

# Experimentelle Untersuchung der Schadstoffentstehung bei der Verbrennung im Oxyfuel-Prozess

Dipl.-Ing. K. Mieske, Prof. Dr.-Ing. A. Kather; TU Hamburg-Harburg

## Kurzfassung

Für die Machbarkeit des Oxyfuel-Prozesses spielt die Zusammensetzung des verflüssigten, unterirdisch zu lagernden  $\text{CO}_2$  eine entscheidende Rolle. Im Folgenden wird auf die Herkunft und Entstehung der Verunreinigungen eingegangen. Hierfür wird in Versuchen die Schadstoffentstehung bei der Verbrennung von Kohle in verschiedenen Oxyfuel-Atmosphären mit jener in Luft verglichen.

## 1. Einleitung

Bei kohlegefeuerten Kraftwerken mit  $\text{CO}_2$ -Abscheidung kann der Wirkungsgradverlust mit Hilfe des Oxyfuel-Prozesses im Vergleich zu einem Prozess mit nachgeschalteter Rauchgaswäsche verringert werden. Gleichzeitig profitiert der Oxyfuel-Prozess im Vergleich zum IGCC mit  $\text{CO}_2$ -Abscheidung von der hohen Verfügbarkeit des Basiskraftwerks.

Das Konzept des Oxyfuel-Prozesses nach Abb. 1 ist es, der Luft vor dem Kessel mittels einer Luftzerlegungsanlage den Stickstoff zu entziehen, wodurch der Verbrennung nahezu reiner Sauerstoff zugeführt wird. Um in der Brennkammer ein der Verbrennung mit Luft ähnliches

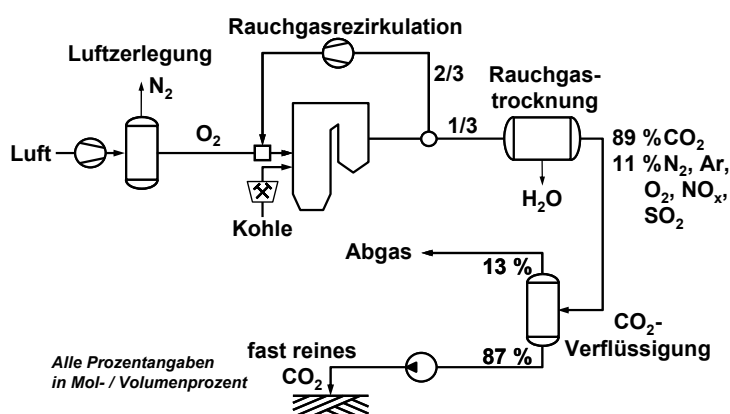


Abb. 1: Prozessschema des Oxyfuel-Prozesses

Temperaturniveau zu erhalten, müssen etwa zwei Drittel der Rauchgase nach ihrer Abkühlung zur Feuerung zurückgeführt werden. Das den Dampferzeuger verlassende Rauchgas hat nach der Trocknung einen  $\text{CO}_2$ -Gehalt von ungefähr 89 Vol-%. Der restliche Anteil besteht im Wesentlichen aus überschüssigem Sauerstoff, Argon, Stickstoff, sowie  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$ . Diese Verunreinigungen stellen das hauptsächliche Problem des Oxyfuel-Prozesses dar, da ein Teil bei der Verflüssigung (d.h. bei der Kondensation des  $\text{CO}_2$ -Anteils aus dem Rauchgas) mit in die flüssige Phase übergeht und

Das Diagramm zeigt den Prozess des Oxyfuel-Prozesses. Luft wird in einer Luftzerlegungsanlage in  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  getrennt.  $\text{O}_2$  wird zur Verbrennung von Kohle im Kessel zugeführt. Ein Teil des Rauchgas (2/3) wird recycelt, ein Teil (1/3) geht zur Rauchgas-trocknung. Dort wird  $\text{H}_2\text{O}$  entfernt und das Gas zu 89%  $\text{CO}_2$ , 11%  $\text{N}_2$ , Ar,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  gereinigt. Ein Teil (13%) wird als Abgas abgeführt, ein Teil (87%) geht zur Verflüssigung. Dort wird fast reines  $\text{CO}_2$  (87%) abgetrennt. Alle Prozentangaben sind in Mol- / Volumenprozent.

zu Problemen beim Transport und insbesondere in der Lagerstätte führen kann. Somit hängt der Erfolg des Oxyfuel-Prozesses entscheidend von den einzuhaltenden Reinheiten ab. Im Folgenden werden vor allem die als kritisch eingestuften Komponenten  $O_2$ ,  $SO_2$  und  $NO_x$  untersucht.

## 2. Experimenteller Aufbau

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden an dem in Abb. 2 dargestellten Flugstromreaktor gewonnen. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem elektrisch beheizten Keramikrohr von

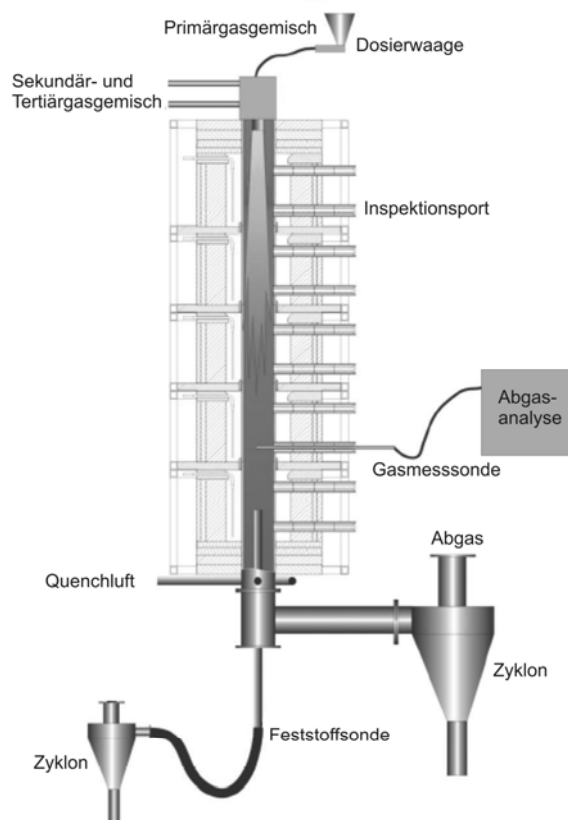


Abb. 2: Schema des Versuchsstandes

2 m Länge und einem Durchmesser von 15 cm, dessen Temperatur bei den durchgeführten Versuchen auf  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  geregelt wurde. Diesem Reaktor wird über einen Brenner mit dem Primärgas Kohlenstaub zugeführt, der bei der Durchströmung des Reaktors mit Aufenthaltszeiten von bis zu 2 Sekunden abbrennt. Die Austrittsgeschwindigkeit der verschiedenen Gaszusammensetzungen aus dem Brenner wird bei den hier durchgeführten Versuchen konstant gehalten, was zu einer variablen Feuerungsleistung von bis zu 20 kW führt. Aufgrund der Beheizung der Wand hat die Feuerungsleistung nur einen geringen Einfluss auf die Temperaturverhältnisse in der Flamme. Als Sauerstoffträger wird zum einen Luft und zum anderen ein variables Gemisch aus  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  und Wasserdampf verwendet. Weiterhin können

geringe Mengen an Schadstoffen wie  $CO$ ,  $NO_x$  und  $SO_2$  zugegeben werden, um die in der Rezirkulation auftretenden Gaskomponenten berücksichtigen zu können. Bei der hier eingesetzten Kohle handelt es sich um die in Tabelle 1 dargestellte indonesische Steinkohle.

Tabelle 1: Eigenschaften der eingesetzten Kohle

Massenanteile (in roh)							Korngröße	$H_u$
C	H	N	S	O	Asche	$H_2O$		
69,01	5,2	1,62	0,93	14,5	7,69	1,05	5% > 90 $\mu$	MJ/kg 27,16

Die für die Oxyfuel-Versuche mit Hilfe einer Verbrennungsrechnung bestimmte Zusammensetzung des Gemisches aus O<sub>2</sub> und Rezirkulationsgas ist in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Zusammensetzungen des Gasgemisches vor Brenner in Vol-%

	Luft	Oxy27	Oxy29	Oxy31
CO <sub>2</sub>	0	50	49	47
H <sub>2</sub> O	0	23	22	22
O <sub>2</sub>	21	27	29	31
N <sub>2</sub>	79	0	0	0

### 3. Theoretische Grundlagen

Die **Schadstoffkonzentrationen** des Oxyfuel-Prozesses werden erheblich höher als die eines vergleichbaren Prozesses mit Luft sein, da die spezifische Rauchgasmasse deutlich geringer ist. Bei einer Feuerung mit Luft werden je 1 kg Steinkohle etwa 10 kg Luft benötigt, während dem Oxyfuel-Prozess lediglich ca. 2 kg Sauerstoff zugeführt werden. Dies führt zu einem Anstieg der Massenanteile der Verbrennungsprodukte um den Faktor von etwa 3,6, der für den CO<sub>2</sub>-Anteil gerade erwünscht ist. Zwei weitere Effekte bewirken einen zusätzlichen Anstieg der gemessenen Konzentrationen (meist Volumenanteile im trockenen Rauchgas). Das Rauchgas eines Oxyfuel-Prozesses hat eine ca. 1,25-fach höhere Dichte, was zu einem weiteren Anstieg der volumetrischen Konzentration um diesen Faktor führt. Da die Messung im trockenen Rauchgas stattfindet, macht sich zusätzlich der hohe Wasseranteil von ca. 25 Vol-% im Oxyfuel-Rauchgas mit einem Faktor von ca. 1,25 bemerkbar. Alle Effekte zusammen führen zu den in Abb. 3 dargestellten Konzentrationssteigerungsfaktoren von 4,5 beim feuchten und 5,7 beim trockenen Rauchgas, wenn von gleichen Verhältnissen wie beim Luftfall ausgegangen würde. Tatsächlich sind diese volumenbezogenen Emissionen beim Oxyfuel-Prozess jedoch geringer als es diesen Faktoren entspricht.

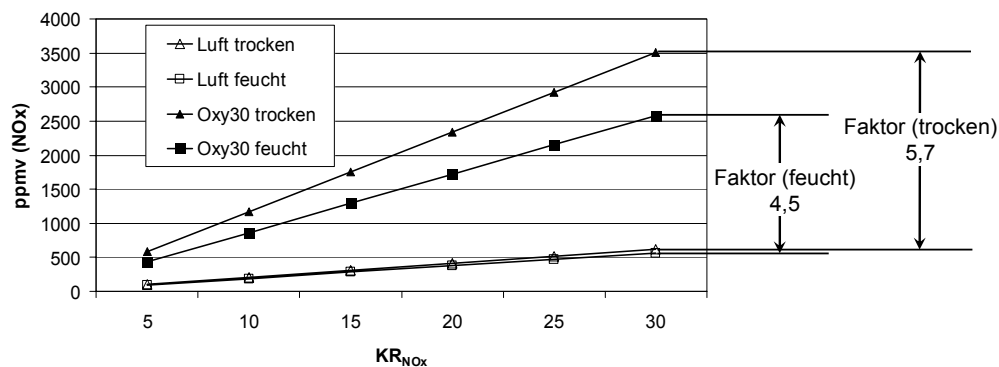


Abb. 3: Zusammenhang zwischen Gesamtkonversionsrate und Schadstoffkonzentration am Beispiel NO<sub>x</sub>

Um die Emissionen verschiedener Prozesse vergleichbar zu machen, werden die Messwerte wie in Abb. 3 auf spezifische Konversionsraten umgerechnet. Diese werden mit Hilfe einer Massenbilanz bestimmt, welche die Ausgangsbestandteile in den Schadstoffen des Rauchgases auf die mit dem Brennstoff zugeführten Ausgangsbestandteile (hier Stickstoff und Schwefel) beziehen. Weiterhin kann nach dem Ursprung der Ausgangsstoffe unterschieden werden. So bietet der Versuchsaufbau die Möglichkeit, die Konversions- und Reduktionsraten getrennt zu betrachten. Die Konversionsrate ( $KB_x$ ) bezieht sich auf den Anteil, der aus dem Brennstoff zu dem jeweiligen Schadstoff umgewandelt wird. Die Reduktionsrate ( $RR_x$ ) bezeichnet den Anteil am Schadstoff, der bereits vor der Verbrennung dazugegeben wird und entweder die ursprüngliche Umwandlung hemmt oder zu anderen Produkten weiterreagiert. In der Gesamtkonversionsrate ( $KR_x$ ) sind beide Effekte zusammengefasst.

Der **Sauerstoffanteil** im Rauchgas wird beim Oxyfuel-Prozess höher liegen als beim konventionellen Prozess, wenn der gleiche Sauerstoffüberschuss angesetzt wird. Man kann davon ausgehen, dass der Sauerstoffüberschuss leicht abgesenkt werden kann, da die Ausgangskonzentration des Sauerstoffs vor der Verbrennung höher liegen wird. In Großanlagen jedoch ist der Sauerstoffüberschuss im Wesentlichen eine Frage der erreichbaren Verteilungsgüte der Kohle auf die einzelnen Brenner. Somit wird der mögliche Sauerstoffüberschuss zwischen 10 und 20 % liegen, was zu Restsauerstoffgehalten von bis zu 7 Vol-% im trockenen Rauchgas führen kann [1].

#### 4. Messungen

Die in Abb. 4 und Abb. 5 dargestellten Ergebnisse wurden aus Versuchen mit den in Tabelle 2 beschriebenen Gaszusammensetzungen gewonnen. Diese berücksichtigen das  $CO_2$  und den Wasserdampf, nicht jedoch die Schadstoffe  $NO_x$  und  $SO_2$  in der Rezirkulation. Damit kann die Konversionsrate des im Brennstoff befindlichen Ausgangsstoffes ( $KB_x$ ), nicht jedoch die Reduktionsrate ermittelt werden. Die zu erwartenden Konzentrations-Messwerte werden von den in Kapitel 3 genannten Faktoren der Dichteänderung (ca. 1,25) und des erhöhten Wasseranteils im Rauchgas (ca. 1,25) beeinflusst. Der erste oben genannte Faktor, der aus dem kleineren spezifischen Rauchgasmassenstrom abgeleitet wurde, spielt hier keine Rolle, da die Rezirkulation die jeweiligen Schadstoffe nicht enthält. Allerdings wird die Schadstoffkonzentration aufgrund des höheren Sauerstoffgehaltes vor der Verbrennung und der daher höheren Kohlekonzentration im zugeführten Massenstrom um einen Faktor von etwa 1,2 ansteigen. Somit wird bei gleicher Konversionsrate eine Steigerung der Volumenkonzentration um den Faktor 1,9 erwartet.

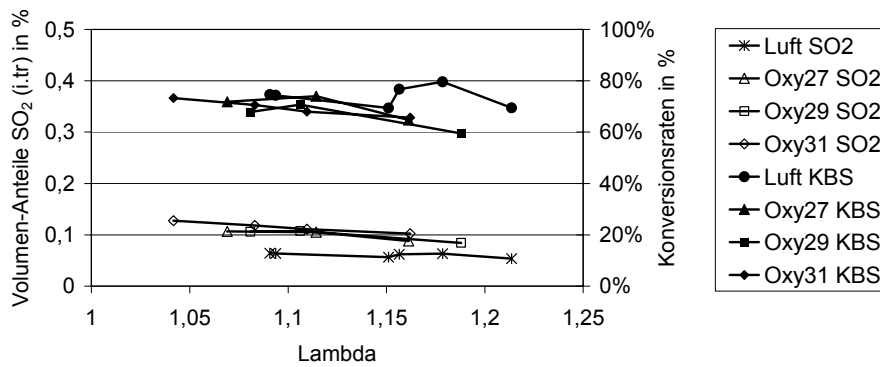


Abb. 4: Schwefeldioxidemissionen und Schwefelkonversionsrate

Abb. 4 zeigt die erhöhten Messwerte des SO<sub>2</sub>, die etwa der erwarteten Steigerung um 1,9 entsprechen. Die Umrechnung der Messwerte auf die Konversionsrate KBS zeigt dementsprechend auch eine im Vergleich zu Luft ähnliche SO<sub>2</sub>-Produktion. Bei der tatsächlichen Rezirkulation, die in der Versuchsanlage durch Zugabe von SO<sub>2</sub> zum Gasgemisch simuliert wird, kann jedoch eine Reduktion erwartet werden. Gründe hierfür werden in der gesteigerten Produktion von SO<sub>3</sub> und der gesteigerten Schwefeleinbindung in die Flugasche gesehen.

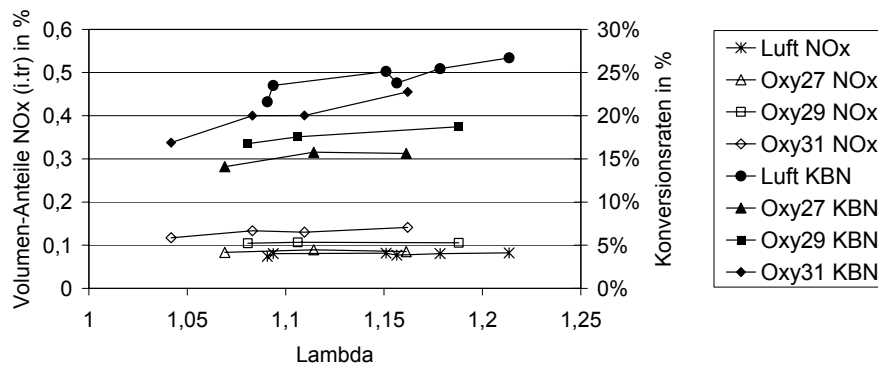


Abb. 5: Stickoxidemissionen und Stickstoffkonversionsrate

Auch die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen müssten bei den hier durchgeführten Versuchen zur Bestimmung der Konversionsraten bei unveränderten Reaktionsverhältnissen um den Faktor 1,9 steigen. Abb. 5 zeigt jedoch, dass der Konzentrationsanstieg geringer ausfällt. Dies lässt sich mit einer verminderten Konversionsrate im Vergleich zum Luftfall erklären. Dabei ist eine Abhängigkeit innerhalb der Oxyfuel-Messungen erkennbar, die auf die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen und die damit gekoppelten Flammentemperaturen zurückzuführen ist. So lagen die gemessenen Temperaturen im Brennerbereich zwischen 1330 und 1430 °C, wobei sie vom Oxy27- zum Oxy31-Fall gestiegen sind, was eine mögliche Erklärung für die innerhalb der Oxyfuel-Fälle mit dem Sauerstoffgehalt steigende Konversionsrate ist. Die Zugabe von NO<sub>x</sub> zum Gasgemisch vor dem Brenner und somit die Berücksichtigung

der Reduktionsrate, lässt im Vergleich zum Luftfall zwar eine weiterhin erhöhte Konzentration, jedoch eine weitere Verminderung der  $\text{NO}_x$ -Gesamtkonversion erwarten, da ein höheres  $\text{NO}_x$ -Niveau die Konversion hemmt und ein Anteil des  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  reduziert wird.

## 7. Fazit und Ausblick

In den hier dargestellten Versuchsreihen wurden die Konversionsraten des Brennstoff-Schwefels und -Stickstoffs unter Oxyfuel-Bedingungen im Vergleich zur Verbrennung in Luft bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 schematisch dargestellt.

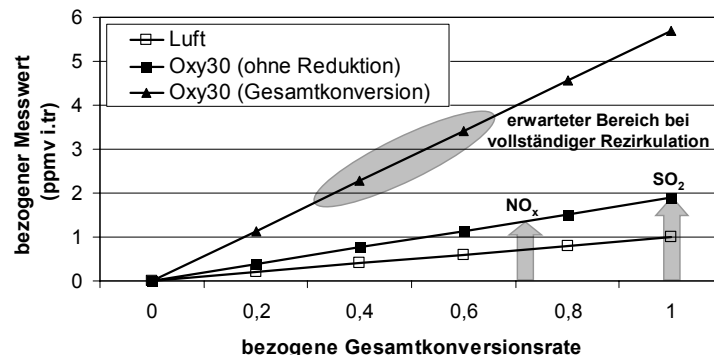


Abb. 6: Schematische Darstellung der Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen

Die Graphen stellen die theoretisch zu erwartenden Konzentrationen für die beiden Fälle „Berücksichtigung der Gesamtkonversion“ und „Konversion ohne Reduktion“ über der Gesamtkonversionsrate dar. Beide Größen sind für diese Darstellung auf die Werte des Luftfalls normiert. Die  $\text{SO}_2$ -Messungen zeigten in den Oxyfuel-Fällen keine Änderung der Konversionsrate gegenüber dem Luftfall, daher liegen die gemessenen Konzentrationen um den theoretischen Faktor von 1,9 höher. Die Konzentrationen der Stickoxide variieren bei den untersuchten Oxyfuel-Fällen stark, jedoch ist die Konversionsrate immer niedriger als im Luftfall.

In den nächsten Versuchsreihen wird über die Zugabe der untersuchten Schadstoffe zum Gasgemisch vor Brenner die jeweilige Reduktionsrate und somit auch die Gesamtkonversionsrate bestimmt, die in den verschiedenen Konfigurationen des Oxyfuel-Prozesses zu erwarten sind. Trotz der 5,7-fachen Steigerung, die sich bei unveränderten Reaktionsbedingungen ergeben würde, wird aufgrund einer kleineren Konversionsrate und einer relativ großen Reduktionsrate von dem in Abb. 6 markierten Bereich der sich einstellenden Konzentrationen und Gesamtkonversionsraten ausgegangen.

[1] Kather, A.; Hermsdorf, C.; Klostermann, M. - Der kohlebefeuerte Oxyfuel-Prozess, VGB PowerTech, Vol. 87, 4/2007, VGB PowerTech e.V., Essen