

Gaspotentiometrische und thermogravimetrische Abbranduntersuchungen von Braun- und Steinkohlen in Luft und in O₂/CO₂-Atmosphären

Von der Fakultät für Maschinenbau, Elektrotechnik und Wirtschaftsingenieurwesen der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieurin

Stephanie Tappe

geb. am 22.11.1976 in Münster

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Bernd Viehweger
Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Christoph Egbers
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Hans Joachim Krautz
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Reinhold Kneer

Tag der mündlichen Prüfung: 15. April 2011

Berichte aus der Energietechnik

Stephanie Tappe

**Gaspotentiometrische und thermogravimetrische
Abbranduntersuchungen von Braun- und Steinkohlen
in Luft und in O₂/CO₂-Atmosphären**

Shaker Verlag
Aachen 2011

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Cottbus, BTU, Diss., 2011

Copyright Shaker Verlag 2011

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-0290-4

ISSN 0945-0726

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus.

Die Aufgabenstellung der Arbeit beinhaltete sämtliche Schritte des Aufbaus einer Versuchsanlage, beginnend mit der Auslegung, Errichtung, Inbetriebnahme und Optimierung der Anlage. Abschließend erfolgte die Durchführung von Messkampagnen und Analyse der experimentellen Ergebnisse. Für diese interessante, abwechslungsreiche und lehrreiche Themenstellung möchte ich Prof. Dr.-Ing. Hans Joachim Krautz an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Die Mitarbeiter Dipl.-Ing. (FH) Raimo Kaufmann, Dipl.-Ing. Jörg Waske, Martin Baldzer und Thorsten Sänger leisteten mit ihrer konstruktiven Kritik einen wesentlichen Beitrag zum erfolgreichen Aufbau der Versuchsanlage. Sie unterstützten mich weiterhin tatkräftig bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen, wofür ich mich bei Ihnen ebenfalls herzlich bedanke. Allen Kollegen am Lehrstuhl Kraftwerkstechnik und CEBra e.V. Cottbus danke ich für die kollegiale und freundschaftliche Zusammenarbeit und für die anregenden Diskussionen.

Es wurden mehrere Studien- und Diplomarbeiten angefertigt, die einen wertvollen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit leisteten. Dabei möchte ich unter anderem Herrn Dipl.-Ing. Andreas Groll danken, der als studentische Hilfskraft an dem Projekt mitwirkte und dabei zuverlässig und selbständig sowohl praktische als auch theoretische Arbeiten durchführte.

Herrn Dr.-Ing. Thomas Porsche und den Mitarbeitern der Abteilung Entwicklung der Vattenfall Europe Generation AG danke ich für die Freiräume während meiner Einarbeitungszeit, um die vorliegende schriftliche Ausarbeitung abzuschließen. Ohne ihr Verständnis hätte ich die Arbeit nicht in dem jetzigen Zeitrahmen fertig stellen können.

Mein ganz persönlicher und herzlicher Dank gilt darüber hinaus meiner Familie und ausdrücklich meinem Mann. Er hat mich immer wieder zum Lächeln gebracht, auch während der teilweise herausfordernden Phasen des Anlagenaufbaus. Als in dieser Zeit unser Sohn geboren wurde, ermöglichte er mir eine zügige Wiederaufnahme der Arbeit, so dass ich die Fertigstellung der Versuchsanlage und letztendlich meine Promotion weiter voranbringen konnte. Ohne seine Unterstützung hätte ich meine Arbeit am Lehrstuhl nicht erfolgreich zu Ende führen können.

Stephanie Tappe

Cottbus, im August 2010

Ein umfangreicher Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Aktivitäten wurde durch die finanzielle Unterstützung der DFG ermöglicht. Im Rahmen des geförderten Forschungsvorhaben mit dem Titel „Charakterisierung des Abbrandverhaltens von Braunkohlen in einer O₂/CO₂-Atmosphäre“ (DFG Geschäftszeichen Kr 1855/9-1) konnten der Aufbau der Laborverbrennungsanlage sowie die Durchführung der experimentellen Untersuchungen mit Braunkohlen und deren Auswertung realisiert werden. Für die finanzielle Unterstützung möchte sich die Autorin an dieser Stelle herzlich bedanken.

*Die Endlosigkeit des wissenschaftlichen Ringens sorgt
unablässig dafür, dass dem forschenden Menschengest
seine beiden edelsten Antriebe erhalten bleiben und
immer wieder von neuem angefacht werden:
Die Begeisterung und die Ehrfurcht.*

*Max Planck
(1858-1947)*

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Aufgabenstellung.....	1
2	Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung.....	5
2.1	Eigenschaften des Brennstoffs Kohle.....	5
2.2	Verbrennung von Kohlen.....	7
2.3	Verbrennung unter Oxyfuel-Bedingungen.....	17
2.4	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Verbrennungsverhaltens von Festbrennstoffen.....	20
3	Aufbau und Betrieb der Versuchsanlagen.....	27
3.1	Versuchsanlagen.....	27
3.2	Eingesetzte Medien.....	38
3.3	Versuchsmatrix.....	42
4	Abbrandmodelle zur Ermittlung der makrokinetischen Reaktionsparameter.....	45
4.1	Rahmenbedingungen der Abbrandmodelle.....	45
4.2	Masse-Zeit-Modell.....	46
4.3	Umsatz-Zeit-Modell.....	48
5	Diskussion der Versuchsergebnisse.....	53
5.1	Einfluss der Partikelgröße.....	54
5.2	Einfluss der Brennstoffzusammensetzung.....	60
5.3	Einfluss der Temperatur.....	64
5.4	Einfluss der Gaszusammensetzung.....	72
6	Diskussion der berechneten makrokinetischen Reaktionsparameter.....	90
6.1	Makrokinetische Parameter des Masse-Zeit-Modells.....	90
6.2	Makrokinetische Parameter des Umsatz-Zeit-Modells.....	94
7	Bewertung von ALVA 20.....	99
8	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	102
9	Weiterführende Arbeiten.....	106
10	Literaturverzeichnis.....	109
11	Anhang.....	117

Abkürzungen und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

BrSt	Brennstoff
CCS	Carbon Capture and Storage
CFD	Computational Fluid Dynamics
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
FB	Flammenbild
HCN	Cyanwasserstoff
H ₂ O	Wasser
KV	Kurvenverlauf der Sauerstoffkonzentration
LTBK	Lausitzer Trockenbraunkohle
N ₂	Stickstoff
NO	Stickstoffmonoxid
NO _x	Stickstoffoxid
PL	Primärluft
SL1	Sekundärluft 1
SL2	Sekundärluft 2
SL3	Sekundärluft 3
SO ₂	Schwefeldioxid
TP	Temperaturprofil
TGA	Thermogravimetrisches Analysesystem

Variablen

a	Steigung	s g^{-1}
A_0	Spezifische Oberfläche	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
B	Empirischer Koeffizient	K
c_{CO_2}	Kohlendioxidkonzentration	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$
c_{O_2}	Sauerstoffkonzentration	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$
E_A	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
f	Korrekturfaktor	-

k_0	Frequenzfaktor	g s^{-1} bzw. mol s^{-1}
k_{chem}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bzgl. chemischer Reaktionsprozesse	g s^{-1} bzw. mol s^{-1}
k_{diff}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bzgl. Diffusionsprozesse	g s^{-1} bzw. mol s^{-1}
k_{eff}	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	g s^{-1} bzw. mol s^{-1}
$k_{eff,1}$	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nach dem Masse-Zeit-Modell	$\text{g m}^{-2} \text{Pa}^v$
$k_{eff,II,Fl}$	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Flüchtigenverbrennung nach dem Umsatz-Zeit-Modell	g s^{-1} bzw. mol s^{-1}
$k_{eff,II,Kk}$	Effektive Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Koksabbrandes nach dem Umsatz-Zeit-Modell	g s^{-1} bzw. mol s^{-1}
m_{BrSt}	Probenmasse des Brennstoffs	g
m_C	Masse Kohlenstoff	g
m_K	Masse Koks	g
\bar{n}	Mittlere umgesetzte Molmenge	mol
n_C	Molmenge Kohlenstoff	mol
n_{CO_2}	Molmenge Kohlendioxid	mol
n_{O_2}	Molmenge Sauerstoff	mol
$n_{O_2,ges}$	Umgesetzte Sauerstoffmenge des vollständigen Ausbrands	mol
M_{CO_2}	Molmasse Kohlendioxid	mol kg^{-1}
M_{O_2}	Molmasse Sauerstoff	mol kg^{-1}
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck	Pa
r_{eff}	Effektive Verbrennungsgeschwindigkeit	g s^{-1} bzw. mol s^{-1}
$r_{eff,1}$	Effektive Verbrennungsgeschwindigkeit nach dem Masse-Zeit-Modell	g s^{-1}
$\bar{r}_{eff,Fl}$	Effektive mittlere Geschwindigkeit des Flüchtigenabbrandes nach dem Umsatz-Zeit-Modell	g s^{-1} bzw. mol s^{-1}

R	Universelle Gaskonstante	$8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
V_R	Reaktorvolumen	m^3
\dot{V}_{VG}	Volumenstrom des Verbrennungsgases	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
X	Umsatz	mol mol^{-1}
α	Winkel	°
μ	Massenanteil	kg kg^{-1}
ν	Reaktionsordnung	-
ρ_{CO_2}	Dichte Kohlendioxid	kg m^{-3}
ρ_{O_2}	Dichte Sauerstoff	kg m^{-3}

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Abbrandverhalten von verschiedenen Kohlen in Luft- und O_2/CO_2 -Atmosphären untersucht. Für diese Anwendung wird eine neue Untersuchungsmethode entwickelt, mit der das vollständige Abbrandverhalten von Festbrennstoffen bei hohen Aufheizraten und turbulenten Strömungsbedingungen erfasst werden kann.

Die Entwicklung der Untersuchungsmethode umfasst Dimensionierung, Aufbau, Inbetriebnahme und Optimierung einer 20 kW_{th}-atmosphärischen Laborverbrennungsanlage (ALVA 20). Mit ihr werden umfangreiche experimentelle Messkampagnen durchgeführt, um das Abbrandverhalten von drei Braun- und sechs Steinkohlen zu charakterisieren. Neben der Brennstoffzusammensetzung werden Partikelgröße, Verbrennungstemperatur und Verbrennungsgaszusammensetzung variiert. Ziel dieser grundlagenorientierten Untersuchungen ist die Charakterisierung des Abbrandverhaltens in unterschiedlichen Gasatmosphären, um den Einfluss erhöhter CO_2 -Konzentrationen im Verbrennungsgas auf den Verbrennungsverlauf zu ermitteln.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Versuchsergebnisse spiegeln die aus der Theorie bekannten Zusammenhänge bezüglich des Einflusses von Partikelgröße, Brennstoffzusammensetzung und Temperatur wieder. Mit steigender Partikelgröße, steigendem Inkohlungsgrad und sinkender Temperatur nimmt die Verbrennungszeit zu. Diese Gesetzmäßigkeiten gelten nicht nur für die Verbrennung in Luft, sondern auch für die untersuchten O_2/CO_2 -Atmosphären.

Um den Einfluss einer erhöhten CO_2 -Konzentration im Verbrennungsgas auf das Abbrandverhalten zu bestimmen, werden insbesondere die Abbrandverläufe in Luft- und O_2/CO_2 -Atmosphären mit vergleichbarem Sauerstoffgehalt betrachtet. In O_2/CO_2 -Atmosphären ist tendenziell eine verspätete Zündung der Flüchtigen zu erkennen. Allerdings ist dieser Effekt nicht ausgeprägt. Dahingegen weisen die Brennstoffe in O_2/CO_2 -Atmosphären einen beschleunigten Koksabbrand auf, der auf die Boudouard-Reaktion zurückzuführen ist. CO_2 stellt im Gegensatz zu N_2 kein Inertgas im Verbrennungsgas dar, so dass die höheren CO_2 -Konzentrationen den Reaktionsweg der Kohlenstoffumsetzung und die damit verbundenen chemischen Reaktionsmechanismen beeinflussen und beschleunigen.

Zur weiterführenden Auswertung der experimentellen Ergebnisse werden weiterhin zwei mathematische Abbrandmodelle entwickelt, mit denen die makrokinetischen Parameter bestimmt werden. Diese Parameter stellen wichtige Eingangsgrößen für die numerische Strömungssimulation dar.

Abstract

In this work, investigations were carried out to examine the combustion behaviour of various coals in air and O_2/CO_2 -atmospheres. For these investigations, a method was specifically developed that enabled the combustion behaviour of solid fuels to be observed under realistic conditions, including high heating rates and turbulent gas flow conditions within the combustion chamber.

The development of this method involved the design, construction, commissioning, and optimisation of a 20 kW_{th}-atmospheric laboratory test facility: ALVA 20. Using this facility, extensive measurements involving many parameters were carried out to characterise the combustion behaviour of three lignites and six hard coals. Apart from fuel composition parameters such as particle size, combustion temperature and gas composition were also varied. The objective of these investigations was to characterise the combustion behaviour of different fuels in different atmospheres in order to assess the impact on combustion behaviour when the concentration of CO_2 in the combustion gas is increased.

The experimental results obtained from these investigations were in accordance with the known theories concerning the influence of particle size, fuel composition and temperature on combustion. As particle size and carbon content increase and temperature decreases there is an increase in combustion time. This was observed not only for combustion in air but also in O_2/CO_2 -atmospheres.

To compare and characterise the effect on combustion behaviour when the concentration of CO_2 in the combustion gas is increased, oxygen concentration was kept constant for combustion in air and O_2/CO_2 -atmospheres. At low temperatures in O_2/CO_2 -atmospheres volatile combustion was less prevalent than in air. This effect is not particularly significant. However, for lignite in O_2/CO_2 -atmospheres the rate of char combustion accelerated. This can be explained by the additional oxidation of char by CO_2 . Depending on the temperature and type of fuel the increase in the overall combustion rate of char is attributed to the Boudouard reaction. Unlike N_2 , CO_2 is not an inert component of the combustion gas and so the presence of higher concentrations of CO_2 in the combustion gas influences and accelerates the release of carbon and with it the coupled chemical reaction mechanisms.

To further analyse the experimental results, two mathematical models were developed. These enable to determine macro kinetic parameters, which represent important input data for computational fluid dynamics simulations.