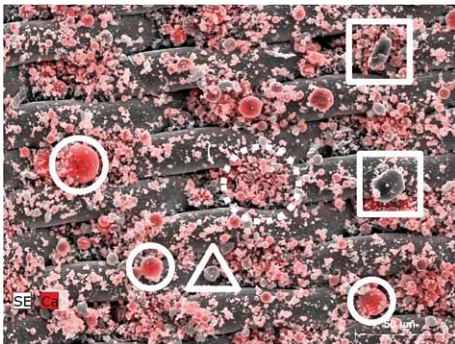


Abb. 16: Oxy-II, Kalzium

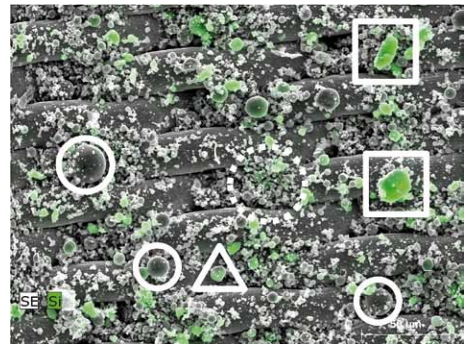


Abb. 17: Oxy-II, Silizium

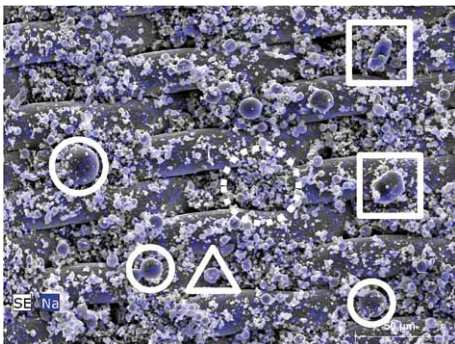


Abb. 18: Oxy-II, Natrium

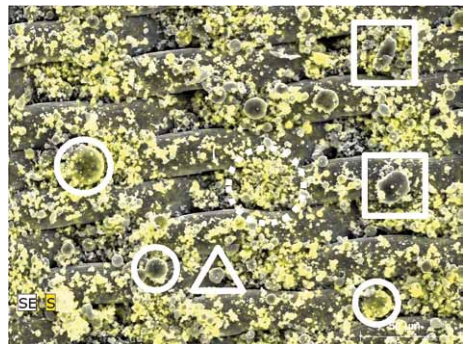


Abb. 19: Oxy-II, Schwefel

Die sphärische Form bestimmter Partikel deutet auf eine flüssige oder gasförmige Vergangenheit der Kreislaufelemente bedingt durch die Verbrennungsvorgänge hin. Auch das Fehlen von Silizium in diesen Partikeln unterstreicht diese Annahme. Silizium bzw. Siliziumverbindungen neigen weniger zur Phasenänderung und sind daher vor allem in nicht-sphärischen Partikeln zu finden (z.B. Einschlüsse von SiO_2 in Kohlepartikeln). In

den Mulden des Drahtgitters sind Ansammlungen kleinerer Partikel zu finden, ohne dass eine bevorzugte Anreicherung bestimmter Elemente auftritt. Partikel mit ähnlicher Morphologie und Zusammensetzung, wie oben genannt, wurden auch auf den Gitternetzen an der Messtelle I im Oxyfuel-Betrieb und an der Messstelle II im Luftbetrieb gefunden.

Abbildung 20 zeigt die Verteilung der Elemente im Oxyfuel-Prozess an den drei Messtellen Brennkammerende (Oxy-I), zwischen Rauchgaskühler und Gewebefilter (Oxy-II) und in der Rezirkulationsstrecke (Oxy-III) anhand eines EDX-Screenings der Gitternetze. Die Massenanteile der betrachteten Elemente sind normiert aufgetragen. Der Vergleich von Oxy-I, Oxy-II und Oxy-III zeigt, dass Schwefel in die Aschepartikel eingebunden wird, was durch die vorherrschenden Bedingungen (hoher O_2 - und SO_2 -Partialdruck, vergleichsweise niedrige Temperaturen) zu erwarten war (vgl. Abbildung 1 und Abbildung 2). Auffällig ist die Verteilung der Elemente an der Messtelle Oxy-III, in der Rezirkulationsstrecke. Entgegen der Erwartungen, dass alle Partikel durch den Gewebefilter entfernt werden, wurden Partikel auf dem Gitternetz gefunden. Die Elementenverteilung zeigt eine Anreicherung an Na, Mg und Al. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass gasförmige Natriumverbindungen entlang des Prozessweges kondensieren, sich in Feinstäuben oder Aerosolen anreichern und so den Filter durchströmen. Die numerische Simulation der thermodynamischen Vorgänge (siehe unten) unterstützt diese Theorie, kann das Vorhandensein und die Zusammensetzung der gefundenen Partikel aber ebenfalls nicht abschließend erklären. Die genaue Herkunft dieser Partikel bleibt daher weiterhin unklar und wird das Ziel weiterer Untersuchungen.

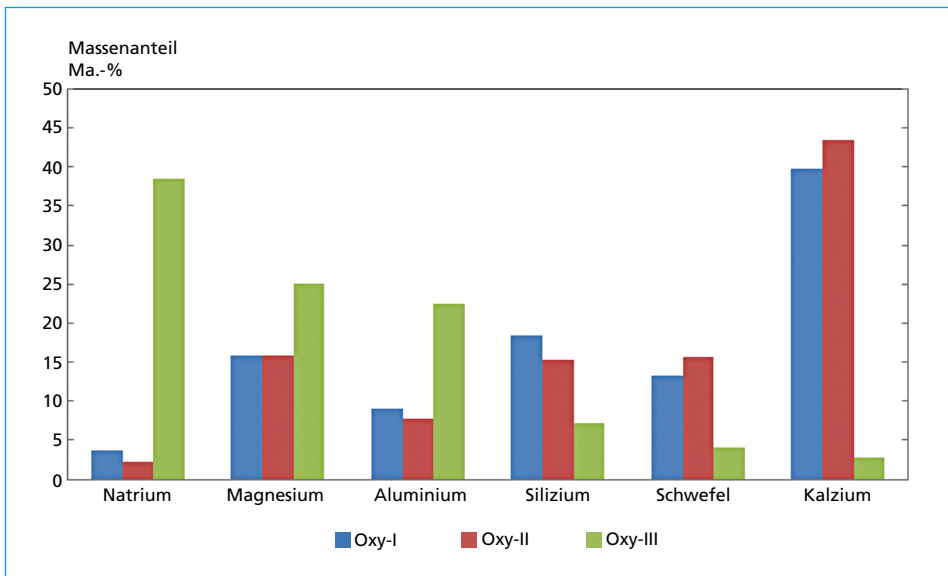


Abb. 20: Verteilung der Elemente im Oxyfuelprozess entlang des Rauchgaswegs

Der Vergleich mit dem Luftfall zeigt, dass sich durch den Oxyfuel-Prozess mehr Schwefel in die Aschepartikel einbinden lässt, als bei der Verbrennung mit Luft. In Abbildung 21 ist die Änderung des Massenanteils der einzelnen Elemente

$$\frac{\sum_i - \sum_{Luft}}{\sum_{Luft}}$$

bezogen auf den Luftfall für die Messtelle II aufgetragen. Die Einbindung des Schwefels ist deutlich zu erkennen, die Massenanteile der anderen betrachteten Elemente ändern sich nicht wesentlich. Ursache für die Schwefelanreicherung ist der höhere SO_2 -Gehalt im Rauchgas bei einem Oxyfuel-Prozess im Vergleich zur Verbrennung mit Luft. Dies ist zum einen bedingt durch den geringeren Rauchgasvolumenstrom bei gleicher Schwefelfracht und zum anderen durch die Anreicherung durch die Rezirkulation. Dieses Ergebnis ist so auch in der Literatur zu finden und wird unter anderem von Yu et al. [15] bestätigt.

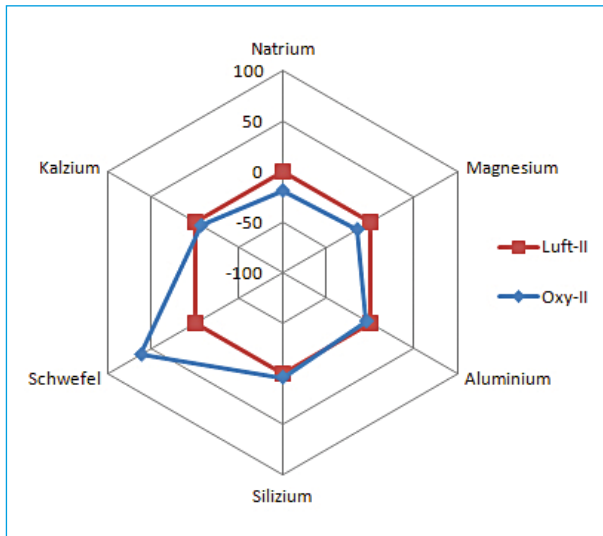


Abb. 21:

Änderung der Massenanteile in den Aschepartikeln bezogen auf den Luftfall in Prozent

5. Simulation der Partikelzusammensetzung

In der einschlägigen Fachliteratur [6] wird darauf hingewiesen, dass mit Hilfe thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen komplexe Vorgänge der Asche-, Schlacke- und Belagsbildung modelliert und simuliert werden können. Zwar werden dabei wärme- und stofftransportprozesse sowie Aspekte der Reaktionskinetik nicht betrachtet, jedoch lassen sich damit Aussagen zur Richtung von möglichen chemischer Reaktionen ableiten. Weiterhin stellen thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen die einzige Möglichkeit dar um mineralische Vorgänge von Mehrphasen- und Mehrkomponentensystemen beschreiben zu können.

Für die im nachfolgenden dargestellten Gleichgewichtsberechnungen wurde das kommerzielle Softwarepaket Factsage 6.2 verwendet. Als Eingabedaten dienten die Ergebnisse der Elementar- und Spurenanalyse des Brennstoffes sowie die zugeführten Massenströme von Brennstoff, Sauerstoff und Rezirkulationsgas. Als thermodynamische Daten dienen die Stoffdaten der FACT Datenbank. Für die Gleichgewichtsberechnungen wurden rund 920 chemische Verbindungen als reale Reinstoffe (fest, flüssig, gasförmig) und reale Mischungen (fest, flüssig) berücksichtigt. Die realen Mischungen (Schlacken) beinhalteten 5 Mischphasen:

- Feste Oxidphase (MonoA)
- Flüssige Oxid-Sulfid-Chlorid-Mischphase (SlagA)
- Salzreiche flüssige Chlorid-Hydroxid-Sulfat-Karbonat-Nitrat-Mischphase (SaltA)

- flüssige Sulfatschmelze (liq-Ca,Mg,Na/SO₄; kurz: LSUL)
- flüssige Sulfat-Karbonat-Mischphase (liq-K,Ca, /CO₃,SO₄; kurz: LCSO).

Für die Simulation des Oxyfuel-Betriebs wurde die Versuchsanlage in 6 Gleichgewichtsmodule unterteilt. Die Simulation dient dem Ziel die dargestellten Belagsondenmessung erklärungsunterstützend zu ergänzen. Die Aufteilung wurde entsprechend der Anordnung relevanter Anlagenbereiche gewählt. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnung zeigen, dass Natrium in der Brennkammer als gasförmige Verbindungen in Form von NaCl und Na₂SO₄ freigesetzt werden (vgl. auch Abbildung 2 und Abbildung 4). Im Gegensatz dazu wird Kalzium in Form von CaSO₄ in die flüssige Schmelzphase eingebunden. Das Element Silizium liegt dagegen in Form komplexer Silikatverbindungen vor, die aus der Kohle in Form fester Partikel (z. B. Sandeinschlüsse in der Kohle) ausgetragen werden. In Verbindung mit den dargestellten Belagsondenmessungen kann damit gezeigt werden, dass Kalzium als Schmelzkugeln (große sphärische Partikel) und Silizium in Form unregelmäßig geformter Partikel bis zum Filter transportiert und dort abgeschieden werden. Auf dem Weg von der Brennkammer bis zum Filter kondensieren dagegen gasförmige Natriumverbindungen, die als Feinstaub den Filter passieren und so in den Rezirkulationskreislauf gelangen können.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Rezirkulation des Rauchgases in einer Oxyfuel-Anlage kann zu einer Anreicherung von Kreislaufelementen im Prozess führen. Art und Quantität der Elemente sind dabei von dem Ort der Rezirkulation abhängig. Die durch die Anreicherung bedingten höheren Partialdrücke der einzelnen Elementen und Verbindungen beeinflussen das Abfließen von bestimmten chemischen Reaktionen. Um eine Grundlage für die Beurteilung dieser Reaktionsabläufe zu erhalten, wurde die elementare Zusammensetzung der im Kreislauf befindlichen Partikel bestimmt. Dabei kam die Methode der Belagssonde in Verbindung mit der Analyse mittels REM-EDX zum Einsatz. Die Partikelzusammensetzung wurde für den Luftfall und den Oxyfuel-Punkt Oxy24 an drei verschiedenen Stellen im Prozess einer Pilotanlage mit einer thermischen Leistung von 50 kW_{th} bei der Verbrennung von Lausitzer Trockenbraunkohlenstaub und einer Rauchgasrezirkulation nach Filter bestimmt. Es wurden nur die Elemente Na, Mg, Al, Si, S und Ca betrachtet.

Die Ergebnisse zeigten, dass es bis auf eine stärkere Einbindung von Schwefel in die Partikel beim Oxyfuel-Prozess keine großen Unterschiede zwischen Luft- und Oxyfuel-Verbrennung gibt. Dieses Ergebnis wird auch von anderen Forschungsstellen bestätigt. Der Vergleich der Zusammensetzung und der Morphologie der einzelnen Partikel an verschiedenen Stellen im Oxyfuel-Prozess ergab nur geringe Unterschiede zwischen den vor dem Gewebefilter gelegenen Messstellen. Die Messung in der Rezirkulationsstrecke ergab eine erhöhte Konzentration von Natrium, Magnesium und Aluminium, deren Ursache auch durch eine thermodynamische Vergleichsrechnung mit der Software FactSage nicht abschließend geklärt werden konnte und Gegenstand weiterer Untersuchungen darstellt.

Die vorliegenden Untersuchungen betrachten nur die Verteilung chemischer Elemente in den Aschepartikeln. Die Zuordnung der Elemente zu den chemischen Verbindungen, in denen sie jeweils vorliegen könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Auch der Einfluss von Prozessparametern, wie des Rezirkulationsverhältnisses, ist bisher noch nicht untersucht worden.

Danksagung

Die in dieser Veröffentlichung beschriebenen Versuche wurden im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie geförderten Verbundprojekts ADECOS-Komponenten durchgeführt. Wir bedanken uns darüber hinaus bei Herrn Dipl.-Forsting.

Ernst Bäucker, Institut für Forstnutzung und Forsttechnik der TU Dresden, für die technische Unterstützung bei der Auswertung der Belagsgitterproben.

7. Literatur

- [1] Andersson, K.; Johansson, R.; Hjærtstam, S.; Johnsson, F.; Leckner, B.: Radiation intensity of lignite-fired oxyfuel flames, *Experimental Thermal and Fluid Science* 33, 2008, pp. 67-76
- [2] Anheden, M.; Burchhardt U.; Ecke, H.; Faber, R.; Jidinger, O.; Giering, R.; Kass, H.; Lysk, S.; Ramström, E.; Yan, J.: Overview of Operational Experience and Results from Test Activities in Vattenfall's 30 MW_{th} Oxfuel Pilot Plant in Schwarze Pumpe, *Energy Procedia* 4, 2011, pp. 941-950
- [3] Born, M.: Dampferzeugerkorrosion, Verlag: SAXONIA Standortentwicklungs- und Verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg, 2005
- [4] Fleig, D.; Normann, F.; Andersson, K.; Johnsson, F.; Leckner, B.: The fate of sulphur during oxy-fuel combustion of lignite, *Energy Procedia* 1 (2009), 2009, pp. 383-390
- [5] Kellermann, A.; Habermehl, M.; Förster, M.; Kneer, R.: OXYCOAL-AC – Rauchgasreinigung, Schadstoffgehalte und Betriebsverhalten der Versuchsanlage im Luft-, O₂/CO₂- und Rezirkulationsbetrieb. In: Beckmann, M.; Hurtado, A. (Hrsg.): Kraftwerkstechnik, Band 2. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2010, S. 169-177
- [6] Lindberg, D.; Backman, R.; Chartrand, P.; Hupa, M.: Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion – current situation and future developments, *Proceedings of the Conference on Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment*, 29.08.-03.09.2010, Saariselkä (FIN), 2010
- [7] Pohl, M.; Bernhardt, D.; Ncube, S.; Beckmann, M.; Spiegel, W.; Müller, W.: Diagnostic Methods into the Corrosion Potential of Alternative Fuels i.e. Biomass and Refuse Derived Fuels. In: *Proceedings of the Conference on Impacts of Fuel Quality on Power Production and Environment*, 29.08.-03.09.2010, Saariselkä (FIN), 2010
- [8] Ritter, R.; Kutzschbach, A.; Stoffregen, T.: Energetische Bewertungen einer CO₂-Kompressions- und Reinigungsanlage für den Oxyfuel-Prozess am Beispiel einer Demonstrationsanlage. In: Beckman, M.; Hurtado, A. (Hrsg.): Kraftwerkstechnik. Sichere und nachhaltige Energieversorgung. 2009, S. 593-606
- [9] Spiegel, W.: Analyse des Rohgases und der Kesselablagerung zur Beurteilung der Ersatzbrennstoffqualität. In: Thomé-Kozmiensky, K. J.; Beckmann, M. (Hrsg.): *Energie aus Abfall – Band 1*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2006, S. 441-458
- [10] Stanger, R.; Wall, T.; 2011, Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage, *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011), pp. 69-88
- [11] Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, J. W.: *Verbrennung: physikalisch-chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung*, Springer 2001
- [12] Weber, C.: *Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen*, Dissertation, RWTH Aachen, 2008
- [13] Weigl, S.; Wilhelm, R.; Hellfritsch, S.: 50 kW_{th} Oxyfuel-Staubfeuerungsversuchsanlage - Stand der experimentellen Untersuchungen, In: *Tagungsband 23. Flammentag*, 12.09.-13.09.2007. Berlin, 2007
- [14] Wilhelm, R.: *Bildung und Reduktion von Stickoxiden bei Braunkohlefeuerungen im Luft- und Oxyfuel-Betrieb*, Dissertation, Technische Universität Dresden, 2010
- [15] Yu, D.; Morris, W.J.; Erickson, R.; Wendt, J.O.L.; Fry, A.; Senior, C.L.: Ash and Deposit Formation from Oxy-coal Combustion in a 100kW Test Furnace, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011