

# Das Abbrandverhalten von Kohlen in einer O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Atmosphäre

Stephanie Tappe, Hans Joachim Krautz, Lehrstuhl Kraftwerkstechnik, BTU Cottbus

## Kurzfassung

Mit Hilfe eines thermogravimetrischen Analysesystems (TGA) wurden zwei Trockenbraunkohlen und eine Steinkohle unterschiedlicher Körnung in einem Modellgas mit verschiedenen O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Konzentrationen verbrannt. Um möglichst hohe Aufheizraten zu erzielen, wurde die herkömmliche Bedienung der Apparatur modifiziert. Es erfolgte eine Umrechnung der Verbrennungszeiten auf 100 mg Kohle als Bezugsgröße, um die Messwerte miteinander vergleichen zu können.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss der Sauerstoffkonzentration, der Temperatur und der Brennstoffzusammensetzung auf die normierte Verbrennungszeit. Bei Temperaturen unter 1000°C ist sowohl die Sauerstoffkonzentration als auch die Brennstoffzusammensetzung für die Verbrennungszeit relevant. Die Abhängigkeit der genannten Parameter nimmt bei Temperaturen oberhalb 1000°C ab.

Es wurden zusätzliche Abbranduntersuchungen mit Luft durchgeführt. Bei vergleichbaren Sauerstoffkonzentrationen wiesen die mit Luft umgesetzten Brennstoffproben eine höhere Verbrennungszeit als bei einer Verbrennung im Modellgas auf. Dieser Effekt ist auf die Boudouard-Reaktion zurückzuführen.

Zur Auslegung großtechnischer Dampferzeuger können die mit der TGA ermittelten Ergebnisse nur bedingt herangezogen werden, da sich die fluiddynamischen und wärmetechnischen Rahmenbedingungen voneinander unterscheiden.

Aus diesem Grund wurde die neue Versuchsanlage ALVA 20 entwickelt, die sich durch hohe Aufheizraten und turbulente Strömungsverhältnisse innerhalb des Reaktionsraumes auszeichnet.

## 1 Einleitung

Das Verbrennungsverhalten von Brennstoffen wird von einer Vielzahl unterschiedlicher Parameter beeinflusst. Neben der Verbrennungstemperatur, Partikelgröße und Aufheizgeschwindigkeit spielt die Brenngaszusammensetzung eine bedeutende Rolle. Dabei müssen neben dem Sauerstoffgehalt auch die übrigen Komponenten des Verbrennungsgases betrachtet werden.

Bei der Anwendung des Oxyfuel-Prozesses, der eine der Möglichkeiten zur Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen aus fossil gefeuerten Kraftwerken darstellt, wird der Brennstoff in einer Gasatmosphäre bestehend aus reinem Sauerstoff und zurückgeführtem Rauchgas verbrannt.

Eine Übertragung des Abbrandverhaltens unter herkömmlichen Bedingungen auf die Verbrennung unter Oxyfuel-Bedingungen ist aufgrund der veränderten Gaszusammensetzung nicht zulässig [1]. Die komplexe Verbrennungsreaktion, bei der sich physikalische Transportmechanismen mit der chemischen Verbrennungsreaktion überlagern und gegenseitig bedingen, kann ohne experimentelle Untersuchungen nicht eindeutig charakterisiert werden.

## 2 Thermogravimetrische Untersuchungen

### 2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Zur Charakterisierung des Abbrandverhaltens in einer O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden zwei Trockenbraunkohlen (TBK1, TBK2) und eine vorgetrocknete Steinkohle (SK) untersucht. Deren chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Immediatanalyse der eingesetzten Kohlen

[Ma.-%]	TBK1	TBK2	SK
Wasser	15,62	10,68	7,49
Asche	5,50	12,11	5,73
Flüchtige	45,64	49,01	31,62
fixer Kohlenstoff	33,24	28,20	55,16

Die Verbrennung erfolgt sowohl mit Luft als auch mit einem Modellgas, das aus unterschiedlichen O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Konzentrationen besteht.

Die Untersuchungen werden mit einem thermogravimetrischen Analysesystem (Mettler Toledo, TGA/SDTA 851) durchgeführt. Charakteristisch für diese Messmethode ist die zeitabhängige Aufnahme der Massenänderung einer Brennstoffprobe. Sie erlaubt die Bestimmung der Verbrennungszeit und der Verbrennungsgeschwindigkeit unter definierten Versuchsbedingungen.

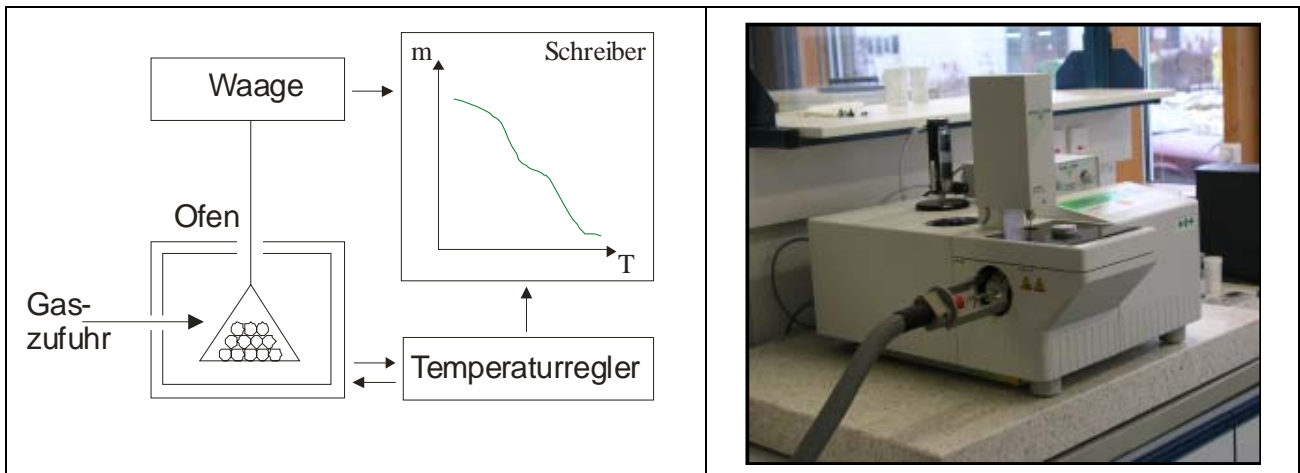


Abbildung 1: Prinzipdarstellung und Fotografie der TGA

Um hohe Aufheizraten zu erreichen, wird die herkömmliche Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung modifiziert: Es erfolgt keine langsame Aufheizung der Probe innerhalb der Brennkammer, sondern die Brennstoffprobe wird direkt in die vorgeheizte Brennkammer gegeben. Das Öffnen und Schließen der Brennkammer während des Brennstoffeintrags bewirkt einen Temperaturabfall und einen Falschlufteinbruch. Die definierten Versuchseinstellungen werden erst nach einigen Sekunden wieder erreicht, so dass die bereits abgelaufene Verbrennung der flüchtigen Bestandteile nicht reproduzierbar abläuft. Aufgrund dieser Einschränkungen wird im Rahmen dieser Veröffentlichung ausschließlich der Koksabbrand betrachtet.

Ein repräsentativer Abbrandverlauf ist in Abbildung 2 dargestellt.

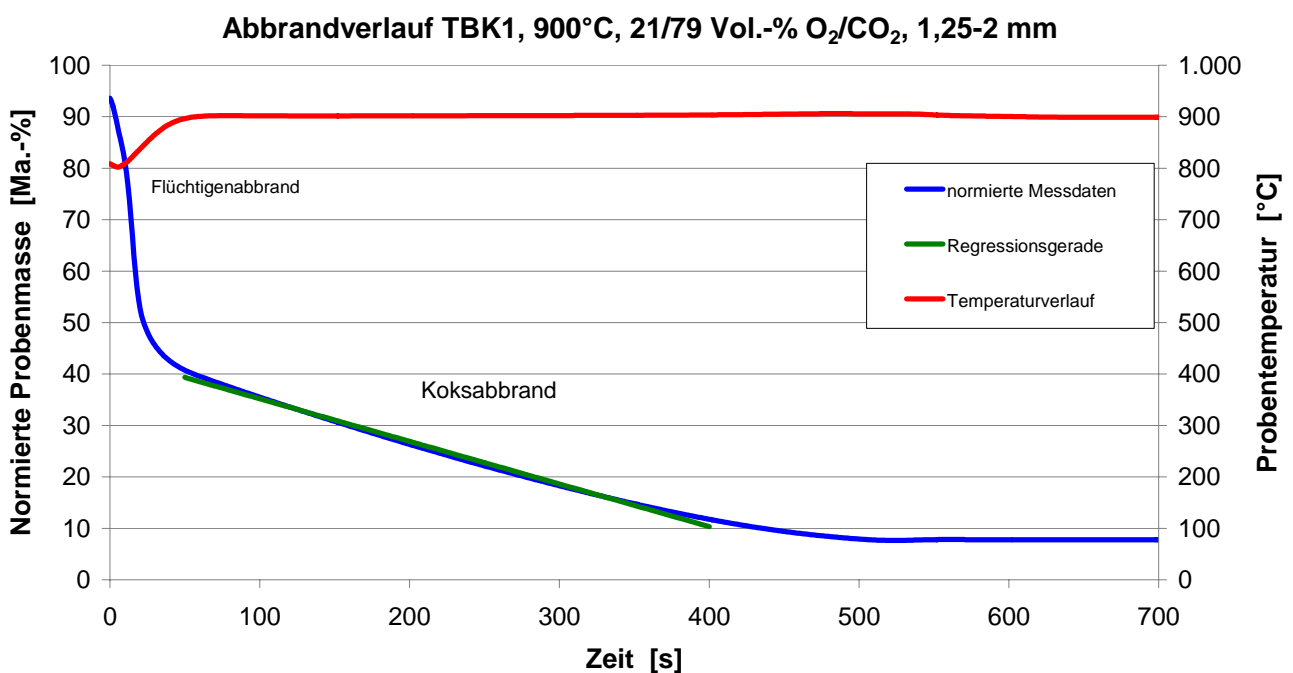


Abbildung 2: Repräsentativer Abbrandverlauf und die Bildung der Regressionsgeraden

Deutlich ist der spontane Abbrand der Flüchtigen zu Beginn der Messung zu erkennen. Nachdem ein Großteil der flüchtigen Bestandteile verbrannt ist, dominiert nach einer Übergangsphase der Koksabbrand die Verbrennungsgeschwindigkeit. Zur mathematischen Beschreibung des Koksabbrandes wird eine Regressionsgerade gebildet, deren Steigung ein Maß für die mittlere Verbrennungsgeschwindigkeit der Koksumsetzung ist. Mit Hilfe der Regressionsgeraden werden die Verbrennungszeiten für 100 mg Kohle bestimmt, so dass die aufgenommenen Ergebnisse miteinander verglichen werden können.

## 2.2 Messergebnisse

Die Kohlen werden bei verschiedenen Temperaturen und Gaszusammensetzungen verbrannt. Im Folgenden wird eine Auswahl von repräsentativen Ergebnissen der experimentellen Arbeiten detaillierter vorgestellt.

### *Einfluss von Verbrennungstemperatur, Gaszusammensetzung und Partikelgröße*

In Abbildung 3 und 4 werden die normierten Verbrennungszeiten der Braunkohle TBK1 in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung und Temperatur gezeigt.

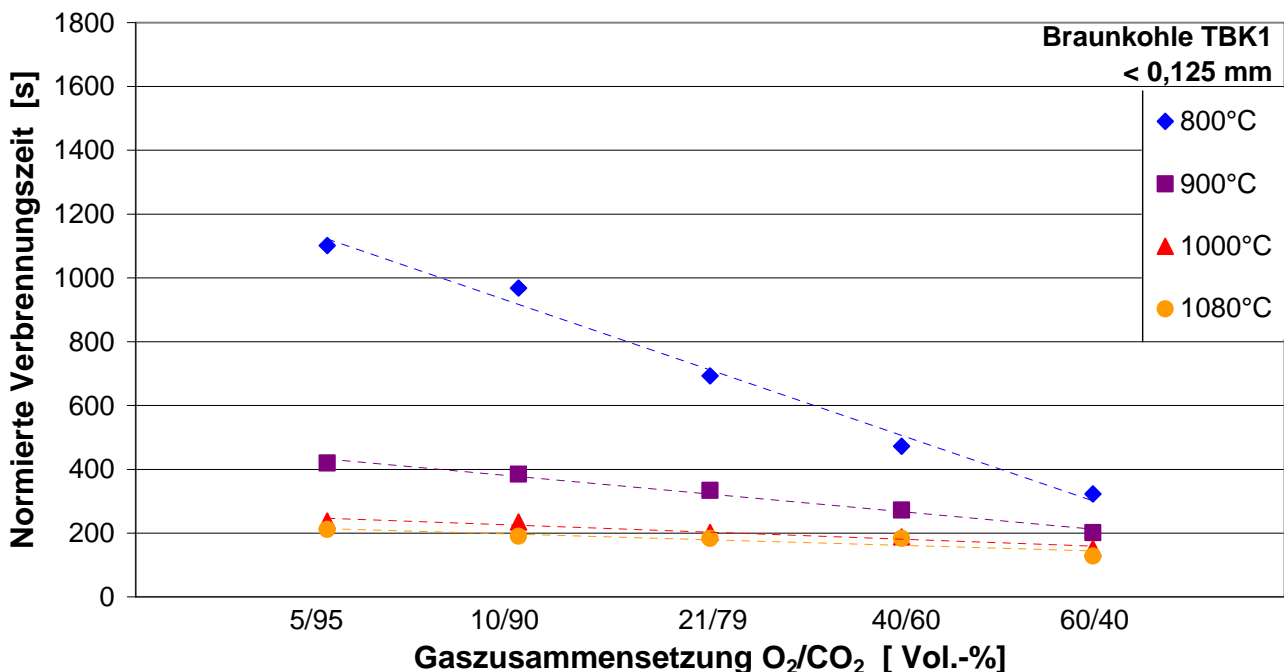


Abbildung 3: Normierte Verbrennungszeiten in Abhängigkeit der O<sub>2</sub>-Konzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen; Braunkohle BrK1, d<sub>p</sub> < 0,125 mm

Mit steigender  $O_2$ -Konzentration nimmt die Verbrennungszeit ab. Dies gilt insbesondere für niedrige Temperaturen. Oberhalb von etwa  $1000^\circ C$  sinkt jedoch der Einfluss der Sauerstoffkonzentration deutlich.

Dieses Ergebnis stimmt mit den theoretischen Überlegungen überein [2-4]: mit steigendem Sauerstoffanteil erhöht sich die Verbrennungsgeschwindigkeit und die Verbrennungszeit nimmt ab.

Bei niedrigen Temperaturen läuft die chemische Verbrennungsreaktion langsamer ab als bei hohen Temperaturen, sie wirkt geschwindigkeitslimitierend. Ab einer Temperatur von  $1000^\circ C$  sind die Stofftransportmechanismen geschwindigkeitsbestimmend für die Verbrennung. Hier spielt die Verbrennungstemperatur eine untergeordnete Rolle für die Verbrennungszeit.

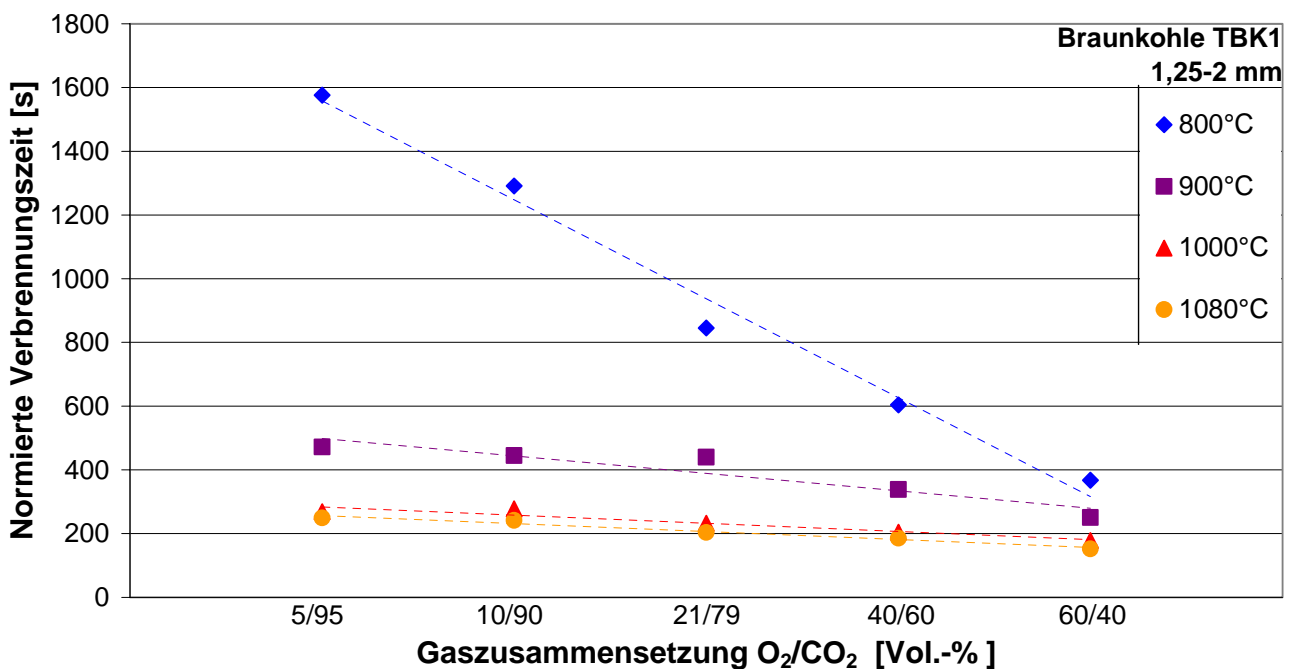


Abbildung 4: Normierte Verbrennungszeiten in Abhängigkeit der  $O_2$ -Konzentration bei unterschiedlichen Temperaturen; Lausitzer Trockenbraunkohle,  $d_p = 0,125-1,25\text{mm}$

#### *Einfluss der Brennstoffzusammensetzung*

Neben den Untersuchungen mit Braunkohlen werden ebenfalls Steinkohleproben verbrannt. In Abbildung 5 sind die normierten Abbrandzeiten der betrachteten Kohlen bei unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen dargestellt.

Die normierten Abbrandzeiten der Braunkohlen fallen erwartungsgemäß bedeutend kürzer aus als die der Steinkohle. Dieser Zusammenhang ist jedoch unabhängig von der Verbrennungstemperatur und Sauerstoffkonzentration im Verbrennungsgas.

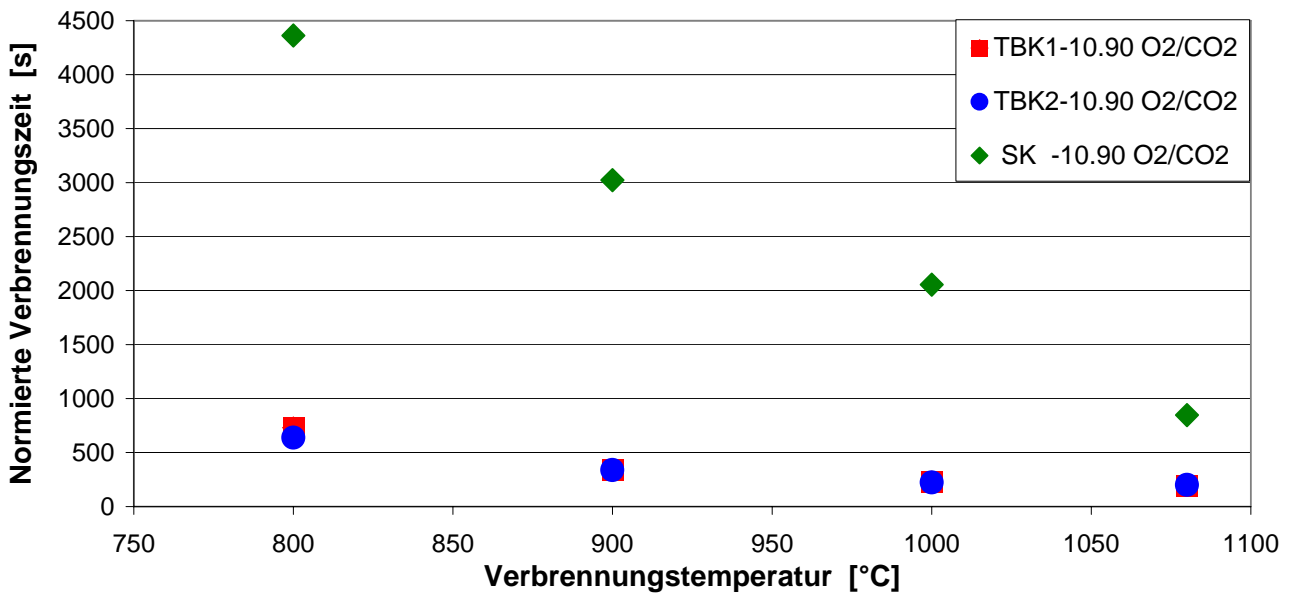


Abbildung 5: Normierte Abbrandzeiten verschiedener Kohlen bei unterschiedlichen Verbrennungstemperaturen;  $d_p=0,125-1,2$  mm

Die unterschiedlichen Verbrennungszeiten resultieren aus den verschiedenen Koksgehalten der Kohlen. Steinkohle, mit einem relativ hohen Gehalt an fixem Kohlenstoff, weist die längsten Abbrandzeiten auf. Die Braunkohle TBK2 besitzt den geringsten fixen Kohlenstoffgehalt und verbrennt am schnellsten. Dabei wird der Zeitunterschied bei steigenden Temperaturen geringer. Ab etwa 1000°C verbrennen beide Braunkohlen mit ähnlichen Geschwindigkeiten, da in diesem Temperaturbereich die Stofftransportmechanismen die Abbrandgeschwindigkeit bestimmen.

#### *Einfluss der Gaskomponenten*

Bei der Verbrennung der Braunkohlenproben mit Luft und im Modellgas (21/79 Vol.-%  $O_2/CO_2$ ), wird deutlich, dass nicht nur der Sauerstoffgehalt maßgeblich die Verbrennungszeit bestimmt, sondern auch die anderen Gaskomponenten.

Bei identischen Sauerstoffanteilen, jedoch unterschiedlichen Gaskomponenten im Verbrennungsgas, treten deutliche Unterschiede in den Verbrennungszeiten auf (Abbildung 6). Die Verbrennung mit Luft läuft langsamer ab als mit dem Modellgas.

Grundsätzlich laufen während des Koksabbrandes zwei Reaktionen ab: Der fixe Kohlenstoff reagiert sowohl mit Sauerstoff als auch mit Kohlendioxid, so dass Kohlenmonoxid entsteht. In der Regel ist die Umsetzung mit Sauerstoff die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion. Sinkt der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche und wird ausreichend  $CO_2$  zur Verfügung gestellt, so kann die Boudouard-Reaktion den Abbrand der Kohlenprobe beschleunigen.

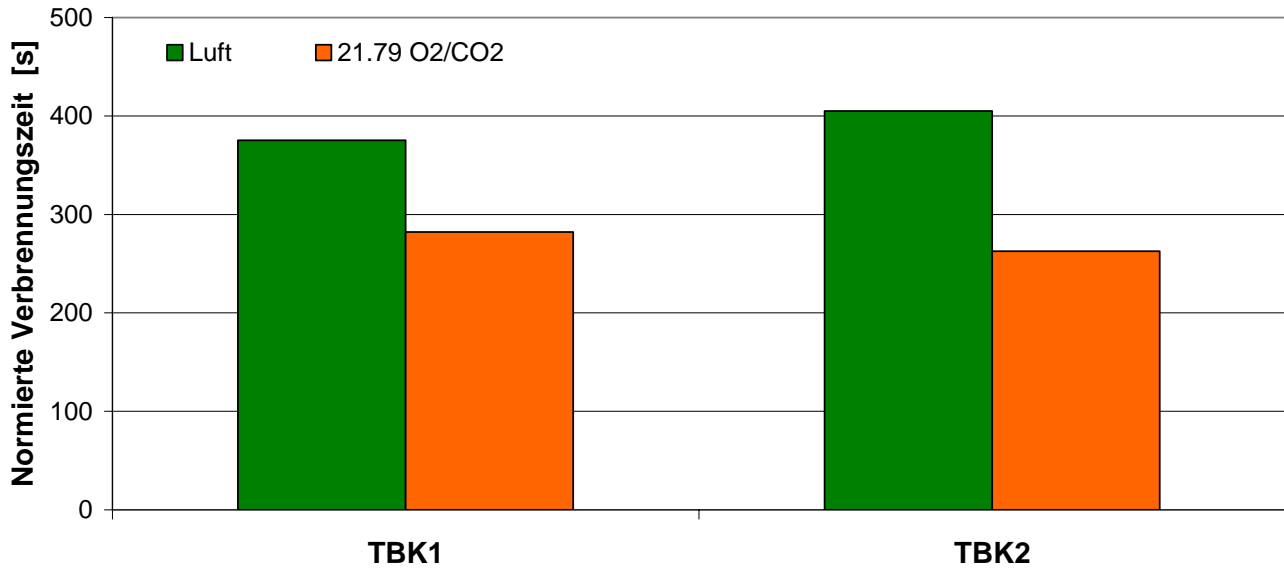


Abbildung 6: Normierte Verbrennungszeiten unterschiedlicher Kohlen bei konstantem Sauerstoffgehalt; Verbrennungsgas: Luft, Modellgas;  $d_p=0,125-1,25$  mm

Ein Vergleich Abbrandverlaufes bestätigt diese Annahme. In den Abbildungen 7 und 8 sind die Abbrandverläufe der oben genannten Versuche dargestellt.

Während die Gaszusammensetzung auf das Austreiben der Flüchtigen keinen merklichen Einfluss hat, wird die Verbrennungsgeschwindigkeit des Koks von ihr maßgeblich beeinflusst. Bejarano und Levandis [5] haben festgestellt, dass die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen erst dann einen Einfluss auf die Verbrennungsgeschwindigkeit erhalten, wenn der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche unter 3 Mol-% sinkt und die Verbrennungstemperatur unterhalb von 1075°C liegt.

In die Versuchsanordnung befindet sich die Kohlenprobe in einem Tiegel, der vom Reaktionsgas überströmt wird. Bei einer Reaktion der Probe mit dem Gas findet demzufolge ein Abbrand von oben nach unten statt, d.h. die Kohle an der Probenoberfläche zündet zuerst, da hier die höchsten Sauerstoffkonzentrationen vorhanden sind. In den unteren Schichten verringert sich die O<sub>2</sub>-Konzentration, wobei sich die CO<sub>2</sub>-Konzentration erhöht. Damit sind die Randbedingungen für eine zusätzliche Boudouard-Reaktion erfüllt. Das Reaktionsprodukt Kohlenmonoxid, strömt nach oben und reagiert dort mit dem Verbrennungsgas zu Kohlendioxid. Durch den dabei entstandenen Masseverlust wird ein beschleunigter Abbrand detektiert.

Demzufolge wirkt sich eine Substitution des Luftstickstoffs durch Kohlendioxid nicht nur wärmetechnisch auf die Verbrennung aus, sondern es werden direkt die chemischen Reaktionsmechanismen bzw. Reaktionsgleichgewichte beeinflusst. Kohlendioxid ist aktiv an den Reaktionen beteiligt.

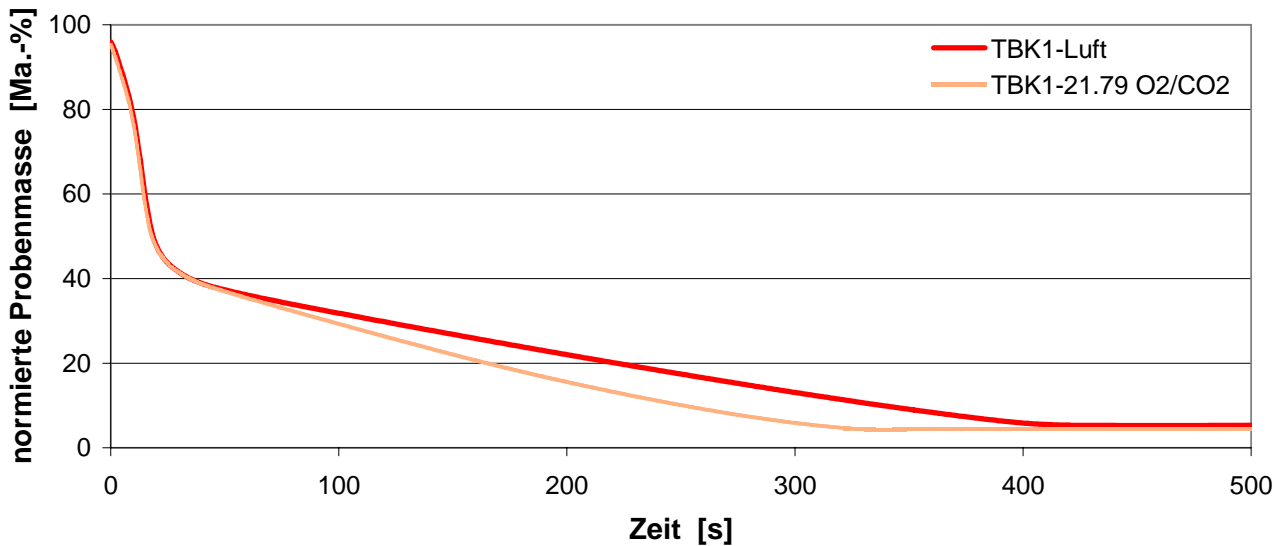


Abbildung 7: Normierte Abbrandverläufe von Braunkohle TBK1 mit Luft und 21.79 Vol.-% O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>,  $d_p=0,125-1,25\text{mm}$

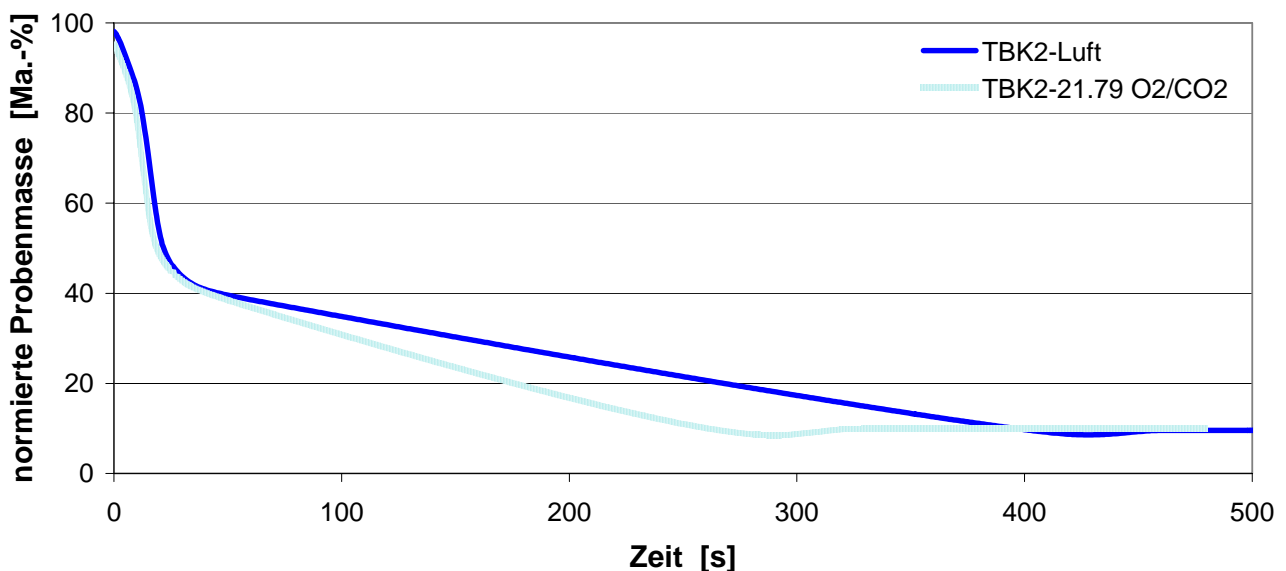


Abbildung 8: Normierte Abbrandverläufe von Braunkohle TBK2 mit Luft und 21.79 Vol.-% O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>,  $d_p=0,125-1,25\text{mm}$

Weiterhin zeigen die Untersuchungen, dass die jeweiligen Rahmenbedingungen wie Versuchsaufbau, Strömungsprofile, Aufheizraten usw. bei der Auswertung eine Rolle spielen. Bei der TGA wird die Brennstoffprobe als Schüttung in einen Tiegel gegeben, der während des Versuches vom Reaktionsgas überströmt wird. Diese Anordnung bildet nicht die Bedingungen einer Staubfeuerung nach, bei der eine intensive Vermischung von Gas- und Feststoffphase stattfindet. Um eine Annäherung der Versuchsbedingungen an die großtechnischen Bedingungen zu erreichen, wurde am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik eine neue 20 kW<sub>th</sub>-atmosphärische Laborverbrennungsanlage namens ALVA 20 entwickelt, deren Aufbau im folgenden Kapitel beschrieben wird.

### 3 ALVA 20: Eine 20 kW<sub>th</sub>-atmosphärische Laborverbrennungsanlage

Die 20 kW<sub>th</sub>-atmosphärische Laborverbrennungsanlage ALVA 20 zeichnet sich durch eine hohe Aufheizrate der Brennstoffpartikel und einer turbulenten Strömung innerhalb der Brennkammer und daraus resultierenden guten Vermischung von Brennstoff und Verbrennungsgas aus. Das Verfahrensschema ist in Abbildung 8 dargestellt.

Im Wesentlichen besteht die Anlage aus den Komponenten Brennkammer, Verbrennungsgasbereitstellung, Brennstoffdosierung, Rauchgasleitung mit Rauchgasreinigung und -kühlung, Rezirkulationsleitung und Mess- und Leitsystem.

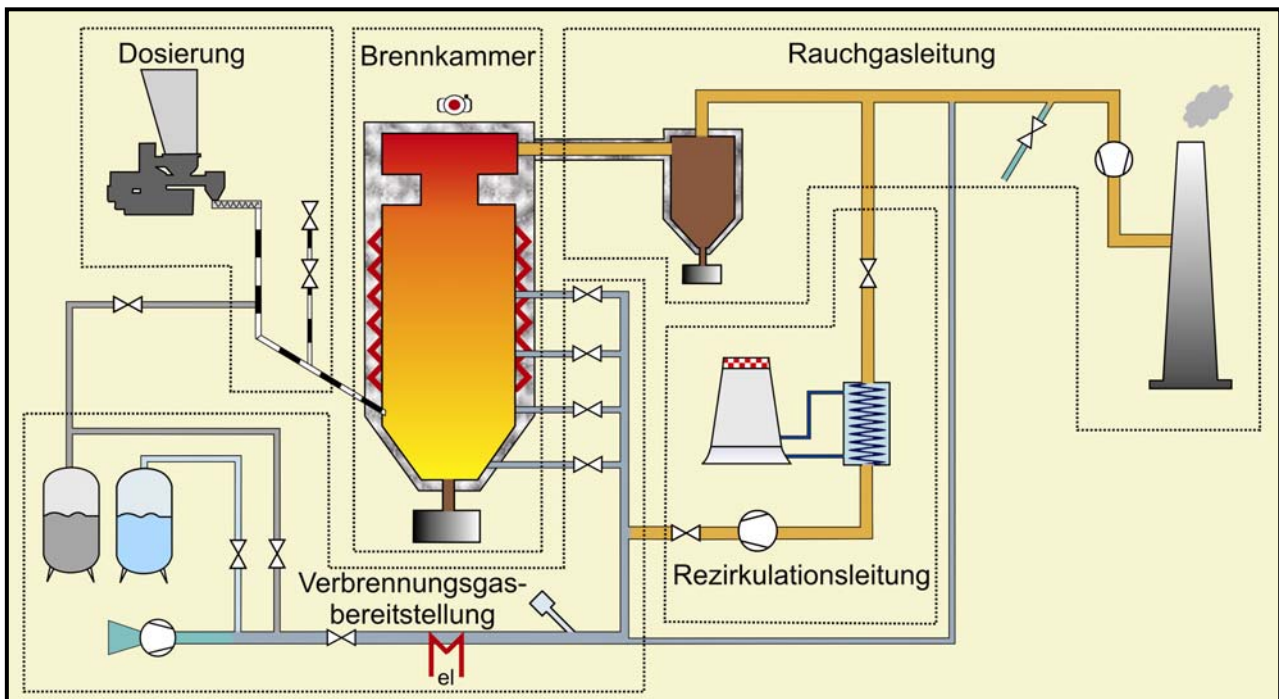


Abbildung 8: Verfahrensschema der ALVA 20 mit Kennzeichnung der relevanten Teilkomponenten

#### *Brennkammer*

Das Kernstück von ALVA 20 ist die Brennkammer, die mittels einer äußeren Mantelkeramikheizung von außen elektrisch beheizt wird. Eine Primärluft- und drei Sekundärluftebenen ermöglichen eine tangentielle Eindüsung des Verbrennungsgases, so dass eine turbulente, drallbeaufschlagte Rotationsströmung innerhalb der Brennkammer erzeugt wird. Der Brennkammer nachgeordnet ist eine Nachbrennkammer, die zur Strömungsberuhigung dient.

#### *Verbrennungsgasbereitstellung*

Als Verbrennungsgas wird sowohl Umgebungsluft als auch ein technisches Modellgas eingesetzt, das aus unterschiedlichen Anteilen von Sauerstoff und Kohlendioxid besteht. Die Bereitstellung der technischen Gase erfolgt aus zwei Flüssiggastanks.

Mit Hilfe eines elektrischen Luftherhitzers und eines mit Propan betriebenen Gasbrenners besteht die Möglichkeit, das Verbrennungsgas vor der Eindüsung in die Brennkammer vorzuwärmen.

### *Brennstoffdosierung*

Die Brennstoffdosierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich über zwei voneinander unabhängige Systeme realisiert werden.

Für kontinuierliche Verbrennungsversuche wird der Brennstoff über eine automatisierte Dosiervorrichtung kontinuierlich in die Brennkammer eingetragen. Bei diesem Dosiersystem wird der Brennstoffmassenstrom über die Drehzahl der Förderschnecke eingestellt.

Über eine separate Brennstoffschleuse ist es möglich, eine definierte, abgewogene Brennstoffmenge diskontinuierlich zu dosieren, wobei die gesamte Brennstoffprobe nahezu zeitgleich in die Brennkammer gelangt.

### *Rauchgasleitung*

Das entstehende Rauchgas wird in einem Zyklon grob von Feststoffpartikeln gereinigt. Mittels einer luftbetriebenen Quenche wird das Rauchgas abgekühlt und anschließend über ein Saugzuggebläse durch den Kamin über Dach in die Umgebung geleitet.

### *Rezirkulationsleitung*

Mittels der Rezirkulationsleitung ist eine teilweise Rückführung des Rauchgases in die Brennkammer möglich. Das Rauchgas wird hierzu in einem wasserbetriebenen Gegenstromwärmetauscher abgekühlt und dann mit Hilfe eines Rezirkulationsgebläses in die Sammelleitung des Verbrennungsgases gefördert. Die zurückgeführte Rauchgasmenge ist über die Leistung des Rezirkulationsgebläses steuerbar.

### *Mess- und Leitsystem*

Zur Erstellung einer geschlossenen Energie- und Massenbilanzierung werden an mehreren Messstellen Temperatur, Druck und Durchfluss kontinuierlich erfasst.

Mit einer Gasanalyse, die direkt hinter der Brennkammer angeordnet ist, lassen sich die wesentlichen Komponenten Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxid und Schwefeldioxid messen.

Für die Abbranduntersuchungen kommt eine Sauerstoff-Festelektrolytsonde zum Einsatz. Sie erfasst kontinuierlich den Sauerstoffpartialdruck innerhalb der Brennkammer. Der Vorteil dieser Messmethode besteht in der hohen zeitlichen Auflösung der Messsignale, so dass selbst kleine bzw. kurzzeitige Schwankungen aufgezeichnet werden. Dadurch ist auch die rasche Verbrennung flüchtiger Bestandteile messbar und eine genaue Untersuchung des gesamten Abbrandverlaufes möglich [6].

Zur optischen Beobachtung der Verbrennung ist oberhalb der Brennkammer eine Kamera montiert, deren Bilder auf einem Monitor am Leitstand angezeigt werden.

Die Bedienung der einzelnen Anlagenkomponenten erfolgt sowohl manuell (Kugelhähne, Ventile) als auch über ein rechnergestütztes Leitsystem (Gebläse, Dosierung). Das Leitsystem dient weiterhin zur kontinuierlichen Erfassung und Speicherung sämtlicher Messdaten.

#### **4 Ausblick**

Die hier vorgestellten experimentellen Untersuchungen und anlagentechnischen Entwicklungen wurden durch die Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG) im Rahmen des Forschungsvorhabens „Charakterisierung des Abbrandverhaltens von Braunkohlen in einer O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Atmosphäre“ (Projekt-Nr.: KR 1855/8-1) gefördert.

Den Schwerpunkt der Untersuchungen bildet die Beschreibung des Abbrandvorganges größerer Kohleproben in einer turbulenten Gasströmung mit hohen Aufheizraten. Die Parameter Brennstoffzusammensetzung, Verbrennungstemperatur und Partikelgröße werden systematisch variiert, um ihren Einfluss auf den Verbrennungsvorgang in verschiedenen O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Atmosphären zu charakterisieren.

#### **5 Referenzen**

- [1] Buhre, B.J.P. et al : Oxy-fuel Combustion Technology for Coal-Fired Power Generation, University of Newcastle, Australia, 2004
- [2] Zelkowski, J.: Kohlecharakterisierung und Kohleverbrennung, VGB PowerTech, Essen, 2. Auflage, 2004
- [3] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.: Chemische Reaktionstechnik – Lehrbuch der technischen Chemie Bd.1, Thieme Verlag, 1987
- [4] Field, M.A. : Rate of Combustion of Size-Graded Fractions of Char from Low-Rank Coal between 1200K and 2000K, Combustion and Flame 1969, 13, 237-252
- [5] Bejarano, P.A., Levenspiel, Y.A.: Single-Coal-Particle Combustion in O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Environments, Combustion and Flame 2008, 153, 270-287
- [6] Lorenz, H.: Untersuchungen zur Verbrennung von Feststoffen in der Wirbelschicht unter Anwendung der Gaspotentiometrie mit Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren, Dissertation TU Magdeburg, 1992

Dipl.-Ing Stephanie Tappe, [tappe@tu-cottbus.de](mailto:tappe@tu-cottbus.de)  
Prof. Dr.-Ing. Hans Joachim Krautz, [krautz@tu-cottbus.de](mailto:krautz@tu-cottbus.de)

BTU Cottbus  
Lehrstuhl Kraftwerkstechnik  
Walther-Pauer-Straße 5  
03046 Cottbus

Telefon: +49 (0) 3 55 / 69 - 4600 bzw. - 3441  
Telefax: +49 (0) 3 55 / 69 - 4011