

Vergleich einer konventionellen TBK-Feuerung mit einer Oxyfuel-TBK-Feuerung anhand von Untersuchungen zur Stickoxidbildung bzw. –reduktion an der 50 kW Staubfeuerungsversuchsanlage

Ronald Wilhelm, Sebastian Weigl, Michael Beckmann
Technische Universität Dresden

1 Einleitung

Der weltweit steigende Energiebedarf vor allem der Entwicklungs- und Schwellenländer führt einerseits zur Verknappung und damit zur Verteuerung der Energieressourcen und andererseits zur Steigerung der CO₂-Emissionen. Um beiden Effekten entgegen treten zu können, müssen neue Konzepte zur nachhaltigen Energiebereitstellung entwickelt werden. Neben der gesteigerten Nutzung von erneuerbaren Energien bietet die Braunkohle als einziger Import unabhängiger und nicht subventionierter Energieträger ein bedeutendes Nutzungspotenzial in Deutschland.¹

Ein Weg, die Braunkohle weiter als Energieträger nutzen zu können und dabei gleichzeitig die CO₂-Emissionen nicht weiter ansteigen zu lassen, ist der so genannte Oxyfuel-Prozess mit CO₂-Abscheidung. Dieser Prozess ist gegenwärtig in der Entwicklung. Im vorliegenden Beitrag werden Erkenntnisse aus Versuchen an einer Oxyfuel-Staubfeuerung hinsichtlich der Stickoxid-Bildung ausgewertet.

Die 50 kW Staubfeuerungsversuchsanlage bietet die Möglichkeit sowohl eine Oxyfuel-Feuerung als auch eine Luft-Verbrennung zu untersuchen. Daraus können Tendenzen hinsichtlich des Emissionsverhaltens bei unterschiedlichen Betriebsweisen abgeleitet werden. Dieser Beitrag stellt die Unterschiede bei der Stickoxidbildung und –reduktion dar.

2 NO_x - Bildung

Bei der NO_x-Bildung ist zu unterscheiden in

- Brennstoff-NO
- Thermisches NO
- promptes NO.

¹ Im Energiemix der deutschen Stromerzeugung hatte die Braunkohle im Jahr 2007 einen Anteil von knapp 25 %.

Die im Brennstoff enthaltenen Stickstoffverbindungen werden bei der Entgasung freigesetzt und nachfolgend in der heißen Flamme zunächst in NH_i -Radikale oder HCN (Blausäure) umgesetzt [1][2]. Diese Stoffe reagieren mit Sauerstoff weiter zu NO. Das gebildete NO kann mit noch vorhandenen NH_i -Radikalen und unterstöchiometrischen Bedingungen zu dem gewünschten molekularen Stickstoff (N_2) reduziert werden. Das Stöchiometrieverhältnis für das NO-Minimum ist dabei vor allem vom Brennstoff-Stickstoffgehalt abhängig. Bei Kohlefeuerungen hat die Summe der Schadstoffe aus NO, NH_i und HCN ein Minimum bei Stöchiometriezahlen bei $\lambda \approx 0,7$, da hier das Maximum des Brennstoffstickstoffs in N_2 umgewandelt wird [1][2].

In der Praxis wird häufig eine gestufte Verbrennung angewendet, die in unterstöchiometrische und überstöchiometrische Verbrennungszonen unterteilt ist.

Bei einer Oxyfuel-Feuerung wird durch das Rezirkulieren der Abgase eine externe Abgasrückführung vorgenommen. Die Abgasrückführung führt zu einer Absenkung der Feuer- raumtemperatur und zu einer Verminderung des Sauerstoffpartialdrucks am Brenner und hemmt somit die NO-Bildung entsprechend. Wird sehr viel Abgas rezirkuliert und stellt sich ein sehr geringer Sauerstoffpartialdruck am Brenner ein, verstärkt sich der Prozess, allerdings ist hier die Flammenstabilität der limitierende Faktor. Die Gemischtemperatur des Reaktionsgases sollte über der Zündtemperatur des Brennstoffs liegen. Die Flamme kann durch Anpassung der Brennergeometrie entsprechend stabilisiert werden, z.B. durch die Verstärkung der internen Abgas-Rezirkulation.

Thermisches NO entsteht im wesentlichen durch die Reaktion von molekularem Luftstickstoff (N_2) mit elementarem Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid bei überstöchiometrischen Bedingungen. Diese Reaktion läuft nur bei sehr hohen Temperaturen ab, da die Spaltung der N_2 -Dreifachbindung eine sehr hohe Aktivierungsenergie besitzt [1][2].

Promptes NO bildet sich hauptsächlich bei unterstöchiometrischen Bedingungen. Das in diesen Bereichen häufige CH-Radikal reagiert mit molekularem Stickstoff aus der Luft zu HCN und atomarem N. Da die Aktivierungsenergie der Reaktion eher klein ist, bildet sich das prompte NO auch bei relativ niedrigen Temperaturen [1]. Das HCN reagiert dann über mehrere Schritte weiter zu NO.

Ein wesentlicher Unterschied bei der Bildung von NO_x zwischen Luft- und Oxyfuel-Feuerung besteht darin, dass im Luftbetrieb neben der Brennstoff - NO-Bildung auch aufgrund des Stickstoffgehaltes der Luft bei hohen Temperaturen thermisches NO entsteht.

Für den Oxyfuel-Prozess ist allein die Bildung von NO_x aus dem Brennstoff maßgeblich. Die NO_x -Emissionen bezogen auf den eingesetzten Brennstoff sind im Oxyfuel-Fall geringer oder maximal gleich im Vergleich zu einer gestuften Luftverbrennung.

Die Abgasrückführung im Oxyfuel-Prozess hat, wie bei Abgasrezirkulationen üblich, einen Einfluss auf die NO_x -Minderung.

Aufgrund der bei Oxyfuel-Prozess und Luftverbrennung verschiedenen Rauchgaszusammensetzungen und damit auch der Rauchgasdichten, ist bei einem Vergleich der NO-Bildung der Bezug auf den Brennstoff erforderlich.

3 Versuchsanlage

3.1 Kurzbeschreibung und Verfahrensschaubild

Untersuchungen zum Oxyfuel-Prozess sind an einer Technikumsanlage durchgeführt worden.

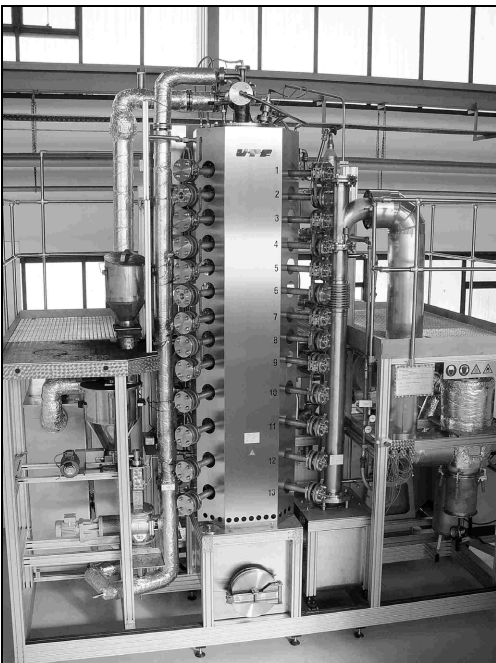


Bild 1 Staubfeuerungsversuchsanlage an der TU Dresden.

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 rezirkulierten Rauchgas („Oxyfuel“) zu untersuchen.

Kern der Versuchsanlage ist die modular zylindrische Brennkammer mit dem zentral montierten Deckenbrenner für staubförmige Brennstoffe.

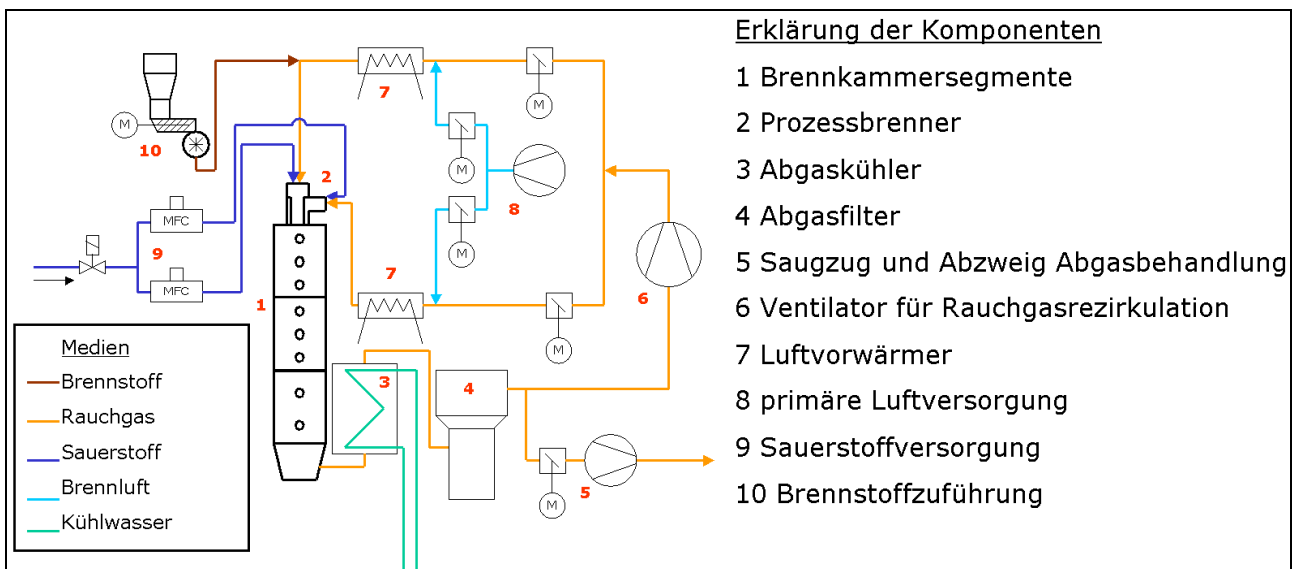


Bild 2 Verfahrensschaubild der Versuchsanlage

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 ein *realer* Oxyfuel-Prozess untersucht werden.

3.2 Abgasmesstechnik, Analysen

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

Die Abgasparameter über die Brennkammerlänge werden mit einer speziellen Sonde abgesaugt. Eine Schleusentechnik ermöglicht den Sondeneinsatz über die Brennkammerlänge ohne Falschluffeinbruch. Die Analyse erfolgt unter anderem mit Messtechnik der FH Zittau-Görlitz, die im Rahmen des Projektes ADECOS die Forschung unterstützt.

Um die Reaktionsbedingungen im Flammenbereich näher zu bestimmen, erfolgt eine Temperaturmessung mit einem Absaugpyrometer nach VDI/VDE 3511 an verschiedenen Brennkammerpositionen. In denselben Punkten werden auch Partikelproben entnommen, die im Labor hinsichtlich Ausbrand und Elementarzusammensetzung analysiert werden.

4 Experimentelle Untersuchungen und Auswertung

4.1 Definition der Versuchspunkte

Der Oxyfuel-Prozess lässt sich über die Sauerstoffkonzentrationen am Brennkammereintritt und –austritt (1 und 2 in Bild 3) vollständig beschreiben.

Der Sauerstoffpartialdruck am Eintritt der Brennkammer wird mittels der Menge des rezirkulierten Rauchgases eingestellt – dabei bedeutet *Oxyfuel 25*, dass 25 Volumenprozent Sauerstoff am Brennkammereintritt eingestellt sind. Für *Oxyfuel 17* wird mehr und für *Oxyfuel 33* weniger rezirkuliert.

Der angestrebte Restsauerstoffgehalt am Brennkammeraustritt definiert die Menge an Sauerstoff, die zugeführt werden muss.

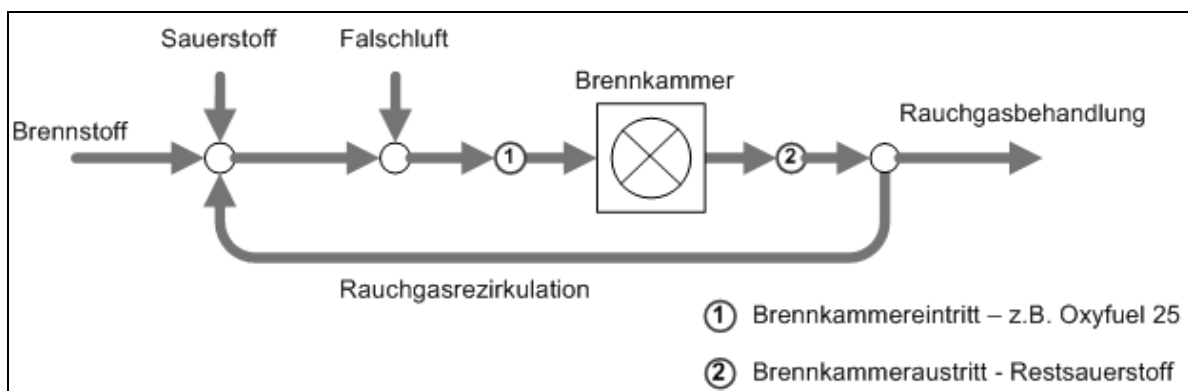


Bild 3 Oxyfuel-Punktdefinition

Falschluff wird an der Staubfeuerungsversuchsanlage vor der Brennkammer zugeführt und ist als zusätzlicher Sauerstoffeintrag zu berücksichtigen. Zielgröße ist die Sauerstoffkonzentration am Brennkammerein- bzw. austritt.

Bei Kennfeldversuchen wird die Rezirkulationsmenge bei konstantem Restsauerstoff variiert. Für die Flammenuntersuchungen am Einzelbrenner wird in der Brennkammer ein Raster an Messpunkten ausgemessen und bewertet.

4.2 Kennfeldversuche im Oxyfuel-Prozess

Wie Eingangs erwähnt, hat die Abgasrezirkulationsmenge einen Einfluss auf die NO-Bildung.

In einer ersten Versuchsreihe (*Oxyfuel ideal*) wird bei konstantem Restsauerstoff von 4 Vol.-%_{feucht} am Brennkammerende der Rezirkulationsanteil variiert. Dadurch wird der Sauerstoffanteil am Brennkammereintritt von 17 bis 33 Vol.-%_{feucht} in Schritten verändert. In diesen Grenzen ist ein stabiler Betrieb der Anlage möglich.

In einem zweiten Schritt wird in den gleichen Betriebspunkten ein Anteil von 4 % *Falschluff* zugeführt und damit mögliche *reale* Oxyfuel-Prozess Bedingungen simuliert (*Oxyfuel real*). Zur Einordnung der Ergebnisse der Rauchgaszusammensetzung am Brennkammerende dient der Vergleichsfall mit Luft als Reaktionsgas bei 4 Vol.-%_{feucht} Restsauerstoff im feuchten Abgas (*Luftvergleichsfall*).

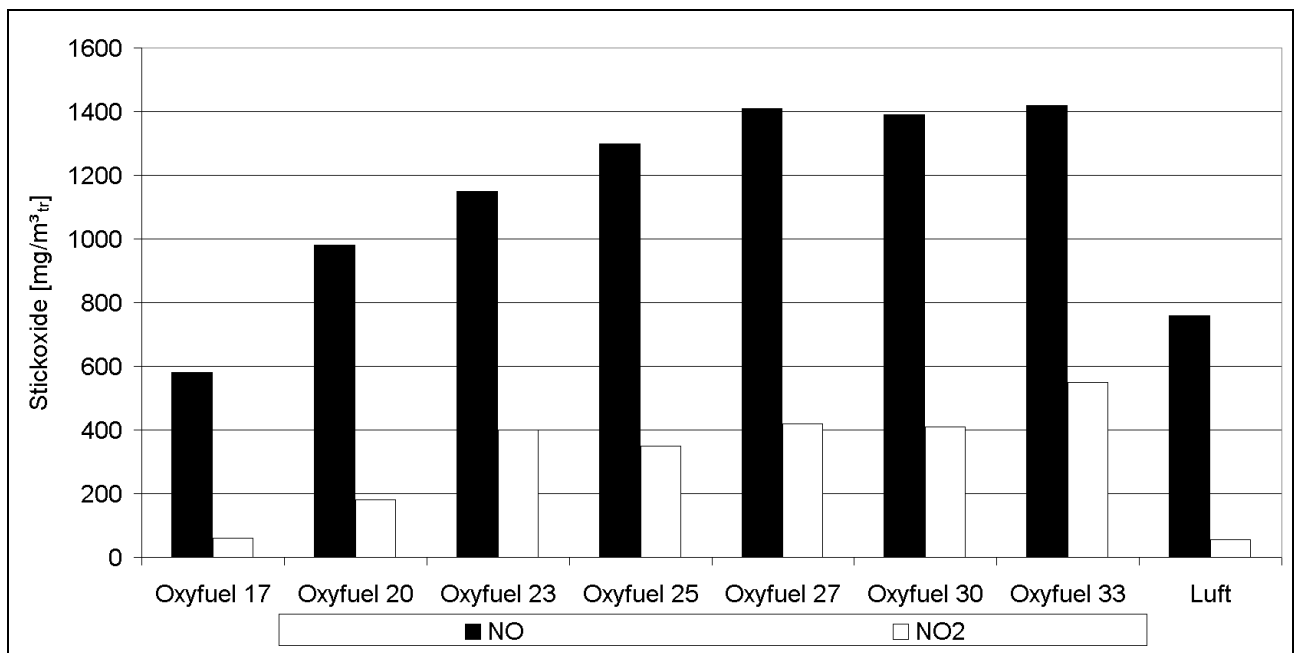


Bild 4 Stickoxidkonzentrationen im Rauchgas / Oxyfuel-Prozess ohne *Falschluff*

Bild 4 zeigt die gemessenen Stickoxid-Konzentrationen im Abgas für verschiedene Einstellungen *Oxyfuel ideal* und den zugehörigen *Luftvergleichsfall*. Die Stickoxidkonzentrationen sind im Vergleich zum *Luftvergleichsfall* in fast allen Punkten höher. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Vergleich von NO-Konzentrationen im Abgas bei unterschiedlichen *Oxyfuel*-Einstellungen mit dem konventionellen Vergleichsfall mit Luft als Reaktionsgas aufgrund unterschiedlicher Abgasvolumenströme und Abgasdichten nicht zweckmäßig ist.

Vielmehr muss bei einem Vergleich die NO_x -Konzentration mit dem spezifischen Abgasvolumen und dem Heizwert auf die Energie des eingebrachten Brennstoffs bezogen werden. Die Angaben erfolgen daher im Weiteren in Milligramm pro Megajoule Brennstoffenthalpie.

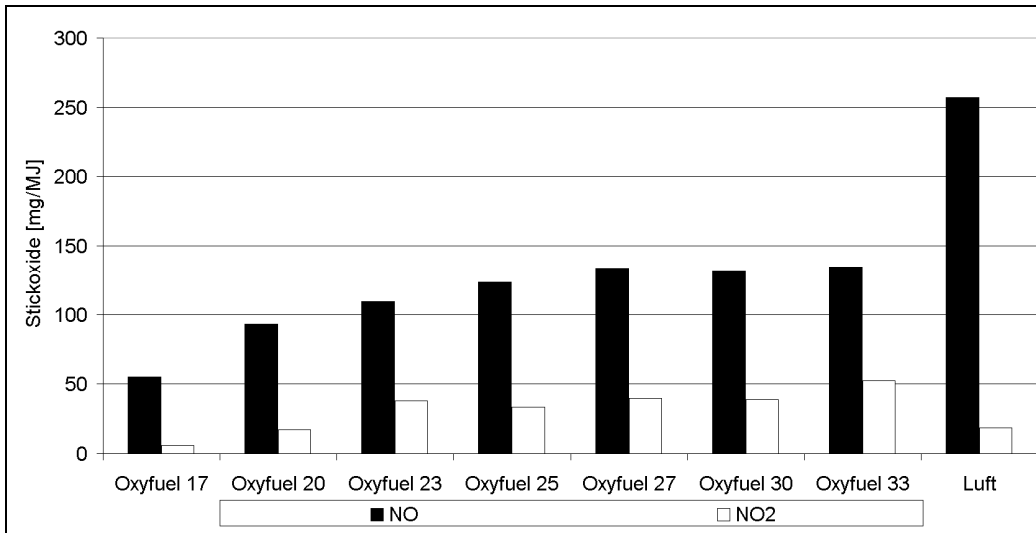


Bild 5 Stickoxid-Bildung im Oxyfuel-Prozess ohne Falschluff

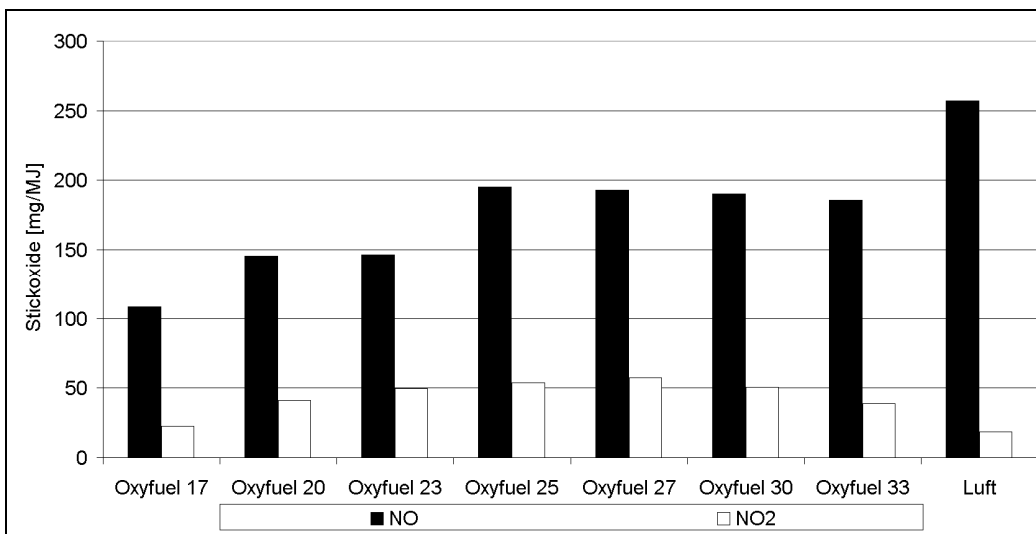


Bild 6 Stickoxid-Bildung im Oxyfuel-Prozess mit 4 % Falschluff

Durch den Bezug der NO_x -Emissionen auf die eingebrachte Brennstoffenthalpie wird deutlich, dass im Oxyfuel-Prozess in allen Punkten wesentlich weniger Stickoxide im Vergleich zum Luftbetrieb erzeugt werden. Bild 5 zeigt hierzu den Oxyfuel *ideal* Fall, in Bild 6 die Werte zum Oxyfuel *real* Fall. Dargestellt sind jeweils die trocknen Messwerte.

In fast allen Oxyfuel-Punkten sind die NO_2 -Emissionen im Verhältnis zu der Summe der dabei gemessenen NO - und NO_2 -Emissionen höher als beim *Luftvergleichsfall*. Für dieses Verhältnis wird der Faktor $f_{\text{NO}_2/(\text{NO}+\text{NO}_2)}$ eingeführt:

$$f_{\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)} = \frac{\text{NO}_2 [\text{mg} / \text{MJ}]}{\text{NO} [\text{mg} / \text{MJ}] + \text{NO}_2 [\text{mg} / \text{MJ}]} * 100$$

Tabelle 1 Anteil von NO₂ im Vergleich zur NO-Produktion

Falschluffanteil	Faktor $f_{\text{NO}_2 / (\text{NO} + \text{NO}_2)}$			
	Luft	Oxyfuel 17	Oxyfuel 25	Oxyfuel 33
0 %	6,75 %	9,4 %	21,2 %	27,9 %
4 %		17,3 %	21,5 %	19,4 %

Im Oxyfuel-Betrieb wird gegenüber dem *Luftvergleichsfall* eine erheblich größere Abgasmenge rezirkuliert, das heißt, dass am Brennkammereintritt mit dem rezirkulierten Abgas bereits NO vorliegt und sich dabei mit steigendem Sauerstoffpartialdruck mehr NO₂ bildet. Beim *Luftvergleichsfall* muss sich zunächst erst NO bilden, die danach verbleibende Verweilzeit ist entsprechend kürzer und der verfügbare restliche Sauerstoffpartialdruck deutlich niedriger als am Brennkammeranfang bei den Oxyfuel-Einstellungen.

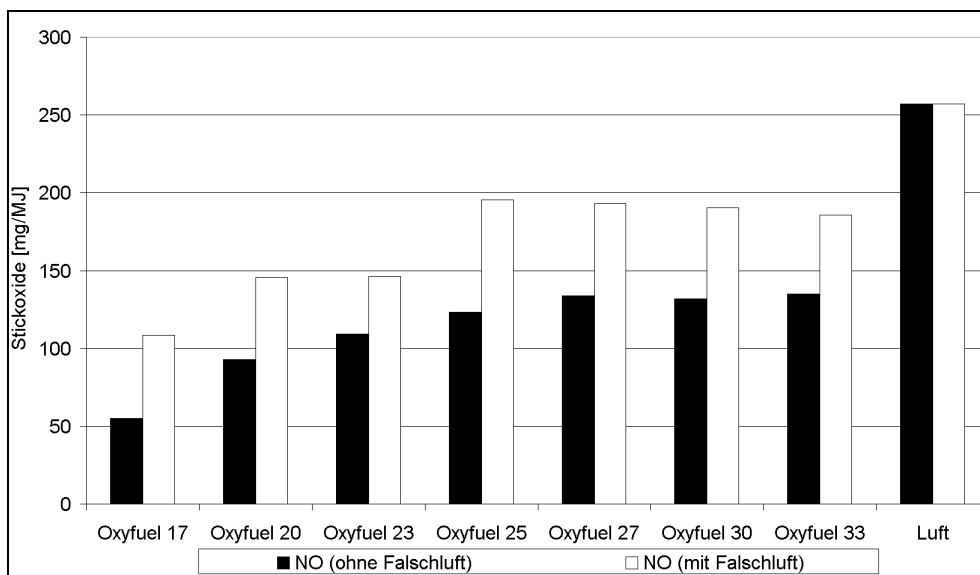


Bild 7 Vergleich der NO-Bildung für Oxyfuel *ideal*, *real* und *Luftvergleichsfall* mit variierender Rezirkulationsrate

Bild 7 zeigt den Vergleich der NO-Bildung im Oxyfuel-Prozess mit und ohne *Falschluff* (4 % vom Brennkammermassedurchsatz) und den *Luftvergleichsfall*. Es können 2 Aussagen getroffen werden:

- je weniger *Falschluff*, desto geringer ist die Stickoxid-Bildung und

- je mehr Abgas rezirkuliert wird, desto stärker lässt sich die NO-Bildung reduzieren.

Es ist im Oxyfuel-Prozess unter bestimmten Randbedingungen eine deutliche Reduzierung der Stickoxid-Emissionen möglich. Ein geringer Falschlufteintrag stellt aber entsprechend hohe Anforderungen an die Anlagenkonstruktion und damit an die Fertigungskosten. Je mehr rezirkuliert wird, desto größer müssen Rauchgaskanäle und Ventilatoren dimensioniert werden. Hier ist eine Grenze, die durch die wirtschaftlichen Schranken und den energetischen Gesamtwirkungsgrad besteht.

4.3 Flammenuntersuchungen in der Brennkammer

Zur weiteren Untersuchung im Oxyfuel-Prozess sind Versuchsreihen an einer Einzelflamme in der Brennkammer der Staubfeuerungsversuchsanlage durchgeführt worden. Durch die Entnahme von Partikelproben entlang des Brennkammerweges an verschiedenen Radiuspositionen und der anschließenden Elementaranalyse lässt sich der Reaktionsfortschritt und die Stickstofffreisetzung der Kohle ermitteln. Parallel dazu erfolgten an den gleichen Positionen Emissionsmessungen.

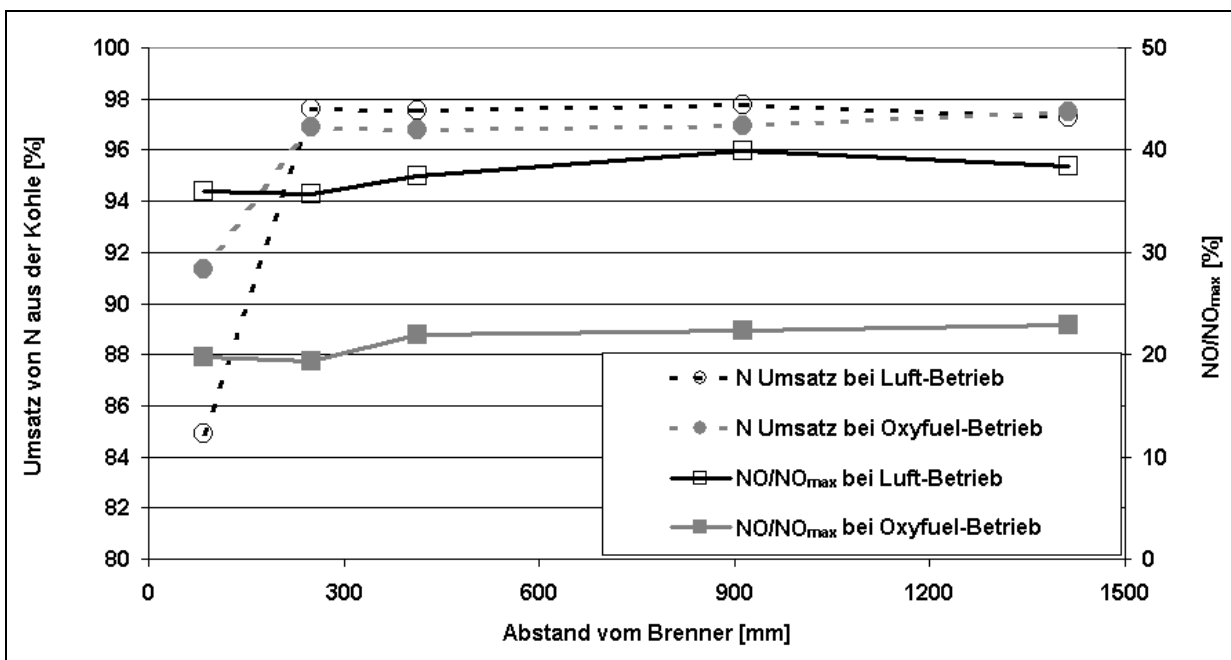


Bild 8 Darstellung der Messwerte der Emissionsmessung und der Partikelproben als Mittelwerte

Beispiele.: Oxyfuel 25 mit 4% O_{2,feucht} und Luftfall mit 4% O_{2,feucht}

Im Bild 8 ist der Umsatz des Stickstoffs aus der Kohle zusammen mit der Umwandlungsrate NO/NO_{max} entlang des Brennkammerweges dargestellt. Die Umwandlungsrate NO/NO_{max} bezeichnet ein Massenverhältnis von tatsächlich entstandenem NO zu einem

NO_{\max} welches entstehen könnte, wenn sämtlicher im Brennstoff vorhandener Stickstoff zu NO umgesetzt wird.

Auf Grund der höheren Temperaturen des dargestellten Oxyfuel-Punktes im Vergleich zum Luft-Betrieb stellt sich erwartungsgemäß am Brennkammereintritt eine schnellere Freisetzung des Brennstoffstickstoffs ein. Bereits nach 200 mm sind jedoch in beiden Fällen ca. 97 - 98 % des Brennstoffstickstoffs freigesetzt.

Die Umwandlungsrate von NO/ NO_{\max} liegt im *Luftvergleichsfall* insgesamt höher als beim Oxyfuel *ideal* Fall. Eine Ursache hierfür ist in der vermehrten NO-Reduktion durch die starke Abgas-Rezirkulation von ca. 71 % im Oxyfuel *ideal* Fall zu vermuten. Der Einfluss von thermischer NO-Bildung spielt für den dargestellten *Luftvergleichsfall* bei einer Flammentemperatur von ca. 1200 °C im Brennernahbereich eine untergeordnete Rolle.

Die Bilder 9 – 11 zeigen die Verteilung der Konzentration von Sauerstoff, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in der Brennkammer, beispielhaft für einen Oxyfuel 25 Fall (*ideal*) mit einem Restsauerstoffgehalt von 4 Vol.-%_{feucht}. Das Bild 12 zeigt hierzu schematisch die jeweiligen Messpunkte (Messpunktraster).

Zu erkennen ist die Abhängigkeit der NO-Bildung vom Sauerstoffangebot vor allem direkt im Brennernahbereich bis ca. 500 mm in der Brennkammer. Wie bereits erwähnt ist die NO- und auch NO_2 - Bildung in den unterstöchiometrischen Zonen stark gehemmt bzw. kann hier eine Reduktion zu N_2 erfolgen. In der Zone direkt am Brennermund, wo der Sauerstoffpartialdruck am höchsten ist, liegen wie bereits erwähnt entsprechend hohe NO_2 -Konzentrationen vor. Die absolute Konzentration des NO_2 bleibt über die Brennkammerlänge konstant, lediglich die Verteilung ändert sich aufgrund der Strömungsverhältnisse.

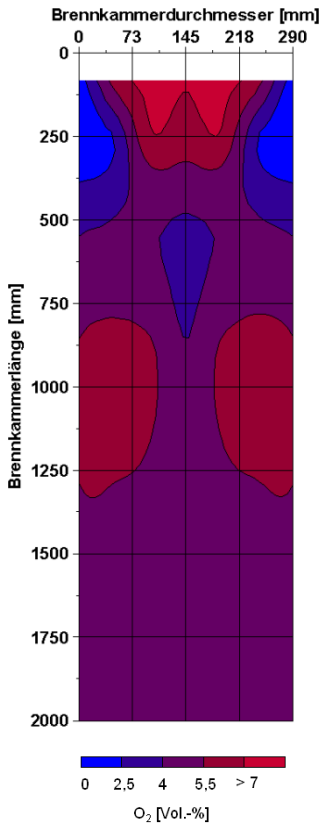


Bild 9 Messung von O_2 in der Brennkammer
Bsp.: Oxyfuel 25

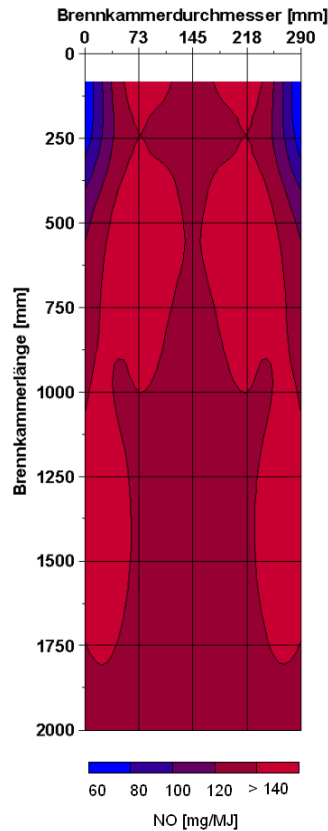


Bild 10 Messung von NO in der Brennkammer
Bsp.: Oxyfuel 25

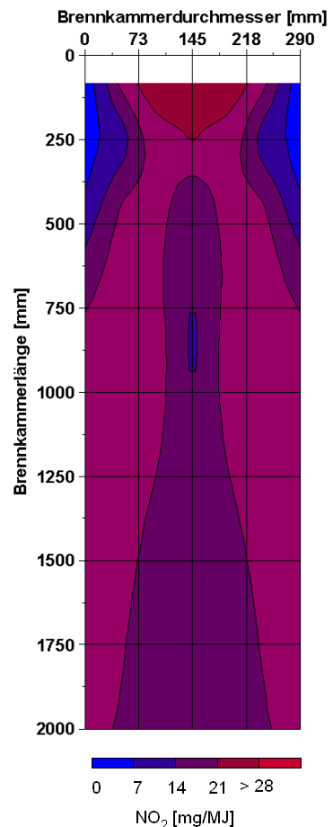


Bild 11 Messung von NO_2 in der Brennkammer
Bsp.: Oxyfuel 25

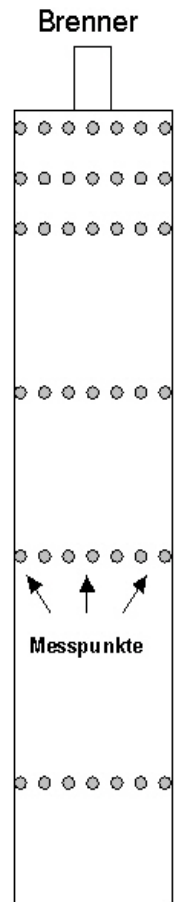


Bild 12 Messpunkttraster in Brennkammer

5 Zusammenfassung

Die durchgeführten Versuchsreihen zeigen die Unterschiede bezüglich der NO_x - Bildung zwischen einer konventionellen Verbrennung und der Oxyfuel-Verbrennung. Die auf die eingebrachte Energie bezogenen NO_x -Emissionen sind sowohl beim *idealen* als auch beim *realen* Oxyfuel-Prozess geringer als bei dem *Luftvergleichsfall*. Im Oxyfuel-Prozess können die NO_x -Emissionen durch eine hohe Abgasrezirkulationsrate weiter verringert werden. Hier sind jedoch wirtschaftliche und energetische Hindernisse, aber auch feuerungstechnische Beschränkungen zu berücksichtigen.

Der Anteil der NO_2 -Bildung an der Gesamt- NO_x -Bildung ist beim Oxyfuel-Fall aufgrund des höheren NO -Angebotes durch die Abgasrezirkulation, der damit verbundenen längeren Verweilzeit und des größeren Sauerstoffpartialdrucks gegenüber dem *Luftvergleichsfall* größer.

6 Referenzen

- [1] Warnatz, J; Maas, U.: Technische Verbrennung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1993

- [2] Joos, F.: Technische Verbrennung, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006

Prof. Dr.-Ing. Michael Beckmann

Dipl.-Ing. Sebastian Weigl

Dipl.-Ing. Ronald Wilhelm

Technische Universität Dresden

Institut für Energietechnik

Lehrstuhl für Verbrennung, Wärme- und Stoffübertragung

Deutschland - 01062 Dresden